

Sulfinylamin-Metathese an Vanadyl- und Chromylchlorid:

Ein neuer Zugang zu Katalysatoren für die

Olefinpolymerisation

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Jennifer Kipke

aus

Berlin

Marburg/Lahn 2001

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Dezember 1997 bis April 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 23.04.2001

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. J. Sundermeyer
Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. W. Massa

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 30.04.2001

Dank

Herrn Professor Jörg Sundermeyer danke ich für die attraktive und abwechslungsreiche Themenstellung, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft sowie seine vielfältige Unterstützung, die diese Dissertation erst ermöglicht haben.

Ein besonderer Dank geht an die Mannschaft der Kristallstrukturabteilung. Mir wurde dort während meiner Promotionszeit die Möglichkeit gegeben, die Praxis der Kristallstrukturanalyse zu erlernen. Neben der jederzeit gewährten, vielfältigen Unterstützung, die ich erfahren durfte, danke ich insbesondere Herrn Professor Werner Massa für die Übernahme des Coreferats. Herrn Dr. Klaus Harms gebührt mein Dank für die stete Bereitschaft, mit bei all den auftretenden Problemen mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Frau Gertraud Geiseler sei ebenfalls sehr herzlich gedankt für vielen Hilfestellungen und ihr großes Engagement, die mir die Arbeit um einiges erleichtert haben. Allen Mitgliedern dieses Arbeitskreises möchte ich dafür danken, daß ich immer wie ein Teil von der Gruppe behandelt wurde.

Herrn Professor Walter Heitz und Dr. Uwe Peucker danke ich für die Zusammenarbeit im Rahmen einer Kooperation mit der polymerchemischen Arbeitsgruppe. Herrn Mario Puchner sei für die Messungen einiger DSC-Messungen ebenfalls ein Dankeschön ausgesprochen.

Weiterer Dank gebührt Dr. Markus Schopf (Elenac GmbH) für die Durchführung einiger Messungen an Polymerproben wie auch für seine wertvollen Tips.

Dank gebührt ebenso Herrn Dr. Olaf Burghaus für die prompte Ausführung der EPR-Spektren und den anschließenden ausführlichen Besprechungen, was für Erkenntnisse aus dem Wust an Linien gezogen werden können.

Allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen sei für die Durchführung einer Vielzahl von Messungen gedankt.

Herrn Friedbert Merkel und allen weiteren Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstätten spreche ich ein Dankeschön für die Anfertigung der Autoklaven und dazugehörigen Gerätschaften aus. Kein noch so absurder Sonderwunsch ist unerfüllt geblieben.

Den Vertiefungspraktikanten Ute Lipprandt und Tobias Klar spreche ich ein herzliches Dankeschön für ihren tollen Einsatz, ihre ehrliche Anteilnahme bei mißglückten Experimenten und die geteilte Freude bei neuen Ergebnissen aus.

Petrina Schick schulde ich vielen Dank für die engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung zur Chemielaborantin und ihrem Interesse, mit vielen, zum Teil unkonventionellen Versuchen maßgeblich am Gelingen dieser Arbeit beizutragen.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die allzeit gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und den Spaß bei gemeinsamen Unternehmungen, die oft über den Feierabend hinausreichten. Etliche neugewonnene Erkenntnisse und Fähigkeiten aus der gemeinsamen Zeit – die nicht nur chemischer Natur sind – werden mir in Erinnerung bleiben.

In diesem Zusammenhang möchte ich Dirk und Martin für das zum Teil recht chaotische Korrekturlesen des Manuskripts danken.

Inga Ganzer sei ein herzliches Dankeschön für die seelische und moralische Unterstützung bei der Bewältigung aller bürokratischer und sonstiger nicht-chemischer Probleme, die an einer Universität so auftauchen können.

Frau Irene Barth sei für ihre guten Nerven im Umgang mit uns gedankt. Die aufgebrachte Geduld und die teilweise unermüdliche Suche nach „verschwundenen“ Geräten bzw. einem adäquaten Ersatz dafür soll an dieser Stelle gewürdigt werden.

Martin danke ich für unsere größtenteils harmonisch ablaufende „Labor-Ehe“. Wenn wieder alles drunter und drüber lief, war das Autoklaven-Zweierlabor ein Ort, wo alles nicht mehr ganz sooo grau war.

Volker, Dirk, Jürgen, Harry, Carsten und Kerstin danke ich für etliche gemeinsame Unternehmungen sowie der gegenseitigen Anteilnahme und Unterstützung, die weit über ein kollegiales Verhältnis hinausgehen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für die stete Ermunterung und die in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

<u>I. Einleitung</u>	1
<u>II. Imidokomplexe mit Metallen der fünften und sechsten Gruppe</u>	6
<u>1. Kenntnisstand</u>	6
1.1. Synthese von Imidometall-Komplexen	6
1.2. Chromimido-Komplexe	11
1.3. Vanadiumimido-Komplexe	13
<u>2. Zielsetzung</u>	14
<u>3. Sulfinylamin-Metathese an Oxokomplexen des Molybdäns und Wolframs</u>	15
3.1. Synthese von Pentafluorphenylimido-Komplexen des Molybdäns	15
3.2. Umsetzungen von Molybdändioxo-dichlorid mit Sulfinylamiden des Typs R-SO ₂ -NSO	16
3.3. Umsetzungen von Wolframhexachlorid mit Sulfonamiden	17
3.4. Umsetzungen von Metalloxidchloriden mit Triflylverbindungen	19
<u>4. Darstellung von Imidokomplexen des Chroms</u>	19
4.1. Umsetzungen von Chromylchlorid mit elektronenreichen Sulfinylaminen	19
4.2. Synthese von Komplexen des Typs [Cr(N-2,4,6-X ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] (X = F, Cl)	22
4.3. Vergleichende Betrachtungen spektroskopischer Daten verschiedener d ⁰ -Chromdiimido-Komplexe	25
4.4. Umsetzungen von Chromylchlorid mit Sulfinylamiden des Typs R-SO ₂ -NSO	26
4.5. Versuche zur Darstellung von [Cr(NTs) ₂ Cl ₂] ausgehend von Chromdiimido-dichloriden	30
4.6. Vergleich der Reaktivität der eingesetzten Sulfinylamine gegenüber Chromylchlorid	31
4.7. Reduktion von Chrom(VI)-diimido-dichloriden	32
4.8. Darstellung von Komplexen des Typs [Cr(NR)(EAr)Cl ₂]	33
<u>5. Sulfinylamin-Metathese an Oxokomplexen des Vanadiums</u>	34
5.1. Synthese von Vanadiumimido-trichloriden	35
5.2. Vergleichende Betrachtung ⁵¹ V-NMR-spektroskopischer Daten verschiedener Vanadiumimido-trichloride	37
5.3. Darstellung von Komplexen des Typs [V(NC ₆ F ₅)(OR)Cl ₂] (R = <i>t</i> Bu, 2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂ , 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃)	38
5.4. Vergleichende Betrachtung ¹⁹ F-NMR-spektroskopischer Daten verschiedener Pentafluorphenyl-Imido-Metallkomplexe	40
5.5. Darstellung von Komplexen des Typs [V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)(OR)Cl ₂] (R = 2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂ , 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃)	41
5.6. Darstellung von Komplexen des Typs [V(NAr)(STrip)Cl ₂]	42

5.7.	Darstellung von Komplexen des Typs $[V(NAr)(NPR_3)Cl_2]$ ($R = tBu, NMe_2$)	42
5.8.	Synthese von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)\{N(C_6F_5)_2\}Cl_2]$	46
III.	<u>α-Diiminkomplexe</u>	48
1.	<u>Kenntnisstand</u>	48
2.	<u>Zielsetzung</u>	57
3.	<u>Darstellung von α-Diiminen mit elektronenziehenden Resten</u>	58
4.	<u>Darstellung von Verbindungen des Typs $[VECl_2L_2]$</u> <u>(E = O, NAr; L = Dip-G, PiPr₃)</u>	62
5.	<u>Synthese von Vanadium-Komplexen mit chelatisierenden α-Diiminliganden</u>	70
5.1.	Komplexierung von Vanadiumimido-trichloriden mit α -Diiminen	71
5.2.	Umsetzungen von $[VCl_3(thf)_3]$ mit α -Diiminen	75
6.	<u>Synthese von Nickelkomplexen mit chelatisierenden α-Diiminen</u>	76
IV.	<u>Polymerisationskatalyse</u>	78
1.	<u>Kenntnisstand</u>	78
2.	<u>Zielsetzung</u>	85
3.	<u>Norbornenpolymerisation</u>	86
3.1.	Chromkomplexe als Katalysatoren	86
3.2.	Vanadiumkomplexe als Katalysatoren	92
4.	<u>α-Olefinpolymerisation</u>	93
4.1.	Chromkomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation	94
4.1.1.	Einfluß des Cokatalysators auf die Aktivität	95
4.1.2.	Variation des Katalysator/MAO-Verhältnis	96
4.1.3.	Variation der Imidoliganden	97
4.1.4.	Einfluß der Oxidationsstufe des Chromkomplexes auf die Aktivität	99
4.1.5.	Variation der Liganden bei d^1 -Chromimidokomplexen	103
4.1.6.	Screening im Kleinstautoklaven	104
4.2.	Chromkomplexe als Katalysatoren für die Ethen-Hexen-Copolymerisation	106
4.3.	Vanadiumkomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation	107
4.3.1.	Wahl der Polymerisationsbedingungen	107
4.3.2.	Komplexe des Typs $[V(NR)Cl_3]$ als Katalysatoren	108
4.3.3.	Untersuchungen mit Komplexen des Typs $[V(NR)(OAr)Cl_2]$ als Polymerisationskatalysatoren	110
4.3.4.	Vanadiumkatalysatoren mit zwei verschiedenen Stickstoffdonor-Liganden	111
4.4.	Titankomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation	113
4.5.	Nickel(II)-Diiminkomplexe als Katalysatoren für die Ethen-polymerisation	114

<u>V. Zusammenfassung</u>	116
<u>VI. Experimenteller Teil</u>	124
<u>1. Allgemeine Arbeitstechnik</u>	124
<u>2. Spektroskopische Methoden</u>	124
<u>3. Analytische Methoden</u>	126
<u>4. Ausgangsverbindungen</u>	126
<u>5. Modifizierte Synthesen literaturbekannter Verbindungen</u>	127
<u>6. Beschreibung der Versuche</u>	130
<u>7. Polymerisation von Olefinen mit Imidokomplexen des Chroms und Vanadiums</u>	172
7.1. Norbornenpolymerisation	172
7.1.1. Allgemeine Versuchsvorschrift I (Norbornenpolymerisation)	172
7.2. Ethenpolymerisation	173
7.2.1. Allgemeine Versuchsvorschrift II (Ethenpolymerisation)	173
7.2.2. Variation der Cokatalysatoren	174
7.2.3. Variation des Cokatalysators bei d ⁰ -Chromimidokomplexen	175
7.2.4. Variation des Katalysator/MAO-Verhältnisses	175
7.2.5. Chrom(VI)-diimido-Komplexe als Katalysatoren	176
7.2.6. Chrom(V)-imido-Komplexe als Katalysatoren	176
7.2.7. Allgemeine Versuchsvorschrift III (Ethenpolymerisation)	177
7.3. Hexenpolymerisation	180
7.4. Ethen-Hexen-Copolymerisation	180
<u>8. Ethenpolymerisation mit Titankomplexen</u>	181
<u>9. Ethenpolymerisationen mit Komplexen mit α-Diiminliganden</u>	181
<u>VII. Anhang</u>	182
<u>VIII. Literaturverzeichnis</u>	186

Erläuterungen

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
Ar	Arylrest
Ar ^f	perfluorierter Arylrest (i.a. Pentafluorphenyl)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bz	Benzyl
Cp	η^5 -C ₅ H ₅ (η^5 -Cyclopentadienyl)
Cp*	η^5 -C ₅ Me ₅ (η^5 -Pentamethyl-cyclopentadienyl)
Cokat	Cokatalysator
D	Diacetyl
DAD	Diazadien (spezielle Abkürzungen siehe Kapitel III.3.)
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
DME, dme	1,2-Dimethoxyethan
Dip	2,6-Di(<i>iso</i> -propyl)phenyl
DSC	Differenzkalorimetrie
G	Glyoxal
GPC	Gelpermeationschromatographie (bzw. -chromatogramm)
Im	Imidazol
Kat	Katalysator
L	neutraler 2-Elektronen-Ligand
M	Metall (allg. falls nicht näher spezifiziert)
MAO	Methylalumoxan
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
PE	Polyethen
Ph	Phenyl
PP	Polypropen
ROMP	ringöffnende metathetische Polymerisation
RT	Raumtemperatur
Tf	Triflyl
THF, thf	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
Tol	Tolyl (<i>para</i> -Methylphenyl)
Trip	Tri(<i>iso</i> -propyl)phenyl
Ts	Tosyl (<i>para</i> -Toluolsulfonyl)
X	monoanionischer Ligand

Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern ^[1] gekennzeichnet.

Verbindungen sind durch fettgedruckte Zahlen **1** symbolisiert.

In aller Regel werden in den Reaktionsgleichungen und Schemata die Formalladungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen, falls sie nicht zum Verständnis notwendig sind.

In allen Formeln werden für den Imidoliganden mit $[M=NR]$ und dem Phosphoraniminato-Liganden mit $[M=NPR_3]$ einheitliche Bindungsformulierungen gewählt. Dies schließt jedoch nicht aus, daß die Bindungsordnung in den verschiedenen Komplexen je nach elektronischer Situation am Metallzentrum variieren kann. Ähnliches gilt für den Amidoliganden mit $[M-NR_2]$.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

- M. Schopf, J. Kipke, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, U. Peucker, W. Heitz, *Eur. Pat.* **1999**, O.Z. 0775/00028 DE.
- V. Raab, J. Kipke, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, eingereicht.
"Copper Complexes of Novel Superbasic Peralkylguanidine Derivatives of Tris(2-ethylamino)amine (Tren) as Constraint Geometry Ligands"
- K. Kreischer, J. Kipke, M. Bauerfeind, J. Sundermeyer, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2001**, 627, 1023-1028.
"Tripodal Bis(2,6-iminophosphoranyl)pyridine Ligands: Iron and Cobalt Complexes with a Potential in Ethene Polymerization"
- E. Kretzschmar, J. Kipke, J. Sundermeyer, *Chem Commun.* **1999**, 2381-2382.
"The first chiral diimido chelate complexes of molybdenum and tungsten: transition metal diimido complexes on the way to asymmetric catalysis"
- J. Kipke, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, Posterbeitrag auf dem 37th IUPAC Congress, Berlin, 14.-19. August 1999: *"Sulfinylamine-Metathesis – A New Way to Group 6 Imido Complexes"*.
- J. Kipke, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, Posterbeitrag bei der 2nd International School of Organometallic Chemistry, Camerino, 11.-15. September 1999: *"Sulfinylamine-Metathesis – A New Way to Group 5 and 6 Imido Complexes"*.
- E. Kretzschmar, J. Kipke, J. Sundermeyer, Posterbeitrag zum IV. Symposium of Selective Reactions of Metal-Activated Molecules, Würzburg, 20.-22. September 2000: *"C₂-Symmetric Diimido Chelate Complexes of the Chromium Triad – A New Class for Stereoselective Reactions"*.
- *"Sulfinylamine Metathesis – A Very Efficient Synthetic Strategy to Group 5 and 6 Imido Complexes"* – Vortrag auf der VIth Regional Seminar on Organometallic and Organophosphorous Chemistry, Karpacz, 9.-13. April 2000.
- *"Catalysts for α -olefin polymerization reactions – combination of N-donor and N-acceptor ligands"* – Vortrag im Rahmen des SFB-Kolloquiums, Marburg, 4. Juli 2000.

I. Einleitung

Die metallkatalysierten Polymerisationsreaktionen sind zu einer Schlüsseltechnologie in der heutigen Zeit geworden. Synthetische Polymere sind durch ein besonders breit einstellbares Eigenschaftsspektrum gekennzeichnet und haben mittlerweile traditionelle Werkstoffe wie Holz, Metall, Keramik oder Naturfasern in vielen Bereichen ersetzt. Auf der Suche nach immer spezielleren Kunststoffen besteht daher ein Verlangen nach äußerst selektiven und hochaktiven Katalysatoren für deren Herstellung, zumal der Weltmarkt für Polymere ständig wächst. Derzeit werden etwa 170 Millionen Tonnen Polymere pro Jahr vertrieben^[1], von denen ungefähr die Hälfte Polyethen und Polypropen ausmachen. Damit sind Polyolefine die wirtschaftlich bedeutendsten der in Massen hergestellten Kunststoffe.

Seit der Entdeckung der Niederdruck-Olefinpolymerisation von *K. Ziegler* und *G. Natta* 1953^[2] ist das Know-how in diesem Bereich stetig gewachsen. Die ursprünglichen Ziegler-Natta-Katalysatoren bestanden aus Titan- oder Zirconiumhalogeniden sowie Aluminiumalkylen. Unabhängig von dieser Entdeckung wurde zur selben Zeit ein zweiter Katalysatortyp von der Philipps Petroleum Company entwickelt^[3]. Dieser wird durch Anreicherung von einer anorganischen Chromverbindung {z.B. CrO_3 oder verschiedenen Chrom(III)-Salze} auf Silicagel hergestellt^[4]. Ein Cokatalysator wird bei der Ethenpolymerisation mit Philipps-Katalysatoren nicht benötigt.

Die metallkatalysierten Reaktionen liefern streng lineare sowie hochkristalline Polymere und haben das bis dahin übliche Verfahren rasch abgelöst, bei dem Ethen bei 1000-3000 bar zu einem verzweigten und amorphen Produkt polymerisiert wurde. Aufgrund der Unlöslichkeit der ersten Katalysatorsysteme ist die Kinetik jedoch nur schwer reproduzierbar und ein Reaktionsmechanismus nicht zuverlässig zu formulieren.

Durch genaue Kenntnis der Struktur und Wirkungsweise des Katalysators und der Möglichkeit einer gezielten Einwirkung auf denselben, ist eine bessere Kontrolle der Struktur des Polymers und damit verbunden auch seiner Eigenschaften, realisierbar. Auf diesem Wissen aufbauend stieg die Zahl an definierten, löslichen „Single-site“-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation in den letzten 20 Jahren um ein Vielfaches an. Bis heute nehmen vor allem Metallocene^[5] und dazu verwandte Katalysatorsysteme den Hauptteil der Forschung auf diesem Gebiet ein, wobei Übergangsmetallkomplexe mit einem Cyclopentadienyl-Liganden eine zentrale Rolle spielen.

Die Forschung konzentrierte sich zunächst auf kovalent verbrückte Systeme wie den Cp-Amido-Chelatkomplexen^[6], die die Ära der „Constraint-geometry“-Katalysatoren mit begründeten. Weitere Perspektiven brachten kurze Zeit später die stereorigiden C₂- oder C_s-symmetrischen *ansa*-Metallozene^[7]. Ein anderes Strukturprinzip in diesem Bereich sind Donor/Akzeptor-Metallozene, bei denen die beiden konträr zueinander funktionalisierten Cp-Liganden schrittweise in den Komplex eingeführt werden. Zwischen den beiden Liganden entsteht im Komplex eine stark polarisierte dative D⁺→A⁻-Bindungswechselwirkung^[8].

Durch die Verbrückung wird ein kleinerer Ligand-Metall-Ligand-Winkel erzwungen, wodurch auch sterisch anspruchsvollere Monomere problemlos am katalytisch aktiven Zentrum miteinander verknüpft werden können. Mit einem optimierten Liganddesign läßt sich der Öffnungswinkel je nach Bedarf einstellen. Damit wurde das Spektrum der Metallozene nicht nur auf die stereoselektive Propenpolymerisation, sondern auch auf Copolymerisationen mit einem hohen Comonomereinbau erweitert.

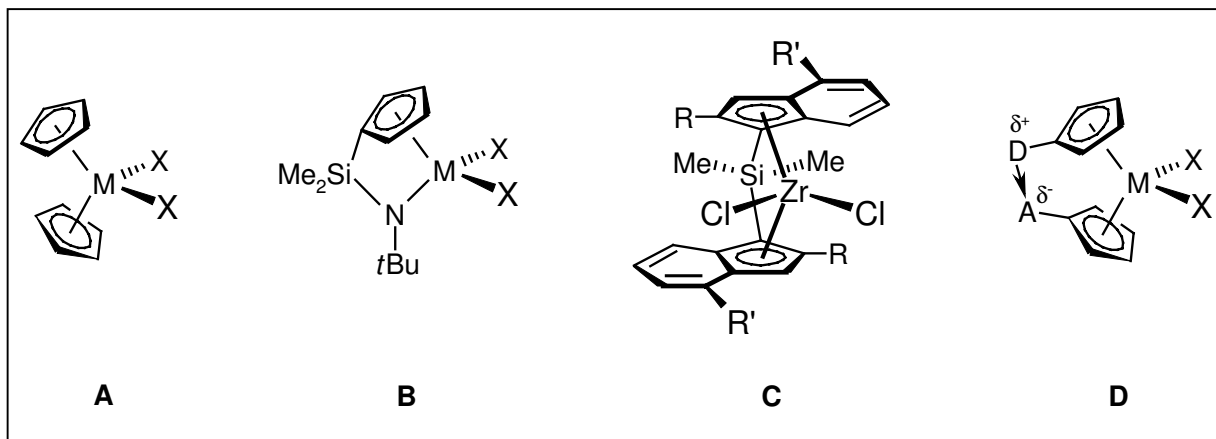


Abbildung 1: Metallozene der 4. Gruppe (A), Halbsandwich-Amid-Komplexe (B), *ansa*-Metallozene (C) und Donor-Akzeptor-Metallozene (D) als Beispiele für Katalysatoren in der Olefinpolymerisation

Eine stereochemische Kontrolle bei der Propenpolymerisation ist aber auch mit unverbrückten, chiralen Metallozenen zu gewährleisten^[9]. Ist zudem ein Wechsel zwischen chiraler und achiraler Koordinationsgeometrie möglich, kann zwischen isotaktischer und ataktischer Polymerisation „umgeschaltet“ werden. Dadurch sind thermoplastische Elastomere zugänglich, deren isotaktischer Anteil von der Temperatur und dem Propendruck abhängt.

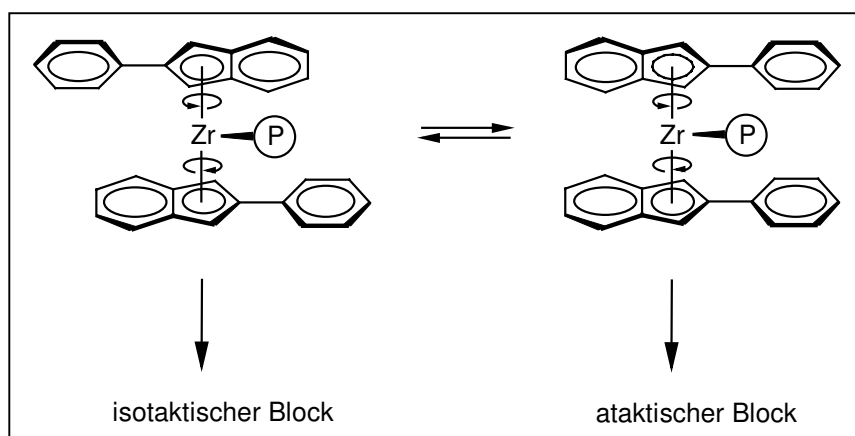


Abbildung 2: Reversible Isomerisierung eines unverbrückten Zirconocenkatalysators zwischen chiraler und achiraler Struktur

Da sich die Bandbreite der Polymerisationsmöglichkeiten stark erweitert hat, stellen sich immer neue Anforderungen an die Katalysatorsysteme. Auf der Suche nach alternativen Katalysatoren mit anderen σ, π -Donorliganden^[10] können theoretische Betrachtungen die weiteren Entwicklungen unterstützen. Ein geeignetes Modell hierfür ist das Isolobalprinzip, das von *R. Hoffmann* eingeführt wurde^[11]. Auf den Grundlagen dieses Konzeptes formulierten *R.R. Schrock* et al. die Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie^[12], die in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit noch näher erläutert wird.

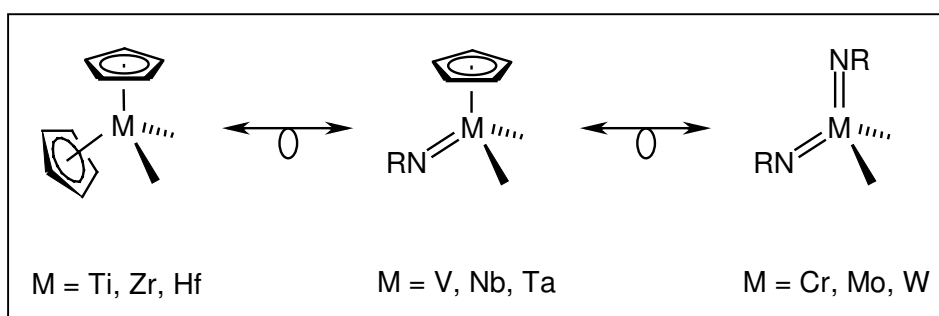


Abbildung 3: Isolobaler Zusammenhang zwischen Imido- und Cyclopentadienyl-Komplexfragmenten

Die Arbeitsgruppe um *V.C. Gibson* hat aufbauend auf diesen Überlegungen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{CpV}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{Tol}^{[13]}$) bzw. $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = t\text{Bu}^{[14]}$, $\text{Mes}^{[15]}$) synthetisiert und erfolgreich in der Polymerisationskatalyse eingesetzt. Im direkten Vergleich bilden die jeweils ersten Elemente der 4. und 5. Gruppe aktivere Verbindungen als ihre höheren Homologen^[16].

Neben dem Imidorest gibt es weitere Liganden, die zu dem Cyclopentadienyl-Anion in einer Isolobalbeziehung stehen. Die wichtigsten und für diese Arbeit relevanten Vertreter sind die Phosphoraniminato-^[17] und Siloxygruppen, die ähnlich wie der Cyclopentadienylrest formal einfach negativ geladen sind. Insbesondere die NPR_3 -Einheit hat mehrere Möglichkeiten an ein Metall zu koordinieren. Sie ist zumeist terminal gebunden, kann aber in diesem Koordinationsmodus als zwei, vier und sechs-Elektronendonator auftreten und sich damit sowohl elektronisch als auch räumlich flexibel anpassen. Um dieses Charakteristikum zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4 sowohl für den Fall einer linearen Anordnung als auch für den eines verbleibenden Elektronenpaares am Stickstoffatom jeweils zwei mesomere Grenzstrukturen aufgeführt.

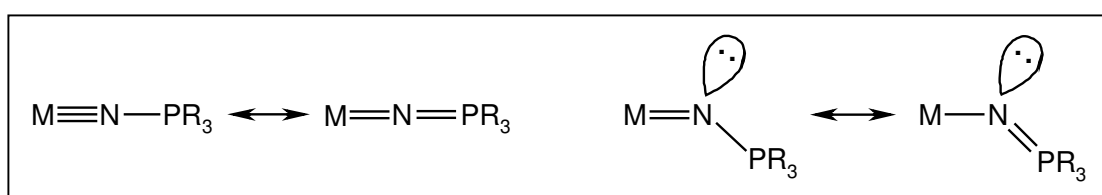


Abbildung 4: Verschiedene Bindungsmodi des Phosphoraniminato-Liganden

Durch sukzessiven Austausch der Cyclopentadienylreste des Titanocens mit NPR_3 -Liganden kann die katalytische Aktivität der Komplexe in der Ethenpolymerisation gesteigert werden^[18,19]. Auch der direkte Vergleich der Aktivität mit einem Constraint-geometry Titankatalysator fällt zugunsten der Bis(phosphoraniminato)-Verbindung aus.

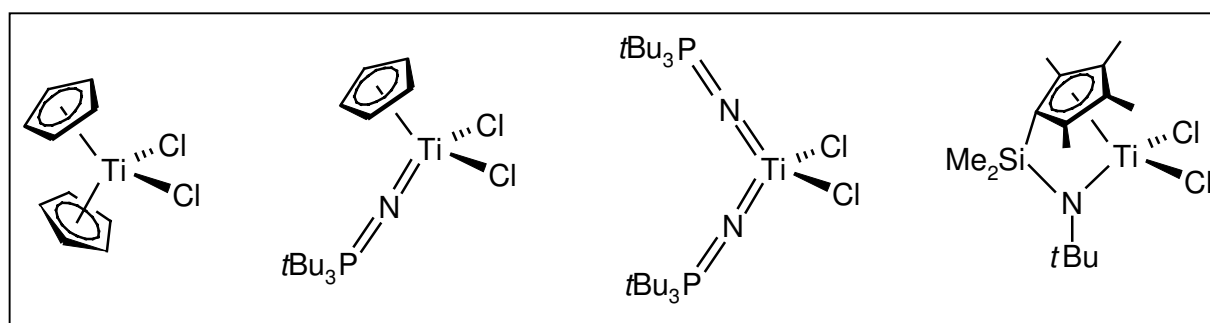


Abbildung 5: Titankatalysatoren mit Cyclopentadienyl- und Phosphoraniminato-Liganden

Parallel zu diesen Entwicklungen wurden in letzter Zeit Konzepte für alternative Katalysatoren mit Übergangsmetallen der 8. und 10. Gruppe entwickelt. Zu den neuesten Beiträgen gehört ein Eisen(II)-Komplex, dessen Metallzentrum von einem neutralen, dreizähligen 2,6-Bis(imino)pyridin-Liganden stabilisiert wird^[20].

M. Brookhart et al. beschrieben Nickel(II)- und Palladium(II)-Systeme, die durch sterisch anspruchsvolle α -Diimin-Liganden stabilisiert werden. Im Fall der Nickelverbindungen wird das Kation durch Aktivierung mit Methylalumoxan in situ gebildet. Sie stellen die ersten Katalysatoren der späten Übergangsmetalle dar, die sowohl Ethen, als auch höhere α -Olefine zu Verbindungen mit hohem Molekulargewicht polymerisieren können^[21].

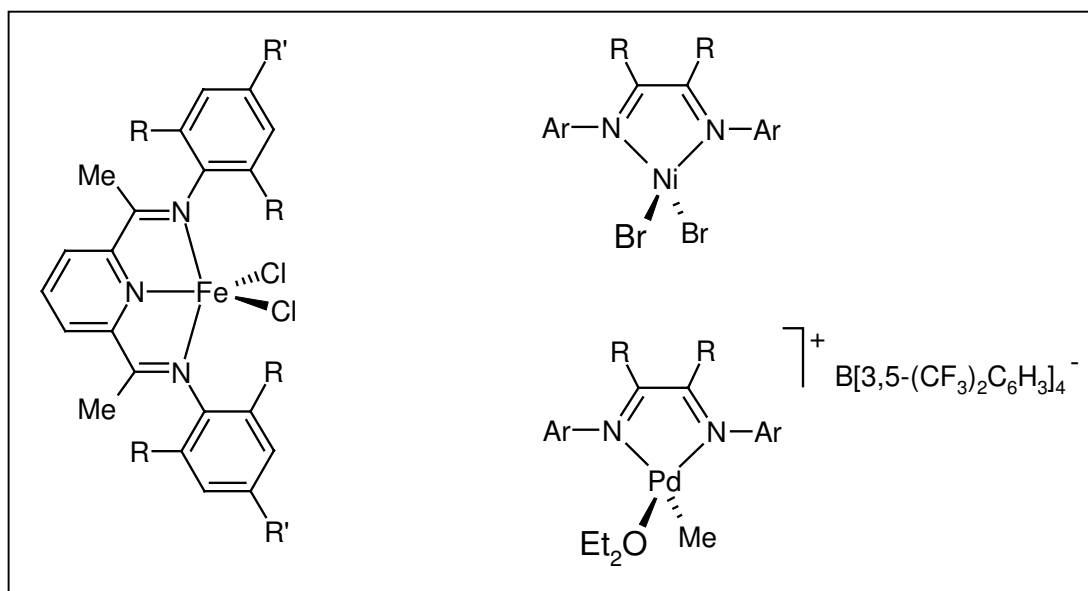


Abbildung 6: Metall-Präkatalysatoren der 8. und 10. Gruppe mit chelatisierenden Stickstoff-verbrückten Liganden

II. Imidokomplexe mit Metallen der fünften und sechsten Gruppe

1. Kenntnisstand

1.1. Synthese von Imidometall-Komplexen

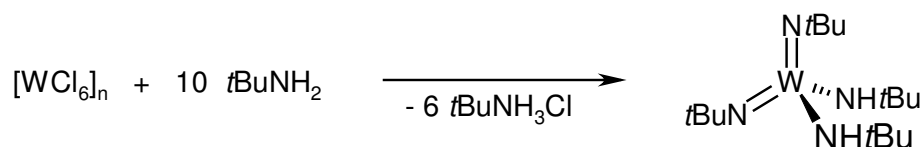
Es sind mittlerweile zahlreiche Möglichkeiten bekannt, Imidofunktionen an einem Koordinationszentrum einzuführen^[22]. Die Suche nach der am besten geeigneten Synthesestrategie hängt hauptsächlich von der Art des Metalls sowie seiner Oxidationsstufe, den weiteren vorhandenen Liganden als auch vom Substituenten am Imidorest ab.

Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Imidometallkomplexen sind im folgenden aufgeführt:

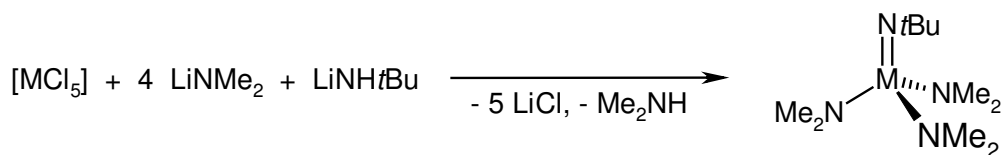
Reaktion reaktiver Metallhalogenide mit primären Aminen

Die Umsetzung von Metallhalogeniden mit primären Aminen ist ein etablierter Zugang zu Imidoverbindungen.

W.A. Nugent et al. berichteten 1980, daß die Reaktion von Wolframhexachlorid mit einem Überschuß *tert.*-Butylamin zu einem vollständigen Austausch der Chloridliganden durch Imido- und Amidogruppen führt^[23].



In vielen Fällen wird statt des freien Amins ein reaktives Metallamid eingesetzt. Reaktionen dieser Art wurden schon 1969 von *D.C. Bradley* am Beispiel von Niob- und Tantalcomplexen durchgeführt^[24].

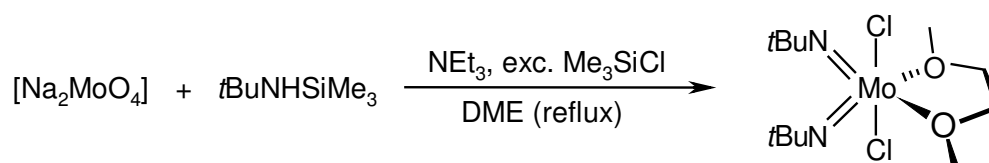


M = Nb, Ta

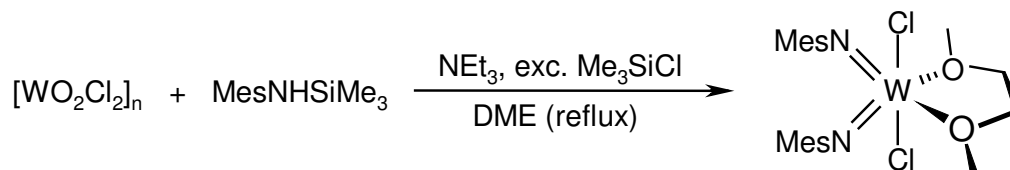
Reaktion von Oxometallaten bzw. Metalloxohalogeniden mit Silylaminen

Aufgrund der hohen Bindungsenergie der entstehenden Si-O- bzw. Si-Cl-Bindungen sind Silylamine besonders effektive Reagenzien bei der Substitution von Oxo- oder Chloroliganden.

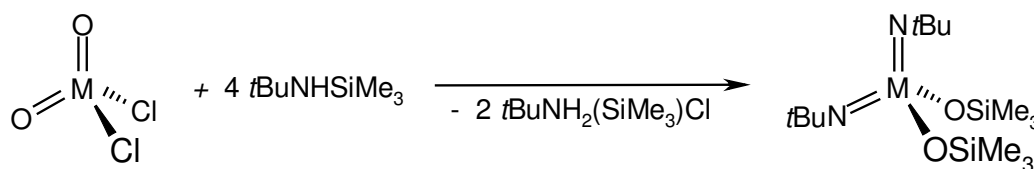
Ein bewährtes Vorgehen zur Darstellung von Imidoverbindungen der fünften und sechsten Gruppe ist die Reaktion von Natriumoxo-Metallaten mit Silylaminen, wie sie von den Gruppen um *R.R. Schrock* und *V.C. Gibson* beschrieben werden^[25]. Ein Stellvertreter für diesen Reaktionstyp ist in der nachfolgenden Gleichung aufgeführt:



Die Synthese von Wolframverbindungen mit zwei Mesitylimido-Funktionen gelingt ausgehend von $[\text{WOCl}_4]$ bzw. $[\text{WO}_2\text{Cl}_2]$ ^[26].

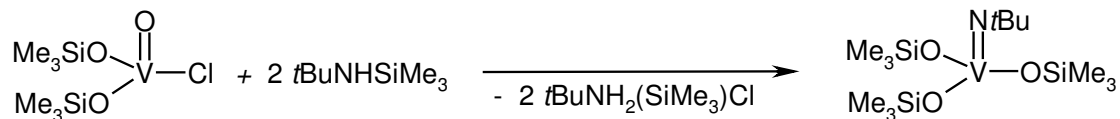


Die Umsetzung von $[\text{MO}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) mit vier Äquivalenten $t\text{BuNHSiMe}_3$ in Hexan führt zur Bildung solvensfreier Diimidokomplexe^[23]. Als Alternative zum Chromylchlorid kann auch Chromtrioxid als Edukt verwendet werden^[27].



M = Cr, Mo

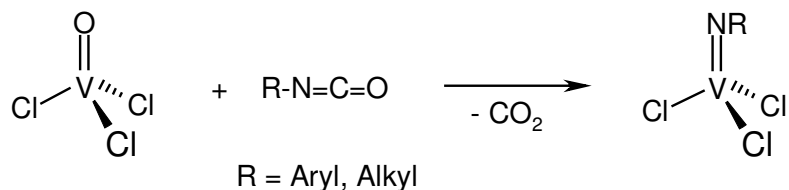
F. Preuss und Mitarbeiter berichten über eine Vanadiumimido-Spezies, die über einen ähnlichen Reaktionspfad aus $[\text{VO}(\text{OSiMe}_3)_2\text{Cl}]$ und $t\text{BuNHSiMe}_3$ gewonnen wird^[28].



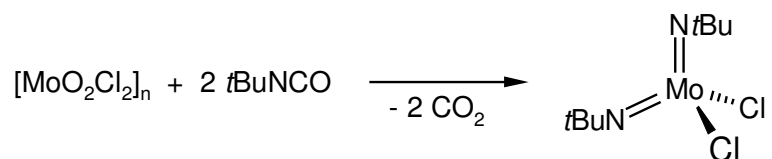
Isocyanat-Metathese an reaktiven Oxokomplexen

Die erstmalige Darstellung eines Metallimido-Komplexes durch Isocyanat-Metathese gelang M.E. Volpin et al. 1970^[29]. Sie setzten ein zweifach Phosphan-kordiniertes Rheniumoxotrichlorid mit PhNCO in refluxierendem Xylol um, wobei sie die Entstehung von CO_2 nachweisen konnten.

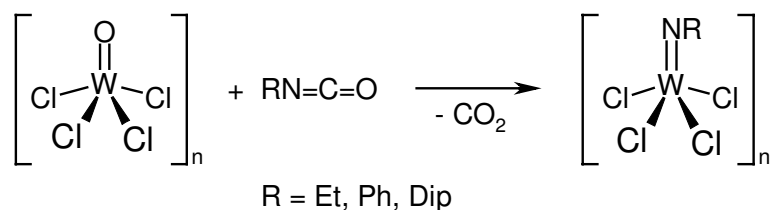
Die Oxo/Imido-Metathese zwischen Vanadylchlorid und einem Isocyanat ist eine übliche Reaktion zur Darstellung von d^0 -Vanadiumimido-trichloriden. Die Produkte werden in den meisten Fällen in hohen Ausbeuten erhalten^[30].



Während bei der Umsetzung von $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ mit dem silylierten *tert.*-Butylamin das Lösungsmittel DME an den gebildeten Diimidokomplex addiert, kann dieselbe Verbindung mit der Isocyanat-Metathese als solvensfreie Verbindung erhalten werden^[31].



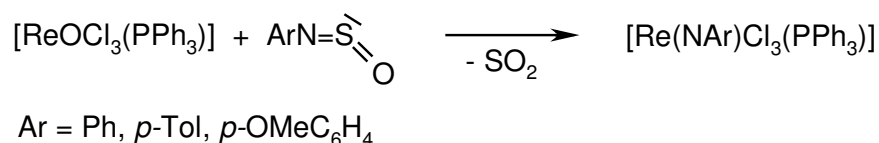
Die Reaktionen von $[\text{WOCl}_4]_n$ mit EtNCO oder aromatischen Isocyanaten führen zu den entsprechenden Imidotetrachloriden^[32], der analoge *tert.*-Butylkomplex kann allerdings nicht auf diesem Weg dargestellt werden^[33].



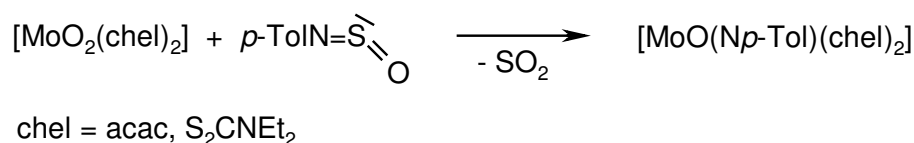
Sulfinylamin-Metathese an reaktiven Oxokomplexen

Die Metathese eines Oxokomplexes mit einem Arylsulfinylamin zur Imidoverbindung wurde bislang nur mit wenigen Beispielen belegt. 1970 führte A. *Slawisch* eine Umsetzung von Vanadylchlorid mit Phenylsulfinylamin durch, konnte das Produkt jedoch nur anhand eines IR-Spektren-Vergleichs mit dem über die Isocyanat-Metathese dargestellten $[V(NPh)Cl_3]$ charakterisieren^[34].

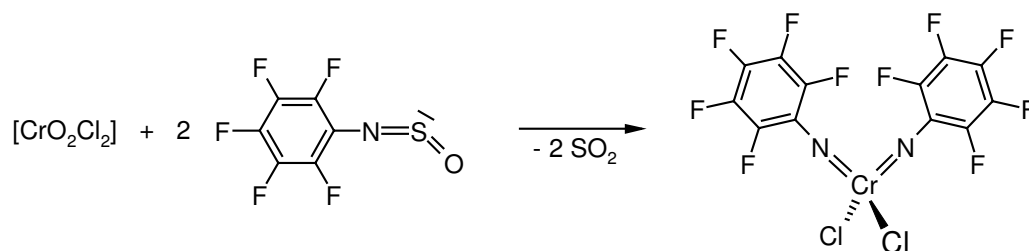
S. *Cenini* verglich die Reaktivität von PhNSO mit PhNCO und PhNH₂ gegenüber einem Rheniumoxo-Komplex^[35]. Alle Umsetzungen führen zu der entsprechenden Imidoverbindung, allerdings konnten mit dem Sulfinylamin die höchsten Ausbeuten erzielt werden.



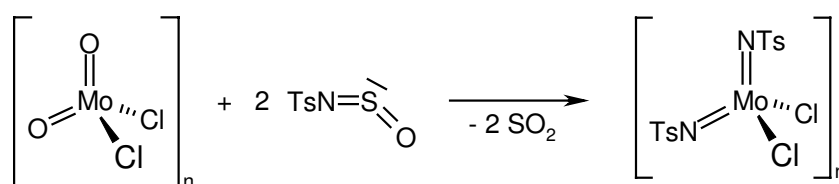
Molybdändioxo-Komplexe mit chelatisierenden Liganden reagieren mit *p*-TolNSO unter Austausch einer Oxofunktion, der zweite Oxorest bleibt erhalten^[36].



Kürzlich gelang in der eigenen Arbeitsgruppe die einfache Darstellung eines elektronenarmen N-Perfluorarylido-Komplexes direkt aus Chromylchlorid und C₆F₅NSO^[37].

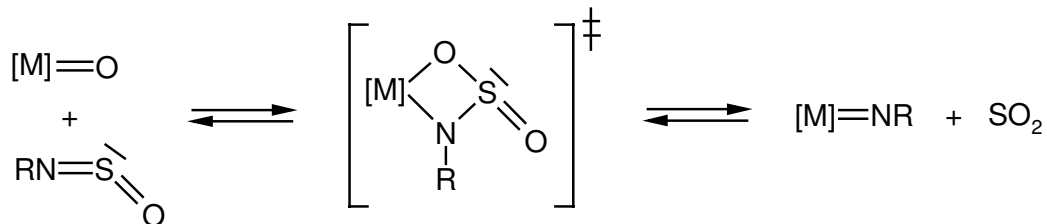


Bei der Ausweitung dieser Syntheseroute auf Sulfinylamide als Ligandsynthese für Imidokomplexe, gelang es K. *Korn*, $[Mo(NTs)_2Cl_2]_n$ aus $[MoO_2Cl_2]_n$ und TsNSO in guten Ausbeuten darzustellen^[38]. Die Übertragung der Reaktion auf die entsprechende Wolframverbindung gelingt mit dieser Strategie jedoch nicht^[39].



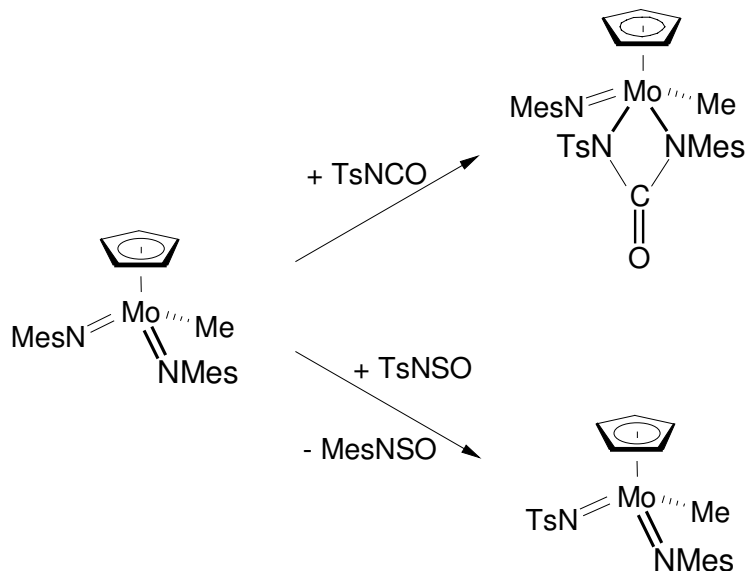
Mechanistische Aspekte der Sulfinylamin-Metathese

Bei der Sulfinylamin-Metathese werden vermutlich Vierring-Intermediate durchlaufen, die durch [2+2]-Cycloaddition der N=S-Doppelbindung an die Metall-Oxo-Mehrfachbindung gebildet werden. Durch anschließende Cycloreversion unter Abspaltung von SO₂ entsteht der Imidoligand. Die Zwischenstufen konnten bislang nicht nachgewiesen werden. Es gibt jedoch Beispiele für [2+2]-Cycloadditionsprodukte, die aus Umsetzungen von Übergangsmetall-Imidokomplexen mit CO₂^[40], Isocyanaten^[41] oder Ketenen^[41b,42,43] erhalten wurden.



Wird das entstehende SO₂ nicht aus der Reaktionslösung entfernt, kann auch die Rückreaktion eingegangen werden, wobei sich die Edukte zumindest zum Teil wieder bilden. Die metathetische Transformation einer Imidofunktion zu einem Oxoliganden mit SO₂ wurde von A. Schorm an einer heterodinuclearen Verbindung beobachtet^[44].

Im Gegensatz zu den Isocyanaten weisen Sulfinylamine bzw. -amide aufgrund des freien Elektronenpaares am Schwefelatom eine gewinkelte N=E=O-Einheit auf. Einen Hinweis auf die erhöhte Reaktivität der Sulfinylamine und -amide im Vergleich zu den Isocyanaten lieferten schon die Ergebnisse aus den Umsetzungen von [CpMo(NMes)₂Me] mit TsNCO sowie mit TsNSO. Während das Isocyanat unter Bildung eines stabilen Vierrings an die Metall-Stickstoffbindung addiert, ist das Cycloaddukt bei der alternativen Reaktion vermutlich lediglich ein Übergangszustand, aus dem nach Abspaltung von MesNSO ein gemischter Diimidokomplex entsteht^[45].



1.2. Chromimido-Komplexe

Ausgangspunkt aller Diimidokomplexe des sechswertigen Chroms ist der Imidochromsäureester $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2]^{[23,27]}$, der mit Bortrichlorid glatt zum Imidochromsäurechlorid reagiert^[46].

$[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ dient wiederum als Schlüsselverbindung zur Synthese weiterer Imidochrom(VI)-Komplexe mit $-I/-M$ bzw. $+I/+M$ -Substituenten am Stickstoffatom. Sie können im Falle eines Mesitylrestes an den Imidoliganden durch Reaktion von $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ mit zwei Äquivalenten Mesitylisocyanat unter Abspaltung von $t\text{BuNCO}$ dargestellt werden^[47].

Um einen Di(*iso*-propyl)-phenylrest am Imidoliganden einzuführen, muß jedoch ein anderer Syntheseweg eingeschlagen werden. Ebenfalls ausgehend von $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ wird durch Zugabe von 2,6-Di(*iso*-propyl)-anilin bzw. $\text{LiNH}-2,6-i\text{PrC}_6\text{H}_3$ zuerst $[\text{Cr}(\text{NDip})_2(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ erhalten, das anschließend mit Bortrichlorid zum Chrom-bis(arylimido)-dichloro-Komplex umgesetzt werden kann^[48].

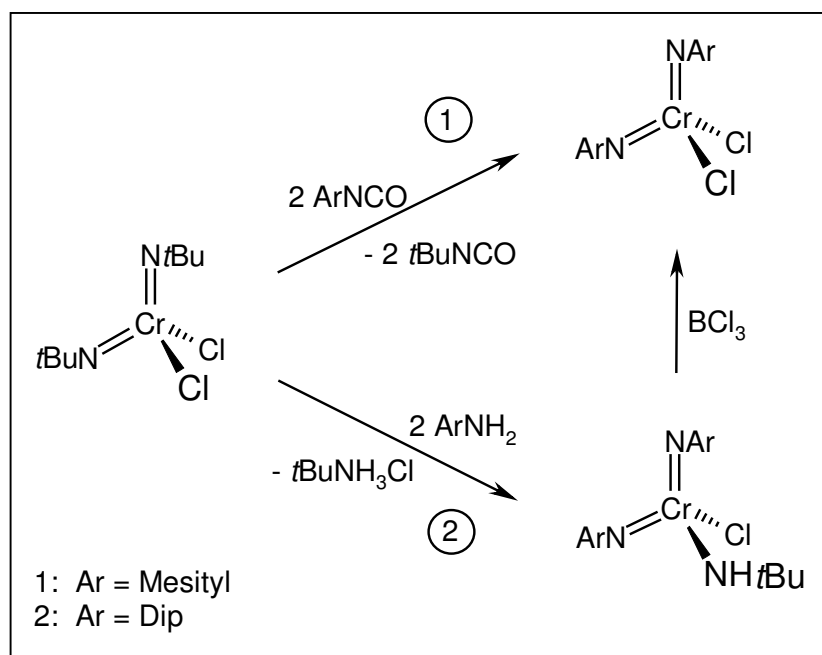
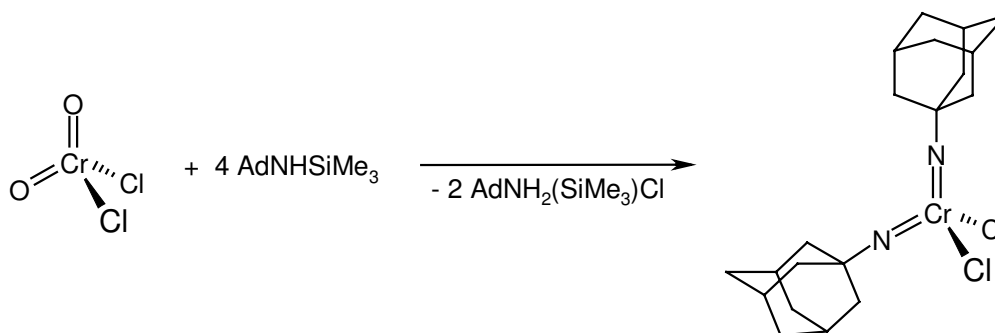
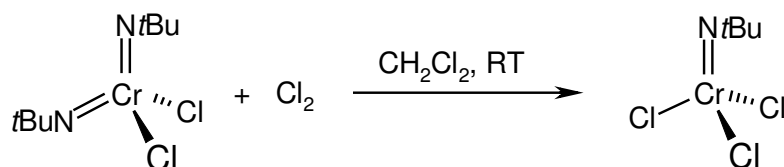


Abbildung 7: Darstellung von Chromdiimido-Komplexen

Lediglich Komplexe mit Adamantylsubstituenten am Imidoliganden können direkt aus Chromylchlorid und AdNHSiMe₃ dargestellt werden^[49]. Die Ausbeute der Reaktion wird jedoch nur mit 26 % angegeben.

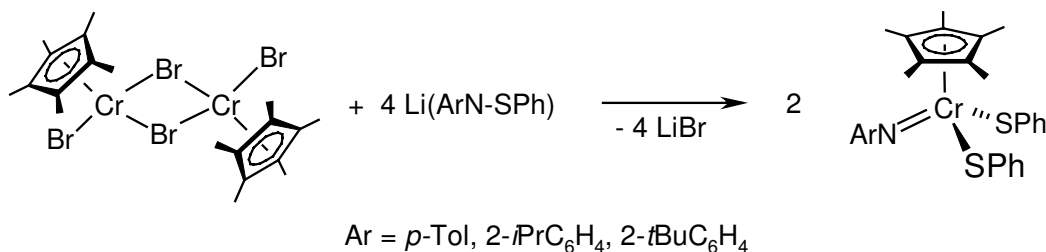


G. Wilkinson et al. zeigten am Beispiel des [Cr(N*t*Bu)₂Cl₂], daß Chlorgas diese Verbindung selektiv zu [Cr(N*t*Bu)Cl₃] reduzieren vermag, in der das Chrom in der Oxidationsstufe +5 vorliegt^[50].



Die weitere Reduktion mißlang ebenso wie der Versuch sich der Verbindung auf anderem Wege anzunähern, etwa indem CrOCl₃ mit Isocyanaten oder Aminen in die entsprechende Imidoverbindung überführt werden sollte^[51].

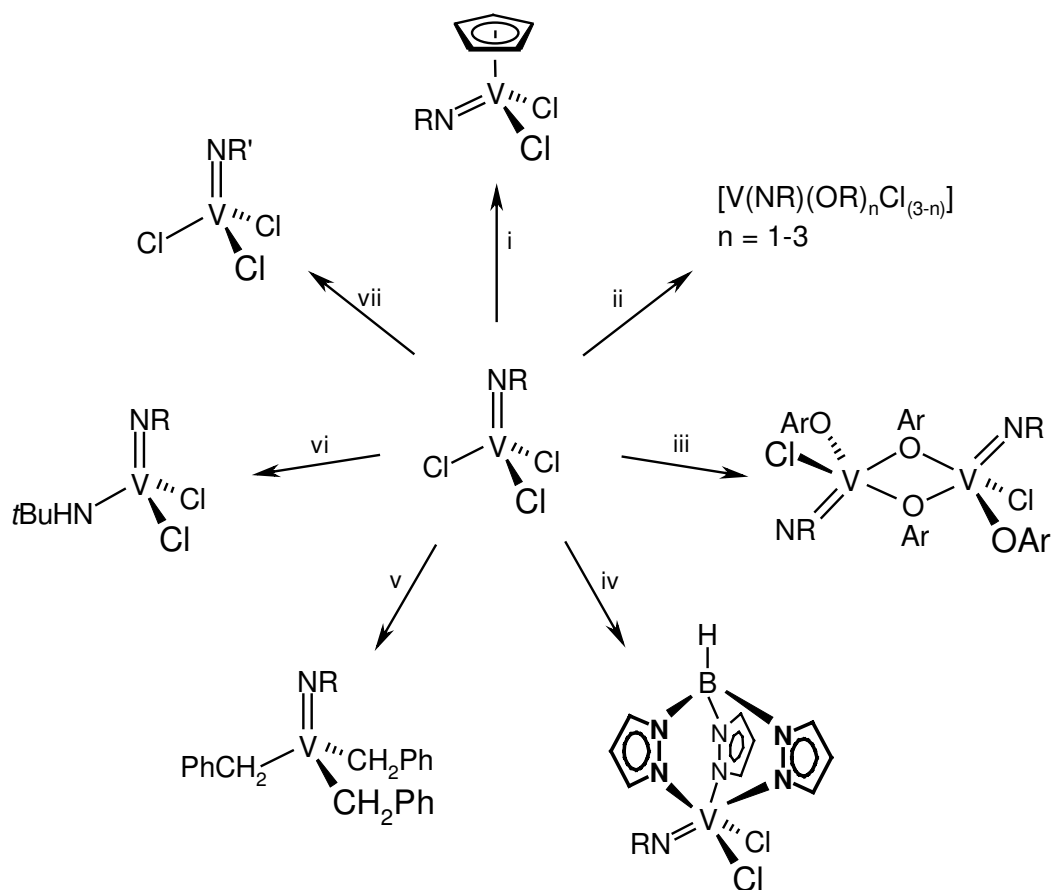
Eine andere Möglichkeit, Chrom(V)-Komplexe mit einem Imidoliganden darzustellen, wurde ebenfalls von der Gruppe um G. Wilkinson beschrieben. Dabei wird die dimere Verbindung [Cr(η-C₅Me₅)Br₂]₂ mit vier Äquivalenten Li(ArN-SPh)^[52] bzw. zwei Äquivalenten Li(*t*BuN-SPh)^[53] zur Reaktion gebracht.



d⁰-Chromimido-Halbsandwichkomplexe wurden dagegen von C.J. Schavarién et al. beschrieben^[54].

1.3. Vanadiumimido-Komplexe

Vanadiumimido-trichloride sind gut untersuchte Komplexe und werden häufig als Ausgangsstoffe für eine große Anzahl an Derivaten herangezogen. Der Austausch einer oder mehrerer Chlorfunktionen erfolgt zumeist mittels Grignardreagenzien^[55], Lithium-^[56], Natrium-^[57] und Kaliumsalzen^[58], aber auch mit Alkoholen^[30b] und Silylverbindungen^[59].



i: Me_3SiCp ^[59]; ii: $n \text{ KOR}$, $n = 1-3$ ^[30b]; iii: exc. ArOH ^[55]; iv: KTp ^[58] v: $3 \text{ eq PhCH}_2\text{MgCl}$ ^[55];
vi: $t\text{BuNH}_2$ ^[60]; vii: $\text{R}'\text{NCNR}'$ ^[61],

2. Zielsetzung

Bislang gibt es nur einen Zugang zur Imidokomplex-Chemie des Chroms. Dabei steht $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ im Zentrum sämtlicher Synthesewege. Die Reste am Imidoliganden beschränken sich neben dem *tert.*-Butylrest ausschließlich auf elektronenreiche Arylsubstituenten.

Aus diesem Grund stand zunächst die Suche nach einer direkten und vielseitigen Synthesemöglichkeit für Imidokomplexe im Vordergrund. Der Schwerpunkt sollte bei den in der Olefinpolymerisation katalytisch aktiven Metallen Chrom und Vanadium liegen. Weiterhin standen insbesondere Gruppen mit $-I/-M$ -Effekt am Imidoliganden im Mittelpunkt des Interesses. Dadurch wird eine Steigerung der Lewis-Acidität erreicht, deren Auswirkung auf die Reaktivität der Komplexe ebenfalls untersucht werden sollte.

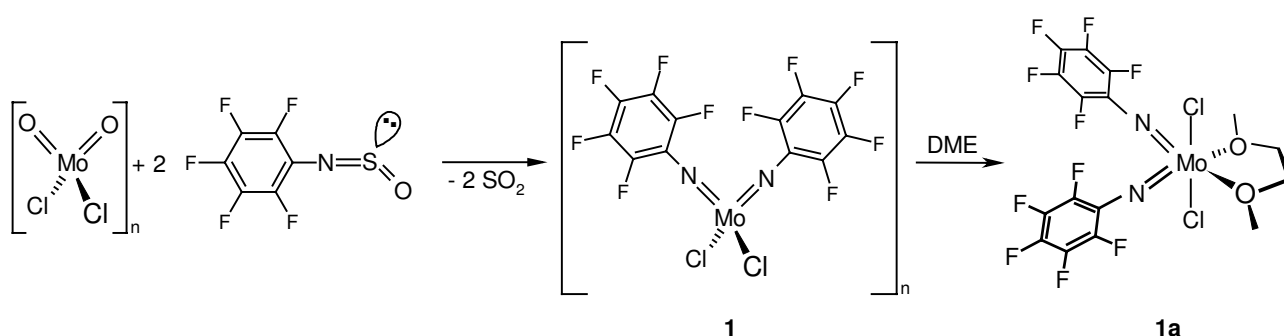
Da Chrom(VI)-Verbindungen aufgrund ihres hohen Redoxpotentials sowie ihrer Toxizität relativ schwierig zu handhaben sind, bot es sich an, das Verfahren zunächst an den höheren Homologen zu erproben.

3. Sulfinylamin-Metathese an Oxokomplexen des Molybdäns und Wolframs

Durch Umsetzung von Metalldioxo-dichloriden mit Sulfinylaminen bzw. -amiden konnten bereits die beiden Komplexe $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^{[37]}$ und $[\text{Mo}(\text{NTs})_2\text{Cl}_2]_n^{[38]}$ dargestellt werden. Aus den oben genannten Gründen sollte sich die Sulfinylamin-Metathese zunächst in der Synthese von weiteren elektronenarmen Diimidokomplexen des Molybdäns bewähren, bevor der Versuch unternommen wurde, die Methode auf die Klasse der Chromdiimido-Verbindungen auszuweiten.

3.1. Synthese von Pentafluorphenylimido-Komplexen des Molybdäns

Ein optimaler Einstieg ist deshalb die Verknüpfung der beiden oben angesprochenen Reaktionen, indem $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_n$ mit zwei Äquivalenten Pentafluorphenylsulfinylamin umgesetzt wird. Es wird mit einem leichten Überschuß an Reagenz gearbeitet, da sich dieses aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften leichter aus dem Reaktionsgemisch abtrennen läßt als der eingesetzte Metallkomplex. Weiterhin sollte dadurch gewährleistet sein, daß der Oxo/Imido-Ligandaustausch vollständig abläuft. Um eine Adduktbildung mit dem Solvens auszuschließen, wurde Toluol als nicht-kordinierendes Lösungsmittel verwendet. Das gewünschte Produkt läßt sich in sehr guten Ausbeuten als roter Feststoff analysenrein isolieren. Als Lewis-Säure reagiert das Koordinationspolymer **1** mit DME unter Bildung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ **1a**.

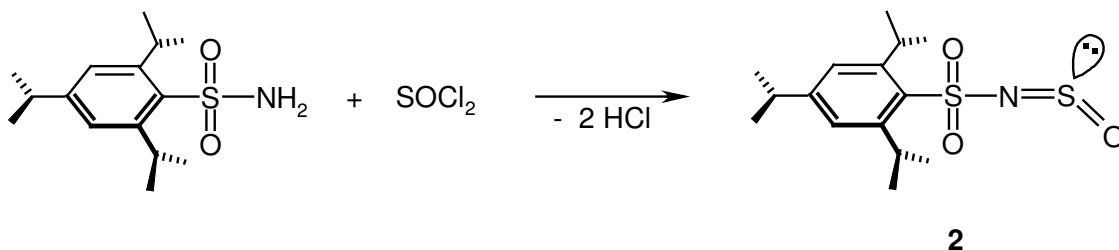


Im Gegensatz zu Verbindung **1** konnte **1a** schon aus $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ und Pentafluoranilin in Gegenwart von NEt_3 und Me_3SiCl synthetisiert werden^[62]. Anhand der Kristallstrukturanalyse ist zu erkennen, daß die Chloroliganden als die stärksten σ -Donoren die axialen Positionen des Oktaeders einnehmen. Die äquatorialen Lagen werden von den Imidogruppen und dem DME-Liganden besetzt.

Sowohl **1** als auch **1a** sind diamagnetische Komplexe, die jedoch infolge der vielfältigen ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen der perfluorierten aromatischen Systeme eine Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren erschweren. Eine vergleichende Betrachtung der ^{19}F -NMR-Daten mit entsprechenden Chrom- und Vanadium-Verbindungen wird in Kapitel 5.4 vorgenommen.

3.2. Umsetzungen von Molybdändioxo-dichlorid mit Sulfinylamiden des Typs R-SO₂-NSO

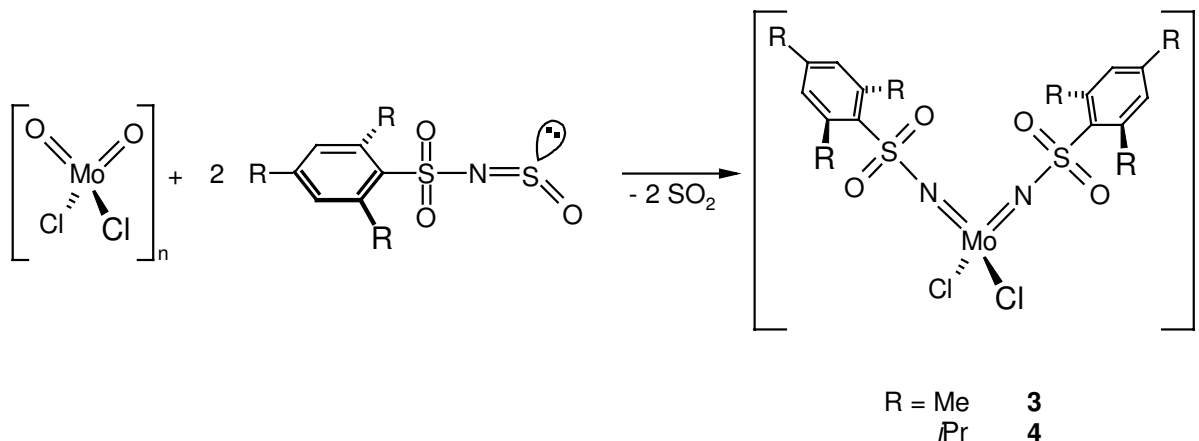
Weiterhin lag es nahe, die Untersuchungen der in der eigenen Arbeitsgruppe studierten Sulfonylimido-Verbindungen des Molybdäns und Wolframs auszudehnen. Da die Metathese, insbesondere die [2+2]-Cycloaddition vom sterischen Anspruch der Substituenten abhängen sollte, schien es interessant zu untersuchen, in wie weit dieser Reaktionstyp raumerfüllende Gruppen tolerieren würde. So wurde zunächst ein Ligandsyntheton verwendet, das im Vergleich zum TsNSO mit zusätzlichen Methylgruppen in den *ortho*-Positionen des Phenylrings versehen ist. Zur weiteren Erhöhung der räumlichen Anforderung konnte ein Sulfonyl-sulfinylamid mit einer 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)-phenyl-Einheit synthetisiert werden. Dieses wird analog zu den meisten bekannten NSO-Verbindungen aus dem Sulfonsäureamid und einem leichten Überschuß Thionylchlorid gewonnen^[63].



Verbindung **2** liegt als gelber Feststoff vor. Im Vergleich zum Sulfonamid sind die Resonanzen in den NMR-Spektren nur geringfügig in Richtung tiefem Feld verschoben. Einzig beim *ipso*-Kohlenstoffatom zeigt sich eine größere Abweichung. Während das Edukt ein Signal für C_{ipso} bei 152.7 ppm aufweist, ist die Resonanz von **2** aufgrund einer leichten Entschirmung durch die SO-Einheit bei 155.0 ppm zu beobachten.

Die IR-Absorptionsbanden bei 1082 und 1297 cm⁻¹ können der symmetrischen und der asymmetrischen Valenzschwingung der NSO-Einheit zugeordnet werden. Die Lagen der Banden entsprechen denen verwandter Verbindungen wie TsNSO (1085 und 1280 cm⁻¹)^[64] oder PhNSO (1090 und 1250 cm⁻¹)^[65].

Die Reaktionen von $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_n$ mit den Sulfonyl-sulfinylamiden führen in beiden Fällen zum metathetischen Austausch beider Oxo- zu Imidoliganden. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zur Darstellung von Verbindung **1** gewählt, da es dieselben Gesichtspunkte zu beachten gab.

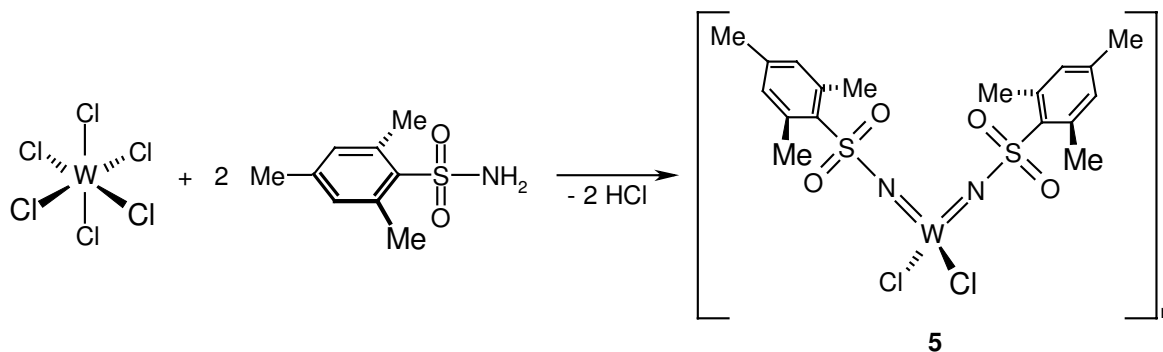


Die Massenspektren beider Verbindungen weisen neben dem Molekülpeak hauptsächlich Signale auf, die den abgespaltenen Imidoliganden und deren Zerfallsprodukten zugeordnet werden können. In den NMR-Spektren tritt jeweils nur ein Signalsatz für die Imidoliganden auf. Damit können Produktgemische von Mono- und Diimidokomplexen ausgeschlossen werden. Beide Verbindungen lösen sich nur in koordinierenden Solventien wie DME oder Acetonitril.

3.3. Umsetzungen von Wolframhexachlorid mit Sulfonamiden

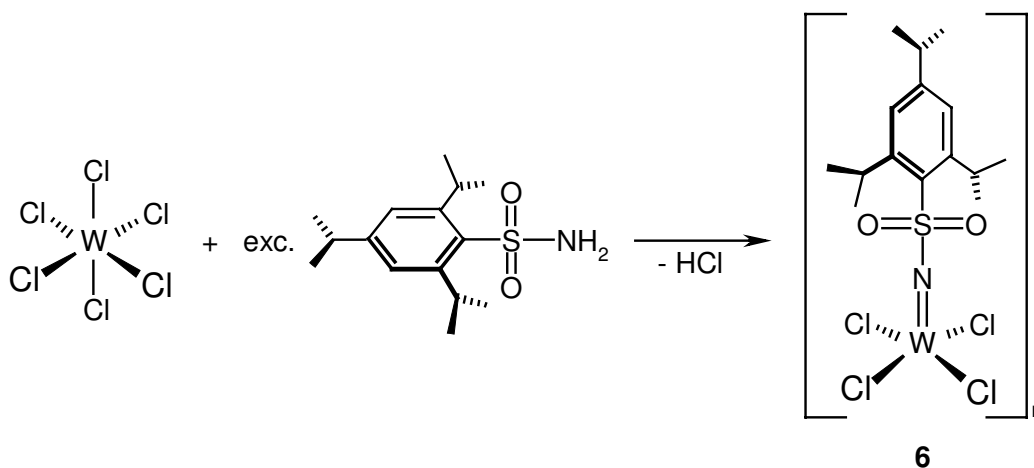
Die eingangs erwähnten Probleme, das Koordinationspolymer $[\text{WO}_2\text{Cl}_2]_n$ in siedendem Toluol unter Einfluß von Tosyl-Sulfinylamid aufzubrechen, traten auch bei den Versuchen mit Mesitylsulfonyl-Sulfinylamid und **2** auf. Aus Umsetzungen in refluxierendem Toluol bzw. Octan konnten auch nach 24 h lediglich die Edukte nachgewiesen werden. Da das Bestreben in der Darstellung von solvensfreien Lewis-Säuren lag, wurde auf den Einsatz von koordinierenden Lösungsmitteln verzichtet. Es kann allerdings erfolgreich auf die bewährte Kondensation von Wolframhexachlorid mit Amiden zurückgegriffen werden.

Analog zur Reaktion von WCl_6 mit TsNH_2 führt auch die Umsetzung des Wolframhexachlorids mit $\text{Mes-SO}_2\text{-NH}_2$ in refluxierendem Toluol zu dem nachfolgend dargestellten Diimidokomplex **5**.



Verbindung **5** fällt als orangefarbenes Pulver an, das sich in allen gängigen Solventien nur unter Zugabe von DME oder THF löst.

Bei der Umsetzung von WCl_6 mit 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)-phenyl-sulfonamid ist unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen kein Diimido-Komplex nachzuweisen. Selbst in Anwesenheit eines großen Überschusses an Sulfonylamid entsteht ausschließlich der Mono-Imidokomplex $[\text{W}(\text{NSO}_2\text{Trip})\text{Cl}_4]$ **6**. Die bei der Amidroute auftretenden Reaktivitätsunterschiede der Sulfonylamide sollten auf ihren ungleichen sterischen Anspruch zurückzuführen sein.



Neben der Elementaranalyse ist vor allem der Molekülpeak ein wichtiger Hinweis auf die Zusammensetzung von **6**. Weiterhin kann im IR-Spektrum die Bande bei 1057 cm^{-1} der $\text{W}=\text{NR}$ -Einheit zugeordnet werden. Diese liegt im Bereich der bekannten Wolfram-bis(tosylimido)-Komplexe (1055 bzw. 1069 cm^{-1})^[66]. Die Absorption der über Chlorfunktionen verbrückten dimeren Verbindung $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_4]$ ist als Folge der $\nu(\text{M}=\text{N})$ - und $\nu(\text{N}-\text{C})$ -Schwingungskopplung bei 1245 cm^{-1} zu erkennen^[67]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind alle Resonanzen bis auf die der Arylprotonen im Vergleich mit dem freien Amin leicht tieffeldverschoben. Dieser Effekt ist in der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie wesentlich deutlicher ausgeprägt. Insbesondere das *ipso*- und die *meta*-ständigen Kohlenstoffatome des Aromaten weisen deutliche Tieffeldshifts auf (153.5 bzw. 118.3 ppm für das Amin und 158.7 bzw. 124.7 ppm im Komplex).

3.4. Umsetzungen von Metalloxidchloriden mit Triflylverbindungen

Nach den elektronenarmen Sulfonylimidoliganden mit verschiedenen sterischen Anforderungen sollten auch Imidoliganden mit noch stärker elektronenziehenden Gruppen in Komplexe des Molybdäns und Wolframs eingeführt werden. Für dieses Vorhaben eignen sich insbesondere partiell fluorierte Sulfonyl-sulfinylamide. Als Beispielligand wurde $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-NSO}$ ausgewählt und zunächst mit $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ in Toluol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich schon bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten braun. Nach einer Stunde war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Der ausgefallene braune Feststoff besteht aus mehreren Komponenten und kann weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren getrennt werden. Auch die Reaktion von $[\text{WOCl}_4]$ mit $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-NSO}$ in Toluol führt zu einem nicht trennbaren Produktgemisch. Bemühungen, ein einheitliches Produkt aus der Umsetzung von Wolframhexachlorid und $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-NH}_2$ in Toluol zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. In diesem Fall färbte sich die Reaktionslösung innerhalb von zwei Stunden tiefblau, was auf eine Reduktion des Metalls hinweist. Da die $\text{CF}_3\text{-SO}_2$ -Einheit nur einen geringen räumlichen Anspruch aufweist, muß das Versagen der Reaktionen auf elektronische Gründe zurückgeführt werden.

4. Darstellung von Imidokomplexen des Chroms

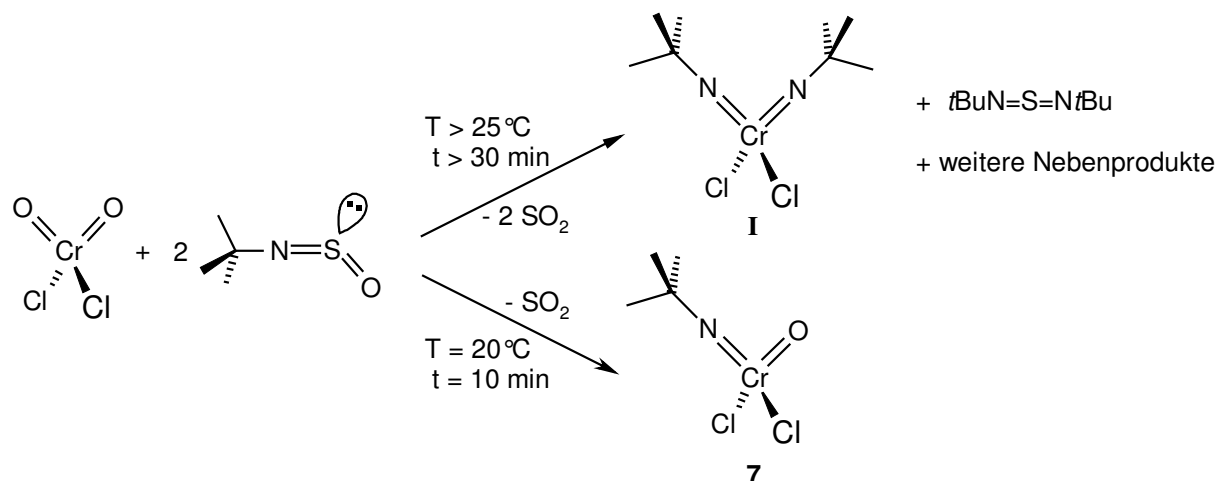
Wie bereits in der Zielsetzung erwähnt, sollte die Sulfinylamin-Metathese auch bei Chrom(VI)-Verbindungen untersucht werden. Neben der Perspektive, schon bekannte Verbindungen in nur einem Reaktionsschritt darstellen zu können, sollte das Spektrum der Komplexe mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$ erweitert, aber auch die Grenzen der neuen Methode ausgelotet werden.

4.1. Umsetzungen von Chromylchlorid mit elektronenreichen Sulfinylaminen

Die Umsetzungen von $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ mit *t*BuNSO, MesNSO und DipNSO waren erster Gegenstand der Untersuchungen, da mit einem Vergleich der analytischen Daten der auf konventionelle Weise hergestellten Chromdiimido-dichloride eine gute Gelegenheit gegeben ist, die entstandenen Komplexe schnell und sicher als die gewünschten identifizieren zu können. Allerdings traten schon bei der Reaktion von Chromylchlorid mit *t*BuNSO Probleme auf. Neben dem gewünschten Produkt wurde auch die Bildung von Nebenprodukten

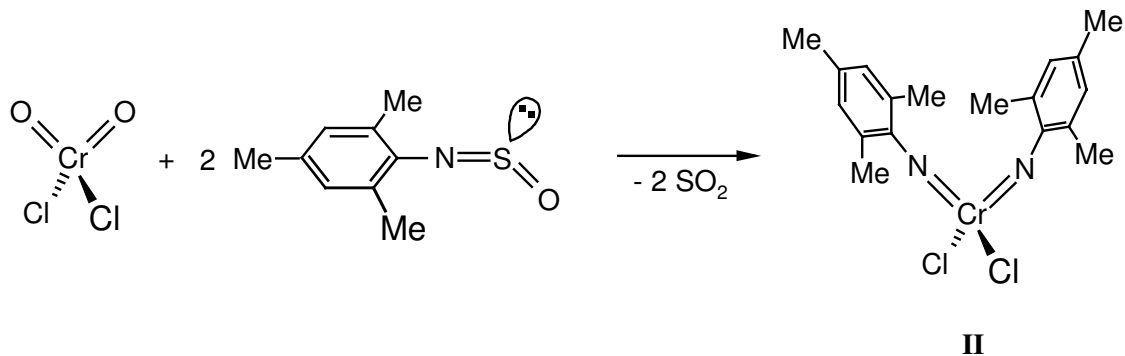
beobachtet, so daß nie eine Ausbeute über 60 % erzielt werden konnte. Um zu einer reinen Verbindung zu gelangen, war stets eine anschließende Sublimation erforderlich.

In siedendem CCl_4 kann nach 30 Minuten der Diimidokomplex noch in einer Ausbeute über 50 % (nach Aufreinigung) erhalten werden. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde sinkt die Ausbeute auf 20 % und nach zwei Stunden sind nur noch Zerfallsprodukte nachzuweisen. Dabei wird neben der Reduktion des Chrom(VI) zu paramagnetischen Chromspezies vor allem die Kondensation zweier *t*BuNSO-Moleküle unter Abspaltung von SO_2 zu *t*BuNSN*t*Bu beobachtet. Zur Vermeidung dieses Problems wurde der Versuch bei sehr milden Bedingungen durchgeführt. Unerwartet wird aus einer Reaktion bei 20°C mit zwei Äquivalenten *t*BuNSO nach 10 Minuten der Mono-Imidokomplex $[\text{Cr}(\text{O})(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **7** isoliert. Im Massenspektrum kann der Molpeak dieser Verbindung detektiert werden, auch die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein. In den NMR-Spektren tritt jeweils nur ein Signalsatz auf, der weder dem der Edukte, noch dem des Schwefeldiimins oder des Chromdiimido-Komplexes entspricht. Mit einer Resonanz von 1.87 ppm im ^1H -NMR-Spektrum ist eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung im Vergleich zum *t*BuNSO (1.46 ppm) festzustellen als das beim $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ (1.58 ppm) der Fall ist. Weiterhin kann im IR-Spektrum eine Bande bei 1030 cm^{-1} der $\text{Cr}=\text{O}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Vergleichbare Verbindungen wie $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{CrOCl}_3]$ zeigen entsprechende Absorptionen bei 995 und $1002\text{ (CrO}_2\text{Cl}_2^{[68]})$ bzw. 1022 cm^{-1} ($\text{CrOCl}_3^{[69]}$).



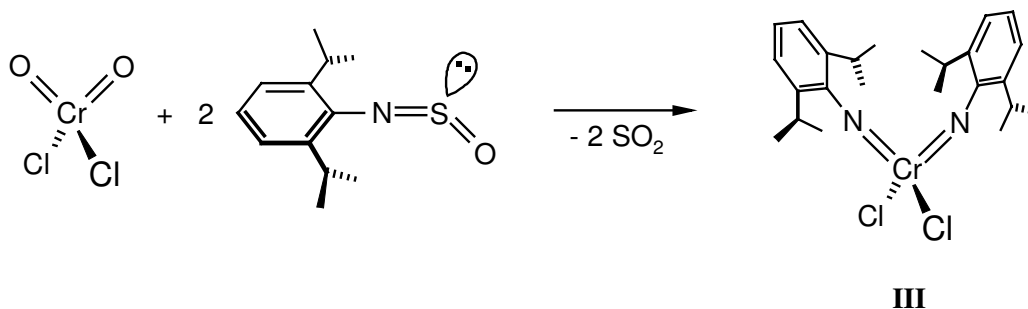
Bisher gelang die Synthese eines d^0 -Oxo-Imido-Chromkomplexes nur am Beispiel von $[\text{CrO}(\text{N}t\text{Bu})(\text{OSiMe}_3)_2]$ durch metathetische Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2]$ mit Benzaldehyd^[70]. Die bei der Reaktion entstehende Schiffsche Base konnte mit Methyltriflat als Iminiumsalz ausgefällt werden.

Chromylchlorid reagiert mit zwei Äquivalenten MesNSO in siedendem CCl_4 innerhalb 30 Minuten zu **II**, das nach Umkristallisieren aus einem Toluol/Pentan-Gemisch in 82 % Ausbeute isoliert wird. Die spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit denen der nach Literaturvorschrift synthetisierten Verbindung überein.

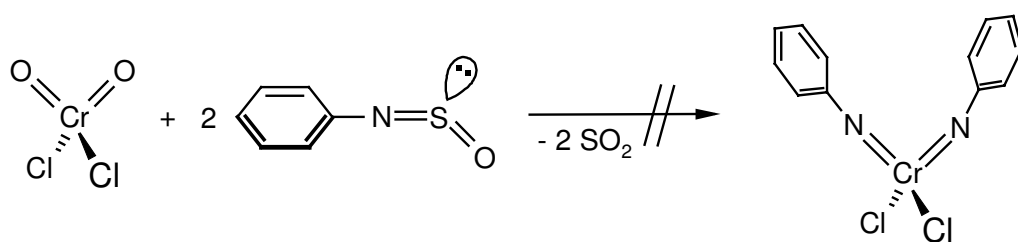


Während aus Umsetzungen von $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ mit Mesitylisocyanat lediglich die Edukte nachzuweisen sind, kann bei der Reaktion mit Mesitylsulfinylamin eine vollständige Metathese festgestellt werden.

Ähnliches gilt für die Synthese des Komplexes $[\text{Cr}(\text{NDip})_2\text{Cl}_2]$, allerdings steigt bei der Reaktion mit DipNSO wieder der Anteil der Nebenprodukte. Dennoch können nach Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation noch 68 % der theoretischen Ausbeute erreicht werden. Die ursprüngliche dreistufige Synthese dieser Verbindung führt im Vergleich dazu nur zu einer Gesamtausbeute von 38 %.

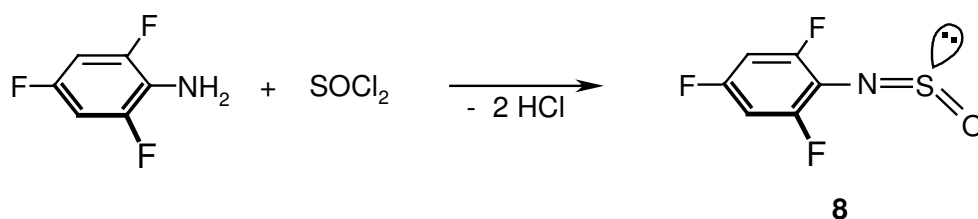


Die Synthese von $[\text{Cr}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2]$ ausgehend von PhNSO und Chromylchlorid in CCl_4 gelang dagegen nicht. Schon bei Raumtemperatur wird nach zwei Stunden eine Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt hat noch keine vollständige Umsetzung stattgefunden, was an der weiteren Entwicklung von SO_2 und dem NMR-spektroskopischen Nachweis der Edukte in der Reaktionslösung dokumentiert werden konnte. Bis heute ist das Produkt $[\text{Cr}(\text{NPh})_2\text{Cl}_2]$ noch nicht charakterisiert worden. Daraus könnte man folgern, daß sich der gewünschte Metallkomplex zersetzt, wobei der Weg über eine oxidative Ligandkupplung in der *para*-Position denkbar wäre. Das Zentralatom würde dabei reduziert werden, was auch die bei der Reaktion entstehenden paramagnetischen Reaktionsprodukte erklären würde. Ein einheitliches Zersetzungsprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden.



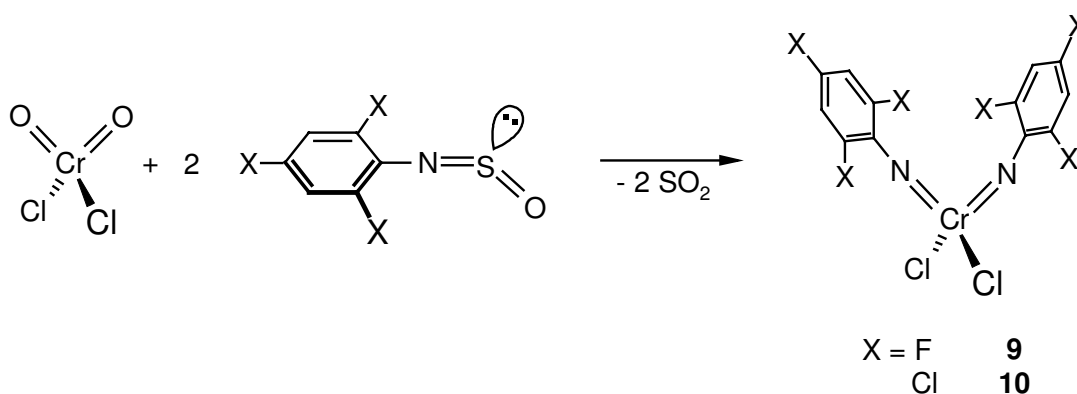
4.2. Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Cr}(\text{N}-2,4,6\text{-X}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ (X = F, Cl)

Aus den Ergebnissen in 4.1. ist ersichtlich, daß eine Reaktion von Chromylchlorid mit Aryl-Sulfinylaminen, bei denen der aromatische Ring wie beim MesNSO in den beiden *ortho*- sowie der *para*-Position substituiert ist, den größten Erfolg versprechen. Für vergleichende Studien mit elektronenarmen Resten wurden deshalb die 2,4,6-Trichlorphenyl- bzw. 2,4,6-Trifluorphenyl-Sulfinylamine als Ligandsynthese ausgewählt. Die bislang unbekannte Verbindung 2,4,6-F₃C₆H₂NSO kann wie das Trichlor-substituierte Analogon^[71] aus 2,4,6-Trifluoranilin und Thionylchlorid in Benzol synthetisiert werden.



Die Identifizierung von **8** wird neben der Elementaranalyse und der Massenspektroskopie hauptsächlich über die NMR-Spektroskopie vorgenommen. Die Arylprotonen liefern aufgrund der ³J_{HF}-Kopplung ein Triplett bei 6.03 ppm (Anilin: 6.25 ppm). Die ¹⁹F-Resonanzen für die 2,6-substituierten Fluoratome sind für das Anilin bei -130.8 ppm, für **8** bei -108.4 ppm zu finden; das *para*-ständige Fluoratom zeigt beim Edukt ein Signal bei -124.7 ppm, im Produkt dagegen bei -107.3 ppm.

Die Umsetzungen von [CrO₂Cl₂] mit den beiden halogenierten Aryl-Sulfinylaminen in Tetrachlormethan führen schon bei Raumtemperatur zur Bildung der entsprechenden Diimido-Komplexe. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt, währenddessen ständig ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende SO₂ zu vertreiben und damit dem Reaktionsgleichgewicht zu entziehen. Beide Produkte werden nach Umkristallisieren aus einem Toluol/Pentan-Gemisch als mikrokristalline, tief dunkelrote Feststoffe in einer Ausbeute von über 90 % erhalten.



In den NMR-Spektren der Verbindungen **9** und **10** ist jeweils nur ein Signalsatz zu erkennen, eine Diskussion der Resonanzverschiebungen sowie der IR-Schwingungsbanden wird in Kapitel 4.3. mit weiteren $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexen vorgenommen. Beide Massenspektren zeigen neben dem Molekülpeak Signale, die einem freien Imidoliganden zugeordnet werden können. Im Fall von **9** kann weiterhin ein Komplexfragment detektiert werden, bei dem ein Imidoligand abgespalten ist.

Von Komplex **10** konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Toluol Einkristalle erhalten werden, an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. In Abbildung 8 ist die Molekülstruktur dargestellt, die Tabellen 1 und 2 enthalten die wichtigsten Bindungslängen und -winkel. In der Kristallpackung können keine intermolekularen Wechselwirkungen, wie sie z.B. zwischen Chloroliganden und den nächsten Chromatomen denkbar wären, festgestellt werden.

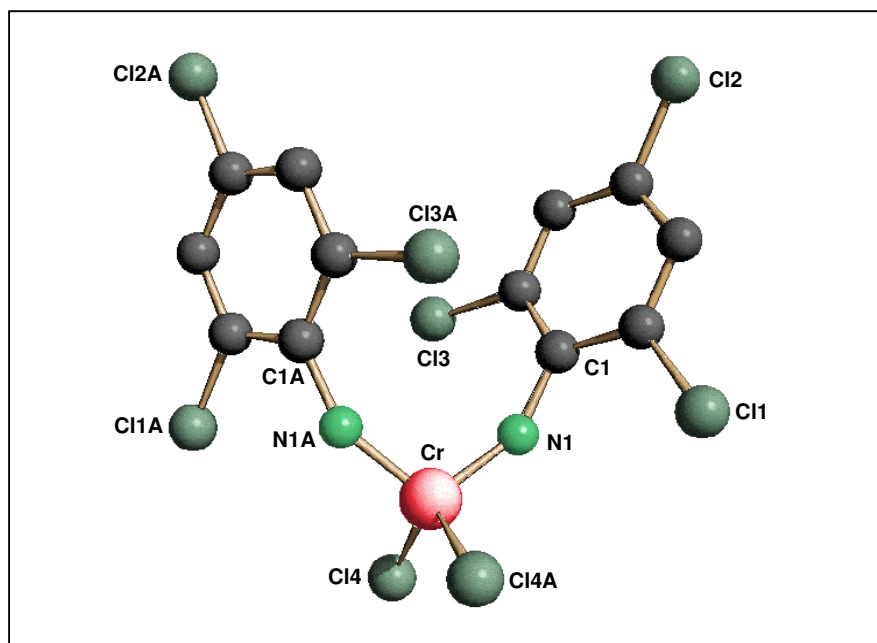


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{N}-2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ (**10**)

Cr-N(1)	164.8(2)	N(1)-C(1)	137.0(3)
Cr-Cl(4)	216.5(1)		

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen von **10** in pm

Cr-N(1)-C(1)	149.68(15)	N(1)-Cr-Cl(4)	107.49(6)
N(1)-Cr-N(1A)	107.33(13)	N(1)-Cr-Cl(4A)	107.83(6)
Cl(4)-Cr-Cl(4A)	118.42(4)		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel von **10** in °

Die zur Diskussion herangezogenen $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexe werden in Tabelle 3 mit ihren wichtigsten Bindungslängen und –winkeln aufgeführt.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Das Chromatom liegt auf der kristallographischen C_2 -Achse, wobei sich die zweite Hälfte des Moleküls durch die C_2 -Symmetrieoperation aus der ersten Hälfte ergibt. Wie in allen Chrom(VI)-Verbindungen des Typs $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{X}_2]$ ist das Metallatom tetraedrisch koordiniert. Im Vergleich mit bekannten Kristallstrukturen dieses Komplexstyps, ist der Cr-N(1)-Abstand mit 164.8(2) pm relativ lang und liegt damit im Bereich der Mesitylverbindung (165.0 pm). Der Cr-N(1)-C(1)-Winkel beträgt $149.68(15)^\circ$ und weicht deutlich stärker von der Linearität ab, als das bei den bereits beschriebenen Verbindungen der Fall ist. Der größte Cr-N-C-Winkel tritt im $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ -Komplex mit durchschnittlich 164.3° auf, der bislang kleinste ist beim $[\text{Cr}(\text{NMe})_2\text{Cl}_2]$ mit 158.6° zu verzeichnen. Mit der größeren Abwinkelung des Cr-N(1)-C(1)-Winkels geht auch eine Verkleinerung des Winkels N(1)-Cr-N(1A) einher, der bei $107.33(13)^\circ$ liegt. Dieses Phänomen war schon bei den bekannten Komplexen zu beobachten, dort lagen die entsprechenden Werte im Bereich zwischen 113.30 und 110.95° .

Substituent am Imidoligand	\varnothing Cr=N (pm)	\varnothing Cr=N-C ($^\circ$)	N=Cr=N ($^\circ$)
<i>tert.</i> -Butyl ^[46]	162.3	164.3	113.30*
C_6F_5 ^[37]	164.0	160.2	111.72(14)
Mesityl ^[47]	165.0	158.6	110.95(10)
2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ ^{[72]**}	167.2	160.7	110.99*
2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	164.8	149.7	107.33(13)

* Durchschnittswert von zwei unabhängigen Molekülen

** Im Komplex ist ein Pyridinmolekül als Co-Ligand enthalten

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexen

4.3. Vergleichende Betrachtungen spektroskopischer Daten verschiedener d^0 -Chromdiimido-Komplexe

In der ^{13}C -NMR-Spektroskopie sind die sogenannten $\Delta\delta$ -Werte für *tert.*-Butylimido-Komplexe ein guter Hinweis auf die Donorstärke des Imidoliganden zum Metall. Diese Werte ergeben sich aus der Differenz der chemischen Verschiebung für das α - und β -Kohlenstoffatom der *tert.*-Butylgruppe^[73]. Bei Verbindungen mit Arylimidoresten gibt es keine entsprechende Möglichkeit zur Abschätzung des Mehrfachbindungsanteils der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung. So wurde versucht, durch einen Vergleich der *ipso*-C-Resonanzen einiger Chromarylimido-Komplexe mit den Signalen der *ipso*-Kohlenstoffatome der korrespondierenden Aniline einen Trend auszumachen. In Tabelle 4 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindungen mit elektronenreichen als auch elektronenarmen Liganden aufgeführt. Die Resonanzen der *ipso*-Kohlenstoffatome von $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ konnten aufgrund der starken ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen der perfluorierten Systeme nicht detektiert werden.

Komplex	<i>ipso</i> -C Anilin (ppm)	<i>ipso</i> -C Komplex (ppm)	Differenz (ppm)
$[\text{Cr}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2]$ II	140.8	165.0	24.2
$[\text{Cr}(\text{NDip})_2\text{Cl}_2]$ III	140.7	162.9	22.2
$[\text{Cr}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ 10	139.4	158.5	19.1
$[\text{Cr}(\text{N-2,4,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ 9	121.1	142.4	21.3

Tabelle 4: ^{13}C -NMR-Daten der Chromdiimido-dichloride

Das *ipso*-C-Atom erfährt im Chromkomplex einen Tieffeldshift von 19 bis 24 ppm. Dabei übt der elektronische Charakter des Liganden keinen bedeutenden Einfluß auf das Ausmaß der Entschirmung durch das Chrom(VI)-Zentrum aus.

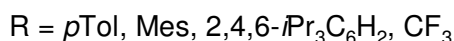
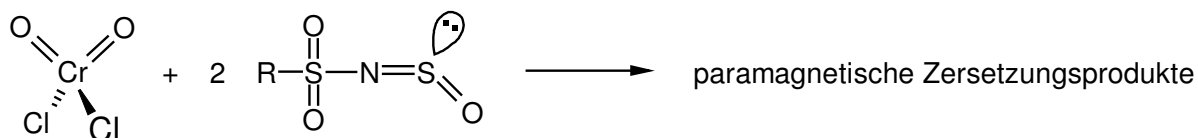
Auch bei der IR-Absorption der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung ist kein einheitlicher Trend zu erkennen. Es können weder elektronische noch sterische Faktoren des Imidoliganden ausgemacht werden, die die Lage der Absorptionsbanden maßgeblich beeinflussen.

Komplex	$\nu_s(\text{M}=\text{N})$ (cm^{-1})	$\nu_{as}(\text{M}=\text{N})$ (cm^{-1})
[Cr(N <i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂] I	1296	1196
[Cr(NMes) ₂ Cl ₂] II	1267	1159
[Cr(NDip) ₂ Cl ₂] III	1259	1179
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] 10	1289	1188
[Cr(N-2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] 9	1315	1186
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	1263	1150

Tabelle 5: IR-Daten der Chromdiimido-dichloride

4.4. Umsetzungen von Chromylchlorid mit Sulfinylamiden des Typs R-SO₂-NSO

Nachdem die Umsetzungen von Chromylchlorid mit den halogenierten Aryl-Sulfinylaminen so erfolgreich verlaufen sind, sollten in den folgenden Versuchen sulfonylsubstituierte Imidoliganden an einem Chrom(VI)-Zentrum eingeführt werden. Sämtliche Reaktionen von [CrO₂Cl₂] mit Sulfinylamiden der allgemeinen Zusammensetzung R-SO₂-NSO (R = *p*Tol, Mes, 2,4,6-*i*Pr₂C₆H₃ und CF₃) führten jedoch zu braunen paramagnetischen Zersetzungsprodukten.



Die Werte der Elementaranalysen sowie die IR-Spektren unterscheiden sich je nach eingesetztem Sulfinylamid. Andererseits werden bei Umsetzungen mit demselben Sulfinylamid Feststoffe mit der gleichen Zusammensetzung bzw. mit einem identischen IR-Absorptionsverhalten erhalten, unabhängig davon, ob die Reaktion bei Raumtemperatur oder in refluxierendem CCl₄ durchgeführt wurde.

Um die Reduktion des Chrom(VI)-Zentrums durch SO₂ von vornherein auszuschließen, wurde ebenfalls die Isocyanat-Metathese überprüft. Auch die Reaktion mit PhCO-NCO führt lediglich zu einem paramagnetischen Produktgemisch.

Am Beispiel der Reaktion von Chromylchlorid mit TsNSO wurde genauer untersucht, welcher Reaktionspfad eingeschlagen wird. Im EI-Massenspektrum ist der Peak mit der höchsten Masse bei 171 zu finden, was einem $C_7H_7SONH_2$ -Fragment entspricht. Bei der APCI-Messung einer Lösung der Substanz in Acetonitril wird der Peak mit dem höchsten m/z bei 454 detektiert. Eine mögliche Zuordnung zu dieser Masse wäre eine Zusammensetzung der Art $[Cr_2Cl_4(NTs)(MeCN)]$. EPR-Spektren der Verbindung als Feststoff sowie als Lösung in Acetonitril zeigen beide ein Signal mit $g = 1.947$. Eine Hyperfeinaufspaltung ist nicht zu beobachten, so daß eine weitere Deutung, als daß nur eine paramagnetische Substanz aus der Umsetzung erhalten wird, nicht gemacht werden kann. Auch die IR-Spektroskopie gibt keinen eindeutigen Aufschluß über die Umgebung des Chromatoms, da die starken Absorptionen der Sulfonylbanden bei 1306 und 1111 cm^{-1} andere Schwingungsbanden überlagern könnten.

Die Werte der Elementar-Vollanalysen (für C, H, N, Cl, S und Cr) weisen auf ein Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[Cr_2O(NTs)_2Cl_4]_n$ hin. Die Reaktion läuft vermutlich über ein d^0 -Oxo-Imido-Intermediat, welches aufgrund einer mangelhaften Stabilisierung durch wenig starke π -Donorliganden derart reaktiv ist, daß es auf das Schwefel(IV)-Substrat oder andere Reduktionsmittel oxidierend wirkt. Zwar konnten Schwefel(VI)-Produkte der Oxenübertragung nicht nachgewiesen werden, doch scheint ihre Bildung plausibel.

In dem in Abbildung 9 gezeigten postulierten Reaktionsweg würde zunächst ein Oxen eines Oxo-Imido-Komplexes oxidativ übertragen werden, wodurch das Koordinationszentrum eine d^2 -Konfiguration annimmt. Ein weiteres Molekül des d^0 -Komplexes könnte anschließend über das Sauerstoffatom an die Chrom(IV)-Spezies koordinieren, wobei entweder ein gemischtvalenter d^0 - d^2 -Komplex oder ein nicht antiferromagnetisch gekoppelter d^1 - d^1 -Komplex entsteht.

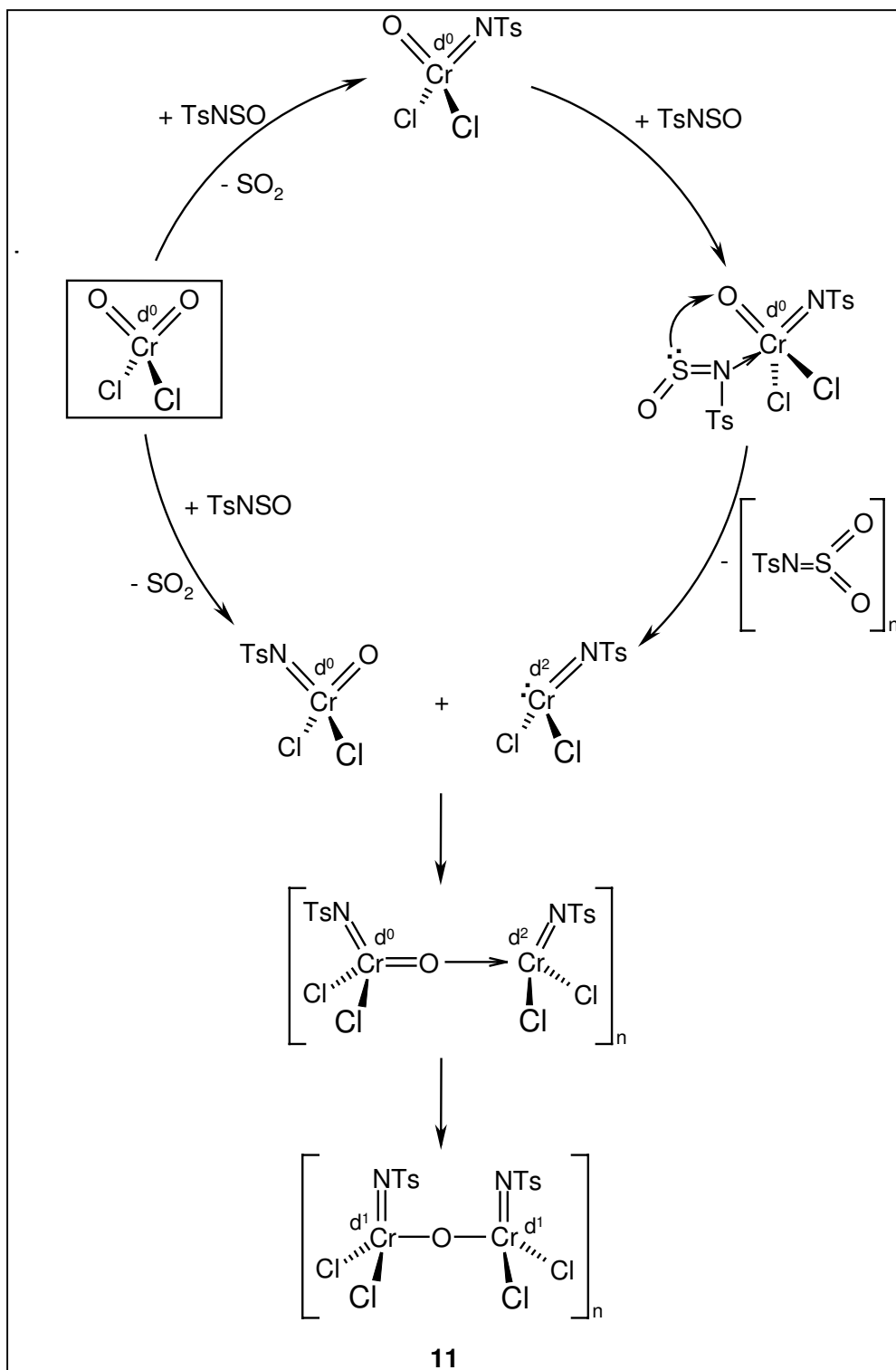
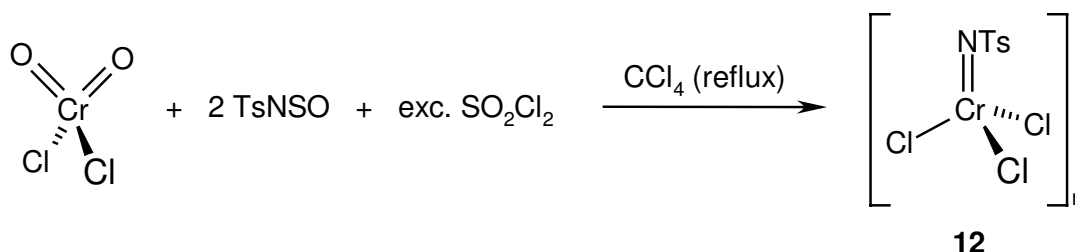


Abbildung 9: Postulierter Reaktionsweg der Umsetzung von Chromylchlorid mit 2 Äquivalenten Tosylsulfonylamid

Das Reaktionsprodukt ist nur in koordinierenden Solventien wie Acetonitril löslich, allerdings zersetzt sich der Komplex innerhalb einer Stunde unter einer Farbänderung nach dunkelgrün. In allen unpolaren organischen Lösungsmitteln löst sich **11** nicht, während in Alkoholen eine spontane Zersetzung zu beobachten ist.

Da für eine Röntgenstrukturanalyse keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, wurden verschiedene Derivatisierungsversuche durchgeführt. Bei Versetzen mit N-Donoren wie Pyridin, Collidin oder 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin werden lediglich dunkelgrüne Feststoffe erhalten. Auch der Einsatz des Kaliumsalzes des Trispyrazolylborates führte zu keiner eindeutig charakterisierbaren Verbindung. Bei der Zugabe von Liganden, die über ein Sauerstoffatom koordinieren, wurde ausschließlich die Bildung von violetten Zersetzungsprodukten beobachtet. Zum Einsatz kamen das Triphenylphosphanoxid, Triphenyl- sowie Tri(*iso*-propyl)-arsanoxid, DPPM-Oxid, DME und Dioxan. Die Umsetzung von **11** mit Ph₄AsCl führt zu einem violetten Öl. Die Einführung eines Cp-Liganden gelingt weder durch Reaktion mit CpSnBu₃, noch mit Me₃SiCp oder NaCp.

Zur Vermeidung einer Reduktion des Chroms bei der Reaktion von Chromylchlorid mit TsNSO wurde die Umsetzung weiterhin in Gegenwart eines großen Überschusses an Sulfurylchlorid vorgenommen. Es wird wiederum ein paramagnetischer Komplex erhalten, der anhand eines Molekülpeaks im Massenspektrum und seiner elementaranalytischen Zusammensetzung als [Cr(NTs)Cl₃]_n **12** identifiziert werden kann. Das EPR-Spektrum zeigt ein Signal ohne Hyperfeinaufspaltung mit $g = 1.916$. Dieser Faktor weicht damit um 0.031 von dem der Verbindung **11** ab und kann als Merkmal für das Entstehen einer verschiedenartigen Verbindung angesehen werden.



Die Entstehung des Monoimido-Chromtrichlorides unterstützt die Vermutung, daß während der Reaktion auch in diesem Fall zunächst ein Oxo-Imido-Komplex gebildet wird. Allerdings wird nach der Abspaltung des Sauerstoffatoms ein Chlorradikal aus dem SO₂Cl₂ addiert.

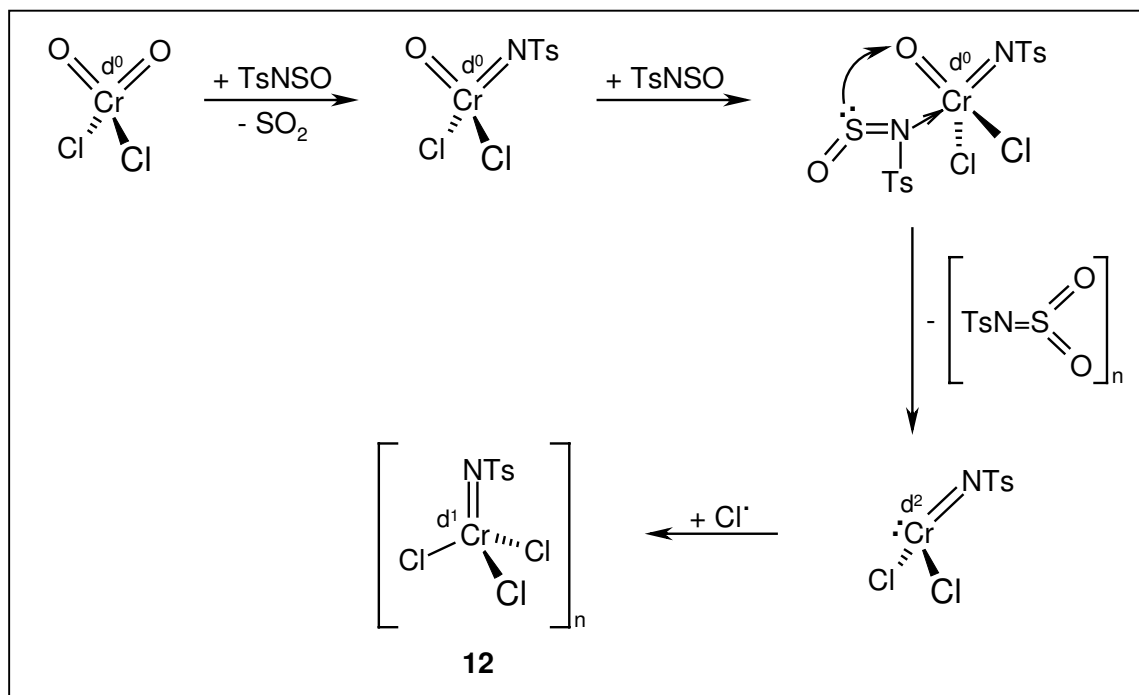
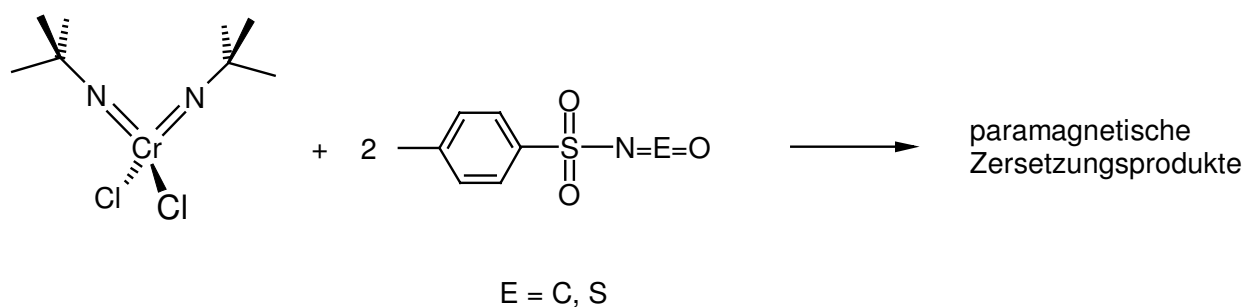


Abbildung 10: Postulierter Reaktionsweg der Umsetzung von Chromylchlorid mit 2 Äquivalenten Tosylsulfonylaminid in Gegenwart von Sulfurylchlorid

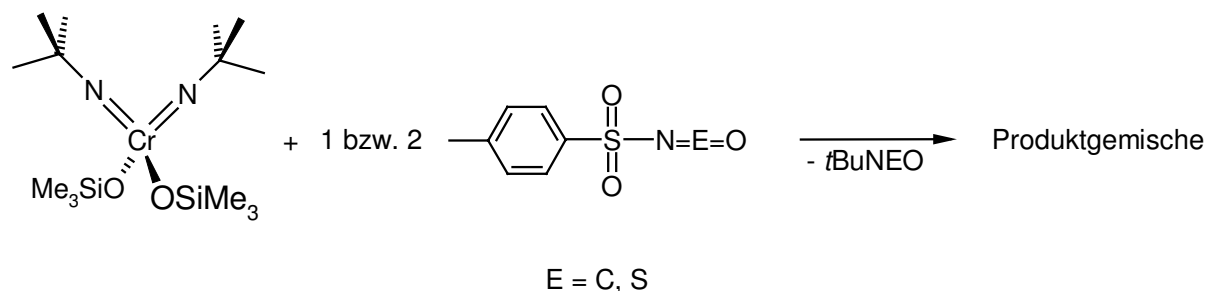
Das Löslichkeitsverhalten von **12** kann mit dem der Verbindung **11** verglichen werden. So wird eine vollständige Lösung des Komplexes ohne Zersetzung nur in koordinierenden Solventien wie Acetonitril erreicht.

4.5. Versuche zur Darstellung von $[\text{Cr}(\text{NTs})_2\text{Cl}_2]$ ausgehend von Chromdiimido-dichloriden

Ausgehend vom Chromylchlorid ist es nicht gelungen, das Zielmolekül $[\text{Cr}(\text{NTs})_2\text{Cl}_2]$ zu synthetisieren. Eine andere Möglichkeit zur Einführung von Imidoliganden an ein Metallzentrum ist der metathetische Austausch einer schon vorhandenen Imidofunktion^[42,74]. Zu diesem Zweck wurde $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ sowohl mit Tosylisocyanat als auch mit Tosylsulfonylaminid zur Reaktion gebracht. Analog zu den Umsetzungen mit Chromylchlorid werden braune, paramagnetische Produkte erhalten.



Ein Wechsel von den Chrom-Imidokomplexen mit Chlorofunktionen zu solchen mit π -basischen Bis(trimethylsiloxy)-Liganden sollte die Reduktion des Metalls verhindern. Die Reaktionen von $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2]$ mit jeweils einem oder zwei Äquivalenten TsNCO bzw. TsNSO lieferten nicht trennbare Produktgemische, die nun jedoch hauptsächlich aus diamagnetischen Verbindungen bestanden.



4.6. Vergleich der Reaktivität der eingesetzten Sulfinylamine gegenüber Chromylchlorid

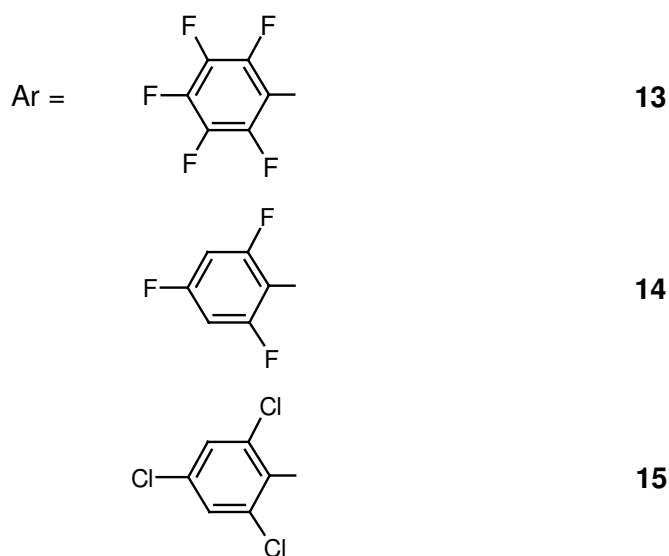
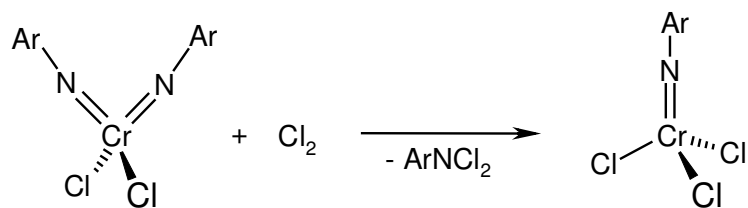
Arylsulfinylamine, die eine 2,4,6-Substitution in Form von Halogenatomen oder Methylgruppen aufweisen, reagieren mit $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Diimido-Komplexen in Ausbeuten über 80 %. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 30 Minuten refluxiert, wobei keine Zersetzung der Komplexe zu beobachten war. Bei der Umsetzung von DipNSO mit $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ bei Raumtemperatur wird nur eine Ausbeute von 68 % der Diimido-Verbindung erreicht. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur wird eine verstärkte Bildung von Nebenprodukten beobachtet. Ein Grund für dieses Verhalten könnte im Fehlen eines Substituenten in der *para*-Position des Arylliganden liegen. Das gänzlich unsubstituierte PhNSO führt zu paramagnetischen Produktgemischen. Die Umsetzung von $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ mit *t*BuNSO in refluxierendem CCl_4 liefert das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 60 %. Die Tendenz des reaktiven Reagenzes zur Kondensation unter Bildung eines Schwefeldiimins verhindert eine Steigerung der Ausbeute. Wird die Reaktion bei 25°C durchgeführt, entsteht das monosubstituierte Produkt $[\text{CrO}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$.

Sämtliche Reaktionen von $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ mit Sulfinylamiden der allgemeinen Zusammensetzung R-SO₂-NSO (R = *p*Tol, Mes, 2,4,6-*i*Pr₂C₆H₃ und CF₃) führten zur Reduktion des Metallzentrums.

4.7. Reduktion von Chrom(VI)-diimido-dichloriden

Mit dem Komplex $[\text{Cr}(\text{NTs})\text{Cl}_3]$ **12** lag nun eine definierte d^1 -Chromverbindung mit einem stark elektronenziehenden Rest am Imidoliganden vor. Für die folgenden Reaktivitätsstudien schien es daher interessant, weitere Imidokomplexe des fünfwertigen Chroms darzustellen. *G. Wilkinson* et al. gelang der Zugang zu dieser Verbindungsklasse am Beispiel des $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ durch die Reduktion des entsprechenden d^0 -Diimido-Komplexes mit Chlor^[50]. Hierbei wird vermutlich Chlor zum N,N-Dichloramin oxidiert. *A.A. Danopoulos* et al. berichteten kürzlich, daß $[\text{Cr}(\text{NMe}_s)\text{Cl}_3]$ und $[\text{Cr}(\text{NDip})\text{Cl}_3]$ nicht durch Chlorierung der Diimidokomplexe dargestellt werden können^[75]. Durch die Synthese der Verbindungen **9** und **10** stehen mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ nun weitere Diimidochrom-Komplexe zur Verfügung, an denen untersucht werden sollte, ob eine Reduktion mit Chlor realisierbar ist.

Wird bei Raumtemperatur durch eine Lösung der Diimidochrom-dichloride $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$, **9** und **10** in Methylenchlorid Chlorgas geleitet, färbt sich die Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten braun. Die Reaktionszeit muß für eine vollständige Umsetzung mit 20 Minuten viermal so lang gewählt werden wie für die Reduktion von $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$.

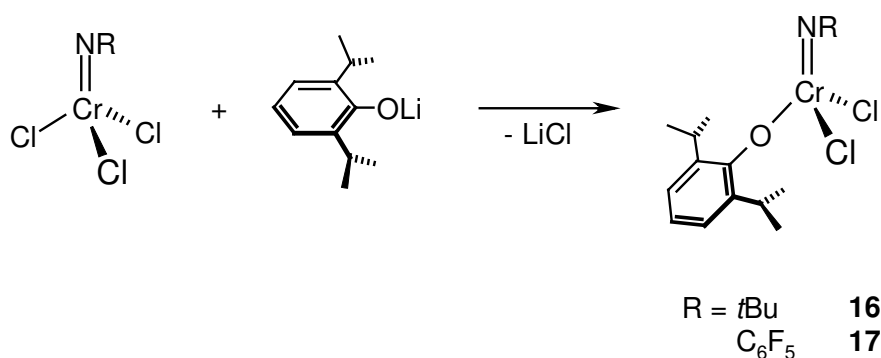


Die Verbindungen **13-15** fallen als braune Feststoffe an. $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ war im Vergleich dazu nur als wachsartige Substanz zu isolieren. Sämtliche Chrom(V)-imido-trichloride sind unlöslich in Alkanen und Toluol, lösen sich jedoch gut in chlorierten Lösungsmitteln. Die g-Faktoren der EPR-Spektren liegen zwischen 1.986 und 2.032. Ein Unterschied zwischen einer Feststoffmessung und der Messung als Lösung in Acetonitril wurde nicht beobachtet. Für $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ wurde ein Wert von 2.086 ermittelt.

4.8. Darstellung von Komplexen des Typs $[\text{Cr}(\text{NR})(\text{EAr})\text{Cl}_2]$

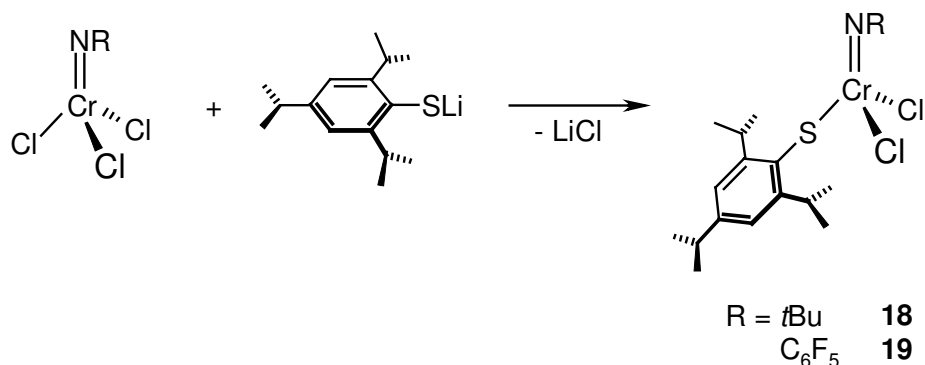
Um bei dem späteren Einsatz der Komplexe den Einfluß verschiedener Liganden auf die Reaktivität zu testen, sollte bei den neu dargestellten Chrom(V)-imido-trichloriden eine Chlorfunktion durch einen sterisch anspruchsvollen Rest ersetzt werden. Dazu wurden *iso*-Propyl-substituierte Aryloxy- bzw. Arylthiolatoverbindungen ausgewählt. Zum einen sollte der Aromat über das harte Sauerstoffatom an das Komplexfragment gebunden werden, zum anderen dient der weiche Schwefel als Bindeglied. Um derartige Liganden in Moleküle durch Substitutionsreaktionen einzuführen, werden in der präparativen Chemie häufig Lithiumphenolate bzw. -thiolate verwendet.

Mit $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ wurde eine Verbindung mit einem elektronenreichen Imidoliganden als Edukt verwendet. Als Gegenstück dazu wurde $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ (**13**) als Ausgangsstoff mit einem elektronenziehenden Rest an der Imidofunktion gewählt. Beide Komplexe reagieren mit LiODip zu den gewünschten Produkten.



Die EI-Massenspektren der Komplexe **16** und **17** zeigen lediglich Fragmente des Aryloxyliganden. Lösungen der Verbindungen **16** und **17** in Acetonitril weisen im APCI-Spektrum Peaks einer Massenzahl auf, die den Komplexen mit einem koordinierenden Lösungsmittelmolekül entsprechen.

Weiterhin wurden $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ und $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ mit einem Äquivalent des lithiierten 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)-thiophenolats umgesetzt. Diese Reaktionen führen ebenfalls glatt zu den Mono-Substitutionsprodukten **18** und **19**:



Bei beiden Komplexen treten im EI-Massenspektrum wiederum nur Ligandfragmente auf. Erst mit der schonenderen APCI-Methode konnten Molekülpeaks detektiert werden. Da die Messungen mit Lösungen in Acetonitril durchgeführt wurden, liegen die Komplexe mit einem koordinierten Lösungsmittelmolekül vor.

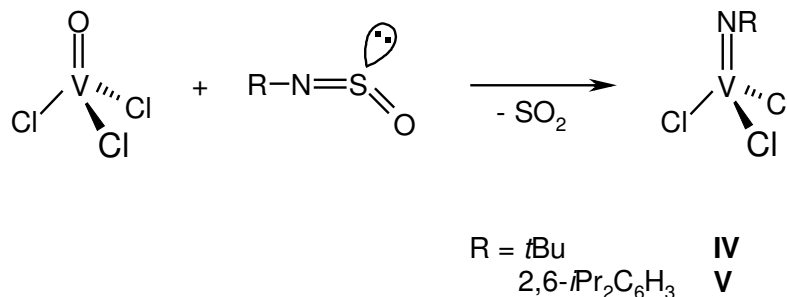
Die Verbindungen **16-19** sind nur in chlorierten Lösungsmitteln ohne rasche Zersetzung löslich. **16** und **18** fallen als wachsartige Substanzen an, was auf den *tert.*-Butyl-Imidoliganden zurückgeführt werden kann. Die Komplexe mit dem Pentafluorphenyl-Imidorest (**17** und **19**) liegen als braune Feststoffe vor.

5. Sulfinylamin-Metathese an Oxokomplexen des Vanadiums

Es konnte gezeigt werden, daß die Sulfinylamin-Metathese eine geeignete Methode zur Darstellung von Arylimido-Komplexen des Chroms und Molybdäns ist. Insbesondere Imidoliganden mit halogenierten Arylresten lassen sich so auf einfache Weise einführen. Es bestand deshalb großes Interesse, diese Strategie auf Vanadiumkomplexe auszudehnen. Wie bereits erwähnt, konnte $[\text{V}(\text{NPh})\text{Cl}_3]$ unter anderem aus Vanadylchlorid und Phenylsulfinylamin synthetisiert werden^[34], allerdings wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt. Mit den bereits verwendeten Sulfinylaminen und -amiden lag eine Palette an Ligandsynthonen vor, deren Verhalten gegenüber $[\text{VOCl}_3]$ geprüft werden sollte.

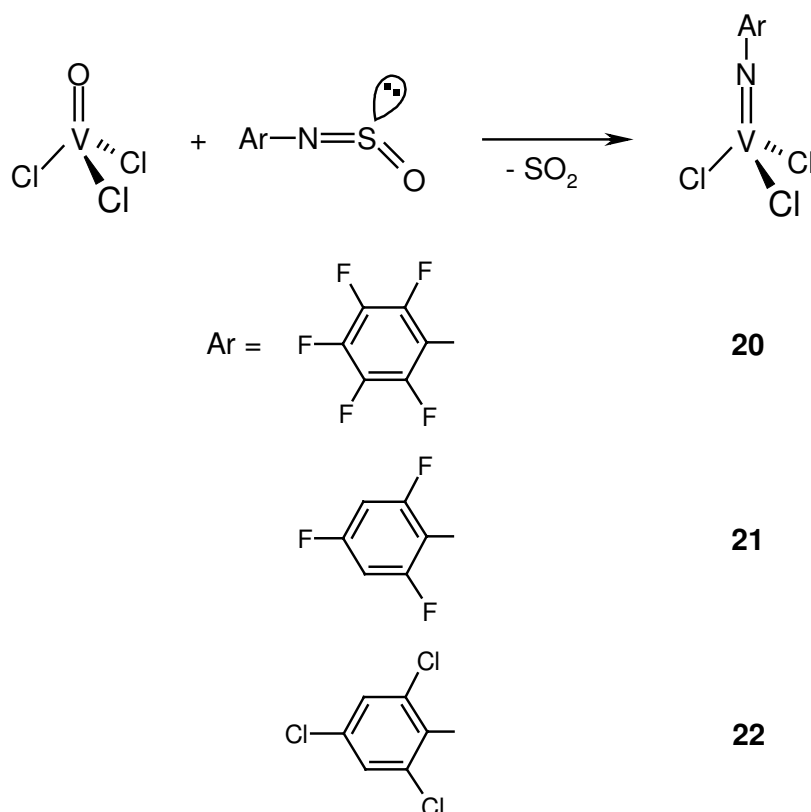
5.1. Synthese von Vanadiumimido-trichloriden

Zunächst wurden die bekannten Komplexe $[V(NtBu)Cl_3]$ und $[V(NDip)Cl_3]$ über die Sulfinylamin-Metathese dargestellt. Da zur Darstellung des Di(*iso*-propyl)-phenylimido-Derivates eine Reaktionstemperatur oberhalb 110°C erforderlich ist, wurde die Umsetzung in Octan durchgeführt. Die Synthese der *tert.*-Butylimido-Verbindung gelingt schon bei 70°C . Das jeweilige Reaktionsende kann am Ausbleiben der Gasentwicklung festgemacht werden.



Die Verbindungen **IV** und **V** werden in sehr guten Ausbeuten ($> 95\%$) erhalten. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit den literaturbekannten Werten bestätigt eindeutig die Entstehung der gewünschten Komplexe.

Die Synthese von Vanadiumimido-Komplexen mit halogenosubstituierten Arylliganden aus $[VOCl_3]$ und den entsprechenden Sulfinylaminen läuft schon bei Raumtemperatur vollständig ab.

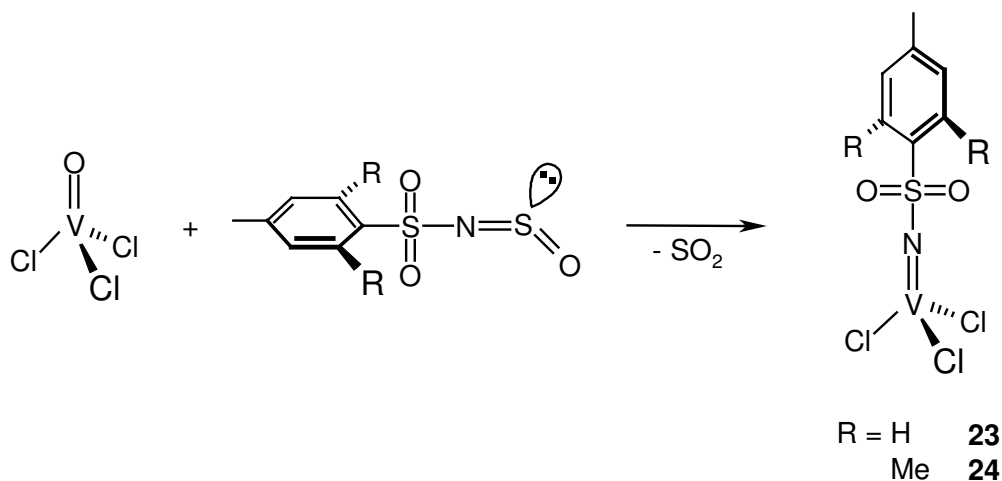


Der Komplex **20** fällt als rotes Pulver an, die 2,4,6-substituierten Arylimidokomplexe **21** und **22** werden als grüne Feststoffe erhalten. Sämtliche Verbindungen lösen sich gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Bei polaren Solventien findet infolge der Solvation ein Farbumschlag nach blau (**20**) bzw. rot (**21**, **22**) statt. Da sich insbesondere die Verbindung **20** mit dem elektronenziehenden Pentafluorphenyl-Imidoliganden bei einer Sublimation unter Bildung von $C_6F_5N=NC_6F_5$ zersetzt, werden die Substanzen durch Umkristallisieren aus gesättigten Lösungen in Pentan bei $-80^\circ C$ gereinigt.

Eine Auswertung der ^{19}F - sowie ^{51}V -NMR-spektroskopischen Daten wird im Vergleich mit weiteren Komplexen in einem späteren Teil dieses Kapitels vorgenommen.

Im Gegensatz zu $[CrO_2Cl_2]$ kann die Sulfinylamid-Metathese bei Vanadylchlorid auch auf Imidoliganden mit einer Säurefunktion - unter Erhalt der höchsten Oxidationsstufe des Metalls - ausgedehnt werden.

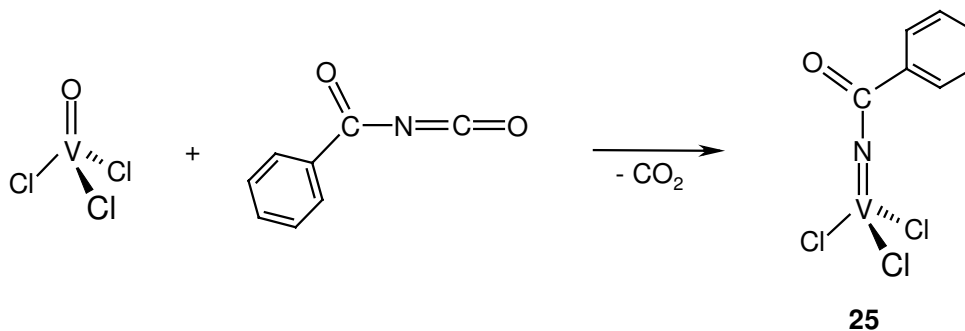
Während $[VOCl_3]$ und TsNCO nicht miteinander reagieren, führen die Umsetzungen von Vanadylchlorid mit TsNSO bzw. Mes-SO₂-NSO zu den Komplexen **23** und **24**.



Die Produkte werden nach Reinigung durch Sublimation als violetter (**23**) bzw. roter (**24**) Feststoff isoliert. Selbst bei milden Reaktionsbedingungen (RT, 30 min) ist die Bildung von Nebenprodukten nicht zu unterdrücken. Eine vollständige Umsetzung ist allerdings erst nach sechs Stunden erreicht. Auch wenn dementsprechend der Anteil an gebildeten Nebenprodukten steigt, kann erst nach dieser Zeit die maximale Ausbeute erzielt werden.

Beide Verbindungen lösen sich gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und lassen sich unter Lichtausschluss mehrere Wochen ohne Zersetzung aufbewahren.

Die Synthese von $[V(NCOPh)Cl_3]$ gelingt durch Umsetzung von Vanadyltrichlorid mit einem Überschuß an Benzoylisocyanat. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei Zugabe des $[VOCl_3]$ zu dem Reagenz spontan rot. Überschüssiges BzNCO kann nach Beenden der Reaktion leicht zusammen mit dem Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt werden.



Komplex **25** wird auf diesem Weg als weinrote, fein kristalline Substanz erhalten. In dem EI-Massenspektrum kann der Molekülpeak detektiert werden. Der Peak mit der höchsten Intensität ist bei $m/z = 103$ zu finden. Diese Masse entspricht dem Benzoylfragment (PhCO^+). Außer den Verbindungen **23-25** ist nur ein weiterer Vanadiumimido-Komplex mit einer Säurefunktion am Stickstoffatom bekannt. Es handelt sich hierbei um $\text{cis-[V(NCOCF}_3\text{)(OCOCF}_3\text{)L]}^+$ mit $\text{L} = 1,4,8,11\text{-Tetraazacyclotetradecan}^{[76]}$. Dieser wird aus der Nitrido-Spezies $\text{cis-[V(N)(N}_3\text{)L]}^+$ und Trifluoressigsäure-Anhydrid gewonnen.

5.2. Vergleichende Betrachtung ^{51}V -NMR-spektroskopischer Daten verschiedener Vanadiumimido-trichloride

Für NMR-Studien ist der ^{51}V -Kern optimal geeignet, da er ein hohes natürliches Vorkommen (99.76 %), hohe Empfindlichkeit (0.382 bezogen auf den ^1H -Kern) und ein kleines elektrisches Kern-Quadrupolmoment ($Q = -0.05b$) miteinander vereint. Als Referenzsubstanz zur Fixierung des Nullpunktes der δ -Skala dient $[\text{VOCl}_3]$ als externer Standard.

Komplex	$\delta(^{51}\text{V})$ in ppm
$[\text{VOCl}_3]$	0
$[\text{V(N-4-OMeC}_6\text{H}_4)\text{Cl}_3]^{[77]}$	403
$[\text{V(NDip)Cl}_3]$ V	392
$[\text{V(N-pTol)Cl}_3]^{[77]}$	305
$[\text{V(N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]$ 22	277
$[\text{V(N-2,4,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]$ 21	275
$[\text{V(N-4-ClC}_6\text{H}_4)\text{Cl}_3]^{[77]}$	253
$[\text{V(N-4-FC}_6\text{H}_4)\text{Cl}_3]^{[77]}$	258
$[\text{V(NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ 20	210
$[\text{V(N-4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}_3]^{[77]}$	182
$[\text{V(NBz)Cl}_3]$ 25	101
$[\text{V(NTs)Cl}_3]$ 23	-933

Tabelle 6: ^{51}V -NMR-Daten verschiedener Vanadiumimido-trichloride

Das für Vanadium(V)-Verbindungen bekannte Konzept der inversen Halogenabhängigkeit^[78] kann auf die in Tabelle 6 aufgeführten ⁵¹V-NMR-Verschiebungen übertragen werden. Mit steigender elektronenziehender Wirkung des Substituenten am Imidoliganden erhält das Stickstoff-Donoratom einen stärker elektronegativen Charakter. Er nähert sich dadurch in seinen elektronischen Eigenschaften einem Oxoliganden an. Dieser Effekt drückt sich in einer größeren Abschirmung des Vanadiums aus, was in den NMR-Spektren an der Hochfeldverschiebung zu erkennen ist.

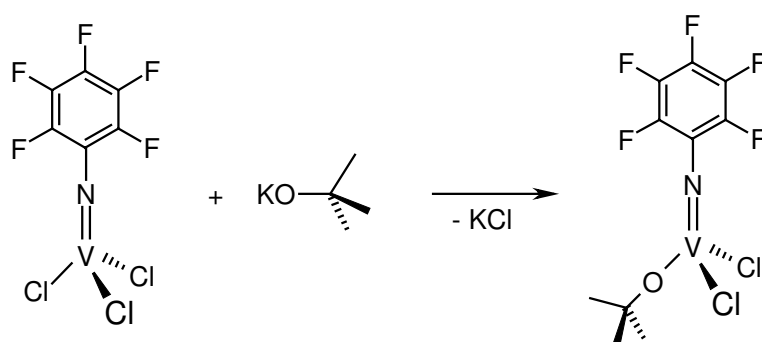
Der Komplex mit der *para*-Methoxygruppe als starkem Elektronendonator am Phenylring zeigt einen erheblichen Tieffeldshift. Beim Übergang zu Chlor- und Fluorsubstituenten ist die Verschiebung in Richtung tiefem Feld deutlich weniger ausgeprägt.

Die Komplexe **23** und **25** zeichnen sich durch besonders elektronenarme Reste aus. Dementsprechend stark fallen die Hochfeldshifts im ⁵¹V-NMR-Spektrum aus. Die Tosylimido-Vanadiumverbindung sticht mit einem Signal bei -933 ppm noch einmal deutlich heraus. Eine annähernd starke Verschiebung wurde bisher nur bei [VOF₃] (- 786 ppm)^[78] oder [VO(*O*tBu)₃] (- 669 ppm)^[77] beobachtet.

5.3. Darstellung von Komplexen des Typs [V(NC₆F₅)(OR)Cl₂] (R = *t*Bu, 2,4,6-I₃C₆H₂, 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, 2,6-Ph₂C₆H₃)

Kalium-*tert.*-butylat ist ein häufig verwendetes Reagenz, um Chloro- durch *tert.*-Butoxyliganden zu ersetzen. So kann z. B. bei [V(*Np*Tol)Cl₃] durch die verwendete Menge an KO*t*Bu die Anzahl der zu substituierenden Chloroliganden bestimmt werden^[77].

Ganz den bisherigen Ergebnissen auf diesem Gebiet entsprechend, wird bei der Umsetzung von [V(NC₆F₅)₂Cl₃] (**20**) mit einem Äquivalent KO*t*Bu in Toluol selektiv ein Chloroligand substituiert.

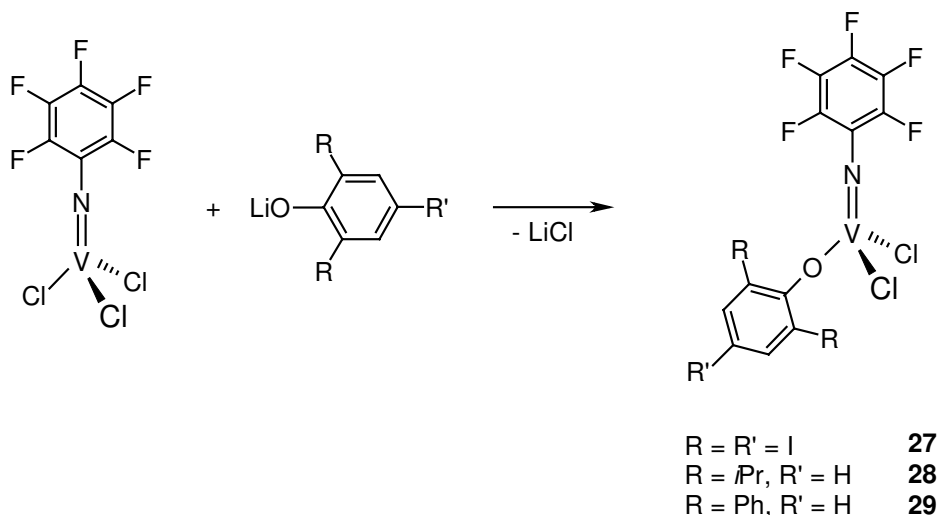


26

Nach Abtrennen des ausgefallenen Kaliumchlorids und Umkristallisieren des Rohproduktes aus einer gesättigten Pentanlösung bei -80°C wird eine hochviskose dunkelrote Substanz

erhalten. Diese enthält laut NMR-Untersuchungen sowie der Elementaranalyse noch ein Molekül Toluol pro Formeleinheit. Das Solvens ist weder durch mehrfaches Wiederholen des Reinigungsschrittes noch durch Trocknen des Produktes im Hochvakuum abzutrennen.

Der Austausch eines Chlorids gegen eine Aryloxy-Funktion kann analog zu den Chromimido-trichloriden (siehe Kapitel 4.8) auch bei entsprechenden Vanadium-Verbindungen mit stöchiometrischen Mengen des entsprechenden Lithiumsalzes vorgenommen werden.



Bei allen Umsetzungen muß eine kurze Reaktionszeit von fünf Minuten eingehalten werden, da nach einer längeren Reaktionsdauer eine partielle Dismutierung der Produkte eintritt. Molekülpeaks im EI-Massenspektrum belegen die Entstehung der Verbindungen **27-29**. Sie sind sowohl in Hexan als auch in Toluol sowie in chlorierten Solventien gut löslich, zersetzen sich aber in Lösung unter Lichteinfluß innerhalb eines Tages. Die Komplexe fallen zwar im Gegensatz zu **26** als Feststoffe an, dennoch deuten auch in diesen Fällen die CHN-Analyse sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf ein eingelagertes Lösungsmittelmolekül. Die Fülle an Signalen im aromatischen Bereich erschwert eine Auswertung dieser Kernresonanzspektren. Infolgedessen wird weitestgehend auf die ^{19}F -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Ein Vergleich der erhaltenen Daten mit weiteren Pentafluorphenyl-Imidokomplexen erfolgt im nachstehenden Kapitel.

5.4. Vergleichende Betrachtung ^{19}F -NMR-spektroskopischer Daten verschiedener Pentafluorphenyl-Imido-Metallkomplexe

Komplex	ortho-F (ppm)	meta-F (ppm)	para-F (ppm)
$[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ 1	-161.9	-173.0	-165.5
$[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ 1a	-145.9	-162.5	-152.9
$[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$	-144.3	-148.6	-156.1
$[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ 20	-142.2	-160.2	-144.7
$[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{OtBu})\text{Cl}_2]$ 26	-144.5	-161.6	-150.9
$[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{O}-2,4,6\text{-I}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]$ 27	-146.7	-161.6	-150.9
$[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{ODip})\text{Cl}_2]$ 28	-144.6	-161.4	-149.1
$[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{O}-2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]$ 29	-144.4	-162.1	-149.8

Tabelle 7: ^{19}F -NMR-Daten verschiedener Pentafluorphenylimido-Metallkomplexe

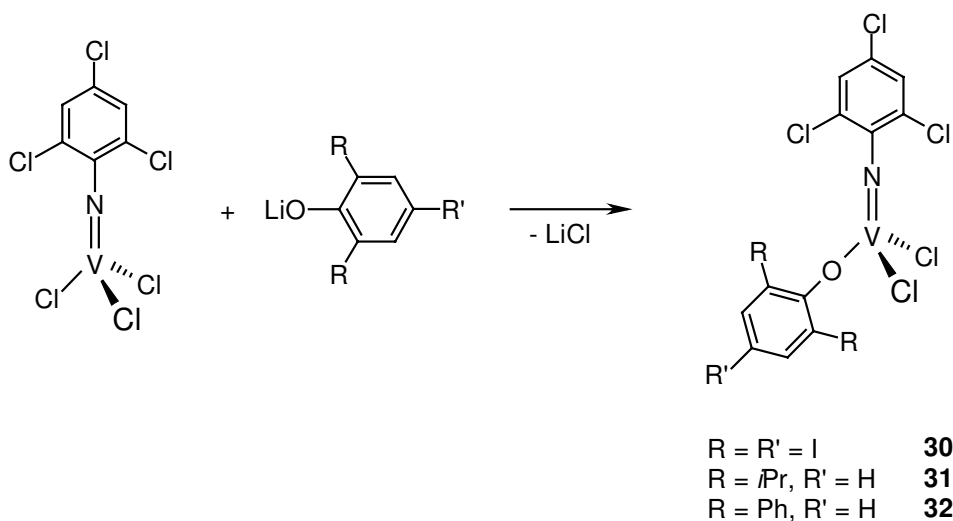
Durch ^{19}F , ^{19}F -Kopplungen sind die NMR-Spektren ähnlich den Protonenspektren sehr linienreich. Die $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungen können in allen Fällen beobachtet werden und sind darüber hinaus ohne Ausnahme in den ausgewählten Komplexen identisch.

Beim Vergleich einiger Metallchloride der fünften und sechsten Gruppe mit Pentafluorphenyl-Imidoliganden können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Durch Adduktbildung mit DME erfahren sämtliche ^{19}F -NMR-Signale der Diimido-Molybdänverbindung **1a** einen starken Tieffeldshift im Vergleich zur freien Lewis-Säure **1**. Dieses Verhalten basiert zum einen auf der veränderten Geometrie als auch auf den anderen elektronischen Eigenschaften des Komplexes. Dabei ist die Verschiebung der *ortho*- und *para*-ständigen Fluoratome mit 14.0 bzw. 13.4 ppm ausgeprägter als die der Fluoratome in *meta*-Position (9.5 ppm).
- Bei der zu **1** analogen Chromverbindung ist das Auftreten der Signale für die *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome im Unterschied zu den anderen Komplexen „vertauscht“.
- Der Austausch einer Chlorofunktion des Vanadiumimido-trichlorids durch einen RO-Liganden hat nur wenig Auswirkung auf die ^{19}F -NMR-Spektren. Im Vergleich zu **20** sind die Resonanzen von **26-29** leicht tieffeldverschoben. Am stärksten ist der Einfluß auf die *para*-substituierten Fluoratome mit einem Shift von 4.4 bis 6.2 ppm. Die übrigen $\Delta\delta$ -Werte liegen zwischen 1.2 und 2.4 ppm. Einzige Ausnahme ist Verbindung **27**, dessen *ortho*-ständige Fluoratome im Vergleich zu der Resonanz von Ar-F_{ortho} der Verbindung **20** um 4.5 ppm in Richtung tiefem Feld verschoben sind.

5.5. Darstellung von Komplexen des Typs $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)(OR)Cl_2]$ ($R = 2,4,6-I_3C_6H_2, 2,6-iPr_2C_6H_3, 2,6-Ph_2C_6H_3$)

Es konnte gezeigt werden, daß sich bei Vanadiumimido-trichloriden mit dem elektronenarmen C_6F_5 -Substituenten ein Chlorid durch diverse Aryloxyliganden substituieren läßt. Ähnliche Reaktionen sollte auch der Komplex $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ **22** mit den lithiierten Reagenzien eingehen. Auf den *tert.*-Butoxyliganden wurde in diesem Zusammenhang verzichtet, da schon der Komplex $[V(NC_6F_5)(OtBu)Cl_2]$ in der schwierig zu handhabenden Form eines Wachses vorliegt. Die Synthese der Verbindungen **30-32** erfolgt analog zu den verwandten Pentafluorphenyl-Imidokomplexen **27-29**.

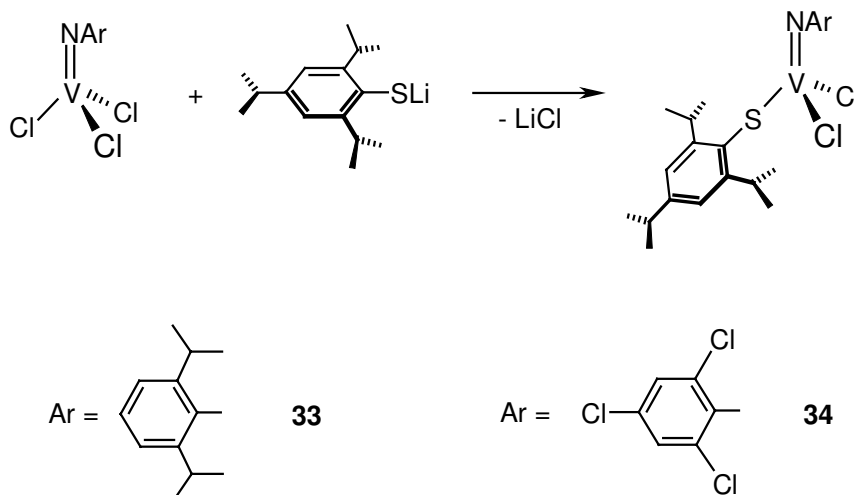


Die Komplexe **30-32** weisen im wesentlichen dieselben Eigenschaften auf, wie deren Pentafluorphenylimido-Analoga **27-29**. Alle drei Komplexe fallen als dunkelrote Feststoffe an, deren Molekülpeak im EI-Massenspektrum detektiert werden kann. Die Ergebnisse der Elementaranalyse deuten auch in diesen Fällen auf ein eingelagertes Toluolmolekül hin. In den 1H -NMR-Spektren wird ein Verhältnis des Produkts zu Toluol von 1:1 gefunden.

Innerhalb von drei Tagen scheint eine Umlagerung zwischen den Komplexen und den Toluolmolekülen stattzufinden, wobei sich ein hochviskoses Wachs bildet. Eine Lagerung bei $8^\circ C$ kann dies ebensowenig verhindern wie konsequenter Lichtausschluß, begonnen bei den ersten Reaktionsschritten. Die Zusammensetzung der Wachse und der ursprünglichen Produkte stimmen überein, auch in den NMR-Spektren ist keine Veränderung zu erkennen. Durch ein weiteres Umkristallisieren aus Hexan kann meist die ursprüngliche Pulverform wiedererlangt werden.

5.6. Darstellung von Komplexen des Typs $[V(NAr)(STrip)Cl_2]$

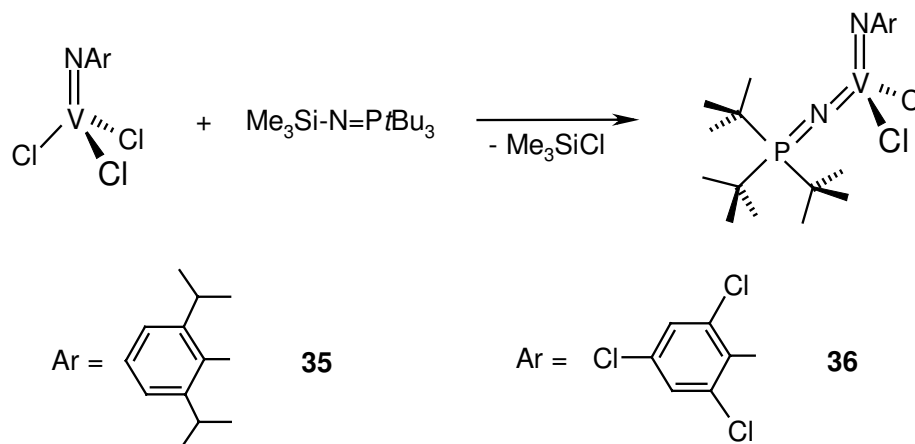
Die Einführung eines schwefelverbrückten, sterisch anspruchsvollen Arylliganden in Vanadium-Imidokomplexe gelang durch Umsetzung der Komplexe **V** und **22** mit einem Äquivalent LiSTrip.



Die bei der Darstellung der Komplexe **26-32** spontan eintretende Farbänderung des Reaktionsgemisches bei Vereinen der beiden Edukte konnte hier nicht beobachtet werden. Erst nach einer Reaktionszeit von 5 min trat der erwartete Farbumschlag von grün nach rot ein. Die erhaltenen roten Feststoffe **33** und **34** lösen sich gut in allen gängigen organischen Solventien. Auch bei diesen Verbindungen deuten die NMR-Spektren und die Elementaranalyse auf ein eingelagertes Lösungsmittelmolekül hin.

5.7. Darstellung von Komplexen des Typs $[V(NAr)(NPR_3)Cl_2]$ ($R = t\text{Bu}, \text{NMe}_2$)

Zur Einführung eines weiteren Stickstoffliganden in Vanadiumimido-Komplexe können entsprechend den Aryloxy-Funktionen Lithiumsalze herangezogen werden. Weit bessere Ausbeuten liefern im Fall des $\text{NP}t\text{Bu}_3$ -Liganden hingegen Umsetzungen mit Trimethylsilyl-Verbindungen. Das bei der Reaktion entstehende Trimethylchlorsilan ist aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften leicht aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Stöchiometrie ist genau einzuhalten, da bei einem Überschuss an Reagenz weitere Chloroliganden des Vanadiumkomplexes substituiert werden.



Die Verbindungen **35** und **36** liegen als rote Feststoffe vor, die sich an der Luft innerhalb weniger Minuten grün färben. Unter Luftausschluss lassen sich die Komplexe bei 8°C mehrere Wochen lagern. Sie sind gut löslich in chlorierten Solventien, Toluol sowie in Alkanen. Die Lösungen nehmen durch unterschiedliche Solvataion verschiedene Farben an. Die Palette reicht dabei von rot (Toluol) bis blaugrün (CHCl₃). Im ³¹P-NMR-Spektrum wird für beide Komplexe jeweils nur ein Signal beobachtet. Dieses liegt für **35** bei 36.1 ppm und ist damit gegenüber dem Edukt um 2.5 ppm tieffeldverschoben. Bei der Verbindung **36** wird die Resonanzverschiebung bei 39.1 ppm detektiert. Die Verschiebung beträgt in diesem Fall 5.5 ppm im Vergleich zum Trimethylsilyl-iminophosphoran.

Durch Überschichten einer toluolischen Lösung von Verbindung **36** mit Pentan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Der Komplex kristallisiert mit einem Molekül Toluol je Formeleinheit. Dieses wird der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgeführt. Die Tabellen 8 und 9 enthalten die wichtigsten Bindungslängen und –winkel.

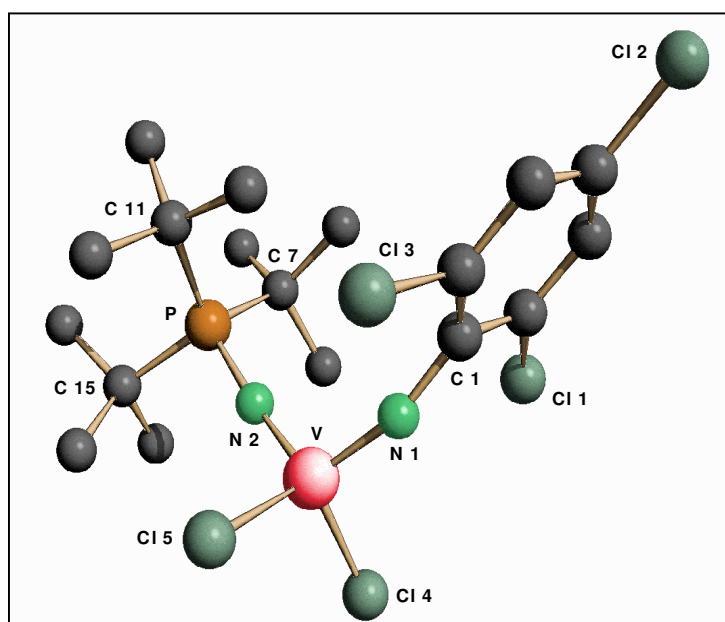


Abbildung 11: Molekülstruktur von **36**

V-N(1)	167.1(3)	N(1)-C(1)	136.3(5)
V-N(2)	169.5(3)	N(2)-P(1)	162.6(3)
V-Cl(4)	222.9(1)	V-Cl(5)	221.9(1)
P(1)-C(7)	188.2(4)	P(1)-C(11)	188.2(4)
P(1)-C(15)	188.5(4)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen von **36** in pm

V-N(1)-C(1)	160.6(3)	V-N(2)-P(1)	170.7(2)
N(1)-V-N(2)	111.24(16)	N(2)-P(1)-C(7)	107.77(18)
Cl(4)-V-Cl(5)	113.37(6)	N(1)-V-Cl(4)	108.19(11)
N(2)-V-Cl(5)	106.66(12)		

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel von **36** in °

Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Eine Einheit besteht aus einem Molekül des Komplexes sowie einem Toluolmolekül.

Das Vanadiumatom befindet sich in einer tetraedrischen Ligandkoordination. Der V-N(1)-Abstand weist mit 167.1(3) pm eine typische V-N-Bindungslänge für Vanadium-Organonitrido-Verbindungen auf. Als Beispiele seien die Komplexe $[V(NtBu)Cl_3(dme)]$ (V-N = 162.2(3) pm)^[79], $[V(NAd)(OSiMe_3)_3]$ (V-N = 161.4(2) pm)^[80] und $[TpV(NDip)]$ (V-N = 169.3(4) pm)^[58] genannt.

Die zur weiteren Diskussion herangezogenen Komplexe mit $[V(NPR_3)]$ -Fragmenten werden in Tabelle 10 mit ihren wichtigsten Bindungslängen und –winkeln aufgeführt.

Komplex	V=N (pm)	N=P (pm)	V=N=P (°)
$[V(NPPh_3)_4]Cl$ ^[81] A	176.0(4) * 177.6(6) *	158.0(5) ** 155.7(6) **	145.8(3) ** 177.0(3) **
$[V(NPMePh_2)Cl_4(MeCN)]$ ^[82] B	165.5 ***	166.4 ***	168.4 ***
$[V(NPPh_3)(OPPh_3)Cl_3]$ ^[83] C	168.9(7)	161.5(7)	161.4 (4)
$[VO\{NPPh_2(NSOMe_2)\}Cl_2]$ ^[84] D	171.6(3)	163.3(3)	132.9(2)
$[VO(NPPh_3)F_2]$ ^[85] E	172.7(4)	161.6(5)	161.4(4)
$[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)(NPtBu_3)Cl_2]$ 36	169.5(3)	162.6(3)	170.7(2)

* größter bzw. kleinster Wert, ** zugehörige Werte desselben Liganden

*** Durchschnittswerte von zwei unabhängigen Molekülen

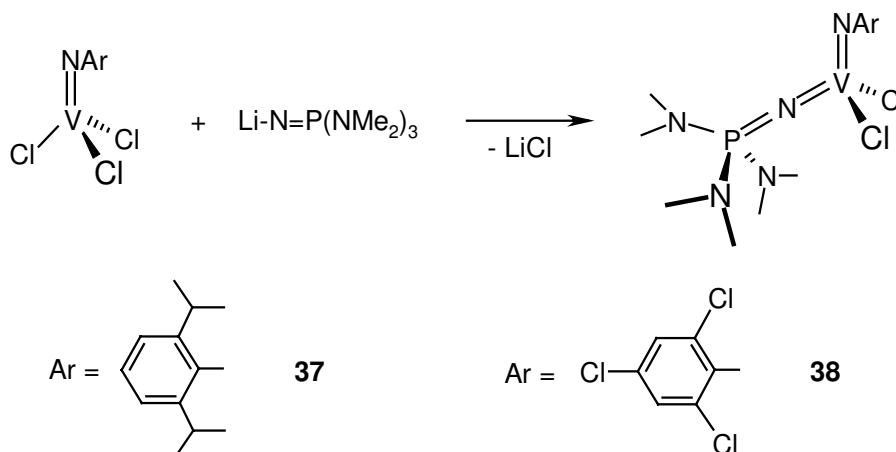
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Komplexen mit einem $[VNPR_3]$ -Fragment

Bei Molekülen mit einem Phosphoraniminatorest an einem Vanadiumzentrum differieren die V-N-Bindungslängen je nach Oxidationsstufe des Metallzentrums und Anzahl der NPR_3 -Liganden zwischen 165.3(3) (**B**) und 177.6(6) pm (**A**). Eine Verlängerung der Vanadium-Stickstoffbindung zieht immer einen kürzeren N-P-Abstand mit sich. Dieser liegt im Bereich von 166.7(3) (**B**) bis 155.7(6) pm (**A**). Der Bindungswinkel vom Vanadium über den Stickstoff zum Phosphoratom liegt bei den bekannten Molekülstrukturen zwischen 132.9(2) (**D**) und 177.0(3)° (**A**). Dabei ist jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Abwinkelung des Liganden und den jeweiligen Bindungslängen zu erkennen. Der Bindungswinkel scheint demnach hauptsächlich durch Packungseffekte im Molekül bestimmt zu werden.

Es sind zwei Strukturen von Vanadium(V)-Komplexen mit einer Phosphoraniminato-Funktion bekannt, bei denen das Metallzentrum tetraedrisch von seinen Liganden umgeben ist. Dies sind die Komplexe $[\text{VO}\{\text{NPPH}_2(\text{NSOMe}_2)\}\text{Cl}_2]$ **D** (V-N: 171.6(3) pm, N-P: 163.3(3) pm) und $[\text{VO}(\text{NPPH}_3)\text{F}_2]$ **E** (V-N: 172.7(4) pm, N-P: 161.6(5) pm). Bei der Röntgenstruktur von Verbindung **36** ergab sich die V-N(2)-Bindungslänge mit 169.5(3) pm und ein N(2)-P(1)-Abstand von 162.6(3) pm. Die Bindungslängen aller drei Komplexe korrelieren gut. Aus diesen Ergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Oxidationsstufe des Metalls der bestimmende Faktor für die Bindungsverhältnisse darstellt.

Im direkten Vergleich der beiden über Stickstoffatome koordinierten Liganden in Verbindung **36** erweist sich die Imidofunktion - trotz des Trichlorphenylrests - als der etwas stärkere Donor. Die Differenz zu der Bindungslänge des NPR_3 -Liganden beträgt allerdings nur 2.4 pm. Beide Liganden tragen damit in einer vergleichbaren Größenordnung zur Stabilisierung des d^0 -Vanadiumszentrums bei.

Bei den folgenden Umsetzungen von $[\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_3]$ mit Tris(dimethylamino)-substituierten Iminophosphoranen ist kein Reaktivitätsunterschied zwischen $\text{Li-NP}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Me}_3\text{Si-NP}(\text{NMe}_2)_3$ erkennbar. Die Ausbeuten liegen in allen Fällen zwischen 80 und 88 %.



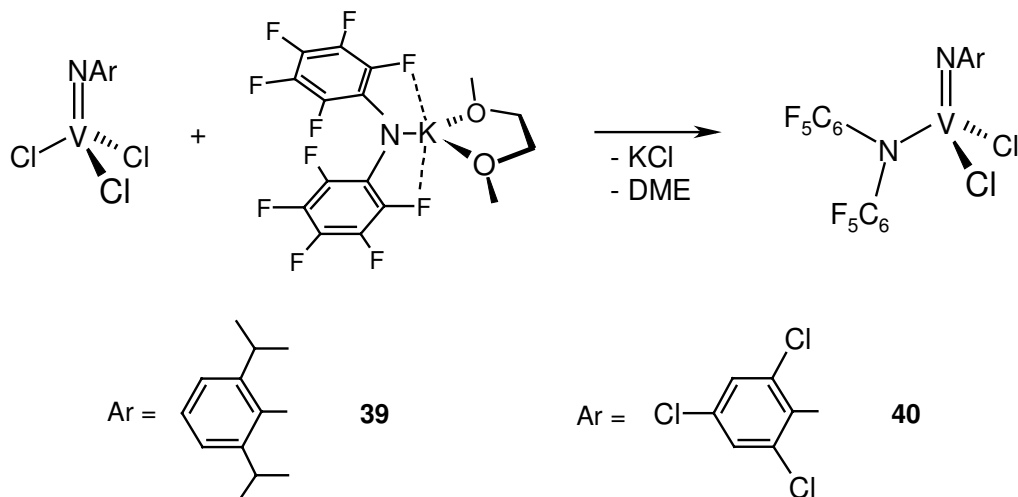
Die Eigenschaften der Komplexe **37** und **38** sind mit denen von **35** und **36** vergleichbar. Die ^{31}P -Resonanzen der beiden Produkte treten bei 25.7 (**37**) bzw. 28.7 ppm (**38**) auf und unterscheiden sich damit nur wenig.

Einen wichtigen Hinweis auf den Einfluß der unterschiedlichen NPR_3 -Liganden auf das Zentralmetall kann in der ^{51}V -NMR-Spektroskopie gefunden werden. Erstaunlicherweise werden für die Komplexe $[\text{V}(\text{NDip})(\text{NP}t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ (**35**) und $[\text{V}(\text{NDip})\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}\text{Cl}_2]$ (**37**) ^{51}V -Resonanzen von -370 (**35**) bzw. -293 ppm (**37**) gefunden. Das sind deutliche Hochfeldshifts im Vergleich zum $[\text{V}(\text{NDip})\text{Cl}_3]$, dessen Peak bei 392 ppm zu finden ist.

Weiterhin ist daraus erkennbar, daß das Vanadiumatom in der Verbindung **35** merklich stärker abgeschirmt ist als dies bei **37** der Fall ist. Die NMe_2 -Gruppen üben im Gegensatz zu den *tert.*-Butylresten neben einem +I-Effekt auch einen +M-Effekt aus, der über die $\text{N}=\text{P}=\text{N}$ -Bindung auf das Vanadium wirkt.

5.8. Synthese von $[\text{V}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Cl}_2]$

Mit den Komplexen **35-38** konnten Beispiele für Vanadiumverbindungen mit zwei verschiedenartigen Stickstoffliganden in Form eines Imido- sowie eines Phosphoraniminatoestes synthetisiert werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Kombination eines Imido- mit einem Amidoliganden. Ein Beispiel für Komplexe dieser Art ist die strukturell charakterisierte Verbindung $[\text{V}(\text{N}t\text{Bu})(\text{N}i\text{Pr}_2)\text{Cl}_2]$ ^[86]. Um das Spektrum der Imido-Amidokomplexe des Vanadiums zu erweitern, wurden die Verbindungen **V** und **22** mit einem Äquivalent $\text{KN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ umgesetzt. Das Kaliumsalz ist mit einem Molekül Dimethoxyethan komplexiert, was aber keine weiteren Auswirkungen auf die Reaktion haben sollte. Die Kristallstrukturanalyse des Reagenz zeigt Wechselwirkungen zwischen jeweils einem *ortho*-ständigen Fluoratom eines aromatischen Systems mit dem Kaliumatom^[87]. Bei den Komplexen **39** und **40** sind deshalb zusätzliche Metall-Fluor-Kontakte zu erwarten. Eine solche intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem Vanadium- und einem *ortho*-substituierten Fluoratom konnte bereits an dem heterodinuclearen, cyanoverbrückten Komplex $[(\text{Ar}^f\text{RN})_2\text{V}(\mu\text{-NC})\text{Mo}(\text{NArAd})_3]$ beobachtet werden^[88]. Der Abstand zwischen den beiden Atomen beträgt 214.8(7) pm.

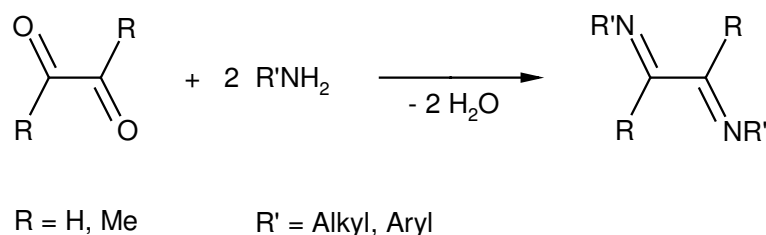


Das Einsetzen der Substitution ist durch eine kräftige Rotfärbung des Reaktionsgemisches gut erkennbar. Die Produkte lösen sich nicht in Alkanen, lassen sich aber in Toluol aufnehmen. Durch die vielfältigen ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen der perfluorierten aromatischen Systeme ist eine Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren nicht möglich. Ein Vergleich der *ipso*-Kohlenstoffresonanzen der Imidosubstituenten zwischen Ausgangsstoff und Produkt wäre zwar von großem Interesse, kann aber aufgrund der nicht eindeutig zuzuordnenden Signale nicht diskutiert werden. Die ^{19}F -Resonanzen ändern sich im Vergleich zum eingesetzten Kaliumsalz nur wenig. Am deutlichsten ist der Tieffeldshift für Ar- F_{ortho} mit 4.7 ppm. Dieser Wert ergibt sich sowohl für Komplex **39** als auch für **40**.

III. α -Diiminkomplexe

1. Kenntnisstand

1,4-Diaza-1,3-butadiene sind vielseitige und reaktive Liganden, die schon seit langem bekannt und untersucht sind^[89]. Ein bedeutender Vorzug dieser Verbindungen, die auch unter der Bezeichnung des α -Diimins bekannt sind, ist deren leichte Zugänglichkeit. Die Synthese erfolgt durch Kondensation einer α -Dicarbonylverbindung mit zwei Äquivalenten eines primären Amins, wobei besonders das Glyoxal und das Diacetyl Verwendung finden^[90]. Durch Verwendung verschiedenster aliphatischer als auch aromatischer Amine, kann das entsprechende Diimin je nach Bedarf mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften versehen werden.



Der zweizählige Ligand wurde zunächst als flexibleres Äquivalent für das bis dahin weit verbreitete Bipyridin eingesetzt^[91]. Der Vorteil des α -Diimins gegenüber diesem und weiteren Stickstoff-Chelatliganden, wie z. B. Tetramethylethyldiamin (TMEDA), liegt in seiner Eigenschaft begründet, nicht nur Elektronendichte aus den lone-pairs der Stickstoffatome an ein Metall zu donieren, sondern auch Elektronen von diesem aufzunehmen, so daß sich verschiedene Redoxzustände für den Liganden formulieren lassen. Die π -Akzeptor-Fähigkeit wurde zusätzlich durch Berechnungen unterstrichen^[92].

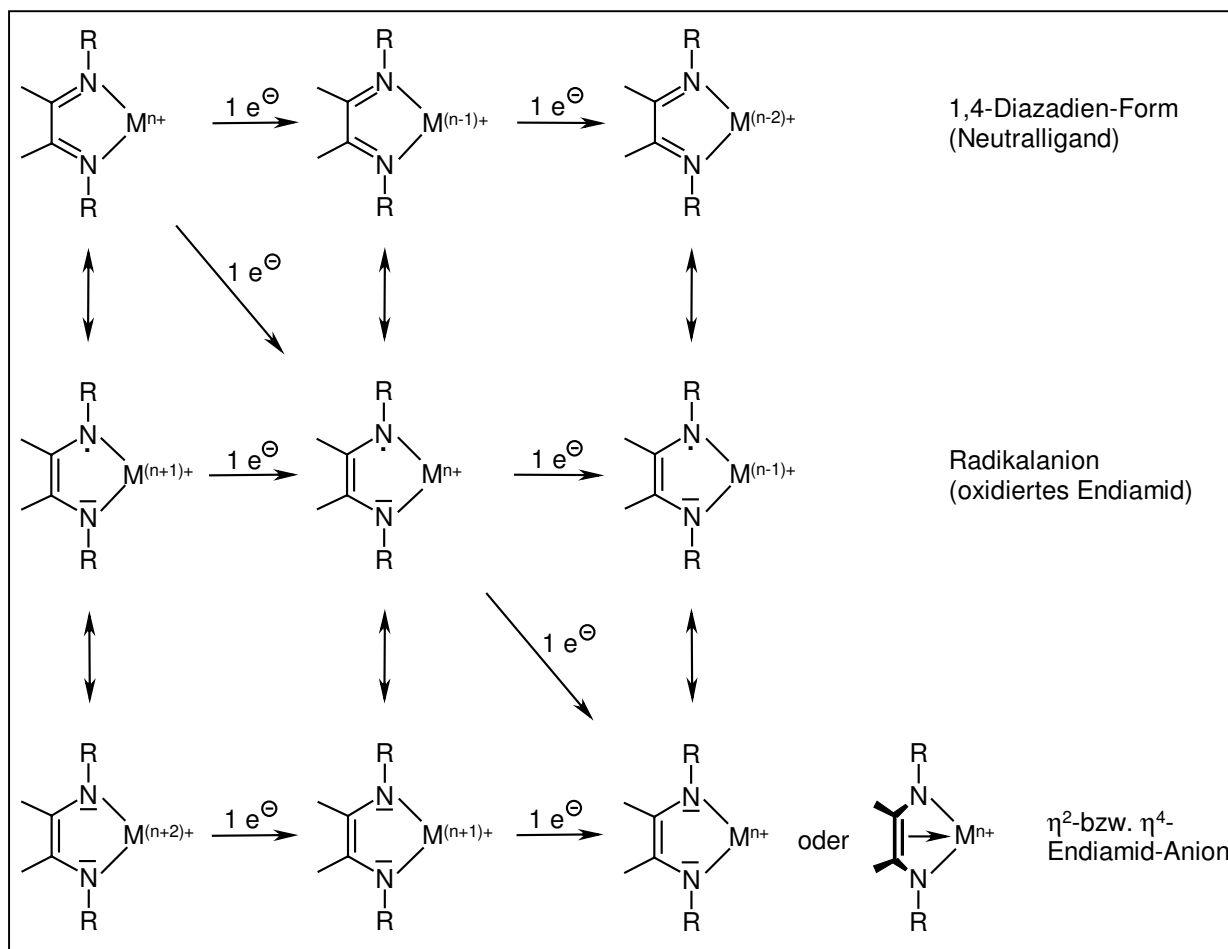


Abbildung 12: Redoxzustände der α -Diiminliganden

Das Diazadien ist ein redoxaktiver Ligand mit energetisch tief liegenden π^* -Niveaus. Er erfüllt in vielen Fällen die Funktion eines vier Elektronen-Donors^[93]. Darüber hinaus kann der Ligand auch noch durch Besetzung der π^* -Niveaus als ein oder zwei Elektronen-Akzeptor fungieren.

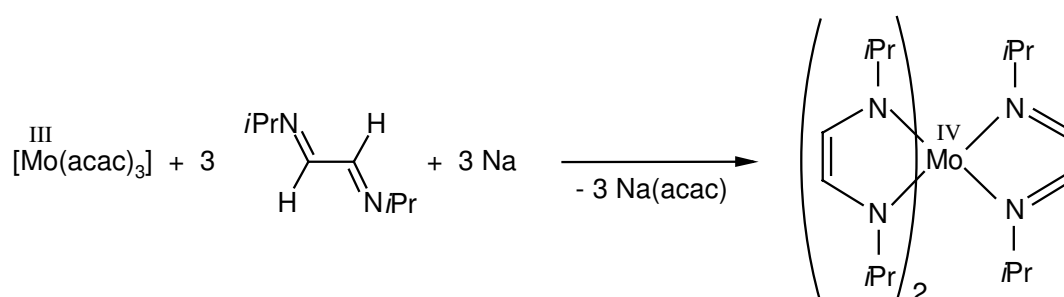
Wird dem Komplex ein Elektron zugeführt, kann das einerseits reduzierend auf das Metallzentrum wirken (waagerechte Reaktionsgleichungen). Auf der anderen Seite kann aber auch der Ligand reduziert werden, wobei die Oxidationsstufe des Metallatoms nicht verändert wird (diagonale Reaktionsgleichungen).

Wie in den senkrecht aufgeführten mesomeren Grenzstrukturen dargestellt, kann das Metall allerdings auch durch das α -Diimin oxidiert werden. Nach Aufnahme eines Elektrons liegt der Ligand als Radikalanion vor und kann auch in dieser Form das Metall stabilisieren^[94]. Eine weitere Reduktion des α -Diimins führt zum Endiamid^[95].

Liegt der Ligand in der Struktur eines Endiamides vor, so können - wenn sich der Metallacyclus an der N,N-Achse abwinkelt - zwei weitere Elektronen aus der neu gebildeten C=C-Doppelbindung an das Metall donieren. Dadurch kommt die Doppelbindung dem Metall in etwa so nahe wie die beiden Stickstoffatome^[96].

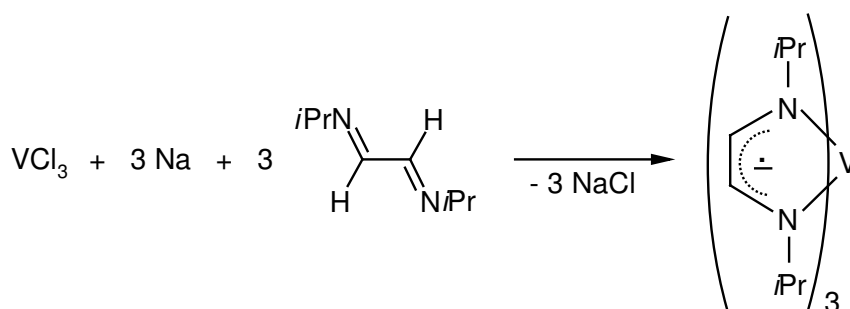
Das α -Diimin kann bis zu acht Elektronen donieren, allerdings ist das aus geometrischen Gründen nur möglich, wenn der Ligand an zwei Metallen gleichzeitig koordiniert ist^[97]. Bei solch einer Konstellation werden vier Elektronen aus den lone-pairs der Stickstoffatome an ein Metallatom abgegeben, vier weitere aus den beiden N=C-Doppelbindungen an das andere Zentralatom.

Es sind überdies Verbindungen bekannt, in denen mehrere der gleichen, allerdings in unterschiedlichen Redoxzuständen koordinierten Liganden vorliegen. Ein Beispiel dafür ist das Tris{glyoxal-bis(*iso*-propylimin)}molybdän, das auch röntgenkristallographisch untersucht wurde. Es läßt sich aus $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$ und drei Äquivalenten des entsprechenden α -Diimins unter reduktiven Bedingungen darstellen^[98].



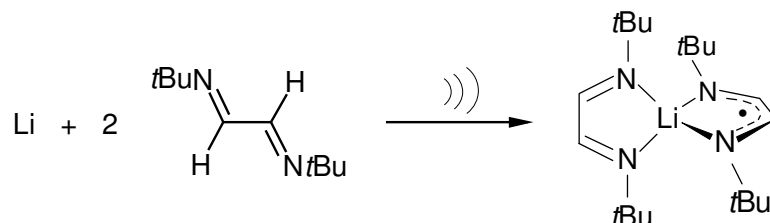
Die gefundenen Differenzen in den Bindungslängen zwischen den Chelatringen lassen den Schluß zu, daß unterschiedliche Bindungssituationen vorherrschen. Aus Symmetriegründen können nur vier anstatt sechs Elektronen auf die Liganden verteilt werden. So tendiert diese Verbindung zu einer elektronischen Konfiguration, in der zwei Liganden eine Akzeptorfunktion innehaben, der dritte hingegen weitgehend ein Neutralligand bleibt.

Erstaunlicherweise ist dieses Phänomen nicht bei der analogen Vanadiumverbindung zu beobachten, in der drei identische Chelatringe mit vergleichbaren Bindungslängen vorliegen. Die Darstellung gelingt hier, im Gegensatz zu den Molybdänkomplexen, aus dem Metallhalogenid und den entsprechenden Äquivalenten des Liganden in Gegenwart von Natrium.



Von *D. Walther* et al. wurden Vanadium-Komplexe mit dem sterisch weniger anspruchsvollen, stärker π -aciden 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-Diazadien beschrieben^[99].

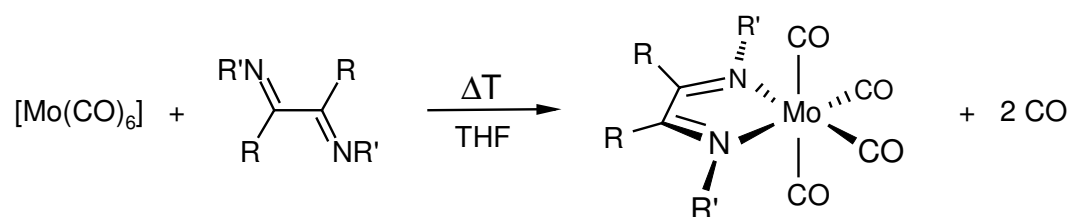
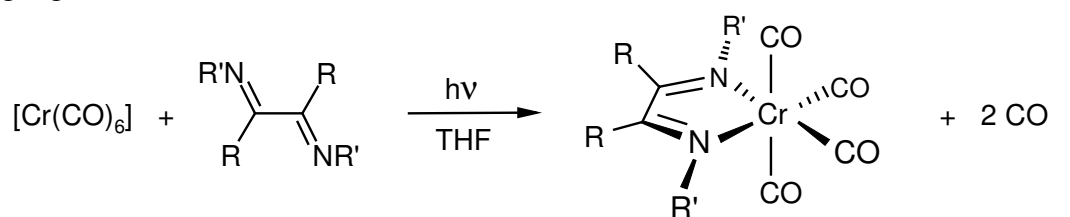
Ein weiteres Beispiel für die unterschiedliche Komplexierung gleicher Liganden an dasselbe Zentralatom ist eine Lithium-Verbindung, die bei der Behandlung einer Lösung aus metallischem Lithium und einem *tert.*-Butyl-substituierten Diimin in Hexan unter Einwirkung von Ultraschall entsteht^[100].



Aufgrund von EPR-Messungen sowie den Bindungslängen aus der erhaltenen Kristallstrukturanalyse, kann einer der Liganden als einfach reduziertes α -Diimin, der andere als Neutralligand betrachtet werden.

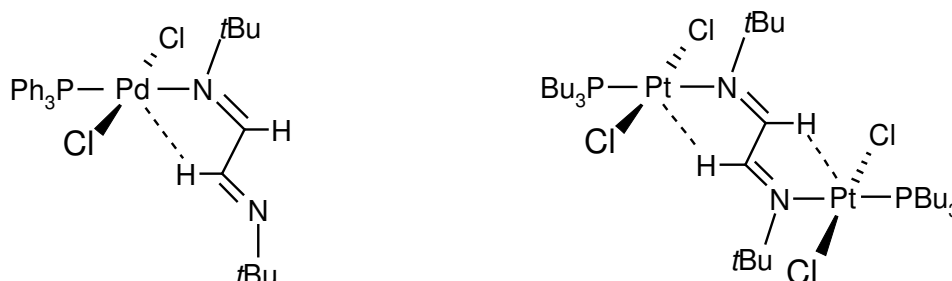
Insgesamt bietet dieser Ligandtyp aufgrund seiner σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften hervorragende Voraussetzungen für die Bildung und Stabilisierung von Metallkomplexen.

Die konkurrierenden induktiven, mesomeren und sterischen Effekte der α -Diimin-Liganden wurden in den siebziger Jahren z.B. mittels ihrer Reduktionspotentiale oder Solvatochromie intensiv untersucht. Vor allem Carbonylverbindungen sind aufgrund der gut zu beobachtenden CO-Schwingungen im IR-Spektrum ideal zum Studium des Komplexverhaltens geeignet^[101]. Allerdings sind schon bei der Synthese ähnlicher Verbindungen Unterschiede zu verzeichnen. Ein Beispiel dafür ist die Synthese der Tetracarbonyle des Chroms und Molybdäns mit einem Diiminliganden. Während die gewünschten Chromkomplexe aus dem Hexacarbonyl auf dem photochemischen Weg entstehen, stehen die analogen Molybdänverbindungen nur nach thermischer Reaktion zur Verfügung^[102].



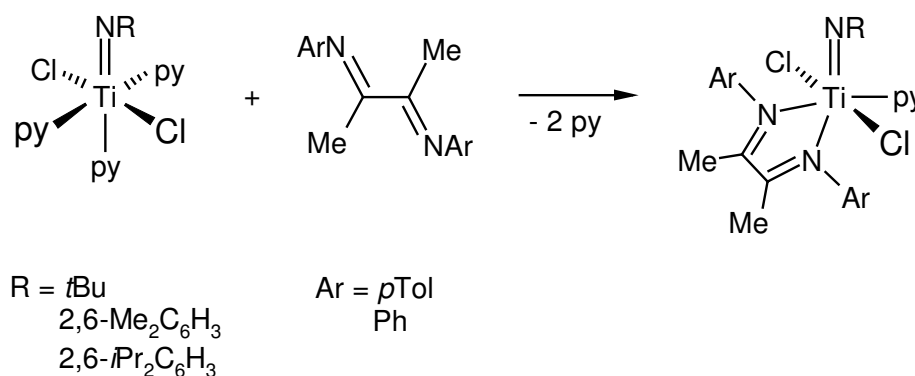
R = H, Me
R' = Alkyl, Aryl

In den meisten Komplexen tritt das α -Diimin als zweizähliger Chelatligand auf. Es sind gleichwohl weitere Verbindungen bekannt, in denen das α -Diimin nur über ein Stickstoffatom am Metallzentrum koordiniert ist^[103]. Weiterhin kann der Diimin-Ligand auch eine verbrückende Funktion zwischen zwei Metallen ausüben^[104]:



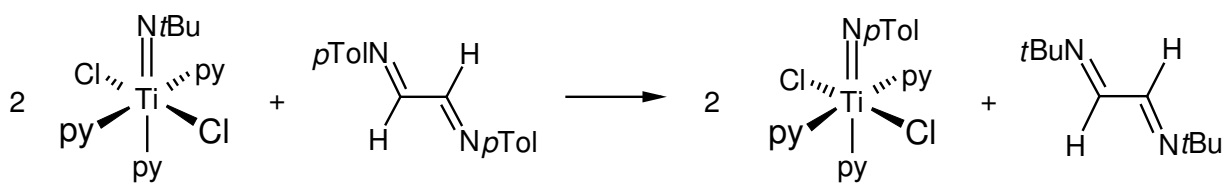
Bei diesen Beispielen werden die Metalle zusätzlich durch intramolekulare Wechselwirkungen mit Wasserstoffatomen aus der Ligandenbrücke stabilisiert.

P. Mountford und Mitarbeiter untersuchten die Reaktivität von α -Diimininen gegenüber Titanimido-Komplexen^[105]. Die entstehenden Produkte hängen dabei sowohl von den Substituenten des Diimins als auch von dem des Imidorestes ab. Diimine, die vom Diacetyl abgeleitet sind und sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten (z. B. Phenyl, *para*-Tolyl) am Stickstoffatom tragen, wirken in der bisher beschriebenen Form als Komplexliganden.

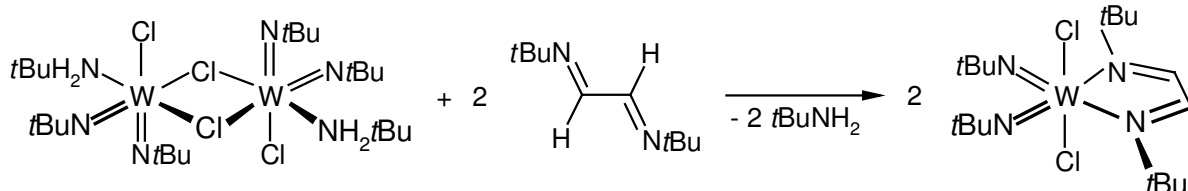


Werden hingegen die Substituenten am Iminstickstoff gegen solche mit einem höherem sterischen Anspruch, wie das beim 2,6-Dimethyl- oder 2,6-Di(*iso*-propyl)-phenyl der Fall ist, ausgetauscht, findet keine Reaktion statt.

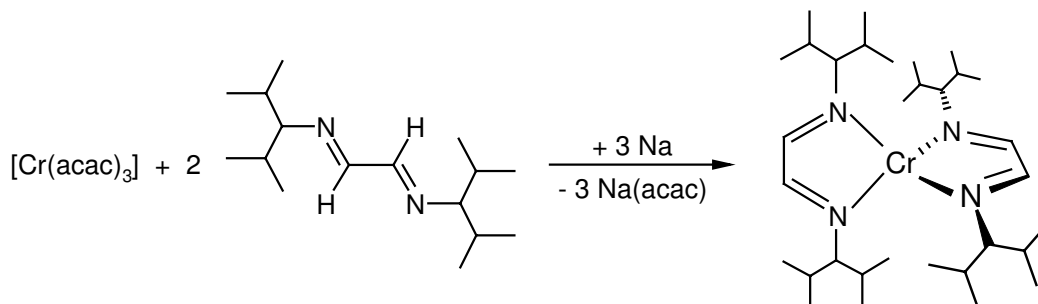
Bei Reaktionen mit α -Diimininen, die H-Atome am Ligandenrückgrad aufweisen, wird ein anderer Reaktionspfad eingeschlagen, der zu einer Imido-Imin-Metathese führt:



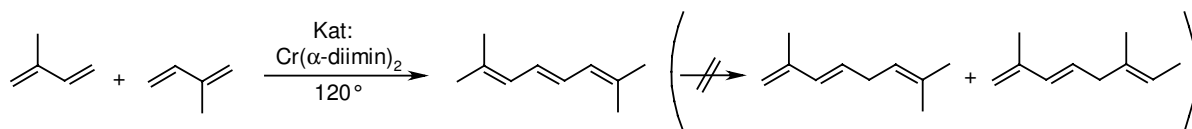
K. Dreisch et al. haben einen sechswertigen Wolframkomplex mit zwei Imido- und einem Diiminliganden synthetisiert^[106]. Dieser wird aus der Umsetzung einer dimeren Imido-Amido-Spezies mit dem Diazadien unter Freisetzung des Aminliganden erhalten. Der Versuch diese Verbindung auf anderem Weg zu erreichen, indem zunächst der Diimin-Ligand eingeführt wird und anschließend Oxo-Funktionen über die Reaktion mit *t*BuNHSiMe₃ in Imidoreste überführt werden, mißlingt. Unter Abspaltung des Diimin-Liganden bildet sich nur wieder der dimere Ausgangsstoff.



H. tom Dieck und A. Kinzel haben aus der Umsetzung von [Cr(acac)₃] in Gegenwart von zwei Äquivalenten eines N-2,4-Dimethyl-3-pentan-substituierten Diimins unter reduktiven Bedingungen den zweifach Diimin-substituierten Chromkomplex erhalten^[107].



Dieser Diimin-Chromkomplex konnte schon 1979 erfolgreich in der Katalyse eingesetzt werden. Nach Aktivierung mit Et₂AlOEt führt er unter homogenkatalytischen Bedingungen zu einer Dimerisierung von Isopren mit spezifischer Schwanz-Schwanz-Verknüpfung und zweifacher Wasserstoffverschiebung. Offenkettige Dimere des Isoprens werden mit vielen Katalysatorsystemen gebildet, jedoch nicht mit einer derartigen Verknüpfung.



Die sterische Kontrolle muß über den Liganden gegeben sein, da auch in Versuchen mit Vanadiumverbindungen, die denselben Ligand tragen, ähnliche Ergebnisse erzielt worden sind^[108]. Mit analogen Chromkatalysatoren, die lediglich andere Substituenten an den Stickstoffatomen des Diimin-Liganden aufweisen, werden hingegen andere Verknüpfungsprodukte in Gemischen erhalten^[107].

In jüngerer Zeit erlebte dieser Ligandtyp eine Renaissance, nachdem *M. Brookhart* et al. entdeckten, daß α -Diimin-Komplexe mit zweiwertigem Nickel bzw. Palladium als Metallzentren außerordentlich leistungsfähige Präkatalysatoren für die Olefinpolymerisation sind^[109,21]. Seitdem gibt es zahlreiche Untersuchungen darüber, welche Faktoren die Reaktivität positiv beeinflussen. Der Variation des Liganden kommt dabei eine besondere Bedeutung zuteil. *C. Pellechia* et al. haben mehrere Verbindungen des „Brookhart-Typs“ anhand ihrer Eigenschaften als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation verglichen^[110]. In Abbildung 13 sind die eingesetzten Katalysatorvorstufen gezeigt, die mit Diimin-Liganden unterschiedlichen sterischen Anspruchs, jedoch ähnlichen elektronischen Eigenschaften komplexiert sind.

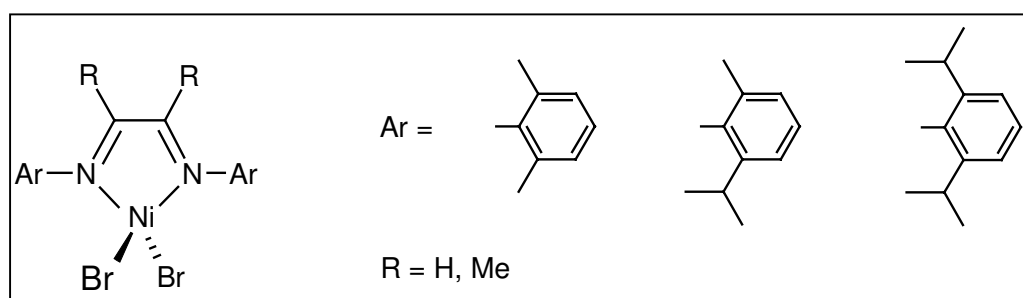


Abbildung 13: „Brookhart“-Katalysatoren für die Ethenpolymerisation

Der Grad der Verzweigung im entstehenden Polyethen als auch sein Molekulargewicht ist von der Struktur des Katalysators und damit vor allem von der des α -Diimins abhängig. Mit zunehmendem sterischen Anspruch sowohl der Substituenten am Aromaten als auch in der Brücke des Liganden nimmt der Verzweigungsgrad sowie das Molgewicht des Polymers zu. Auch die Zunahme der Aktivität des Katalysators mit sperrigeren Gruppen am aromatischen Ring war zunächst unerwartet. Berechnungen belegen allerdings, daß ein Kettenabbruch mit einem Ersatz des Polymers durch ein anderes Olefin am aktiven Zentrum verknüpft ist. Das wird durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position deutlich verlangsamt^[111,112].

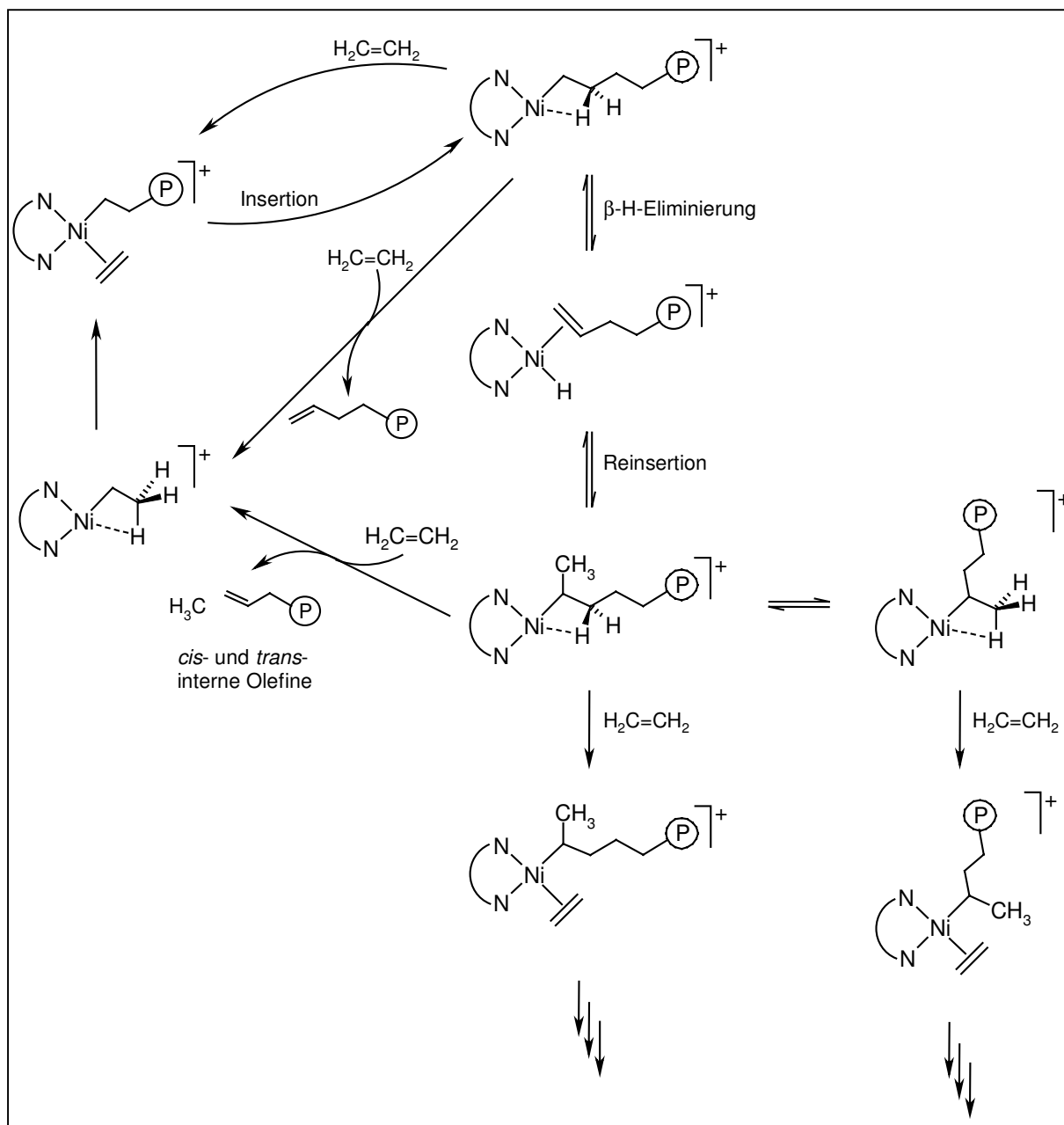


Abbildung 14: Reaktionsmechanismus der Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen mit Nickel(II)-Diimin-Komplexen

Wenn sperrige Reste an den Diiminstickstoffatomen vorhanden sind, besteht der Reaktionszyklus hauptsächlich aus der Anlagerung eines Ethenmoleküls an das Metallzentrum und der anschließenden Insertion des Olefins in die Polymerkette. Bis zur Anlagerung eines weiteren Monomers, kann eine β -agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und einem Wasserstoffatom des Polymers formuliert werden. Diese Zwischenstufe steht im Gleichgewicht mit einem Hydridkomplex, der sich über eine β -H-Eliminierung bildet. Eine anschließende Reinsertion kann zur Verzweigung der Polymerkette führen.

Bei sterisch weniger anspruchsvollen Liganden am Metallzentrum, ist die Kettenübertragung gegenüber der Isomerisierung des Polymers bevorzugt. Eine solche Olefinverdrängung kann erst dann stattfinden, wenn das α -Diimin den Raum dafür bietet.

Die Diimin-Liganden konnten nun auch dahingehend transformiert werden, daß Katalysatoren zur reinen Oligomerisierung von Olefinen erhalten wurden^[113].

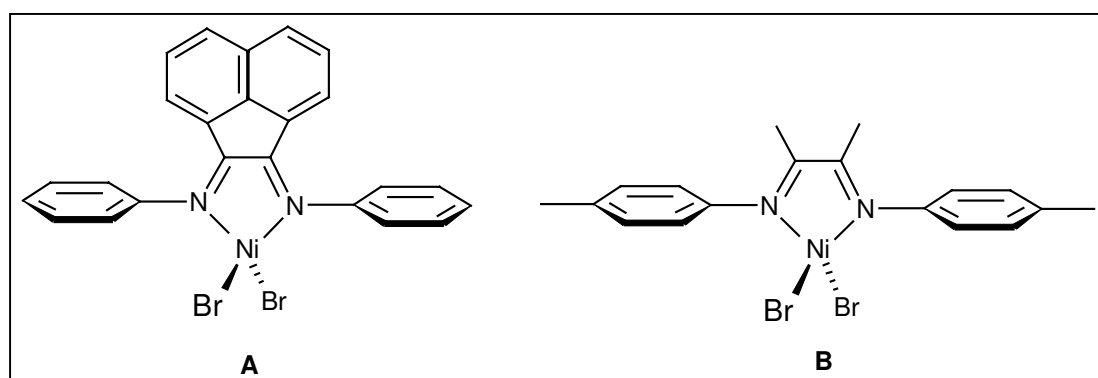
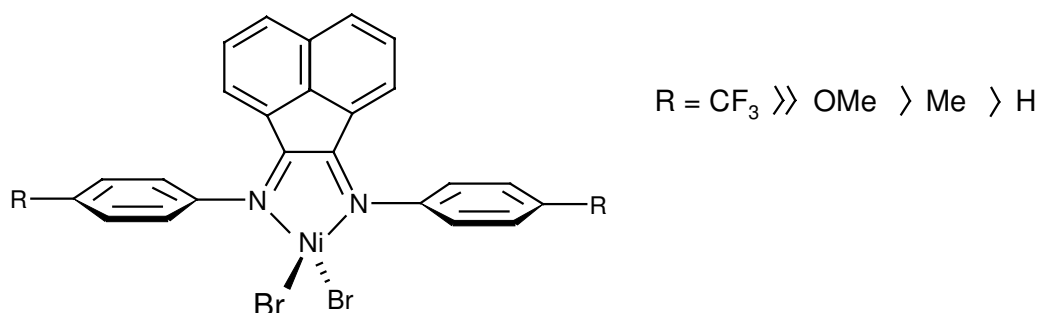


Abbildung 15: Katalysatoren zur Oligomerisierung von Ethen

Die dargestellten Diimin-Komplexe, die in der Oligomerisierung von Ethen katalytisch aktiv sind, unterscheiden sich von den bisher vorgestellten Katalysatoren vor allem durch fehlende *ortho*-Substituenten am Aromaten. Die Verbindung **A** in Abbildung 15 hat eine geringere katalytische Aktivität als Verbindung **B**, da die Ligandbrücke durch den Naphthylrest unflexibler ist. Beiden ist jedoch das ungewöhnliche Verhalten zu eigen, daß sie mit steigender Reaktionstemperatur auch in ihrer Produktivität zunehmen.

Nach den sterischen wurden auch die elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die Reaktivität des Katalysators untersucht^[114]. Das hierfür zu Rate gezogene Modellmolekül hat eine ähnliche Struktur wie Komplex **A**. Zusätzlich wurden in *para*-Stellung des Phenylrings verschiedene Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eingeführt. Das Ergebnis dieser Experimente spricht eindeutig für elektronenziehende Substituenten wie dem Trifluormethylrest, in der für die Sterik nicht relevanten *para*-Position des aromatischen Rings. Auch bei der Propen-Dimerisierung steigt die Aktivität des Katalysators mit zunehmendem elektrophilen Charakter der *para*-Substituenten^[115].



Selbst die sonst eher schwierig zu bewerkstellende vinylische Polymerisation von Cyclopenten, die nicht unter Ringöffnung abläuft, können Katalysatoren dieser Art bewältigen^[116]. α -Diiminliganden, die sich vom Diacetyl ableiten, führen zu einer hohen katalytischen Aktivität des Komplexes sowie hohen Molgewichten der gebildeten Polymere. Andererseits weist das Polycyclopenten einen niedrigen Schmelzpunkt auf, was auf eine geringe Taktizität schließen lässt. Ein Wechsel zum Naphthylrest an der Brücke erniedrigt sowohl die TON (turn-over number) als auch das Molgewicht der Polymere^[116]. Werden weiterhin 2,4,6-alkylsubstituierte N-Arylliganden durch 2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl ersetzt, verstärkt sich dieses Phänomen^[116]. Andererseits werden nun Polymere mit höherem Schmelzpunkt und damit höheren Taktizitäten erhalten. Damit stellt das α -Diimin einmal mehr seine Fähigkeiten als dirigierender Ligand zur Steuerung katalytischer Umwandlungsreaktionen ungesättigter Substrate unter Beweis.

2. Zielsetzung

α -Diimine sind breit variierbare Liganden, die mit vielen Übergangsmetallen Komplexe bilden. Bislang wurden hauptsächlich Verbindungen mit elektronenreichen Iminsubstituenten untersucht. Erst in jüngerer Zeit lenkten auch elektronenziehende Substituenten ihre Aufmerksamkeit auf sich. Um einen weiteren Schritt zur Entwicklung in diese Richtung zu tun, sollten α -Diimine mit fluorierten Arylsystemen synthetisiert werden.

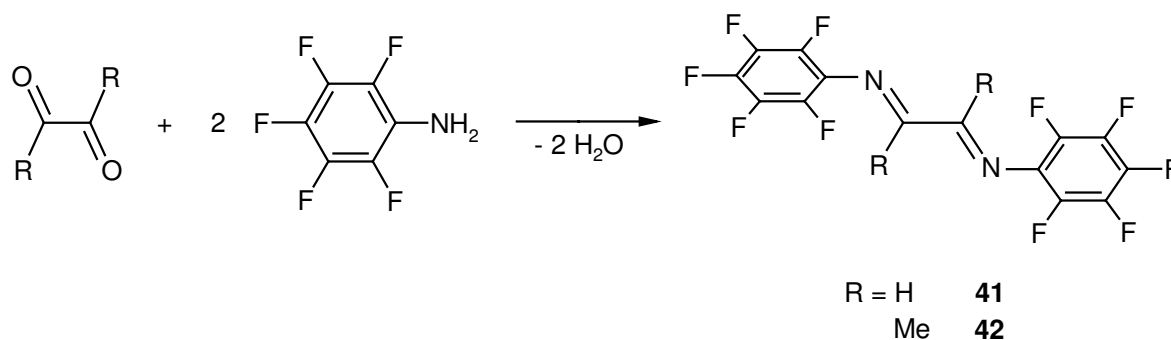
Weiterhin schien es interessant, bislang unbekannte Vanadium-Verbindungen, die durch einen Imido- sowie einem Diiminliganden in den Oxidationsstufen III und IV stabilisiert werden, zu synthetisieren.

Mit der Sulfinylamin-Metathese lassen sich eine Reihe von bekannten, aber auch neuen Vanadiumimido-trichloriden auf einfachem Weg darstellen. Sie ist auch ein wichtiger Schritt bei der Synthese von Komplexen, die sich durch eine Kombination von N-Donor- und N-Akzeptorliganden auszeichnen. Der Weg zu d^1 - und d^2 -Verbindungen mit einem Imido- und einem Diiminliganden sollte dabei von zwei Richtungen aus verfolgt werden:

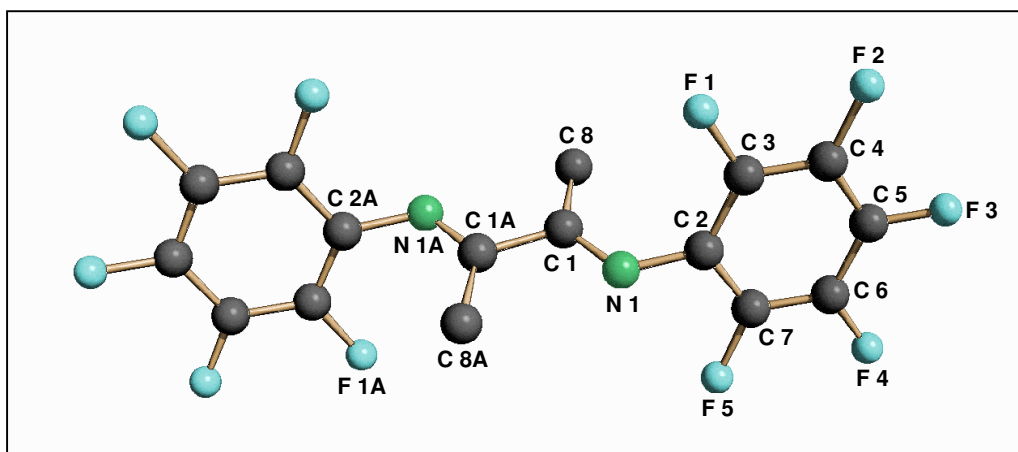
- α -Diimine könnten zunächst in Oxovanadium(IV)-Komplexe eingeführt werden, deren Oxofunktion anschließend mittels der Sulfinylamin-Metathese in eine Imidofunktion überführt wird.
- Bekannte sowie neu dargestellte Verbindungen des Typs $[V(NAr)Cl_3]$ aus Kapitel 5.1. könnten zunächst mit einem α -Diimin komplexiert und danach mit Alkalimetallen oder C_8K reduziert werden.

3. Darstellung von α -Diiminen mit elektronenziehenden Resten

Die Synthese von α -Diiminen mit perfluorierten Arylresten am Stickstoffatom gelingt analog zu den bekannten Darstellungsarten des Glyoxal- (Dip-G) und Diacetyl-di(2,6-*iso*-Propylphenyl)-imins (Dip-D)^[117]. Dafür wird eine 40%ige wässrige Lösung von Glyoxal bzw. reines Diacetyl mit zwei Äquivalenten Pentafluoranilin zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung findet in Methanol statt und wird mit wenigen Tropfen Ameisensäure gestartet. Im Gegensatz zu den bekannten Diiminen ist eine längere Reaktionszeit notwendig. So werden die Di(*iso*-propyl)-phenyl-substituierten Spezies schon nach drei Stunden nahezu quantitativ erhalten, während die elektronenarmen Derivate erst nach 24 Stunden aus der Lösung ausfallen.



Der weiße (**41**, C₆F₅-G) bzw. hellgelbe (**42**, C₆F₅-D) Feststoff ist nur in chlorierten Solventien vollständig löslich. In Toluol lassen sich die Produkte selbst in der Hitze nur teilweise aufnehmen, in Alkanen sind sie unlöslich. In den IR-Spektren sind die C=N-Valenzschwingungen bei 1644 (**41**) bzw. 1639 cm⁻¹ (**42**) zu erkennen. Vergleichswerte anderer N-arylsubstituierter Diimine liegen ebenfalls um 1630 cm⁻¹ ^[118]. Bei sonst identischen Substanzen ist eine Tieffeldverschiebung um bis zu 10 Wellenzahlen zu beobachten, wenn elektronenziehende Gruppen in *para*-Stellung des Phenylrings vorhanden sind^[119]. Die ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen deutliche Verschiebungen im Vergleich zum freien Anilin. Am stärksten ist dabei der Tieffeldshift der *para*-ständigen Fluoratome mit 10.9 ppm bei der Glyoxalverbindung und noch eindeutiger mit 13.6 ppm beim Diacetyl-Derivat. Zur letzten Absicherung konnten von Verbindung **42** für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus einer gesättigten Lösung in THF bei -30°C erhalten werden. In Abbildung 16 ist die Molekülstruktur dargestellt, die Tabellen 11 und 12 enthalten die wichtigsten Bindungslängen und -winkel. In Tabelle 13 sind ausgewählte Diederwinkel aufgeführt.

Abbildung 16: Molekülstruktur der Verbindung **42**

C(1)-C(1A)	150.5(3)	C(1)-N(1)	128.1(3)
N(1)-C(2)	140.9(2)	C(1)-C(8)	149.2(2)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen von **42** in pm

C(1A)-C(1)-N(1)	115.24(17)	C(1)-N(1)-C(2)	120.22(14)
C(1A)-C(1)-C(8)	117.90(17)	N(1)-C(1)-C(8)	126.85(15)

Tabelle 12: Ausgewählte Winkel von **42** in °

N(1A)-C(1A)-C(1)-N(1)	0
C(8A)-C(1A)-C(1)-C(8)	0
C(1A)-C(1)-N(1)-C(2)	1.8

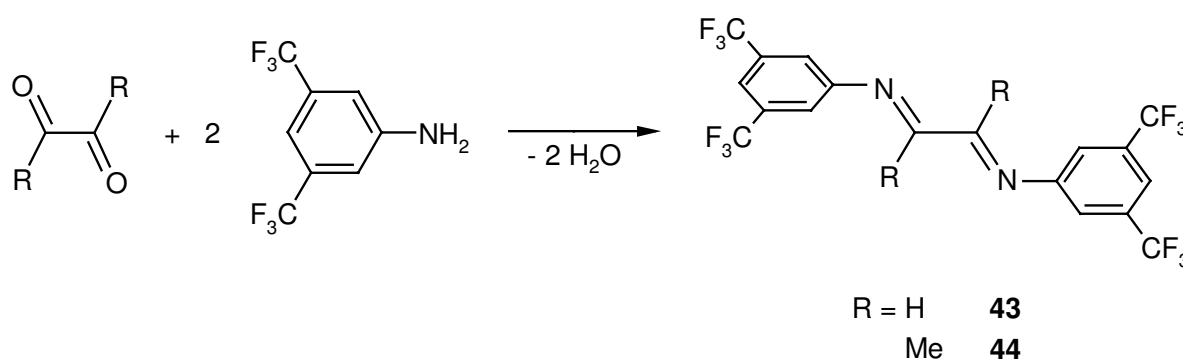
Tabelle 13: Ausgewählte Diederwinkel von **42** in °

Verbindung **42** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Verbindung besitzt eine Drehspiegelachse, wobei sich die zweite Hälfte des Moleküls durch die C_2 -Symmetrieoperation aus der ersten Hälfte ergibt.

Aufgrund der freien Drehbarkeit um die C(1)-C(1A)-Achse nimmt das Molekül die günstigere *trans*-Konformation ein. Diese Vorzugskonformation ist bei allen vom Glyoxal und Diacetyl abgeleiteten Diiminstrukturen zu beobachten^[120,121]. Nur wenn die Rotation des Gerüsts durch einen starren Liganden wie dem Naphthalin unterbunden wird, weicht die Verbindung auf die *cis*-Konformation aus^[122].

Der Abstand zwischen C(1) und C(1A) ist mit 150.5(3) pm nur wenig kürzer als eine C-C-Einfachbindung (154 pm). Die C(1)-N(1)-Bindung liegt mit 128.1(3) pm im Bereich einer C=N-Doppelbindung, die üblicherweise mit 127 pm angegeben wird. Die Winkelsumme an C(1) beträgt 360° , wobei jedoch C(1A)-C(1)-N(1) mit $126.85(15)$ deutlich über 120° aufgeweitet ist. Das Diazadien nimmt eine planare Konformation ein, was an den drei anti-coplanaren Diederwinkeln N(1A)-C(1A)-C(1)-N(1) (0°), C(8A)-C(1A)-C(1)-C(8) (0°) und C(1A)-C(1)-N(1)-C(2) (178.2°) zu erkennen ist.

Der Wechsel vom Pentafluoranilin zum 3,5-Bis(trifluormethyl)-anilin führt bei analoger Reaktionsführung mit Glyoxal und Diacetyl ebenfalls zu den entsprechenden α -Diiminen.



Die Verbindungen **43** (CF₃Ar-G) und **44** (CF₃Ar-D) fallen als weiße Pulver an und lösen sich lediglich in chlorierten Solventien. Die C=N-Valenzschwingungen treten im IR-Spektrum bei 1630 (**43**) bzw. 1618 cm⁻¹ (**44**) auf. Sie sind damit gegenüber den beobachteten Banden für **41** und **42** um etwa 20 Wellenzahlen verschoben. Eine Erklärung für die Absorption bei niedrigeren Frequenzen kann eine Schwächung der C=N-Bindung gegenüber den Pentafluorphenyl-substituierten Diiminen sein. Auch die ¹³C-Resonanzen der Brücken-Kohlenstoffatome erfahren im Vergleich zu **41** und **42** einen Hochfeldshift. Während beim Glyoxalderivat mit C₆F₅-Liganden der Peak bei 171.5 ppm zu beobachten ist, tritt das Signal für CF₃Ar-G bei 169.7 ppm auf. Das entspricht einem $\Delta\delta$ -Wert von 1.8 ppm. Bei den Diacetyl-Derivaten ist dieses Phänomen stärker ausgeprägt. Die ¹³C-Resonanz verschiebt sich von 174.4 ppm für C₆F₅-D nach 170.0 ppm für CF₃Ar-D und führt damit zu einem $\Delta\delta$ -Wert von 4.4 ppm.

Es ist nicht möglich, α -Diimine mit einer Tosyleinheit am Stickstoffatom nach der bewährten Methode zu synthetisieren. Auch aus Reaktionen von Glyoxal bzw. Diacetyl mit Tosylsulfanylamid konnten nur wieder die eingesetzten Stoffe nachgewiesen werden. Der Grund des Scheiterns dieser Umsetzung mag darin liegen, daß Tosylamid im Vergleich zum Wasser die stärkere Säure ist (pK_S (TsNH₂) = 9.61^[123]; pK_S (H₂O) = 15.74^[124]). Dementsprechend sollte Sauerstoff auch ein besserer Donor als der TsN-Ligand sein und von diesem nicht ohne weitere Umwege verdrängt werden können.

Die unkomplexierten α -Diimine können sechs mögliche Konformere bilden:

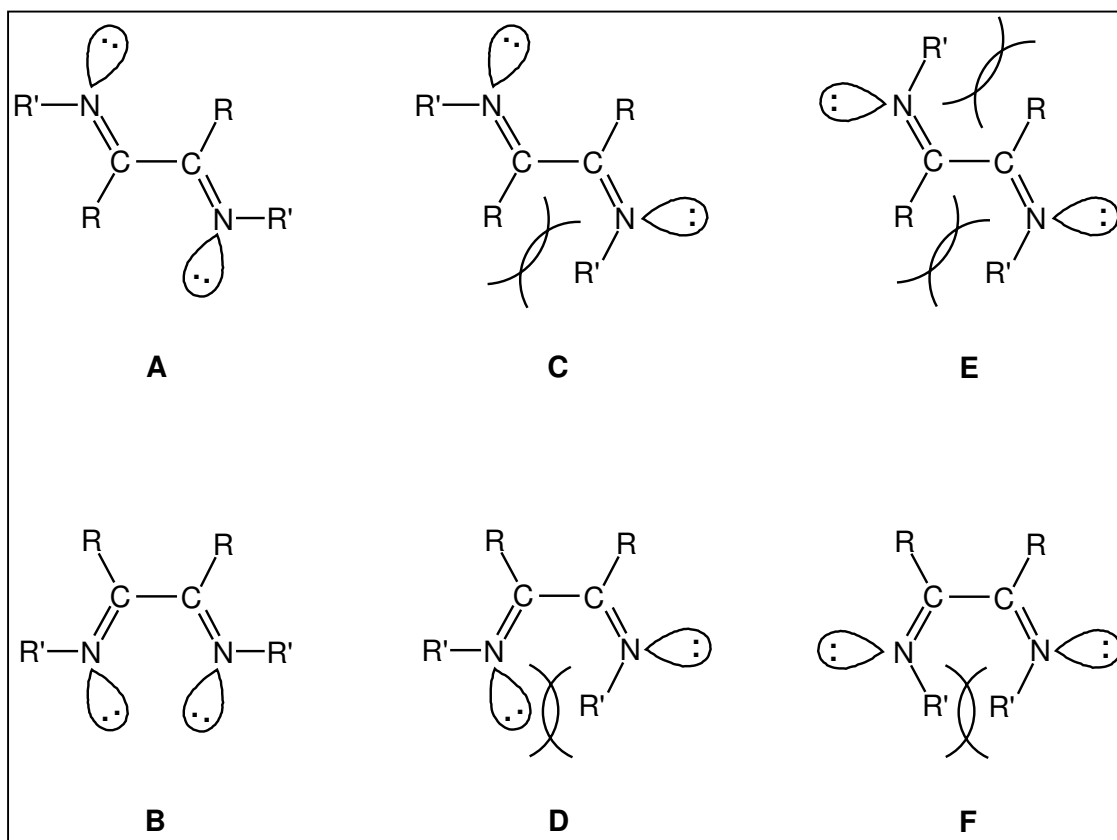


Abbildung 17: Mögliche Konformere der α -Diimine

Infolge sterischer Hinderung sind die Formen **A** (s-trans) und **B** (s-cis) bevorzugt. Die Diimine sollten durch ein Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ mit überwiegendem *trans*-Anteil zu charakterisieren sein.

Als zweizählige Liganden müssen sie notwendigerweise in der *cis*-Konfiguration vorliegen. Durch die Fixierung sind neben dem Entropie-Effekt der Chelatbildung zwei weitere Vorteile herauszuheben:

- Beim Konformer **B** besitzen die antibindenden Molekülorbitale die geeignete Symmetrie für eine Überlappung mit Metall-d-Orbitalen^[125].
- Die Wechselwirkung zwischen zwei konjugierten C=N-Systemen sollte in der *cis*-Konfiguration (Diederwinkel = 0) ein Maximum erreichen^[125].

Selbst bei -96°C konnten im NMR-Spektrum von **44** keine Hinweise auf die Konformere B, C, D oder E gefunden werden. Es trat lediglich eine leichte Verbreiterung der Peaks auf.

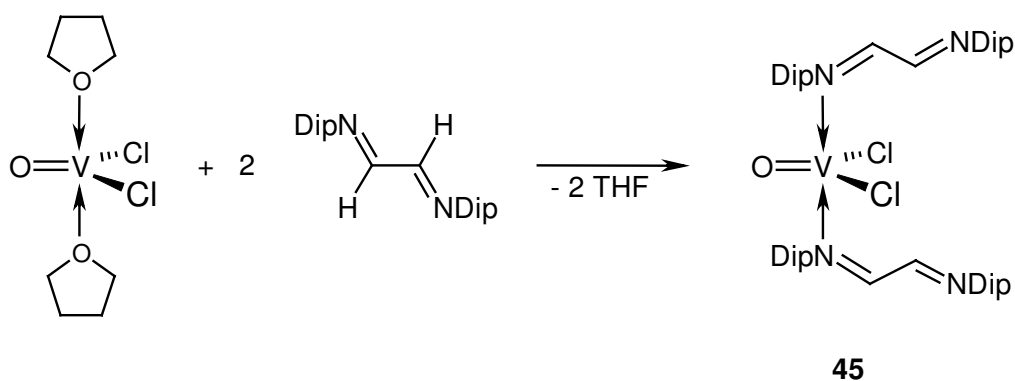
4. Darstellung von Verbindungen des Typs $[\text{VECl}_2\text{L}_2]$ ($\text{E} = \text{O}, \text{NAr}; \text{L} = \text{Dip-G}, \text{PiPr}_3$)

Zur Synthese von Vanadium(IV)-Verbindungen mit einem Diimin- sowie einem Imidoliganden wurde zuerst der d^1 -Komplex $[\text{VOCl}_2(\text{thf})_2]$ als Ausgangsstoff verwendet. Die Syntheseplanung sah vor, zunächst die THF-Moleküle durch ein chelatisierendes α -Diimin zu ersetzen. Anschließend sollte die Oxofunktion über die erarbeitete Sulfinylamin-Metathese in einen Imidorest überführt werden.

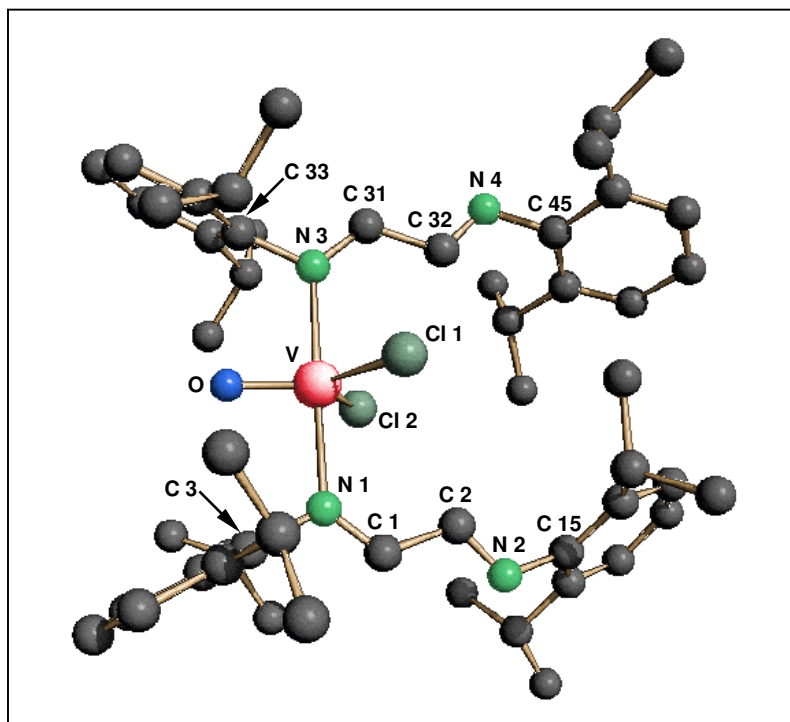
Zu Beginn wurde $[\text{VOCl}_2(\text{thf})_2]$ mit einem Äquivalent Dip-G umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde Toluol gewählt, das als nicht-koordinierendes Solvens keine Konkurrenz für das Diimin darstellt.

Aus der Reaktion wird eine paramagnetische orangebraune Substanz erhalten. Im IR-Spektrum ist neben der charakteristischen $\text{V}=\text{O}$ -Bande bei 1009 cm^{-1} auch die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung des Diimin-Liganden bei 1626 cm^{-1} zu beobachten. Beim freien Diimin tritt die Bande bei 1625 cm^{-1} auf. Weiterhin wird für **45** eine Bande bei 1595 cm^{-1} detektiert, die ebenfalls einer $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. In diesem Fall handelt es sich um eine $\text{C}=\text{N}$ -Bindung, bei der das Stickstoffatom an das Metallzentrum koordiniert ist. Die Verschiebung zu niedrigerer Frequenz beträgt 30 Wellenzahlen. Bei einer dinuclearen Platinverbindung, bei der ein α -Diimin $\sigma\text{-N}, \sigma\text{-N}'$ -verbrückend zwischen den beiden Metallatomen vorliegt, wird eine Hochfeldverschiebung der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung von 24 cm^{-1} im Vergleich zum freien Diimin festgestellt^[126].

Der Peak mit der höchsten Massenzahl liegt sowohl im EI- als auch im APCI-Massenspektrum bei $m/z = 376$ und ist dem freien Diimin zuzuordnen. Lediglich die Elementaranalyse gibt weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Verbindung. Demnach sind neben dem Oxo- und den Chloroliganden zwei Diimine anstelle der beiden THF-Moleküle an ein Vanadiumatom gebunden. Das erklärt die zunächst geringe Ausbeute der Verbindung von 42 %. Bei einer weiteren Durchführung des Experiments mit zwei statt nur einem Äquivalent des Diimins wurde laut IR-Spektrum und Elementaranalyse dasselbe Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt diesmal 87 %.



Zur weiteren Aufklärung der Koordinationssphäre des Komplexes wurde eine Kristallstruktur angestrebt. Einkristalle von **45** wurden aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Toluol/Pentan-Gemisch bei -30°C gewonnen. Der Komplex kristallisiert mit einem Molekül Pentan je Formeleinheit, das der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgeführt ist. Abbildung 18 gibt die Molekülstruktur wieder, in den Tabellen 14 und 15 sind die wichtigsten Bindungslängen und –winkel aufgeführt. Tabelle 16 enthält die wichtigsten Diederwinkel.

Abbildung 18: Molekülstruktur von **45**

V-N(1)	218.6(3)	V-N(3)	218.1(3)
V-Cl(1)	227.6(1)	V-Cl(2)	227.6(1)
V-O	157.6(2)		
N(1)-C(3)	146.1(4)	N(3)-C(33)	146.8(4)
N(1)-C(1)	127.1(4)	N(3)-C(31)	128.4(4)
C(1)-C(2)	146.3(5)	C(31)-C(32)	145.8(5)
C(2)-N(2)	126.9(4)	C(32)-N(4)	126.4(4)
N(2)-C(15)	142.6(4)	N(4)-C(45)	143.7(4)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen von **45** in pm

N(1)-V-N(3)	178.66(11)	N(1)-V-O	90.11(11)
N(3)-V-O	90.76(11)	Cl(1)-V-Cl(2)	121.79(5)
O-V-Cl(1)	119.96(11)	O-V-Cl(2)	118.25(11)
V-N(1)-C(1)	128.4(2)	V-N(3)-C(31)	128.7(2)
V-N(1)-C(3)	116.4(2)	V-N(3)-C(33)	116.53(19)
C(1)-N(1)-C(3)	115.3(3)	C(31)-N(3)-C(33)	114.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)	124.4(3)	N(3)-C(31)-C(32)	123.9(3)
C(1)-C(2)-N(2)	117.5(3)	C(31)-C(32)-N(4)	118.4(3)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel von **45** in °

C(3)-N(1)-C(1)-C(2)	4.9
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	8.7
C(1)-C(2)-N(2)-C(15)	6.8
C(33)-N(3)-C(31)-C(32)	2.7
N(3)-C(31)-C(32)-N(4)	2.9
C(31)-C(32)-N(4)-C(45)	2.3

Tabelle 16: Ausgewählte Diederwinkel von **45** in °

Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Einheiten in der Elementarzelle. Eine Einheit besteht aus einem Molekül des Komplexes sowie einem Pentanmolekül.

Das Vanadiumatom ist von seinen Liganden trigonal bipyramidal umgeben. Mit $178.66(11)^\circ$ kann der N(1)-V-N(1)-Winkel als linear bezeichnet werden. Weiterhin liegen beide O-V-Cl- sowie der Cl(1)-V-Cl(2)-Bindungswinkel sehr nahe 120° und auch die N-V-O-Abwinkelungen weisen mit $90.11(11)$ bzw. $90.76(11)^\circ$ keine Abweichungen von der idealen Geometrie auf. Die Winkelsumme der äquatorialen Liganden am Vanadiumatom beträgt ebenso wie die der beiden koordinierenden Stickstoffatome 360° .

Obwohl hier dem Vanadiumzentrum ein chelatisierender Ligand angeboten wird, werden - unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten des α -Diimins - beide axiale Positionen mit je einem Liganden besetzt. Dieser ist nur mit einem Stickstoffatom an das Zentralatom koordiniert, wobei beide N=C-C=N-Gerüste in die zur Oxofunktion entgegengesetzte Richtung ausgerichtet sind. Die beiden Chlorofunktionen und das Sauerstoffatom nehmen als stärkere Donoren die äquatorialen Plätze ein. Die Geometrie des Eduktes wird demnach nicht verändert. Auch bei verwandten Komplexen wie $[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]^{[127]}$ und $[\text{VOCl}_2(\text{py})_2]^{[128]}$ wird die Ausbildung einer trigonalen Bipyramide mit den Donorliganden in den axialen Stellungen bevorzugt. Die Kristallstruktur der letzteren Verbindung zeigt eine häufig

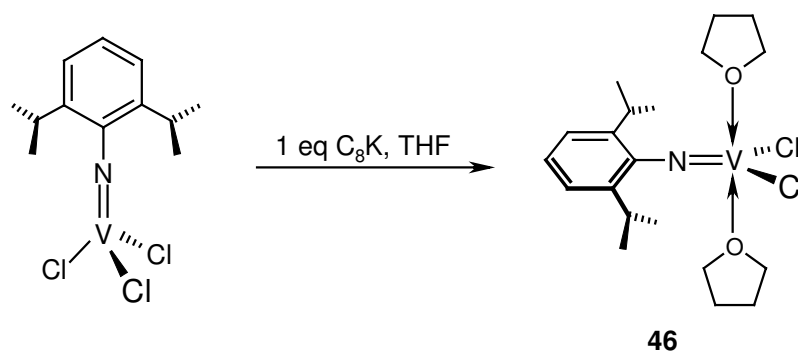
auftretende intermolekulare $V=O \cdots V=O$ -Wechselwirkung. Eine solche Fernordnung wird bei **45** nicht beobachtet. Ein Grund für das Fehlen intermolekularer Wechselwirkungen ist in der guten räumlichen Abschirmung des Sauerstoffs durch die Diimin-Liganden zu sehen.

Die Bindungslängen der Diimin-Stickstoffatome zum Metallzentrum betragen 218.6(3) bzw. 218.1(2) pm. Sie gleichen damit den gefundenen Bindungslängen von $[VOCl_2(NMe_3)_2]$ (218.1 bzw. 216.5 pm)^[127]. Bei $[VOCl_2(py)_2]$ betragen die V-N-Abstände 213.7 pm^[128]. Die N=C-Bindungslängen des Teils mit dem nicht-kordinierenden Stickstoffatom betragen 126.9(4) und 126.4(4) pm. Sie zeigen gegenüber dem Abstand im freien Diimin (126.6(3) pm^[120]) keine wesentliche Veränderung. Erwartungsgemäß sind die N=C-Bindungslängen mit den am Metallzentrum koordinierenden Stickstoffatomen gegenüber dem freien Liganden um 0.5 bzw. 1.8 pm verlängert. Die zentralen C-C-Gerüstabstände sind mit 146.3(5) bzw. 145.8(5) pm im Komplex und 146.7(5) pm beim ungebundenen Diimin wieder im gleichen Bereich anzutreffen. Weitere Unterschiede zwischen **45** und freiem Ligand treten bei den C-C=N-Bindungswinkeln auf. In Bezug auf das freie Diimin ist die C-C=N-Einheit mit dem koordinierenden Stickstoffatom in **45** um 3.7° bzw. 4.2° aufgeweitet. Auf der anderen Seite ist der Winkel des ungebundenen C-C=N-Abschnitts um 1.8° bzw. 2.7° verkleinert.

Überraschenderweise wird dasselbe Molekül auch aus der Umsetzung von VCl_4 mit einem Äquivalent des Liganden in Gegenwart von 2 Äquivalenten Lithium erhalten. Die Reaktion wird in THF durchgeführt, das in diesem Fall auch als Sauerstoffspender anzusehen ist.

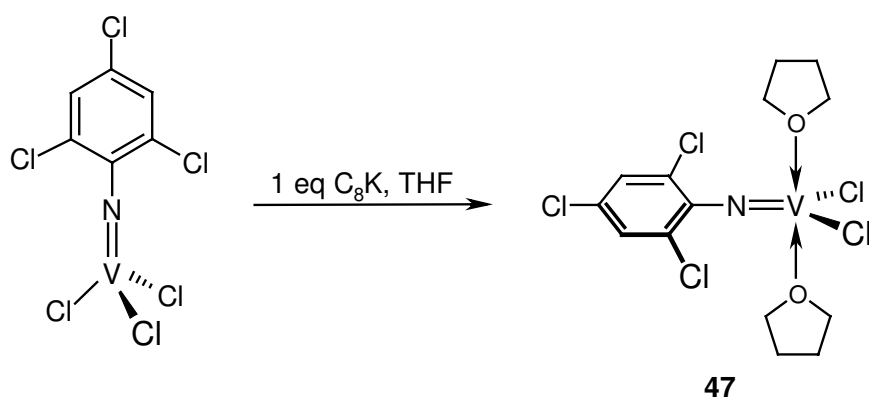
Aufgrund dieses Ergebnisses sollten weitere Verbindungen dieser Art dargestellt werden, die jedoch anstelle eines Oxoliganden einen Imidorest aufweisen. Dazu wurden zunächst zu $[VOCl_2(thf)_2]$ analoge Komplexe synthetisiert. Ein solcher Komplex mit einem *tert.*-Butylliganden wurde bereits durch Reduktion von $[V(NtBu)Cl_3]$ mit Magnesiumpulver oder Natriumsand erhalten^[129]. Das koordinierende Solvensmolekül hängt vom verwendeten Lösungsmittel ab.

Die Reaktion von $[V(NDip)Cl_3]$ (**V**) mit THF in Gegenwart eines Überschusses an Magnesiumpulver verläuft äußerst langsam. Selbst nach 48 Stunden hat sich nur etwa ein Drittel des Eduktes umgesetzt. Wird die Reduktion hingegen mit stöchiometrischen Mengen Kaliumgraphit durchgeführt, bildet sich das Produkt schon nach drei Stunden.



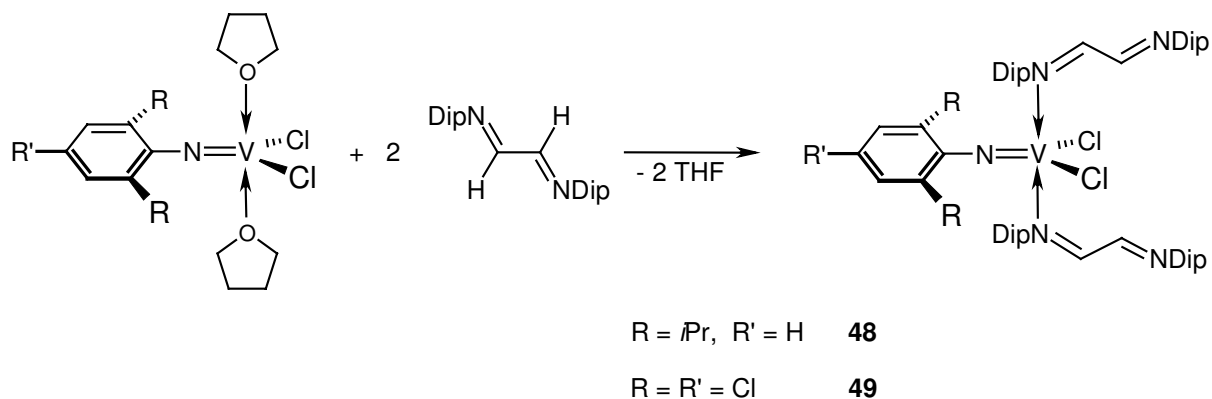
Der Komplex **46** liegt als paramagnetischer dunkelroter Feststoff vor. Neben einer Verschiebung der V=N-Absorptionsbande im IR-Spektrum spricht auch die Elementaranalyse für das Entstehen der Verbindung **46**. Im Massenspektrum sind nur Fragmente der Verbindung zu finden, denen $[V(NAr)Cl_2]$ und THF sowie deren Zerfallsprodukten zuzuordnen sind.

Bei der reduktiven Dehalogenierung von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ (**22**) mit Magnesium bestand die Gefahr, daß auch die Chlorosubstituenten des Aromaten angegriffen werden. Dies zusammen mit dem Vorteil der kürzeren Reaktionszeit sprach wiederum für C_8K als Reagenz der Wahl. Während der Reaktion färbt sich die Lösung innerhalb von drei Stunden deutlich sichtbar von Grün über Braun nach Rot.



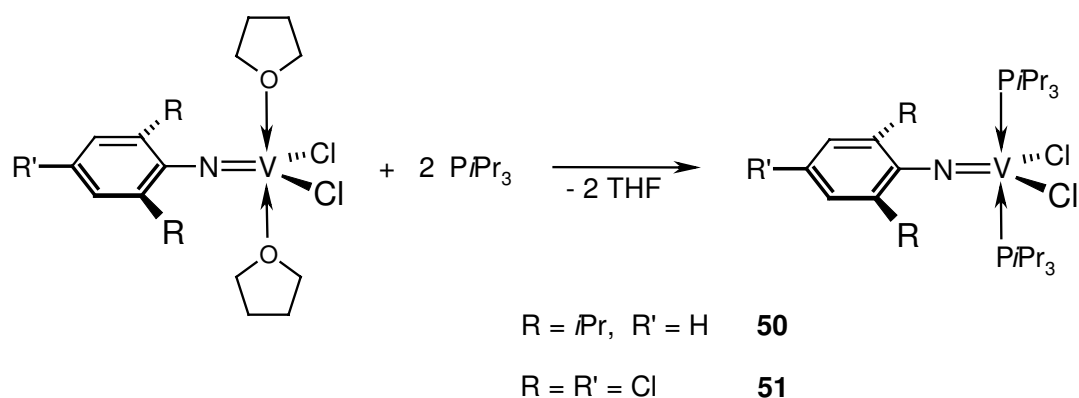
Verbindung **47** fällt als rotes Pulver an, das durch dieselben Hinweise identifiziert werden konnte, wie sie schon für **46** beschrieben wurden. Beide Komplexe sind gut in allen organischen Solventien außer den Alkanen löslich.

Trotz des wesentlich größeren sterischen Anspruchs der substituierten Arylimidoliganden gegenüber der Oxofunktion werden aus den Reaktionen von **46** und **47** mit jeweils zwei Äquivalenten Dip-G Bis(diimin)-koordinierte Komplexe erhalten. Damit keine Konkurrenz mit anderen adduktbildenden Substraten auftritt, wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet.



Die Verbindungen **48** und **49** fallen als rotbraune Feststoffe an, die auch an der Luft über mehrere Stunden ohne eintretende Zersetzung aufbewahrt werden können. In den beiden EI-Massenspektren können wiederum nur Ligandfragmente detektiert werden. Die Basispeaks treten bei $m/z = 333$ auf. Diese Massenzahl entspricht einem Molekül Dip-G, bei dem eine *iso*-Propylgruppe abgespalten ist.

Weiterhin wurden die Verbindungen **46** und **47** mit $PiPr_3$ umgesetzt. Das Reagenz wird in einem leichten Überschuß eingesetzt, da es sich aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit leicht wieder aus dem Reaktionsgemisch entfernen läßt. Nach der Zugabe des Phosphans zu einer toluolischen Lösung der Vanadiumkomplexe bei Raumtemperatur färben sich die Reaktionslösungen innerhalb von fünf Minuten tiefgün. Nach weiteren 15 Minuten Rühren findet ein erneuter Farbumschlag zurück nach Rot statt.



Die erhaltenen rotbraunen (**50**) bzw. braunen (**51**) Feststoffe sind in allen organischen Solventien außer den Alkanen gut löslich. Im Gegensatz zu den Diimin-koordinierten Analoga sind die Komplexe sehr luftempfindlich. Schon nach wenigen Sekunden unter Sauerstoffeinfluß fallen die faserartigen Substanzen in sich zusammen und nehmen eine wachsartige Konsistenz an.

In den APCI-Massenspektren sind keine Molekülpeaks zu beobachten, dafür können die Fragmente eindeutig den $[V(NAr)Cl_2]$ -Einheiten bzw. $PiPr_3$ zugeordnet werden.

Beim Vergleich der $V=N$ -Valenzschwingungen der Komplexe **46-51** können einige Gemeinsamkeiten festgestellt werden. Zunächst einmal erscheinen die Banden bei den Vanadium(IV)-Komplexen allgemein bei einer niedrigeren Frequenz als bei den entsprechenden Vanadium(V)-Verbindungen. $\nu(V=N)$ von $[V(NDip)Cl_3]$ (V) ist bei 1181 cm^{-1} zu finden, die Bande von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ (**22**) tritt bei 1150 cm^{-1} auf. Die Absorptionen der d^1 -Verbindungen sind allgemein um 8-16 bzw. 12-33 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

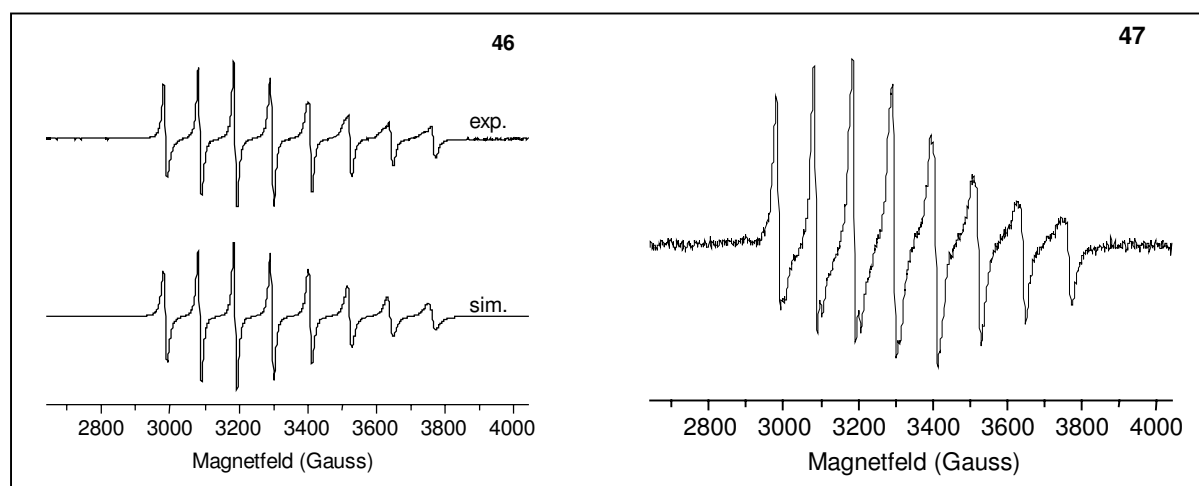
L	[V(NDip)Cl ₂ L ₂]	[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂ L ₂]
THF	1173	1138
Dip-G	1177	1140
PiPr ₃	1165	1117

Tabelle 15: V=N-Valenzschwingungen von Komplexen des Typs [V(NAr)Cl₂L₂] in cm⁻¹

Auch zwischen den verschiedenen Liganden können Unterschiede beobachtet werden. So absorbieren die Verbindungen mit zwei mono-koordinierenden Diiminen mit $\nu(\text{V}=\text{N}) = 1177$ bzw. 1140 cm^{-1} bei den höchsten Frequenzen. Schon aus dem IR-Spektrum sowie der Kristallstrukturanalyse von **45** hatte sich ergeben, daß dieser Ligand rein koordinativ an das Vanadiumatom gebunden ist. Die Werte für die THF-Komplexe liegen mit Absorptionen bei 1173 bzw. 1138 cm^{-1} im selben Bereich wie die der Diimin-Verbindungen. Anders verhält es sich bei den Phosphanliganden. Obwohl die PiPr₃-Gruppen eine wesentlich geringere Masse aufweisen als die Diiminliganden, erniedrigt sich die benötigte Frequenz zur Anregung der V=N-Bindung um 12 bzw. 23 cm^{-1} in Relation zu den Stickstoffliganden. Im Gegensatz zu N- und O-Donoratomen können Phosphane Elektronendichte des Metalls in die P-C- σ^* -Orbitale aufnehmen. Die starke σ -Donorkomponente des Phosphans führt zu einer Schwächung der Metall-Stickstoff-Doppelbindung, was auch die höhere Luftempfindlichkeit der Komplexe **50** und **51** erklärt.

Die EPR-Spektren der Verbindungen **46-51** zeigen eindeutig das Vorliegen von Vanadium(IV)-Verbindungen an. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur an toluolischen Lösungen der Komplexe vorgenommen. Aufgrund des Kernspins des ⁵¹V-Kerns wird in allen Fällen eine Hyperfeinaufspaltung in Form eines Oktetts beobachtet.

Die Computersimulation des Spektrums von **46** ergibt einen g-Tensor von 1.954 und eine Linienbreite von $\Delta B = 17.7\text{G}$.

Abbildung 19: EPR-Spektren der Verbindungen **46** und **47**

Das Spektrum von **47** konnte nicht simuliert werden. Da in Toluol ein kleiner Festkörperanteil in der Lösung verbleibt, tritt eine unsymmetrische Verbreiterung der acht Linien auf.

Die Komplexe **48** und **49** mit jeweils zwei monokoordinierten Diiminliganden zeigen ebenfalls eine Hyperfeinspaltung, jedoch mit einer starken Linienverbreiterung. Diese deutet eine nicht aufgelöste Aufspaltung der Linien an.

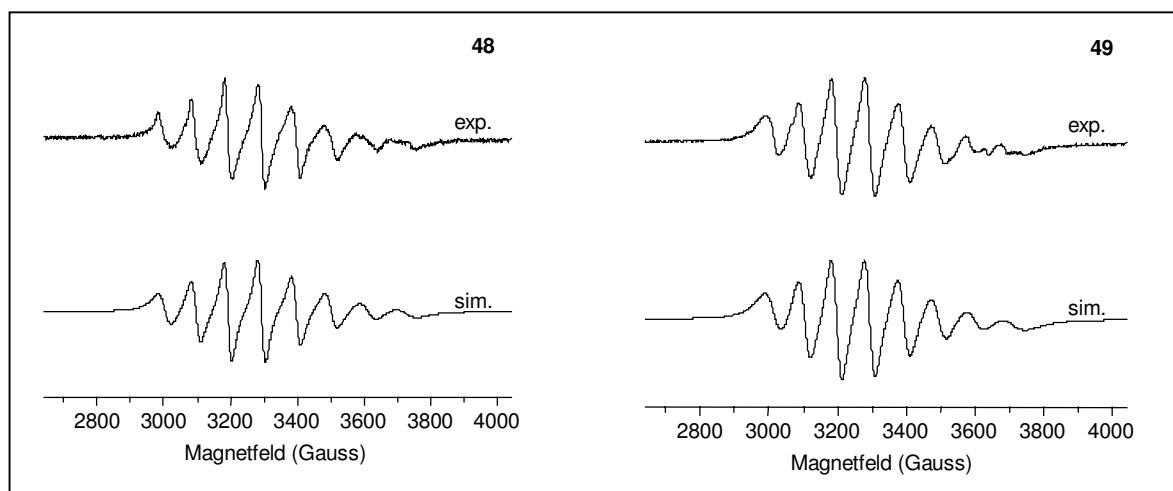


Abbildung 20: EPR-Spektren der Verbindungen **48** und **49**

Durch Simulation der Spektren wurden g-Faktoren von 1.961 für **48** und 1.963 für **49** ermittelt. Während die Linienbreite für **48** noch 43.4 G beträgt, ist sie für **49** auf 60.4 G verbreitert. Da der g-Faktor nicht beeinflusst wird, sind die Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung unverändert. Vermutlich spalten die zusätzlichen Chloratome ($I = 3/2$) am aromatischen System die Linien noch einmal auf, was jedoch nicht aufgelöst wird.

In den EPR-Spektren der Phosphan-Komplexe **50** und **51** kann neben der Hyperfeinaufspaltung auch eine Superhyperfeinstruktur beobachtet werden. Diese wird durch die dipolare Wechselwirkung des ungepaarten d^1 -Elektrons des Vanadiums (IV) mit dem Kernspin der magnetisch äquivalenten ^{31}P -Kerne ($I = 1/2$) verursacht. Als Aufspaltungsmuster sollte ein Oktett von Triplets mit einem Verhältnis von 1:2:1 auftreten. Eine Inäquivalenz der Phosphoratome würde zu einer Aufspaltung mit einem 1:1:1:1-Verhältnis führen.

Wahrscheinlich tritt in Lösung eine Zersetzung der Verbindungen ein, die zu einer Verschiebung der Linienverhältnisse führt. Dadurch war auch eine Simulation der Spektren nicht möglich.

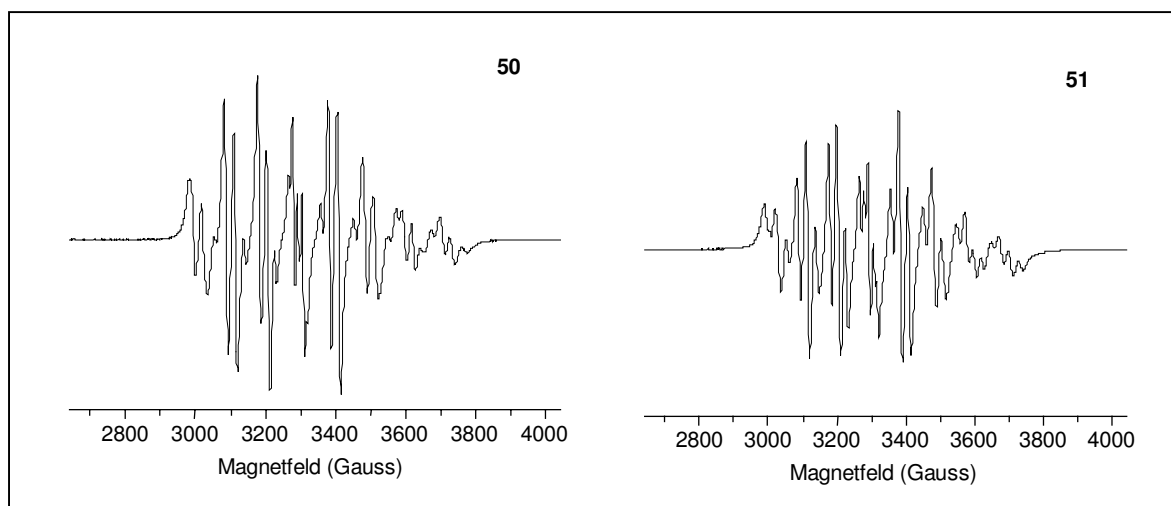


Abbildung 21: EPR-Spektren der Verbindungen **50** und **51**

Bei keinem der Komplexe ist unter den gewählten Bedingungen eine Superhyperfeinaufspaltung aufgrund einer Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspin des Vanadiums und des Imidostickstoffatoms sichtbar. Diese würde sich beim ^{14}N -Kern in einer Aufspaltung zu drei gleich großen Linien äußern. Des Weiteren ist keine weitere Aufspaltung durch Wechselwirkung mit den Chloratomen ($I = 3/2$) festzustellen. Auch bei vergleichbaren Vanadium(IV)-dichloriden war eine solche Aufspaltung nicht zu verzeichnen^[130].

5. Synthese von Vanadium-Komplexen mit chelatisierenden α -Diiminliganden

Da bei den Reaktionen ausgehend von $[\text{VOCl}_2(\text{thf})_2]$ sowie $[\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$ nur Produkte mit zwei einfach koordinierenden Diiminliganden erhalten wurden, ist ein anderes Vorgehen erforderlich. Um sicherzustellen, daß das α -Diimin mit beiden Stickstoffatomen an das Zentralatom komplexiert, wurden im folgenden zunächst solvensfreie Vanadiumimido-trichloride mit verschiedenen N-substituierten Diiminen umgesetzt. Bei der Koordination von Verbindungen des Typs $[\text{V}(\text{NR})\text{X}_3]$ mit zweizähligen Donorliganden ist schon häufiger die Bildung oktaedrischer Komplexe nachgewiesen worden^[131].

Erst in einem anschließenden Schritt sollten die erhaltenen Substanzen zu d^1 - oder d^2 -Vanadiumverbindungen reduziert werden.

5.1. Komplexierung von Vanadiumimido-trichloriden mit α -Diiminen

Bei der Koordination von 1,4-Diazadienen an Vanadiumimido-trichlorid können zwei mögliche Konstitutionsisomere gebildet werden:

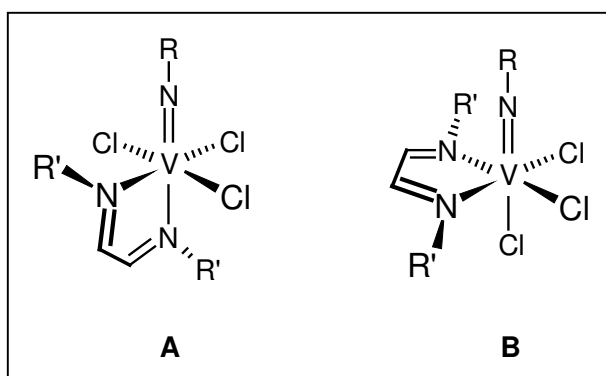
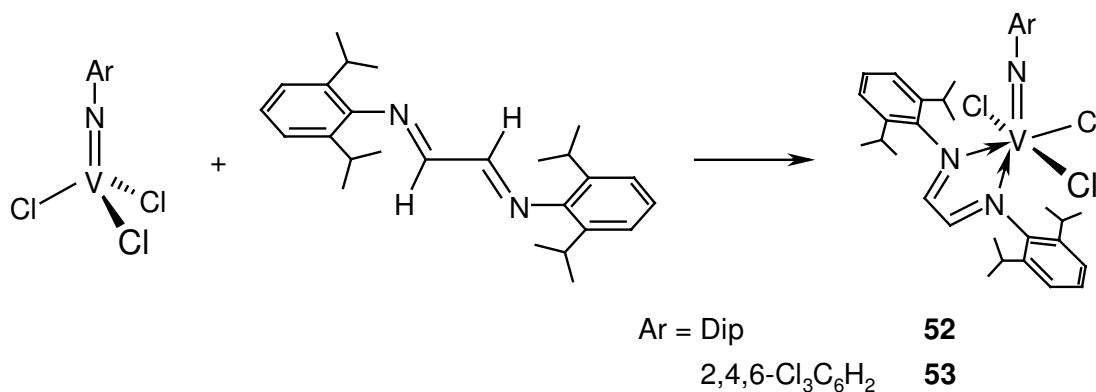


Abbildung 22: Mögliche Isomere der Vanadiumimido-trichloride mit chelatisierenden Diiminen

Im Fall **A** nimmt einer der koordinierenden Stickstoffatome des α -Diimins eine äquatoriale, der andere die zum Imidoliganden axiale Position ein. Das führt zu einer Inäquivalenz der beiden Iminstickstoffatome und derer Liganden sowie der beiden Kohlenstoffatome der Ligandbrücke. Dies äußert sich u.a. in der Aufspaltung der Resonanzen in den NMR-Spektren. Bei einem äquatorial/äquatorial-gebundenen Diimin entsteht Komplex **B**. Aufgrund der chemisch äquivalenten Stickstoffatome sollte eine Aufspaltung der Peaks in den Kernresonanzspektren unterbleiben.

Für die Komplexierungen wurde zum einen die bekannte Verbindung $[\text{V}(\text{NDip})\text{Cl}_3]$ (**V**) ausgewählt, die mit einem sterisch anspruchsvollen elektronenreichen Imidorest ein Aspekt der möglichen Varianten verkörpert. Auf der anderen Seite bildet $[\text{V}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]$ (**22**) den Ausgangspunkt. Diese Verbindung zeichnet sich durch elektronenziehende Substituenten am Aromaten aus, die zudem wenig Raum beanspruchen.

Die Umsetzungen der Vanadiumkomplexe mit Dip-G wurden in Methylenchlorid bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei färben sich die Reaktionslösungen bei der Ligandzugabe spontan dunkelrot. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel wird schon nach wenigen Minuten eine weitere Farbänderung Richtung orange bis braun beobachtet. Wird die Reaktion abgebrochen solange das Gemisch eine klare rote Farbe aufweist, erhält man den gewünschten Adduktkomplex. Die isolierten Substanzen der braunen Reaktionslösungen weisen hingegen erhebliche paramagnetische Anteile auf.



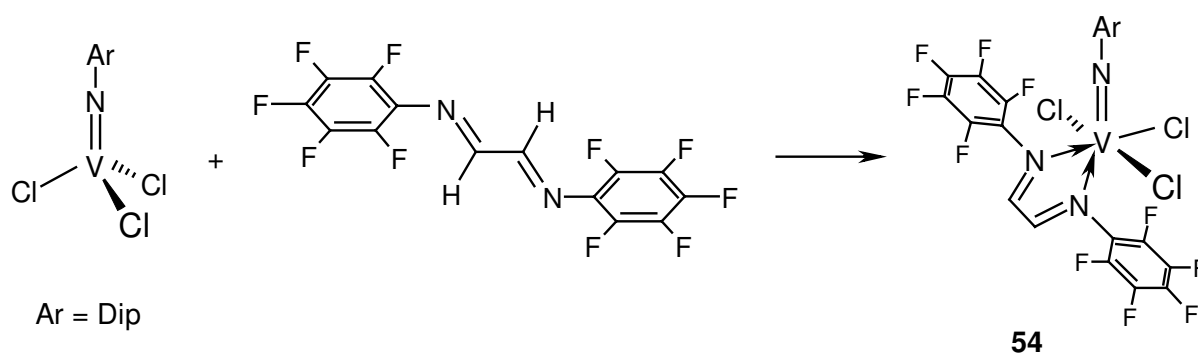
In den Massenspektren entsprechen die Peaks mit dem höchsten m/z -Wert den Komplexen unter Abspaltung zweier Chloroliganden. Es kann dennoch davon ausgegangen werden, daß **52** und **53** Trichloro-Verbindungen sind, da im EI-MS auch Fragmente detektiert werden, die den Zusammensetzungen $[V(NAr)Cl_3]$ entsprechen. Die C=N-Valenzschwingungen der Diiminliganden sind im IR-Spektrum mit 1624 cm^{-1} gegenüber dem freien Liganden (1625 cm^{-1}) nicht verschoben.

Die diamagnetischen Produkte **52** und **53** weisen in den NMR-Spektren kaum Verschiebungen im Vergleich mit den Edukten auf. Allerdings können für die *iso*-Propylgruppen am Aromaten des Diiminliganden keine Aufspaltungen mehr beobachtet werden. Durch eine Nichtäquivalenz der beiden Iminstickstoffatome und deren Substituenten sind die Resonanzen derart überlagert, daß jeweils nur breite Peaks detektiert werden. Die Protonen der C₂-Brücke spalten zu zwei intensitätsgleichen, leicht verbreiterten Singulets auf. Damit sollte der Ligand, wie eingangs unter **A** dargestellt, äquatorial/axial koordinieren. Eine solche geometrische Anordnung wird nicht nur bei DME- und Bipyridin-Komplexen von $[V(NR)Cl_3(\text{bipy})]$ ^[131b,c], sondern auch bei $[V(\text{NDip})Cl_3(\text{P-P})](\text{P-P} = \text{depe, dppe})$ ^[131c] bevorzugt.

Im Gegensatz zum Dip-G-Diimin ist das N-Pentafluorphenyl-substituierte Derivat **41** nur mäßig löslich in CH₂Cl₂. Aus diesem Grund wurde dieser Ligand in einem leichten Überschuß zur Komplexierung der Vanadiumimido-trichloride eingesetzt. Es sollte damit gewährleistet sein, daß eine vollständige Umsetzung erfolgt.

Aus der Reaktion der Trichlorphenylimido-Verbindung mit C₆F₅-G ist kein einheitliches Produkt isolierbar. Nach einer Koordination durch den Diiminliganden ist der Aufbau von Vanadium-Fluor-Wechselwirkungen denkbar, die zu Folgereaktionen führen könnten. Ebenso führt die Verwendung eines Unterschusses an Diimin lediglich zu Produktgemischen.

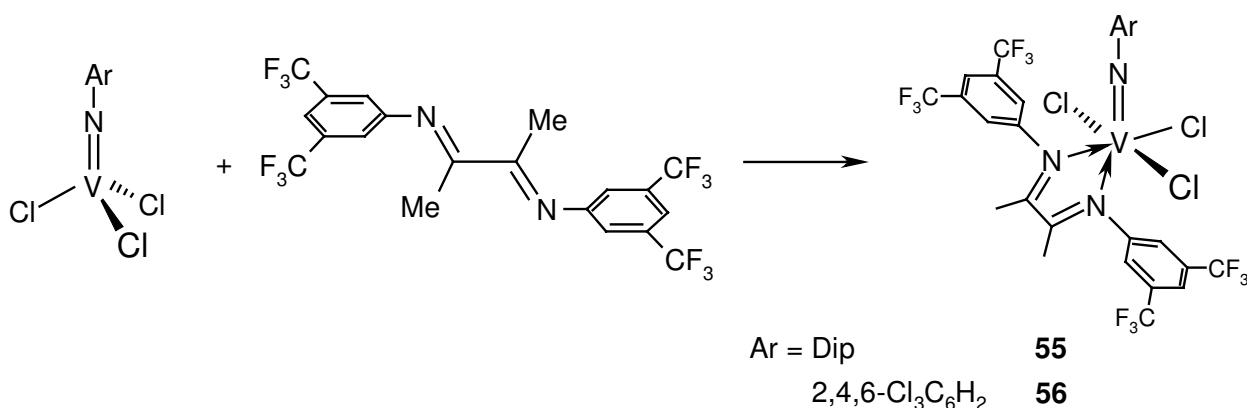
Die Komplexierung mit C₆F₅-G gelingt jedoch ausgehend vom elektronenreichen $[V(\text{NDip})Cl_3]$. Eine Weiterreaktion mag in diesem Fall aufgrund der sterischen Abschirmung durch die *iso*-Propylgruppen des Imidosubstituenten unterbunden werden. Auch eine stärkere und damit reaktionsträgere Vanadium-Imido-Doppelbindung, die auf den elektronenreichen Dip-Substituenten zurückzuführen ist, wäre denkbar.



Die Verbindung **54** fällt als violetteres Pulver aus dem Reaktionsgemisch in Methylenchlorid aus. Es ist unlöslich in Alkanen und Toluol, löst sich hingegen in der Hitze in chlorierten Solventien. Das veränderte Löslichkeitsverhalten dieses Komplexes im Vergleich mit **52** ist auf das unterschiedlich N-substituierte Diimin zurückzuführen.

Obwohl die Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum von **54** wegen der nicht äquivalenten perfluorierten Aromaten leicht verbreitert sind, kann die Aufspaltung der Peaks aufgrund der Fluor-Fluor-Kopplungen beobachtet werden. Es werden jeweils zwei Sets der Triplets für die *meta*- und *para*-substituierten Fluoratome gefunden, die sich durch die verschiedenen Intensitäten (2 bzw. 1 H) gut unterscheiden lassen. Auch für F_{ortho} tritt eine Aufspaltung zu zwei Dubletts auf. Aufgrund der zahlreichen ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen und dem geringen Anteil an gelöstem Produkt ist eine Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich. Im Massenspektrum ist zwar kein Molekülpeak zu erkennen, dafür können Fragmente dem Diimin (z.B. $m/z = 369$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-G}^+ - \text{F}$) bzw. dem Imidokomplex (z.B. $m/z = 162$, DipH^+) zugeordnet werden. Ein wichtiger Hinweis auf die Zusammensetzung des Moleküls ist der Elementaranalyse zu entnehmen, die mit dem Strukturvorschlag übereinstimmt.

Als weitere Variation wurden die beiden Vanadiumimido-Trichlorokomplexe mit dem Diacetyl-Derivat **44** umgesetzt. Mit den Bis(3,5-trifluormethyl)-phenylresten befinden sich Arylsubstituenten mit elektronenziehenden Gruppen in den sterisch weniger relevanten *meta*-Positionen an den Iminstickstoffatomen.

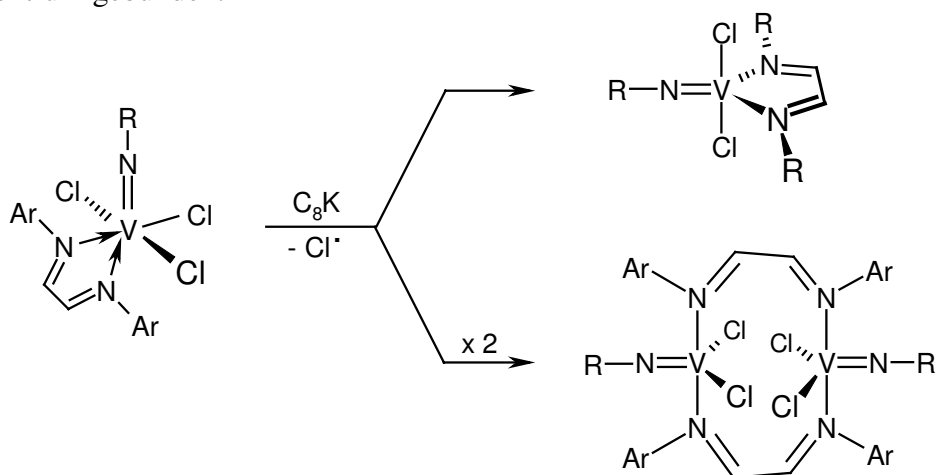


Obwohl sich dieses α -Diimin wesentlich besser löst als die Glyoxal-Abkömmlinge, erfolgt der für die eintretende Reaktion kennzeichnende Farbumschlag von Rot nach Grün erst nach fünf Minuten. Außer Methylenchlorid kann auch Toluol als Lösungsmittel eingesetzt werden, ohne daß Folgereaktionen einsetzen.

In den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren treten zumeist scharfe Peaks auf. Die Fluorresonanzen der CF_3 -Gruppen verdoppeln sich aufgrund der Nichtäquivalenz der beiden Iminstickstoffatome ebenso wie die Signale der Methylgruppen im Protonenspektrum. Die Resonanzen des Aromaten am Diimin treten als breite Singulets auf. Unerwarteterweise verschiebt sich die $\text{C}=\text{N}$ -Absorptionsbande in den IR-Spektren bei beiden Komplexen im Vergleich zum freien Diimin um 27 Wellenzahlen zu tieferen Frequenzen. Bei den Verbindungen **55** und **56** wird sie bei 1645 cm^{-1} beobachtet, während sie beim unkoordinierten Liganden bei 1618 cm^{-1} auftritt.

Erste Umsetzungen der Vanadiumimido-Diiminkomplexe mit Kaliumgraphit zeigen, daß eine selektive Reduktion realisierbar ist. Aus den Reaktionen der Komplexe **53** und **54** mit jeweils einem Äquivalent C_8K werden orangebraune, paramagnetische Substanzen erhalten. In den IR-Spektren können keine nennenswerten Verschiebungen beobachtet werden. In den Massenspektren treten lediglich Signale auf, die den freien Diimin und deren Fragmenten zugeordnet werden können. Die EPR-Spektren weisen zwar auf das Vorliegen von Vanadium(IV)-Komplexen hin, allerdings konnten sie aufgrund einer starken Linienverbreiterung nicht simuliert werden.

Bei der Reduktion des Metallatoms unter Abstraktion eines Chlorradikals sind zwei Reaktionsprodukte denkbar. Zum einen kann das α -Diimin unter Erhalt der Chelatisierung zusammen mit dem Imidoligand die äquatorialen Positionen einer trigonal bipyramidalen Koordination des Vanadium(IV)-atoms einnehmen. Andererseits ist eine Dimerisierung möglich, wobei der Diiminligand eine verbrückende Funktion zwischen zwei Vanadiumzentren ausübt. Die Iminstickstoffatome sind in diesem Fall axial am Metallzentrum gebunden.



Bei der Reduktion von **54** mit zwei Äquivalenten C_8K entsteht ein violetter Feststoff, der sowohl diamagnetische als auch paramagnetische Anteile aufweist. Im 1H -NMR-Spektrum sind jedoch keine Signale zu finden, die dem eingesetzten d^0 -Komplex zugeordnet werden können. Eine Trennung der Produkte durch Umkristallisieren aus Toluol oder Methylenchlorid ist allerdings nicht möglich.

5.2. Umsetzungen von $[VCl_3(thf)_3]$ mit α -Diiminen

Bei den Umsetzungen von $[VCl_3(thf)_3]$ mit verschiedenen α -Diiminen in Toluol treten deutliche Reaktivitätsunterschiede auf. Es wurden jeweils Gemische aus dem Vanadiumtrichlorid und einem Äquivalent eines 1,4-Diazadiens in Toluol aufgenommen und bei Raumtemperatur gerührt.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von C_6F_5 -G (**41**) färbt sich das Reaktionsgemisch erst nach 30 Minuten langsam dunkler. Nach drei Stunden ist kein Festkörperanteil mehr in der Lösung enthalten. Das erhaltene violette Substanzgemisch besteht sowohl aus paramagnetischen als auch aus diamagnetischen Produkten.

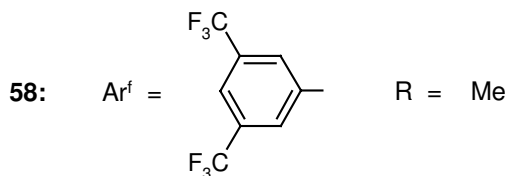
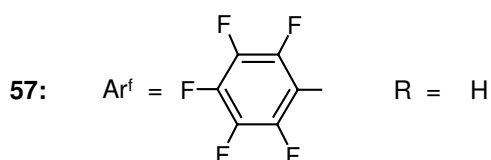
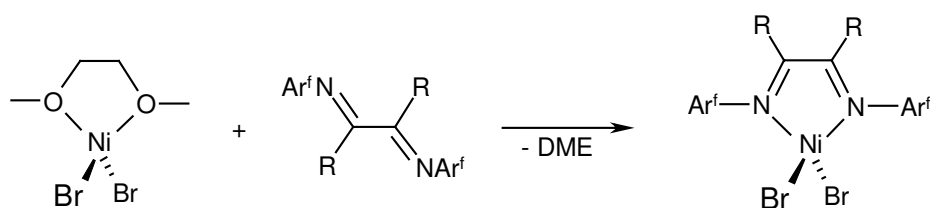
Bei Verwendung von Dip-G findet bei Zugabe des Lösungsmittels ein spontaner Farbumschlag nach grün statt. Der isolierte dunkelgrüne Feststoff ist extrem luftempfindlich und färbt sich in Anwesenheit von Sauerstoff innerhalb weniger Sekunden rot. Im EI-Massenspektrum treten lediglich Signale auf, die dem freien Diimin und seinen Fragmenten zugeordnet werden können. Die Elementaranalyse der paramagnetischen Verbindung deutet auf eine Zusammensetzung der Art $[VCl_3(Dip-G)]$. Das Diazadien mit den sterisch anspruchsvollen Resten würde damit alle drei THF-Liganden verdrängen, obwohl es maximal zwei Koordinationsstellen besetzen kann. Im IR-Spektrum ist eine Absorption der C=N-Valenzschwingung bei 1626 cm^{-1} zu beobachten (Dip-G: 1625 cm^{-1}). Weitere Banden in dem Bereich, die auf monodentate Diiminliganden hinweisen, können nicht gefunden werden.

Bei der Umsetzung von $[VCl_3(thf)_3]$ mit CF_3 Ar-D (**44**) färbt sich das Reaktionsgemisch beim Lösen in Toluol unmittelbar dunkelrot. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen im Hochvakuum wird ein rotes Pulver erhalten, in dessen Massenspektrum sowohl Signale für das Diimin als auch für THF auftreten. Ein Molekülpeak oder andere Vanadium enthaltende Fragmente können nicht gefunden werden. Im IR-Spektrum ist nur eine Bande für $\nu(C=N)$ bei 1622 cm^{-1} zu erkennen, die gegenüber dem freien Diimin um 4 cm^{-1} in Richtung tieferen Frequenzen verschoben ist. Nach den Werten der Elementaranalyse könnte ein

Komplex des Typs $[\text{VCl}_3(\text{thf})(\text{CF}_3\text{Ar-D})]$ vorliegen. In diesem Fall würden alle Koordinationsstellen des Oktaeders besetzt bleiben, was auch die höhere Stabilität im Vergleich zum erhaltenen Produkt aus der zuvor beschriebenen Umsetzung von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ mit Dip-G erklären würde.

6. Synthese von Nickelkomplexen mit chelatisierenden α -Diiminen

Die Synthesen von $[\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-G})]$ und $[\text{NiBr}_2(\text{CF}_3\text{Ar-D})]$ gelingen in Anlehnung an eine Literaturvorschrift für nicht-fluorierte Diiminliganden^[132] ausgehend von $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ und einem leichten Überschuss des entsprechenden α -Diimins. Bei den Umsetzungen in Methylenchlorid ist innerhalb von fünf Minuten ein Farbumschlag nach Olivgrün zu beobachten. Aufgrund ihrer Unlöslichkeit fallen die Produkte aus der Reaktionslösung aus, wodurch sie leicht von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen abgetrennt werden können.



Die Komplexe **57** und **58** werden als grünbraune Feststoffe erhalten. Sie sind in allen gängigen organischen Solventien unlöslich. In den IR-Spektren erscheinen die C=N-Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen im Vergleich zu den freien Diiminen. Dieser Effekt tritt allerdings in unterschiedlichem Grad auf. Die C=N-Absorptionsbande ist für Komplex **57** bei 1646 cm^{-1} zu finden und unterscheidet sich von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-G}$ (**41**, 1644 cm^{-1})

nur wenig. Die C=N-Valenzschwingung der Verbindung **58** absorbiert bei 1634 cm^{-1} , während der freie Ligand (**44**) eine derartige Bande bei 1618 cm^{-1} zeigt. Dasselbe Phänomen konnte im gleichen Ausmaß schon bei den Komplexen **55** und **56** beobachtet werden.

Beide Verbindungen sind paramagnetisch, daher sind NMR-Spektren schlecht zugänglich. Dies steht im Einklang mit literaturbekannten Diiminkomplexen, die aufgrund ihres tetraedrischen Baus ebenfalls paramagnetisch sind^[133]. In Abbildung 23 ist die Kristallstruktur von $[\text{NiBr}_2(\text{tBu-G})]$ als repräsentatives Beispiel für diese Verbindungsklasse dargestellt.

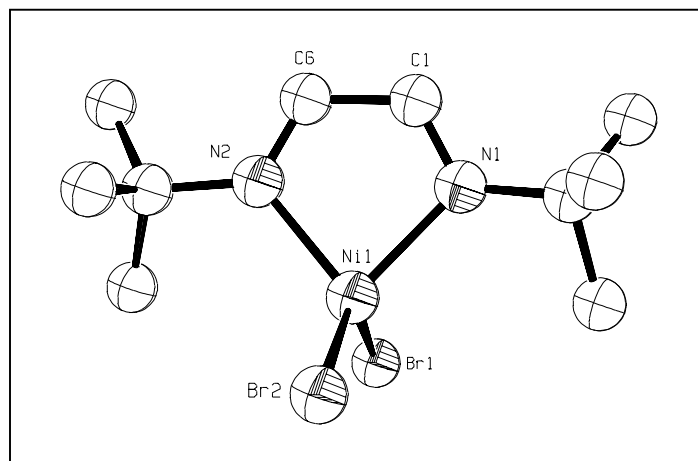


Abbildung 23: Kristallstruktur von $[\text{NiBr}_2(\text{tBu-G})]$ ^[133]

IV. Polymerisationskatalyse

1. Kenntnisstand

Die Entdeckung der Übergangsmetall-katalysierten Olefinpolymerisation in den fünfziger Jahren war ein Wendepunkt in der technischen Darstellung von Kunststoffen. Im Laufe der Zeit haben sich auf diesem Gebiet zwei verschiedene Arten von Katalysatoren in der kommerziellen Anwendung durchgesetzt. Da sind zum einen die auf Chrom basierenden heterogenen Katalysatorsysteme zu nennen, die 1958 von *J.P. Hogan* und *R.L. Banks* entdeckt wurden und mittlerweile unter dem Namen „Phillips-Katalysatoren“ geläufig sind^[134]. Deren Darstellung erfolgt durch Trägerung anorganischer Chromverbindungen wie Chromtrioxid oder anderer Cr(III)-Salze auf Silicagel und anschließender Aktivierung mit Wasserstoff^[135]. Die Palette der Katalysatoren wurde nach und nach auch durch lösliche organische Verbindungen wie dem Chromocen erweitert^[136]. Das System ist hochaktiv und bietet den Vorteil, daß ein Cokatalysator nicht nötig ist. Die chemische Struktur wie auch die Oxidationsstufe der aktiven Spezies sind jedoch noch immer ungeklärt. Es gilt jedoch als erwiesen, daß die Polymerisation durch wiederholte Insertion des Olefins in oberflächengebundenen Chromalkylen voranschreitet.

Die zweite Gruppe der Katalysatoren wurde von *K. Ziegler* und *G. Natta* entdeckt, die sich auf Metallhalogeniden der Gruppe IV und Aluminiumalkylen begründet und zur Bildung von hochkristallinen Polymeren führt^[137]. Die Entwicklung auf diesem Gebiet schritt rasch voran, wobei vor allem die Metallocene der vierten Gruppe für Aufsehen gesorgt haben, da diese aufgrund ihres Löslichkeitsverhaltens die Voraussetzungen für homogene Reaktionen schafften^[138]. Sie besitzen nach der Aktivierung mit Aluminiumalkylen zwar nur eine mäßige Aktivität in der Polymerisation von Ethen, konnten aber nach ihrer Strukturaufklärung einen wesentlichen Teil zur Klärung des Mechanismus der Olefinpolymerisation beitragen, indem sie als lösliche Modelle für die bisher heterogenen Systeme fungierten. 1964 wurde von *E.J. Arlman* und *P. Cossee* ein Mechanismus für die Polyinsertion postuliert (siehe Abbildung 24), der bis heute gebräuchlich ist^[139].

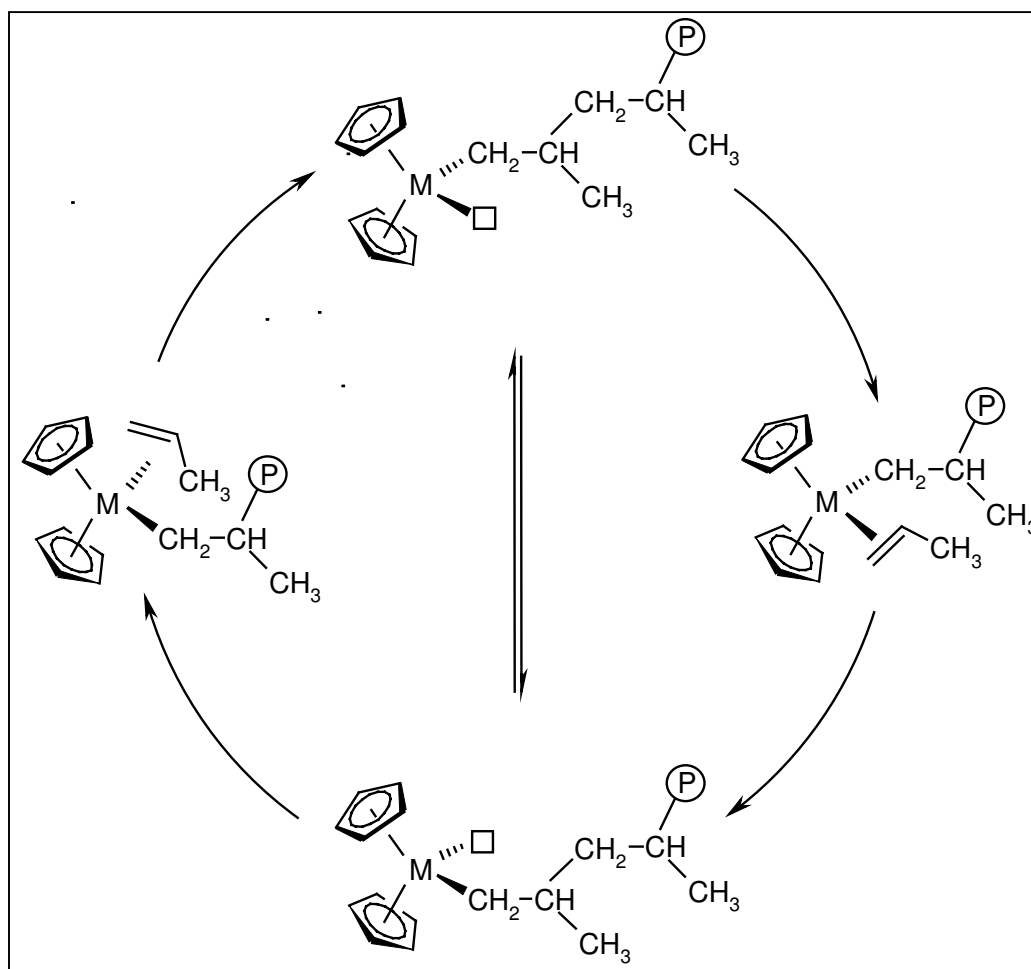


Abbildung 24: Cossee-Arman-Mechanismus

Das Metall weist zwei mögliche Koordinationsstellen in cis-Konfiguration auf. Eine davon ist verfügbar, so daß das Monomer koordinieren kann und im Falle eines α -Olefins stereospezifisch ausgerichtet wird. Die andere Koordinationsstelle ist mit einem Alkyligenanden besetzt, in die das Olefin unter Bildung einer neuen Metall-Alkyl-Bindung insertiert. Das Kettenwachstum erfolgt durch wiederholte „migratory insertion reaction“, jeweils einhergehend mit der Koordination eines weiteren Monomers.

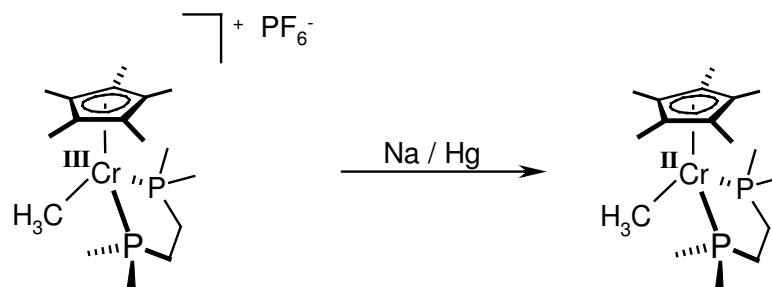
Nach der Beobachtung, daß Spuren von Wasser die Aktivität des Katalysatorsystems steigern und der darauf folgenden Einführung von Methylalumoxan (MAO) als sehr effektiven Cokatalysator, traten die Metallocene ihren Siegeszug in der Polymerisationskatalyse an^[140]. Es wurde eine Reihe von strukturell wohldefinierten Verbindungen entwickelt und an ihnen die Natur der aktiven Spezies in der Ziegler-Natta-Katalyse auf molekularer Ebene untersucht. Ebenso bestand nun die Möglichkeit, über die Struktur des Metallocen-Katalysators die Taktizität von Polypropylenen kontrollieren zu können^[141].

Seit den Pionierarbeiten von *H.W. Turner* und *R.R. Schrock* hat sich die Theorie etabliert, daß ein 14-Elektronen-Alkyl-Komplex der Art $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ die Kettenfortpflanzung forciert^[142].

Kinetische Studien haben weiterhin die bedeutende Rolle der α -agostischen Wechselwirkung zwischen der wachsenden Polymerkette und dem Übergangsmetall herausgestellt^[143].

Etliche Forschungsgruppen haben die Konzepte miteinander kombiniert und homogene Chromkatalysatoren mit einheitlichen Metallzentren und definierter Koordinationssphäre entwickelt^[10,144].

Einen mechanistischen Aspekt haben *K.H. Theopold* et al. in einer vergleichenden Studie klären können, indem sie nachweisen konnten, daß Chrom in der Oxidationsstufe +3 die für Polymerisationen katalytisch aktive Form bildet^[145]. Im Gegensatz dazu ist bei Umsetzungen mit Chrom(II)-Komplexen nach der Insertion von Ethen in die Metall-Kohlenstoff-Bindung die β -Wasserstoff-Eliminierung bevorzugt, weshalb statt eines polymeren Produktes hauptsächlich höhere Olefine gebildet werden. Bei diesen Untersuchungen wurden zwei Chromverbindungen gegenübergestellt, die sich ausschließlich in der Oxidationsstufe des Zentralatoms unterscheiden:



Eine selektive Polymerisation von Ethen wird bei „constraint geometry“ Chrom(III)-Katalysatoren beobachtet^[146]. Durch die Einführung eines zusätzlichen Donoratoms in ein solches Cyclopentadienyl-Ligandgerüst kann die aktive Spezies besser stabilisiert werden, wodurch nicht nur die Aktivitäten gesteigert werden, sondern auch Homo- und Copolymerisationen mit anderen α -Olefinen zugänglich werden^[147].

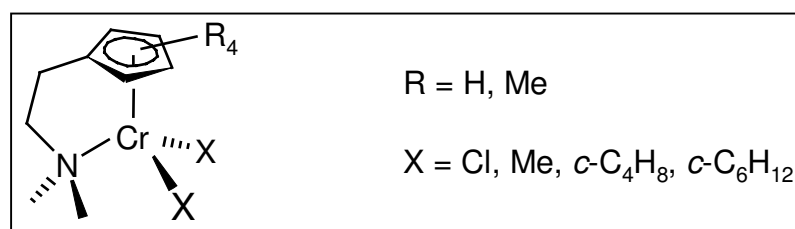


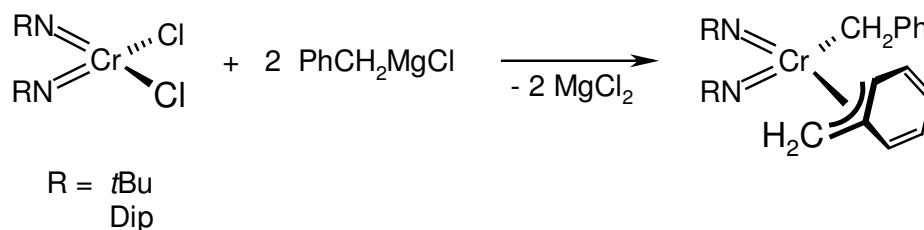
Abbildung 25: „constrained geometry“-Katalysatoren

V.C. Gibson et al. haben in Anlehnung an die Metallocene nunmehr Chromkatalysatoren synthetisiert, bei denen die [Cp₂Zr]-Einheit gegen isolobale Imido-Chromkomplexfragmente mit unterschiedlichen elektronenreichen N-Alkyl- oder N-Arylsubstituenten ersetzt wurden^[148]. Das Metallatom liegt in diesen Verbindungen nicht als katalytisch aktives Cr³⁺,

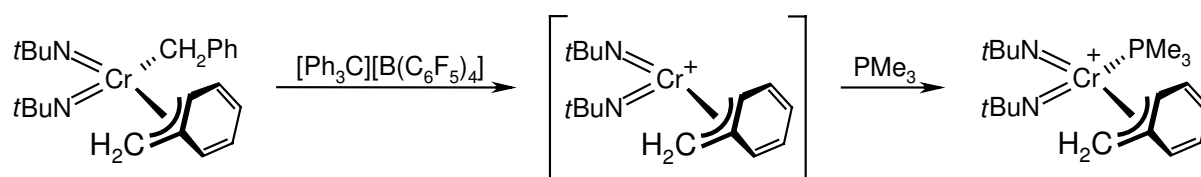
sondern in der hohen Oxidationsstufe +6 vor. Insofern kann hier von einem Präkatalysator gesprochen werden, der erst nach der Aktivierung z.B. mit Aluminiumalkylen oder MAO unter Reduktion die eigentlich aktive Spezies ausbildet^[149].

Chrom-bis(*tert.*-butylimido)-dichlorid läßt in Verbindung mit 20 Äquivalenten Diethylaluminiumchlorid (DEAC) nicht nur eine hohe katalytische Aktivität erkennen, sondern führt auch zu Polyethen mit einem geringen Verzweigungsgrad. Bei der Verwendung von MAO als Cokatalysator wird ebenfalls ein hochlineares polymeres Produkt erhalten, jedoch muß mit 300 Äquivalenten ein deutlich höherer Überschuß von der Aluminiumverbindung zugegeben werden, um zu vergleichbaren Aktivitäten zu gelangen. Der analoge Molybdän-Komplex weist selbst in Kombination mit DEAC nur geringe Aktivitäten auf.

Die Polymerausbeuten lassen sich deutlich steigern, wenn statt des Dichlor-Chromkomplexes eine Bis(benzyl)-Verbindung eingesetzt wird^[148c]. In diesem Zusammenhang wurden nicht nur Chromkomplexe mit *tert.*-Butyl-Substituenten, sondern auch solche mit 2,6-Di(*iso*-propyl)-phenyl-Substituenten am Imidoliganden untersucht. Die Alkylimido-Verbindung zeigt eine über dreimal höhere Aktivität in der Ethenpolymerisation als diejenige mit dem Arylrest.



Für die Olefinpolymerisation mit Benzyl-Chromkatalysatoren wurden jeweils perfluorierte Boratanionen (z.B. $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) als Aktivatoren eingesetzt^[148c]. Unter katalyseähnlichen Bedingungen wurde in der Reaktion des Katalysatorkomplexes mit einem Äquivalent Borat eine kationische mono-Benzylverbindung erhalten, die durch die η^2 -gebundene Methylengruppe des verbleibenden Benzylrestes stabilisiert wird. Diese Zwischenstufe konnte mit Trimethylphosphan abgefangen und eindeutig nachgewiesen werden^[148c].



In einer weiterführenden Komplexsynthese haben *U. Siemeling* et al. eine *ansa*-Diimidoverbindung des Chroms in Analogie zum Bis(*tert.*-butylimido)-Komplex darstellen können, in der die organischen Reste der Stickstoffliganden miteinander verbunden sind^[150].

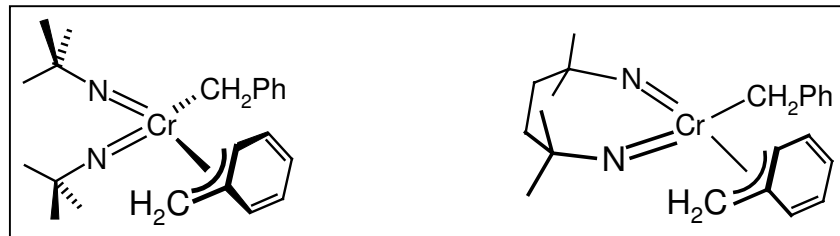
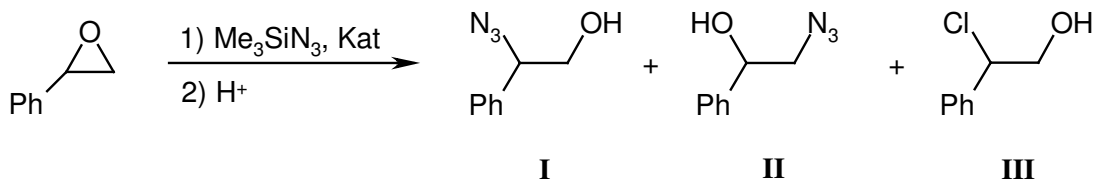


Abbildung 26: Chromkatalysatoren zur Polymerisation von Acrylnitril

Beide Vertreter dieses Komplexstyps mit unterschiedlich gebundenen Benzylidengruppen tolerieren polare, funktionalisierte Olefine und polymerisieren ohne Gebrauch eines Cokatalysators Acrylnitril zu ataktischen hochmolekularen Makromolekülen.

Chromdiimido-Komplexe finden nicht nur Anwendung in der Polymerisationskatalyse, sondern auch bei der Cyclopropanierung von Olefinen^[151] oder der Ringöffnung von Epoxiden^[152].



Katalysator	Produkt I (in %)	Produkt II (in %)	Produkt III (in %)
[Cr(<i>Nt</i> Bu) ₂ Cl ₂]	90	0	7
[Cr(<i>Nt</i> Bu)Cl ₃ (dme)]	63	30	3

Bei der Ringöffnung von Styroloxid mit Trimethylsilylazid werden unter dem Einfluß dieser Chromkomplexe bevorzugt die vicinalen Azidohydrine gebildet. Die Reaktion mit [Cr(*Nt*Bu)₂Cl₂] verläuft zwar langsamer als mit der Chrom(V)-Verbindung, ist dafür aber deutlich selektiver.

Ebenfalls unter Ringöffnung verlaufen die Polymerisationen von unterschiedlich substituierten Norbornen mit Molybdän- und Wolfram-Imidoalkylidenen. Auf diesem Weg können z.B. aus Monomeren mit Peptid-Funktionen makromolekulare biomimetische Verbindungen gewonnen werden^[153].

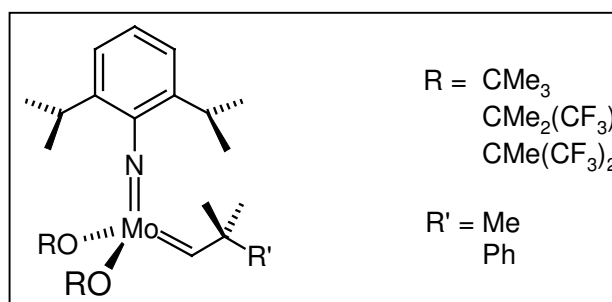


Abbildung 27: Molybdän-Imido-Alkylidene als Katalysatoren für ROMP

Katalysatoren mit Metallen der fünften Gruppe, insbesondere des Vanadiums, werden vorwiegend in der Copolymerisation von Ethen mit einem oder mehreren anderen Olefinen, wie Propen, Butadien und cyclischen Alkenen, verwendet. Allen voran sind da die Vanadiumchloride wie auch Vanadylchlorid als preiswerte Chemikalien zu nennen, die in der großtechnischen Kautschuksynthese unangefochten sind. Auf der Suche nach weiteren leistungsfähigen Verbindungen wurden auch Imidokomplexe mit berücksichtigt^[154], da der Imidoligand in isoelektronischer Beziehung zum Oxoliganden steht, aber durch Variation des organischen Restes am Stickstoffatom besser an verschiedene Anforderungen angepaßt werden kann.

Es war jedoch frühzeitig erkennbar, daß auch diese Verbindungsklasse nicht imstande ist, die katalytisch aktive Vanadium(III)-Spezies dauerhaft zu stabilisieren. Auf Grund dessen muß hier ein Reaktivator dem Polymerisationsgemisch zugegeben werden, damit die entstehende inaktive Vanadium(II)-Spezies während der Reaktion durch Chloratom-Übertragung aus dem Reaktivator wieder in den Katalysezyklus zurückgeführt werden kann. Zur Vermeidung des Problems der Reduktion wurde eine Chlorfunktion durch einen weiteren guten Donor, z.B. einen Cyclopentadienyl^[155] oder Aryloxyliganden^[156], ersetzt. Mit derselben Intention wurde auch beim Vanadylchlorid^[157] und Vanadiumtetrachlorid^[158] der Austausch eines Chlorids gegen einen Phosphoraniminatorest vorgenommen.

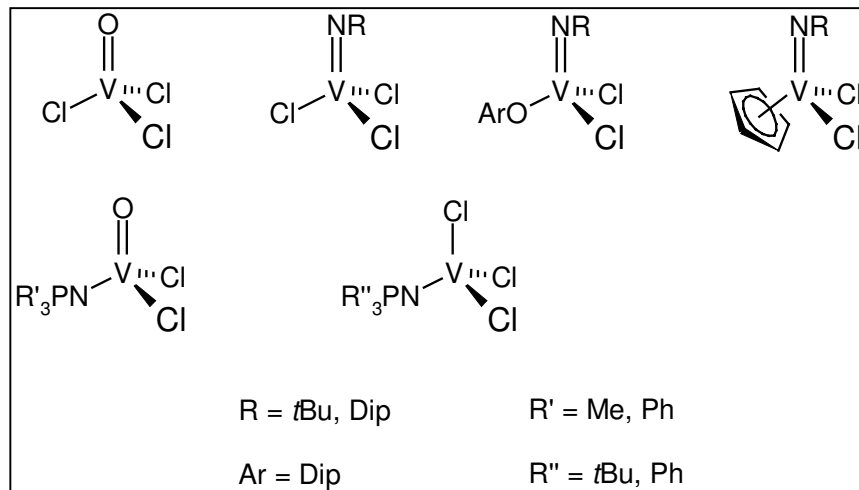
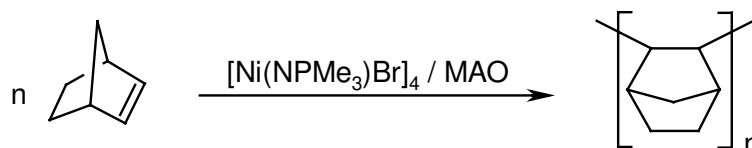


Abbildung 28: Verschiedene Vanadiumkomplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

Ähnliche Ergebnisse konnten bei einer Variation der Ligandstöchiometrie von NPR_3 -Liganden oder durch Kombination von NPR_3 -Funktionen mit anderen monoanionischen Liganden, auch bei Titankatalysatoren erzielt werden^[159].

Phosphoraniminato-Komplexe des Nickels mit der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NPMe}_3)\text{Br}]_4$ besitzen im festen Zustand eine Heterokubanstruktur, die in Lösung schrittweise zu monomeren Einheiten dissoziiert. In Gegenwart von MAO werden katalytisch aktive Spezies gebildet, die Norbornen unter Erhaltung des Ringes vinylich polymerisieren^[160].



Auch die von der Gruppe um *M. Brookhart* beschriebenen Katalysatoren später Übergangsmetalle basieren auf Stickstoffliganden, hier allerdings in Form von chelatisierenden α -Diimininen mit sperrigen Substituenten an den Imin-Stickstoffatomen^[21,109-112]. Als Zentralatom wird meist das zweiwertige Nickel gewählt, aber auch Palladium(II)-Verbindungen finden ihren Einsatz^[161]. Analoge Cobaltkomplexe weisen hingegen keinerlei katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation auf^[162]. In vergleichenden Experimenten polymerisieren Nickelkomplexe Ethen zu Verbindungen mit hohen Molekulargewichten, während die analogen Palladium-Katalysatoren zu stark verzweigtem, amorphem Polyethylen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung führen. Überdies weisen die Palladium-Verbindungen eine deutlich geringere Aktivität als ihre

Nickel-Homologen auf. (Zum Einfluß der Liganden auf die Polymerisationskatalyse siehe auch Kapitel III.1.)

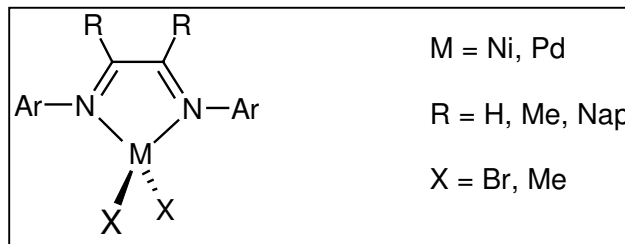


Abbildung 29: Katalysatoren nach *M. Brookhart*

Die Vielseitigkeit dieses Katalysatortyps wurde mit theoretischen Betrachtungen unterstrichen^[163].

Neben Polyethen und Polypropen können darüber hinaus Polyethen-Methacrylat-Copolymere mit diesen Systemen erhalten werden^[164]. Die kontrollierte Bildung polarer und unpolarer kurzer Ketten sowie lange Ketten verzweigter Ethen-Copolymere eröffnet ein neues Potential für maßgeschneiderte Polyolefine. Die Toleranz gegenüber polaren Comonomeren und die Katalyse unter geringen Drücken führt zu neuen, günstigen Materialien, die nicht mehr die limitierenden Eigenschaften wie z. B. einen Mangel an Farbmöglichkeiten, Adhäsion und Flüssigkeitsaufnahme aufweisen, die noch bei den unpolaren Polyolefinen aus reinen Kohlenwasserstoffen auftreten.

2. Zielsetzung

Mit der Sulfinylamin-Metathese war es möglich, eine breite Palette an Chrom- und Vanadiumimido-Verbindungen mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften zu synthetisieren. Diese bilden eine gute Ausgangsbasis zur Untersuchung der sterischen und elektronischen Effekte weiterer Coliganden auf die Aktivität der Komplexe in der Olefinpolymerisation.

Als Modellsystem soll neben der Norbornen- auch die Ethenpolymerisation dienen, da Ethen das einfachste und kleinste Olefin ist. Überdies werden Polyethene großtechnisch dargestellt und die Suche nach optimierten Katalysatoren ist immer noch ein aktuelles Forschungsgebiet.

3. Norbornenpolymerisation

3.1. Chromkomplexe als Katalysatoren

Die Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Norbornen kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen kann die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) eingeschlagen werden, die zu einem ungesättigten, kautschukelastischen Polymer führt. Die im Polymer verbleibenden Doppelbindungen können bei der Aufarbeitung noch quervernetzt oder hydriert werden.

Zum anderen kann Norbornen vinylisch über die Doppelbindungen polymerisiert werden. Dabei wird ein gesättigtes, thermisch außerordentlich stabiles Polymer erhalten.

Zur Aktivierung der Chromkomplexe wurde stets von Trimethylaluminium befreites und wieder in Toluol aufgenommenes Methylalumoxan (MAO) verwendet. In Versuchen mit denselben Katalystorsystemen war diese von Trimethylaluminiumresten befreite Verbindung reaktiver als herkömmliche 10 %ige MAO/Toluol-Lösungen^[165].

Der Cokatalysator erfüllt bei der Aktivierung des Chromkomplexes zwei Funktionen. Er dient zum einen als Lewis-Säure und Chloridabstraktor und zum anderen als Methylgruppen-Spender. Dabei wird eine freie Koordinationsstelle geschaffen, an die sich ein Norbornen anlagern kann.

Für die Polymerisationen von Norbornen wurden jeweils 2.00 g des Monomers und 106 μmol des Katalysators eingesetzt. Der Cokatalysator MAO lag in allen Fällen in einem 40fachen Überschuß zum Metallkomplex vor. Die Reaktion wurde bei 25°C durchgeführt und nach einer Stunde abgebrochen.

Komplex	Ausbeute (%)	T _g (°C)	Metathesegehalt (%)
[Cr(N <i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂] (I)	5	36	> 90
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂] ^[37]	89	54	50
[Cr(N <i>t</i> Bu)Cl ₃] ^[50]	70	59	0
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃] (13)	64	61	0
[Cr(NTs)Cl ₂ (μ -O)Cr(NTs)Cl ₂] (11)	95	62	0
[11] + dme	53	n.g.	0
[Cr(NBz)Cl ₂ (μ -O)Cr(NBz)Cl ₂]	80	n.g.	0

Tabelle 16: Ergebnisse der Norbornenpolymerisation mit Chromimido-Komplexen

Polynorbornene weisen aufgrund der starren, cyclischen Struktur der Monomereinheiten eine hohe thermische Stabilität auf. Sie zeigen in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinitätsgrad erst oberhalb von 400°C einen merklichen thermischen Abbau, der sich in vielen Fällen über einen weiten Bereich erstreckt^[166]. Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur (T_g) ist als Alternative zum Schmelzpunkt eine geeignete Möglichkeit zur Charakterisierung der Polymerstruktur. T_g ist durch die Umwandlung einer amorphen glasartigen oder teilkristallinen Polymerprobe in einen kautschukelastischen Zustand gekennzeichnet. Sie ist hauptsächlich von der thermischen Energie abhängig, die zur Aufrechterhaltung der Polymerkettenbewegung notwendig ist. Da T_g eine Funktion der Molekularbewegung und nicht der Polymerstruktur ist, sind alle Änderungen der physikalischen Kenngrößen reversibel. Die hier aufgeführten Werte der Glasübergangstemperatur erfolgte durch kalorimetrische Messungen (DSC).

Der Komplex $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ führt zu einem Polymer mit einer Glastemperatur von 36°C. Das Polynorbornen zeigt überdies in Lösungsmitteln wie Toluol und Chlorbenzol zwar eine starke Quellung, läßt sich aber selbst in der Hitze nicht vollständig lösen. Diese beiden Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß es sich hier um bereits vernetztes, metathetisch polymerisiertes Norbornen handelt. Beim Wechsel zum Chrom(VI)-Imidokomplex mit den elektronenziehenden C_6F_5 -Gruppen als Katalysatorvorstufe werden Polymere mit einer Glastemperatur von 54°C erhalten. Das Produkt läßt sich zudem in Chlorbenzol unter Bildung einer klaren Lösung aufnehmen. Weiterhin wird ein Sprung der Ausbeute von 5 % auf 89 % erreicht.

Chrom(V)-Katalysatoren führen ebenfalls zu gut löslichen Polymeren. Mit 59°C bis 62°C weisen die Produkte die höchsten der in dieser Versuchsreihe gemessenen Glastemperaturen auf. Die Ausbeuten liegen zwischen 64 und 95 %. Einzige Ausnahme bildet die mit DME komplexierte Verbindung **11**. Die Polymerausbeute sinkt im Vergleich zum adduktfreien Komplex um etwa die Hälfte. Mit der Koordination eines weiteren Liganden wird demzufolge statt einer zusätzlichen Stabilisierung der aktiven Spezies nur eine partielle Inhibierung bewirkt.

Neben dem Löslichkeitsverhalten und den Glastemperaturen geben die ^1H -NMR-Spektren der Polynorbornene entscheidende Hinweise auf die Polymerstruktur. Die Resonanzen des mit $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ erhaltenen Produkts bestätigt die Hypothese der metathetischen Polymerisation. Die Signale bei 5.30 und 5.45 ppm lassen sich den vinyllischen Protonen der *trans*- und *cis*-verknüpften Doppelbindungen zuordnen. Weiterhin tritt im Bereich von 1.08 bis 2.89 ppm eine Signalgruppe mit einem für metathetisch polymerisiertes Norbornen typischen Aufspaltungsmuster auf^[167]. Da das Integralverhältnis von aliphatischen zu vinyllischen Protonen nicht dem erwarteten 4:1-Verhältnis entspricht, kann von vernetztem Material ausgegangen werden.

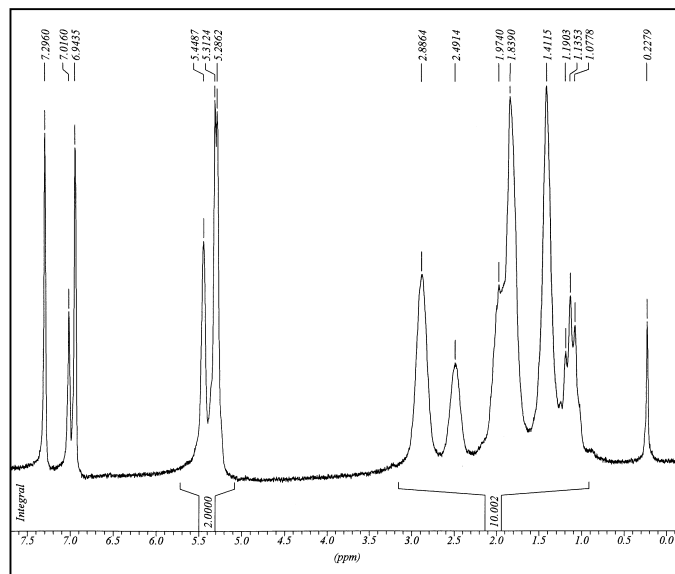


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum eines mit dem Katalysatorsystem $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]/\text{MAO}$ metathetisch polymerisierten Norbornens in d^5 -Brombenzol

In den ^1H -NMR-Spektren der mit Chrom(V)-Katalysatoren polymerisierten Norbornene ist im Bereich von 1.22 bis 2.60 ppm eine Gruppe mit überwiegend stark verbreiterten Signalen zu erkennen. Dies deutet auf eine vinylische 2,3-Verknüpfung der Monomereinheiten hin. Überdies treten zwischen 5.00 und 6.00 ppm keine Peaks für vinylische Protonen auf. Abbildung 31 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes aus der Polymerisation mit Komplex **11** als Beispiel für vinylisch verknüpftes Polynorbornen.

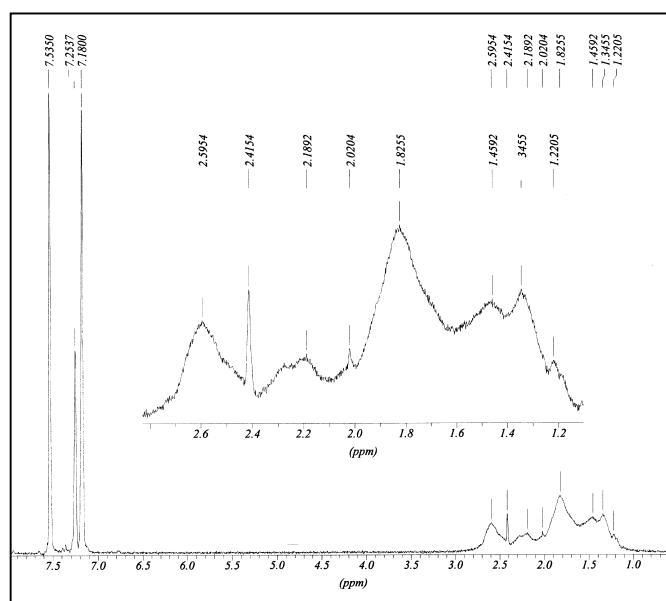


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum eines mit dem Katalysatorsystem $[\text{Cr}(\text{NTs})\text{Cl}_2(\mu\text{-O})\text{Cr}(\text{NTs})\text{Cl}_2]/\text{MAO}$ vinylisch polymerisierten Norbornens in d^5 -Brombenzol

Laut Protonenspektrum des mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ polymerisierten Norbornens sind in diesem Produkt sowohl vinylich- als auch metathetisch verknüpfte Monomereinheiten in der Polymerkette enthalten.

Somit führt ein sinkender Metathesegehalt zu einer besseren Löslichkeit sowie einer höheren Glas temperatur des Polynorbornens.

Bei der Polymerisation mit $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ behält die Lösung während der gesamten Reaktionsdauer ihre Farbe bei. Aufgrund der geringen Ausbeute können keine genauen Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion gezogen werden. Dennoch ist durch ein Vergleich mit bekannten Katalysen^[168] und der Farbkonstanz des Reaktionsgemisches der Schluß naheliegend, daß ein d^0 -Chromalkyliden als aktive Spezies vorliegt. *V.C. Gibson* et al. konnten die Existenz von Verbindungen dieser Art mit der Darstellung eines stabilen Diimidochrom(VI)-alkyliden-Komplexes nachweisen^[169]. Damit wären die sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen *tert.*-Butylimidoliganden in der Lage, das Chromzentrum in seiner höchsten Oxidationsstufe auch in Gegenwart von MAO zu stabilisieren.

Bei der metathetischen Polymerisation wird im Vierring-Intermediat sowohl die ursprüngliche Chrom-Kohlenstoff-Bindung als auch die ehemalige Doppelbindung des Monomers gebrochen. Durch die Ringöffnung des Norbornens bildet sich ein Chrom(VI)-Alkylidenkomplex aus. Die neugebildete Doppelbindung verbleibt als charakteristisches Kennzeichen im Produkt.

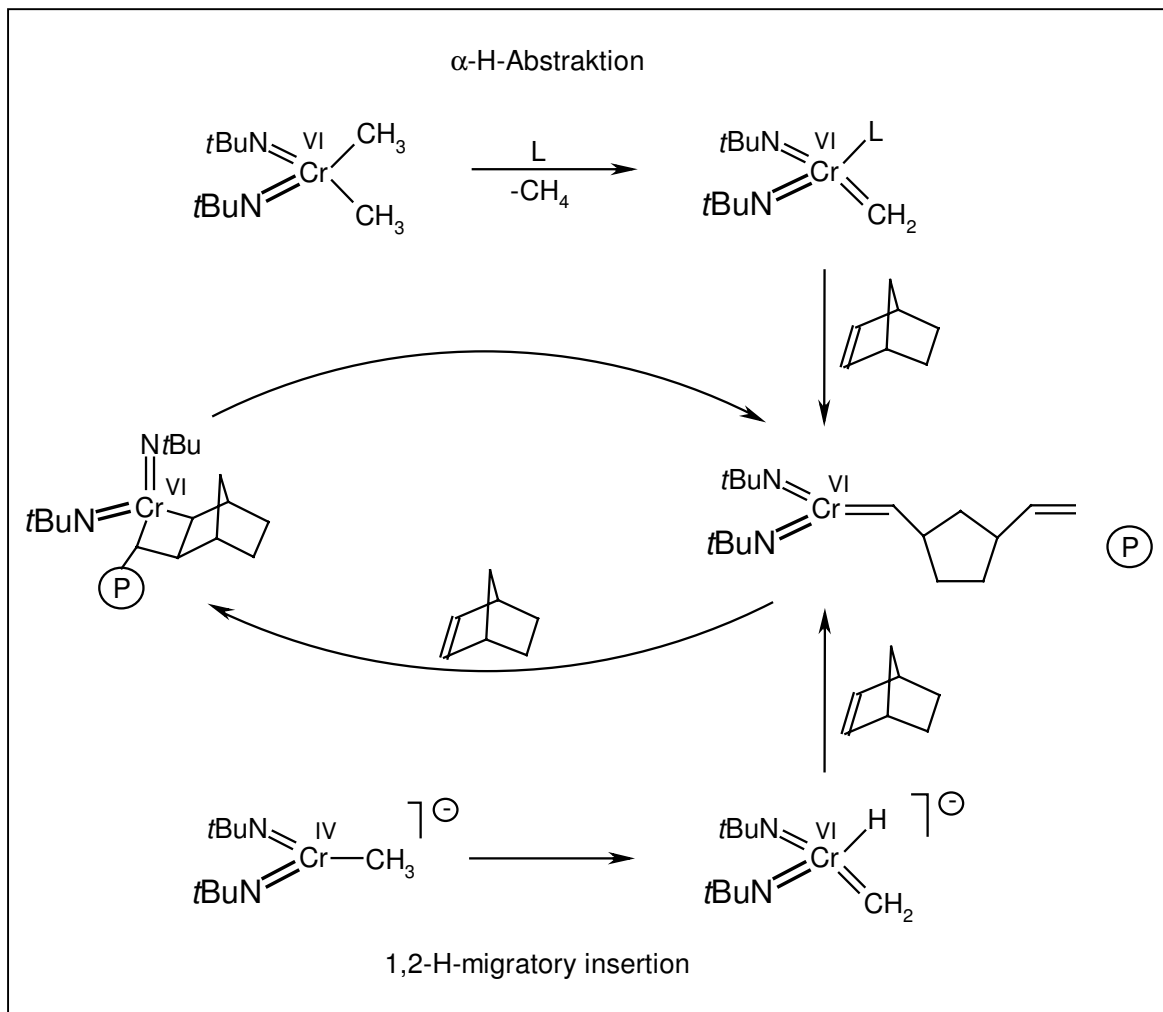


Abbildung 32: Katalysezyklus der metathetischen Polymerisation von Norbornen

Beim Übergang zu $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ wird ein Blockpolymer erhalten, das jeweils zur Hälfte aus metathetischem und vinylichem polymerisierten Norbornen besteht^[165]. Durch die höhere Elektronegativität des Pentafluorphenylrestes gegenüber der *tert.*-Butylgruppe kann das Chrom(VI)-Zentrum durch die beiden Imidoliganden nicht in ausreichendem Maße stabilisiert werden. Aus den Polymerisationsergebnissen kann geschlossen werden, daß die Aktivierung mit Methylalumoxan zu einer partiellen Reduktion des Chromatoms führt. Dabei wird wahrscheinlich eine Chrom(III)-Alkylspezies gebildet, die über α -Hydridwanderung mit einer Chrom(V)-Carbenspezies im Gleichgewicht stehen könnte. Ein solches dynamisches Gleichgewicht wäre auch zwischen Chrom(VI)- und Chrom(IV)-Verbindungen denkbar (siehe Abbildung 32). Die nebeneinander vorliegenden aktiven Chromspezies in unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen führen zu einem häufigen Wechsel zwischen Insertions- und metathetischer Polymerisation.

Das Reaktionsgemisch nimmt innerhalb einer Minute die Mischfarbe Braun an, was die Vermutung unterstützt, daß Chromkomplexe in verschiedenen Oxidationsstufen parallel vorhanden sind.

Werden direkt Chrom(V)-Komplexe eingesetzt, erhält man ausschließlich vinyliches Polynorbornen. Verbindungen mit nur einem Imidoliganden, der zudem elektronenziehende Reste trägt, sind nicht in der Lage, die hohe Oxidationsstufe +5 aufrecht zu erhalten. Sie bilden bei der Zugabe von MAO irreversibel Cr(III)-Spezies, was auch an einer charakteristischen Grünfärbung des Reaktionsgemisches sichtbar wird. Die vinyliche Polymerisation verläuft anschließend entsprechend dem Cossee-Arman-Mechanismus (siehe Abbildung 24).

Als Resultat dieser Versuche kann herausgestellt werden, daß sowohl der Charakter des Imidoliganden als auch die Oxidationsstufe des Metallzentrums einen entscheidenden Einfluß auf den Mechanismus und somit auf die Polymerstruktur hat.

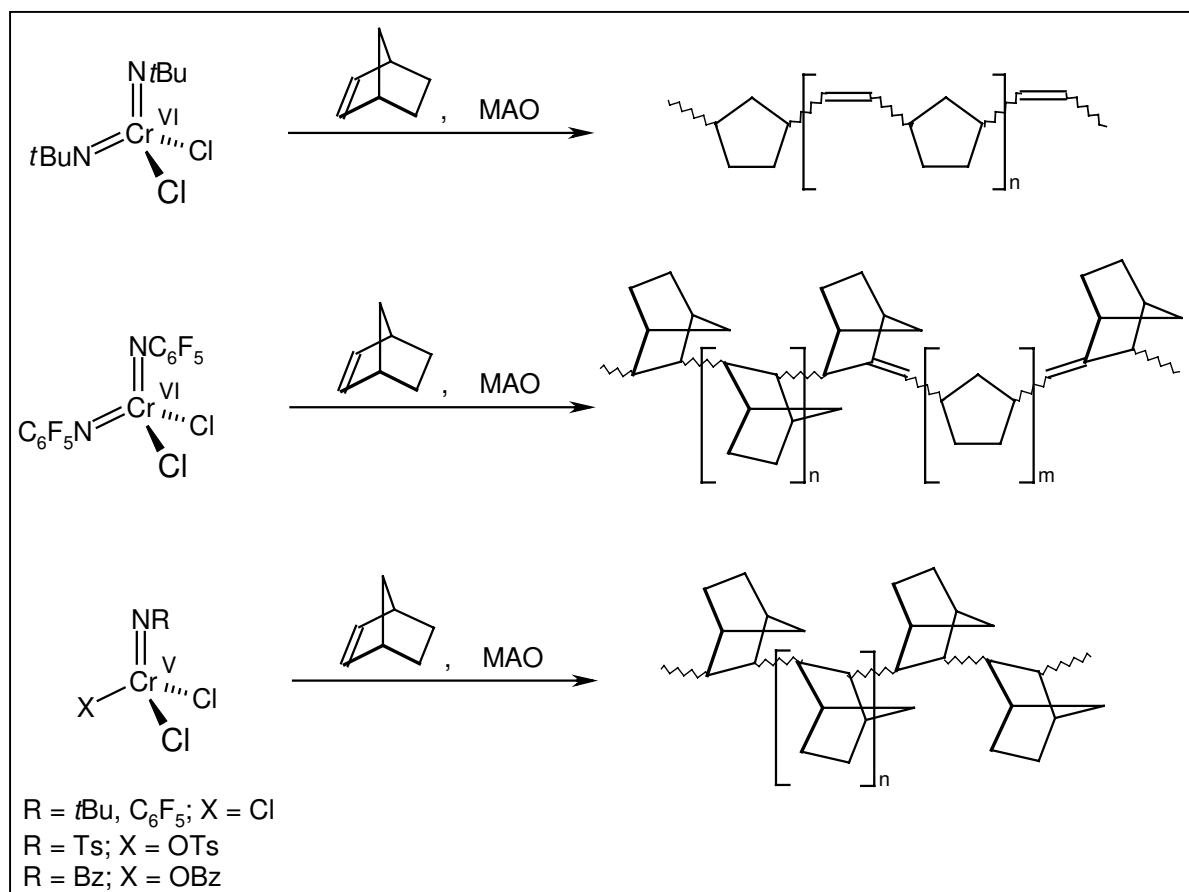


Abbildung 33: Einfluß der Imidoliganden sowie der Oxidationsstufe des Chroms auf die Art der Norbornenpolymerisation^[165]

3.2. Vanadiumkomplexe als Katalysatoren

Um die Aktivitäten der Katalysatormetalle Chrom und Vanadium in der Norbornenpolymerisation gegeneinander abwägen zu können, wurden im folgenden Vanadiumimido-Verbindungen als Katalysatorvorstufen verwendet. Für die Polymerisationen wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, die sich schon bei den Versuchen mit Chromkatalysatoren bewährt haben.

Komplex	Ausbeute (%)	Metathesegehalt (%)
[V(NTs)Cl ₃] (23)	4	> 85
[V(NBz)Cl ₃] (25)	6	> 90
[V(NC ₆ F ₅)Cl ₃] (20)	44	> 90
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)Cl ₃] (22)	65	> 90
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)(O-2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂] (30)	60	> 90
[V(NDip)Cl ₃] (V)	25	> 90
[V(NDip)(O-2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂]	12	> 90
[V(NDip)(O-2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃)Cl ₂]	11	> 90

Tabelle 17: Ergebnisse der Norbornenpolymerisation mit Vanadiumimido-Komplexen; (Reaktionsbedingungen: 2.00 g Norbornen, Vanadiumkomplex (106 μmol) : MAO = 1 : 40, 10 mL Toluol, 25°C, 1 h)

Sämtliche Norbornenpolymerisationen mit d⁰-Vanadiumkomplexen führen zu Produkten mit sehr hohem Metatheseanteil. Im Vergleich mit denjenigen Chromkatalysatoren, die metathetische Produkte liefern, weisen die Vanadiumkomplexe z. T. deutlich höhere Aktivitäten auf.

Dabei sinkt die Ausbeute mit Ansteigen der elektronenziehenden Eigenschaften des Restes am Imidoliganden. Es ist bekannt, daß in der Polymerisationskatalyse hauptsächlich V(III)-Verbindungen aktiv sind^[58]. Die Liganden mit hoher Elektronegativität begünstigen die Reduktion zu einer katalytisch inaktiven V(II)-Spezies. Ist diese erst einmal gebildet, kann sie nicht ohne Zugabe reoxidierender Substanzen in den Katalysezyklus zurückgeführt werden.

Die Substitution eines Chlorids durch einen Aryloxylianden führt zu einer Absenkung der Aktivität des Komplexes. Durch den zusätzlichen sterischen Anspruch ist das aktive Zentrum weitestgehend abgeschirmt. Insbesondere wenn eine gebildete Polymerkette noch am Metall koordiniert ist, bleibt nicht mehr ausreichend Platz für die Anlagerung eines weiteren Norbornenmoleküls.

4. α -Olefinpolymerisation

In diesem Kapitel werden ausgewählte Imidochrom- und -vanadiumverbindungen auf ihre Tauglichkeit als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation hin untersucht. Es sollte eine allgemeine Aussage darüber getroffen werden, ob die Metallkomplexe überhaupt katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation aufweisen bzw. wovon diese beeinflusst wird.

Ein Gesichtspunkt, der zur Auswahl dieser Komplexe als Polymerisationskatalysatoren führte, begründet sich auf der Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie. Dieses Konzept läßt sich anhand der Bindungssituationen zwischen den Liganden und dem Metall veranschaulichen.

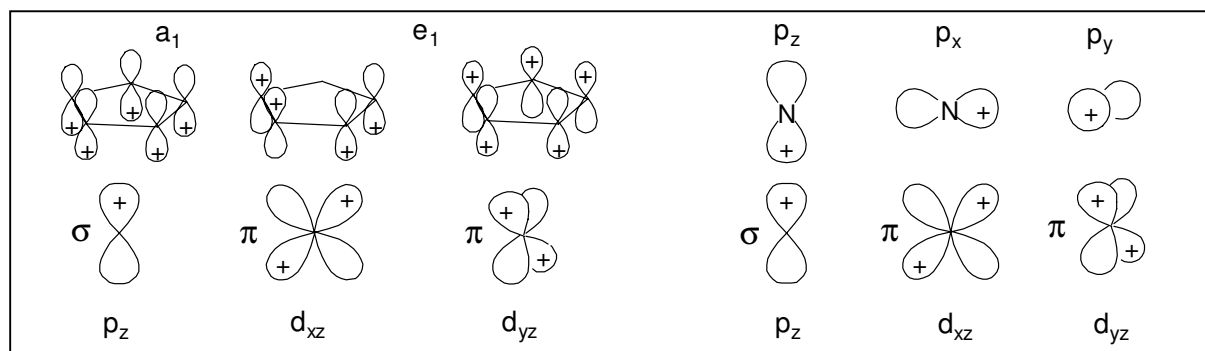


Abbildung 34: Orbitalwechselwirkungsschema zur Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie

Wie aus dem Schema ersichtlich wird, bilden beide Liganden bei der Koordination eine σ - und zwei π -Bindungen zu Metallorbitalen gleicher Symmetrie aus. Der empirisch abgeleitete isolobale Zusammenhang zwischen Cyclopentadienyl- und Imidokomplexfragment konnte durch quantenmechanische Berechnungen^[170] und vergleichende Reaktivitätsstudien^[171] gestützt werden.

Die Komplexfragmente, die demzufolge in einer nichtklassischen isolobalen Verwandtschaftsbeziehung zu den Metallocenen der Gruppe 4 stehen, sind in der folgenden Abbildung gezeigt:

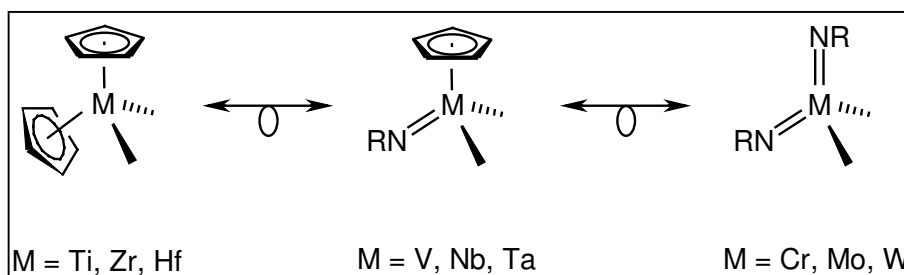


Abbildung 35: Isolobaler Zusammenhang zwischen Cyclopentadienyl- und Imido-Komplexfragmenten der Gruppen 4 bis 6.

Dies läßt die Annahme zu, daß Chromdiimido- und Vanadiumimido-Komplexe eine ähnliche Reaktivität in der Polymerisationskatalyse aufweisen könnten, wie sie für die Metallocene der vierten Gruppe bekannt ist.

Ein nicht zu vernachlässigender Vorteil des Imidorestes gegenüber dem Cyclopentadienyl-Liganden ist die große Variabilität bei der Wahl des organischen Restes. So können sowohl sterische als auch elektronische Effekte über den organischen Rest am Stickstoffatom gesteuert werden. Unter diesem Aspekt wurden mit der Sulfinylamin-Metathese eine Reihe neuer Chrom- sowie Vanadiumimido-Verbindungen synthetisiert, die nun folgend auf ihr Potential in der Ethenpolymerisation untersucht wurden.

Für den Vergleich der Katalysatoren untereinander wurde zunächst nach optimierten Bedingungen gesucht. Da die Reaktionen unter anwendungsnahen Bedingungen stattfinden sollten, wurden die Faktoren Temperatur, Druck, Reaktionsdauer sowie Art und Menge des Lösungsmittels zuvor für das jeweilige Metall festgelegt.

Weiterhin sollte sowohl für Vanadium- als auch für Chromverbindungen der optimale Cokatalysator gefunden werden.

4.1. Chromkomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation

Nachstehende Reaktionsbedingungen wurden für sämtliche Chromkatalysatoren eingehalten:

- Die Reaktionstemperatur wurde soweit möglich bei 60°C gehalten. Schwankungen von bis zu 15°C nach oben und 5°C nach unten waren aufgrund der technischen Möglichkeiten die exotherme Reaktion zu kontrollieren nicht zu verhindern, wurden aber schnellstmöglich ausgeglichen.
- Der Ethendruck wurde auf 3.0 bar eingestellt und über die gesamte Reaktionsdauer konstant gehalten. Nach Evakuieren der Apparatur wurde diese direkt mit Ethen geflutet, so daß sich der Druck allein aus den Ethenmolekülen aufbaute.
- Mit zwei Stunden wurde die Reaktionszeit so gewählt, daß keine Polymerisation vorzeitig abgebrochen werden mußte. Andererseits konnte bei dieser Reaktionszeit festgestellt werden, ob die Katalysatoraktivität über die Zeit erhalten bleibt, bzw. wie schnell sie nachläßt.
- Sämtliche Versuche wurden ausschließlich in Toluol mit einem Gesamtvolumen von 120 mL durchgeführt.

- Zunächst wurde die Cokatalysator-Lösung im Glasautoklaven vorgelegt, mit 3.0 bar Ethen gesättigt und auf 60°C temperiert. Da die Aluminiumverbindungen mit eventuell vorhandenem Wasser oder Sauerstoff abreagieren, konnten durch diese Arbeitsweise letzte Spuren solcher „Verunreinigungen“ im Reaktionsgefäß beseitigt werden. Zum Start der Polymerisation wurde die ebenfalls mit Ethen gesättigte Katalysatorlösung über eine Druckspritze zugegeben.

4.1.1. Einfluß des Cokatalysators auf die Aktivität

In der Olefinpolymerisation mit Übergangsmetall-Katalysatoren werden häufig Organo-Aluminiumverbindungen als Cokatalysatoren eingesetzt. Typische Vertreter sind Methylalumoxan (MAO), Diethylaluminiumchlorid (DEAC), Triisobutylaluminium (TIBA) und Trimethylaluminium (TMA). Im folgenden werden die aufgeführten Substanzen in Verbindung mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ (**13**) als Modellkatalysator auf ihre Eignung überprüft.

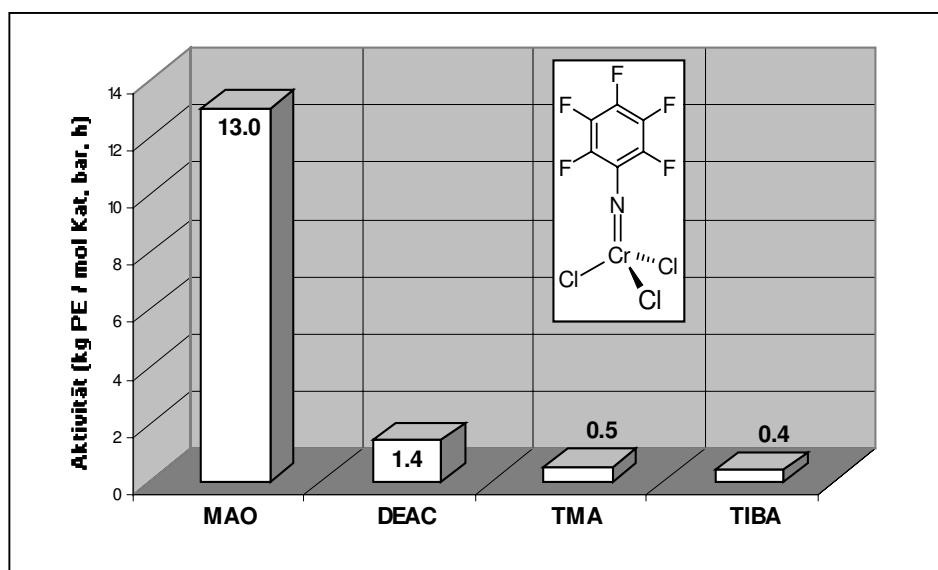


Abbildung 36: Ethenpolymerisation mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ und verschiedenen Cokatalysatoren; (Reaktionsbedingungen: $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ (100 μmol) : Cokatalysator = 1 : 100, 3 bar Ethen, 120 mL Toluol, 60°C, 2 h)

Beim Vergleich der verschiedenen Cokatalysatoren sticht das Methylalumoxan hervor. In Anwesenheit von MAO ist die Aktivität des Chromkomplexes um den Faktor zehn höher als mit Diethylaluminiumchlorid. Das Ergebnis ist umso eindeutiger, wenn man sich vergegenwärtigt, daß DEAC üblicherweise in einem wesentlich geringeren Überschuß eingesetzt wird als MAO. Bei dieser Versuchsreihe wurde bei allen Experimenten mit 1:100 das gleiche Metallkomplex/Cokatalysator-Verhältnis gewählt. TMA und TIBA, also

ausschließlich mit organischen Resten substituierte Aluminiumverbindungen, führen zu den schlechtesten Ergebnissen. Ein Einfluß der verschiedenen Substituenten am Aluminium auf die Aktivität des Katalysators ist in den letzten beiden Fällen jedoch nicht zu beobachten.

Zur Bestätigung dieses Trends wurden die Versuche mit MAO und DEAC ein weiteres Mal mit $[\text{Cr}(\text{N}-2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ (**10**) sowie $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ als Beispiele für Chrom(VI)-Diimidverbindungen durchgeführt. Die Aktivität der Katalysatoren lag in Gegenwart von MAO bei 7.0 (**10**) bzw. 11.8 kg PE/mol Kat, bar, h. Bei der Verwendung von DEAC als Cokatalysator sank die Aktivität auf 3.4 (**10**) bzw. 2.1 kg PE/mol Kat, bar, h.

Damit etabliert sich das Katalysatorsystem aus Chromkomplex und MAO im Falle der Imidverbindungen. Da kommerziell erhältliche MAO/Toluol-Lösungen nicht vollständig frei von Trimethylaluminium sind, wurden flüchtige Bestandteile zunächst im Vakuum entfernt. So konnte das MAO als farbloses Pulver gelagert und erst bei Bedarf wieder in Toluol gelöst werden. Nicht nur der Alterungsprozeß wurde durch diese Maßnahme stark verlangsamt, auch konnte die eingesetzte Menge der Aluminiumverbindung besser kontrolliert und reproduziert werden.

4.1.2. Variation des Katalysator/MAO-Verhältnis

Die genaue Struktur des Methylalumoxans ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Modellrechnungen zufolge besteht die Verbindung aus Vier- und Sechsringen, die durch kovalente und koordinative Bindungen mit linearen Einheiten kombiniert sind^[172]. In Lösung liegen die Oligomere in einem dynamischen Gleichgewicht mit Trimethylaluminium vor. Die Aktivierung von Cp_2ZrCl_2 mit MAO in Toluol findet über eine schnelle Austauschreaktion statt, bei der zunächst Cp_2ZrMe_2 gebildet wird^[173]. In der Folge wird ein CH_3 -Anion wieder abstrahiert, wobei ein kationischer Katalysatorkomplex mit einem schwach koordinierenden MAO-Anion entsteht.

In der Regel wird der Cokatalysator in einem großen Überschuß zum Metallkomplex eingesetzt. Die MAO-Konzentration wirkt sich direkt auf die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren aus. Wie groß der Überschuß sein muß, um zu optimalen Resultaten zu gelangen, ist jedoch abhängig vom Zentralmetall des Katalysators. Bei homogenen Ziegler-Systemen werden üblicherweise Verhältnisse des MAO zum Metallocen von 1000:1 bis 15000:1 gewählt. Von Polymerisationen mit Chromkatalysatoren ist bekannt, daß ein 20-500facher Überschuß des Cokatalysators für eine optimale Aktivierung ausreicht^[174].

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, welches das effektivste Katalysator/MAO-Verhältnis unter sonst konstanten Bedingungen ist. Die Versuche wurden mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ stellvertretend für alle Chromimido-Verbindungen durchgeführt.

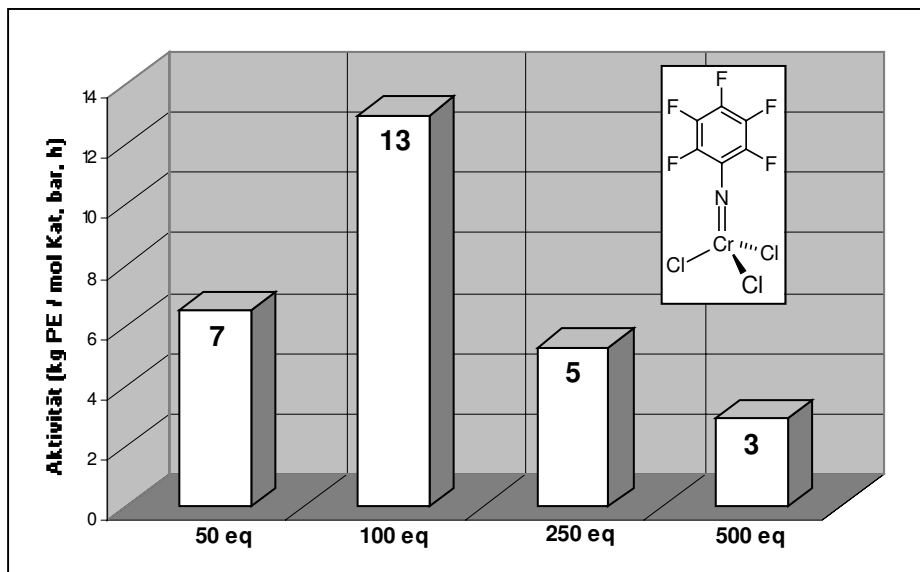


Abbildung 37: Ethenpolymerisation mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ und variierendem Katalysator/MAO-Verhältnis; (Reaktionsbedingungen: $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ (100 μmol), Cokat: MAO, 3 bar Ethen, 120 mL Toluol, 60°C, 2 h)

Aus Abbildung 37 ist zu erkennen, daß ein Überschuß von 100 Äquivalenten MAO zu dem besten Ergebnis führt. Bei nur 50 Äquivalenten MAO entwickelt der Katalysatorkomplex noch nicht sein volles Potential. Allerdings bewirkt auch eine weitere Erhöhung der MAO-Äquivalente von 100 auf 250 bzw. 500 keine Steigerung der katalytischen Aktivität des Systems. Ab 500 Äquivalenten wird sogar nur noch ein Drittel der Ausbeute erreicht.

Aufgrund dieser Ergebnisse werden alle weiteren Versuche mit Chromkomplexen in Gegenwart von 100 Äquivalenten MAO als Cokatalysator durchgeführt. Dabei wird aus Gründen der Vergleichbarkeit sowie der verbesserten Aktivität ausschließlich das zuvor getrocknete und wieder in Toluol gelöste Methylalumoxan verwendet.

4.1.3. Variation der Imidoliganden

Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der Einfluß des Metallkomplexes genauer untersucht.

Zunächst wurden Diimido-Chrom(VI)-dichloride miteinander verglichen. Weiterhin wurde $[\text{Cr}(\text{N}i\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2]$ aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Phillips-Katalysator mit in diese Versuchsreihe aufgenommen. Er stellt aufgrund der elektronischen Ähnlichkeit zwischen dem Oxo- und Imidoliganden eine Art molekulare Variante zum $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ -System dar.

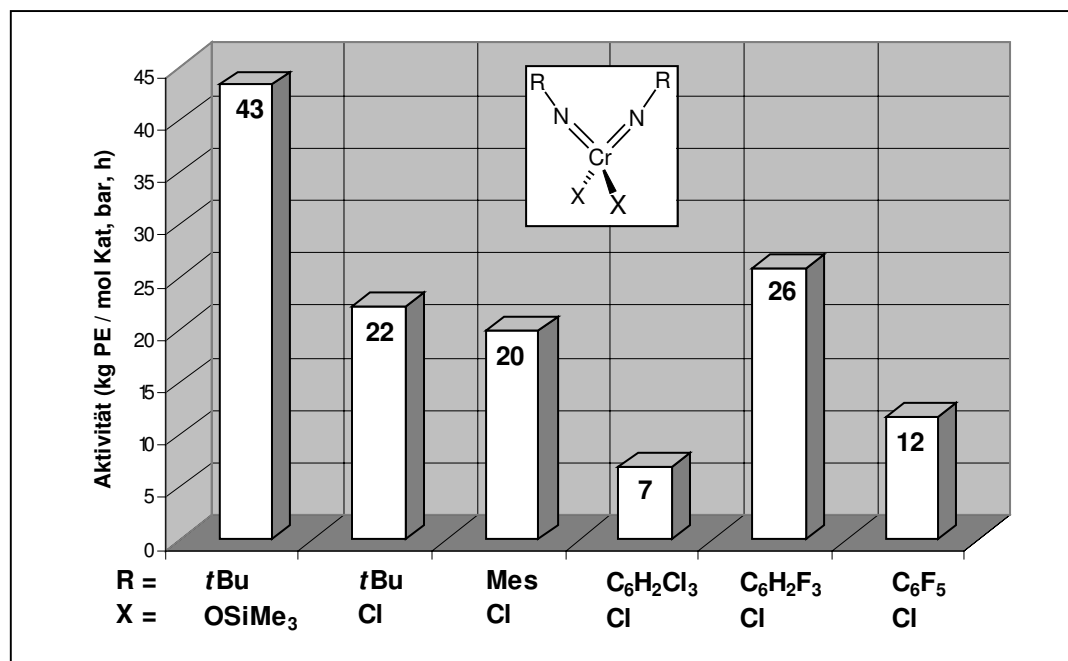


Abbildung 38: Ethenpolymerisation mit verschiedenen d^0 -Chromdiimido-Verbindungen; (Reaktionsbedingungen: Chromkomplex (100 μ mol) : MAO = 1 : 100, 3 bar Ethen, 120 mL Toluol, 60°C, 2 h)

Im direkten Vergleich ist der *tert.*-Butylimidokomplex mit den beiden basischen Siloxygruppen doppelt so aktiv wie die entsprechende Dichloroverbindung. Die größere Ähnlichkeit mit den Phillips-Katalysatoren wirkt sich positiv auf die Aktivität aus. Auch das entstehende Polymer hebt sich von den anderen ab. Es ist sehr feinkörnig und nicht in Strängen um den Rührer gewickelt wie dies bei den anderen Experimenten der Fall ist. Die Schmelztemperatur dieses Produktes ist mit 123°C vergleichsweise niedrig. Die erhaltenen Polyethene aus den Katalysen mit Chromdiimido-dichloriden weisen demgegenüber Schmelzpunkte zwischen 137°C und 140°C auf. Das den Phillips-Katalysatoren ebenfalls ähnliche Triphenylsilylchromat $[\text{CrO}_2(\text{OSiPh}_3)_2]$ wurde auch bereits in der Ethenpolymerisation eingesetzt^[175].

Wie bereits bei der Norbornenpolymerisation festgestellt werden konnte, stabilisieren elektronenreiche Substituenten am Imidoliganden die Chrom(VI)-Spezies besser als elektronenarme Arylreste. Schon bei der Zugabe des Katalysators zur MAO-Lösung können deutliche Unterschiede beobachtet werden. Während die Reaktionslösungen der *tert.*-Butyl- bzw. Mesitylimidokomplexe die ursprüngliche rotbraune Farbe beibehalten, schlägt die Farbe der elektronenarmen Komplexe beim ersten Kontakt mit MAO nach Dunkelgrün um. Dieser Farbton ist typisch für Chrom(III)-Verbindungen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß unterschiedliche katalytisch aktive Spezies gebildet werden. Abhängig vom Substituenten des Imidoliganden behält das Zentralatom seine hohe Oxidationsstufe oder es wird im Falle elektronenziehender Substituenten reduziert.

Die Aktivität der Komplexe sinkt mit der Stärke des elektronenziehenden Einfluß der organischen Reste. Einzig die Verbindung $[\text{Cr}(\text{N}-2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ (**9**) ragt heraus. Die Polymerausbeute ist unter Verwendung dieses Katalysators gegenüber allen anderen Chromdiimido-dichloriden gestiegen. Bei der Polymerisation war auffällig, daß die intensive Grünfärbung der Reaktionsmischung lange Zeit erhalten blieb. Erst nach 90 Minuten wurde die Lösung gelb und entfärbte sich langsam. Die katalytisch aktive Spezies blieb wesentlich länger stabil als bei den anderen beiden elektronenarmen Imidokomplexen. Ebenso wurde der Katalysator nicht von entstehendem Polymer eingeschlossen und so dem Katalysezyklus entzogen.

Bei der Verwendung von $[\text{Cr}(\text{N}-2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ (**10**) und $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ (**9**) wurde ebenfalls eine Farbveränderung bei der Zugabe zum Cokatalysator beobachtet. Die ursprünglich roten Lösungen wurden anfänglich grünbraun und nach 30 Minuten waren sie weitestgehend farblos. Bei der Aufarbeitung des Produktes wurde deutlich, daß sich das Polymer um den Metallkomplex herum gebildet und somit eingeschlossen hatte. Dadurch konnten wahrscheinlich keine weiteren Ethenmoleküle mehr das aktive Zentrum erreichen.

4.1.4. Einfluß der Oxidationsstufe des Chromkomplexes auf die Aktivität

Nachdem festgestellt wurde, daß sich bei der Aktivierung der Chromkomplexe mit MAO je nach Imidosubstituent verschiedene Spezies in unterschiedlichen Oxidationsstufen bilden, wurden d^0 -Verbindungen mit ihren d^1 -Derivaten verglichen. Es sollte geklärt werden, ob sich die Oxidationsstufe der eingesetzten Imidokomplexe auf die Aktivität auswirkt oder ob sich unabhängig davon immer dieselbe aktive Spezies bildet.

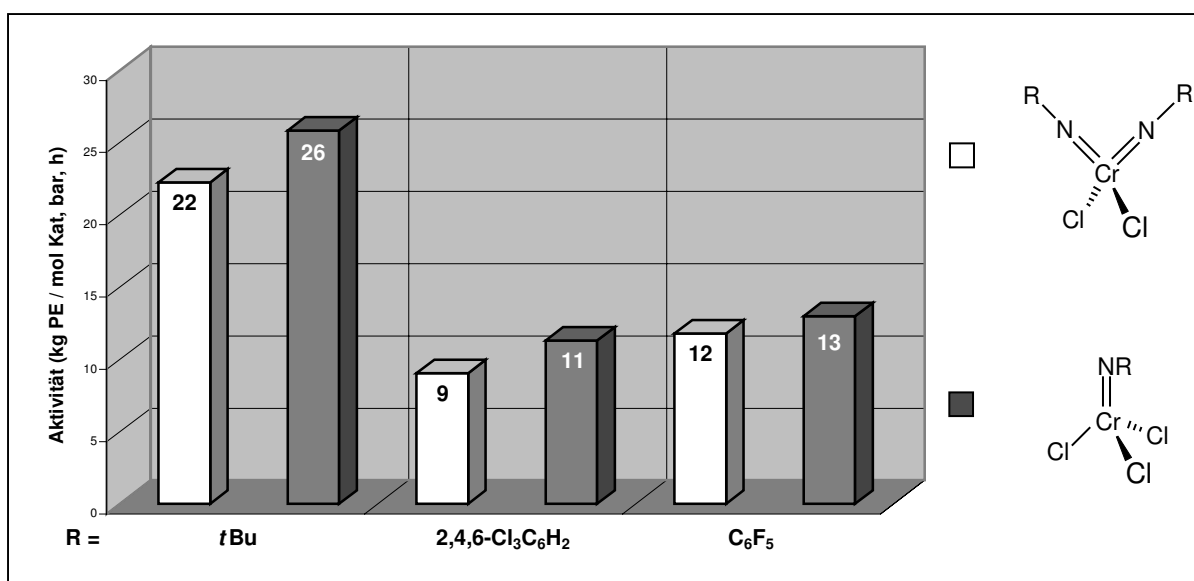


Abbildung 39: d^0 - versus d^1 -Chromimido-Komplexe in der Ethenpolymerisation; (Reaktionsbedingungen: Chromkomplex (100 μmol) : MAO = 1 : 100, 3 bar Ethen, 120 mL Toluol, 60°C, 2 h)

In allen drei Fällen ist beim Übergang vom Chrom(VI)- zum entsprechenden Chrom(V)-Komplex eine nur leichte Erhöhung der katalytischen Aktivität zu bemerken. Insbesondere bei den arylsubstituierten Imidoverbindungen ist die Steigerung jedoch mit Vorsicht zu diskutieren, da sie im Rahmen der Fehlergrenzen liegt.

Ein Unterschied zwischen den beiden Oxidationsstufen ist am deutlichsten bei den Komplexen $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ auszumachen. Während die Reaktionslösung der d^0 -Verbindung die ganze Zeit über rotbraun blieb, nimmt diejenige der reduzierten d^1 -Spezies eine grünbraune Farbe an. Im Verlauf der Polymerisation wird eine leichte Entfärbung beobachtet, die zu einem gelbbraunen Gemisch führt. Allerdings liegt $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ bereits als grünes Wachs vor. Somit verändern beide Komplexe bei der Aktivierung mit MAO ihre Farbe kaum.

Bei der Zugabe des Cokatalysators zu den dunkelroten d^0 -Verbindungen mit halogensubstituierten Arylimido-Liganden wurde eine deutliche, klare Grünfärbung verzeichnet. Die Monoimido-Chromtrichloride sind schon von vornherein grünbraun. Dieselbe Farbe haben auch die Reaktionsgemische mit den Katalysatoren. Die Reaktionslösungen ähneln sich sehr, unabhängig von der Oxidationsstufe der eingesetzten Verbindung. Allerdings lösen sich die reduzierten d^1 -Komplexe nur bedingt in Toluol. Erst nach Zugabe einer kleinen Menge MAO kann eine vollständige Lösung erreicht werden.

Im Gegensatz zum Polynorbornen ist die Schmelztemperatur (T_m) bei Polyethen aufgrund des hohen kristallinen Anteils gut bestimmbar. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 105°C bis 140°C und ist vor allem von der Kristallinität des Produktes abhängig. Aus den Schmelztemperaturen lassen sich Rückschlüsse auf den Grad der Verzweigung in der Polymerkette sowie der Dichte des Polymers ziehen.

Substituent am Imidoliganden R	T_m (PE) Kat: d^0 - $[\text{Cr}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$	T_m (PE) Kat: d^1 - $[\text{Cr}(\text{NR})\text{Cl}_3]$
<i>t</i> Bu	137°C	137°C
2,4,6- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$	137°C	130°C
C_6F_5	140°C	133°C

Tabelle 18: Schmelzpunkte der Polymere aus Reaktionen mit d^0 - und d^1 -Chromimido-Katalysatoren

Nach den visuellen Eindrücken während der Polymerisationsreaktion ist es erstaunlich, daß die Schmelzpunkte der Polyethene stärker voneinander abweichen als erwartet. Die Ergebnisse der DSC-Messungen liefern für die Produkte aus der d^0 -Komplex-katalysierten

Polymerisation mit 137°C bis 140°C Werte, die allesamt auf Polymere hoher Dichte schließen lassen^[176]. Solche Produkte sind extrem hart und verfügen über einen hohen Kristallinitätsgrad (75-80 %). Dementsprechend weisen sie eine sehr geringe Verzweigungsrate auf.

Obwohl während der Polymerisationen mit den *tert.*-Butylimido-Komplexen die größten Unterschiede zu beobachten waren, besitzen beide Polyethene denselben Schmelzpunkt. Anders sieht es dagegen beim Vergleich der elektronenarmen Komplexe untereinander aus. In beiden Fällen sinkt der Schmelzpunkt der Produkte um 7°C, wenn die d¹-Verbindung als Katalysator verwendet wurde. Bei den Werten von 130 und 133°C spricht man nur noch von hartem Polyethen, mit einem Kristallinitätsgrad von 65-70 %^[176]. Das führt eine geringere Dichte und eine höhere Anzahl an Verzweigungen in der Polymerkette mit sich.

Die Produkte aus den Polymerisationen mit d¹-Chromkomplexen zeigen uneinheitliche Molgewichtsverteilungen. Die GPC-Messung des Polymers aus der Reaktion mit [Cr(N*t*Bu)Cl₃] als Katalysator weist eine bimodale Verteilung auf, wobei der Hauptteil aus Ketten mit 100 bis 1000 Kohlenstoffatomen besteht. Ein zweites, allerdings wesentlich schwächeres Signal zeigt die Existenz eines Polymeranteils um die 100 000 Kohlenstoffatome je Kette.

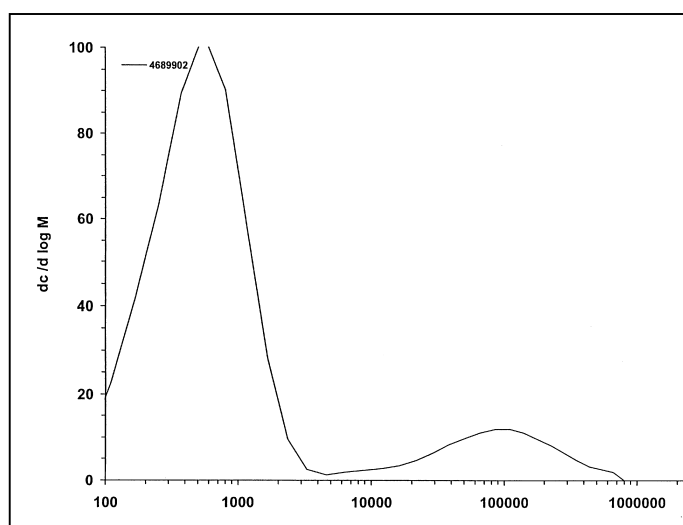


Abbildung 40: GPC eines mit dem Katalysatorsystem [Cr(N*t*Bu)Cl₃]/MAO erhaltenen Polyethens

Das Produkt aus der [Cr(NC₆F₅)Cl₃]-katalysierten Reaktion zeigt ein deutlich anderes Bild. Es wird eine breite Molgewichtsverteilung mit 500 bis über eine Million Kohlenstoffatomen in der Kette gemessen. Das Maximum liegt bei 1200 Kohlenstoffatomen, es umfaßt allerdings einen großen Bereich.

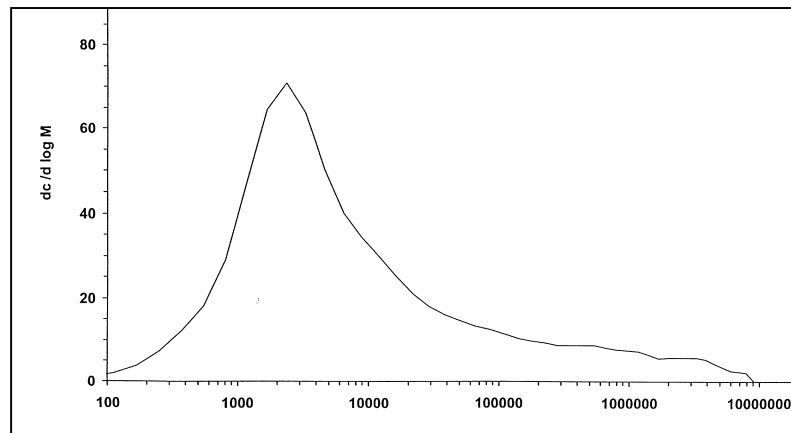


Abbildung 41: GPC eines mit dem Katalysatorsystem $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]/\text{MAO}$ erhaltenen Polyethens

Aus der Polymerisationskatalyse mit $[\text{Cr}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]$ wird ein Produkt mit noch breiterer Molgewichtsverteilung erhalten. Es werden Kettenlängen des Polymers von 100 bis 10 Millionen Kohlenstoffatomen ermittelt. Im GPC kann ein Maximum bei 1000 festgestellt werden, das aber deutlich weniger ausgeprägt ist, als in den anderen beiden Fällen.

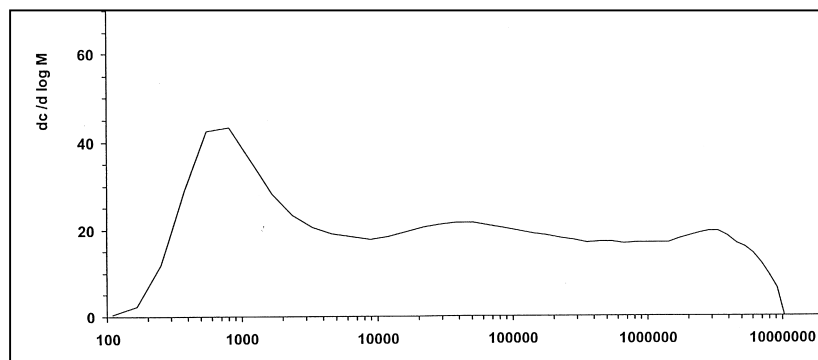


Abbildung 42: GPC eines mit dem Katalysatorsystem $[\text{Cr}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]/\text{MAO}$ erhaltenen Polyethens

Da mit den verwendeten d^1 -Katalysatoren in allen Fällen sehr lange Polymerketten gebildet werden, ist es nicht weiter verwunderlich, daß nach Abbruch der Polymerisation in keiner der Reaktionslösungen Oligomere nachgewiesen werden konnten. Für diesen Nachweis wurde direkt im Anschluß an die Polymerisationsreaktion eine gaschromatographische Untersuchung der Lösung vorgenommen.

4.1.5. Variation der Liganden bei d¹-Chromimidokomplexen

Bei den bislang eingesetzten d¹-Verbindungen des Chroms war nur der Imidoligand mit seiner elektronischen Flexibilität in der Lage, die katalytisch aktive Spezies zu stabilisieren. Die Chlorfunktionen werden bei der Aktivierung mit MAO als Erstes abgespalten bzw. durch Methylgruppen ersetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bereits Derivate synthetisiert, bei denen ein Chlorid durch einen sterisch anspruchsvollen π-Donorliganden ersetzt ist (siehe Kapitel II.4.8.). Mit der nachfolgenden Versuchsreihe sollte untersucht werden, welchen Einfluß diese weiteren Liganden auf die katalytischen Eigenschaften der Komplexe ausüben. Dabei ist ein elektronenreicher und sterisch anspruchsvoller Arylrest entweder über das harte Sauerstoffatom oder eine weiche Schwefelbrücke an das Chromatom gebunden.

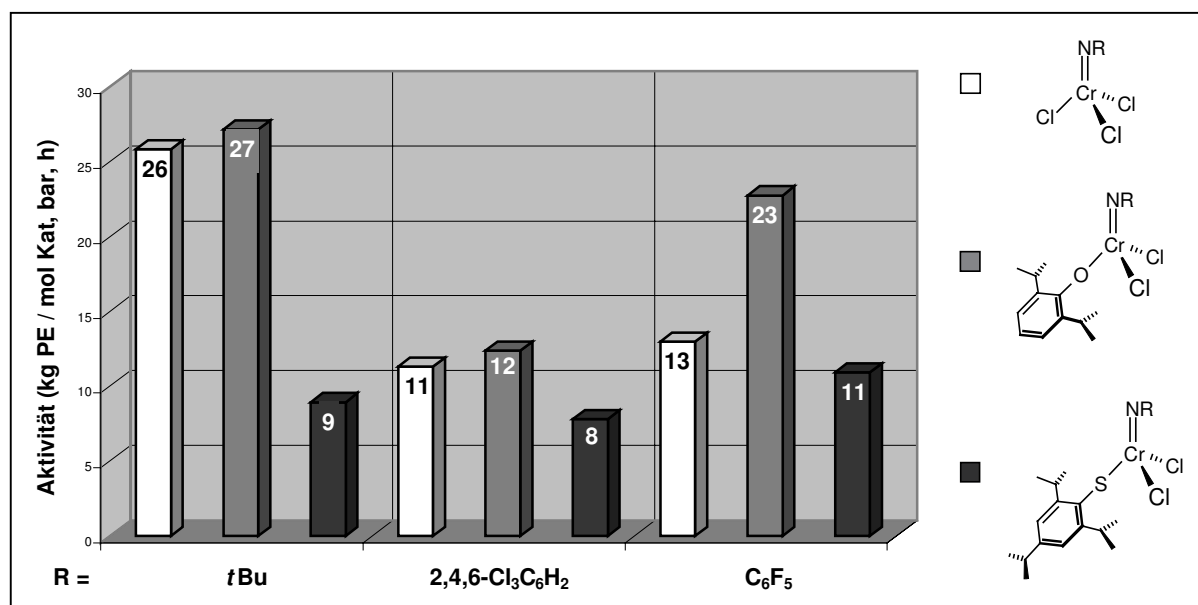


Abbildung 43: Ethenpolymerisation mit verschiedenen d¹-Chromdiimido-Verbindungen; (Reaktionsbedingungen: Chromkomplex (100 μmol) : MAO = 1 : 100, 3 bar Ethen, 120 mL Toluol, 60°C, 2 h)

Substituent am Imidoliganden R	T _m (PE) Kat: [Cr(NR)Cl ₃]	T _m (PE) Kat: [Cr(NR)(ODip)Cl ₂]	T _m (PE) Kat: [Cr(NR)(STrip)Cl ₂]
tBu	137°C	115°C	122°C
2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	140°C	n.g.	n.g.
C ₆ F ₅	133°C	124°C	137°C

Tabelle 19: Schmelzpunkte der Polymere aus Reaktionen mit verschiedenen d¹-Chromimidokatalysatoren

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen einen klaren Trend erkennen. Durch die Substitution eines Chlorids durch einen Di(*iso*-propyl)-phenoxy-Liganden läßt sich die Aktivität der Komplexe in allen drei Fällen steigern. Das genaue Gegenteil tritt ein, wenn statt dessen ein Tri(*iso*-propyl)-phenyl-thiolat eingeführt wird. Ein weiteres gemeinsames Merkmal sind die Verschiebungen der Schmelzpunkte der Polymere. Die Produkte aus den Polymerisationen mit Katalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{NR})(\text{ODip})\text{Cl}_2]$ schmelzen bei den niedrigsten Temperaturen in der jeweiligen Triade. Bei dem Polyethen aus der Reaktion mit dem *tert.*-Butylimidoliganden tritt der Effekt so stark zutage, daß kein feinkörniges Pulver, sondern nur noch ein wachsartiges Produkt erhalten wird, das bei 115°C schmilzt. Das bedeutet eine Erniedrigung von T_m um 22°C gegenüber dem kristallinen PE aus der Reaktion mit $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$. Die GPC-Messung des Waxes zeigt eine bimodale Molgewichtsverteilung mit einem starken Maximum zwischen 400 und 500 Kohlenstoffatomen in der Kette. Das zweite Maximum ist wesentlich schwächer ausgeprägt und weist auf eine Kette mit 100 000 Kohlenstoffatomen hin.

$[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})(\text{STrip})\text{Cl}_2]$ führt zu einem Produkt mit einer Schmelztemperatur von 122°C. Damit liegt das Polyethen wieder als Feststoff vor. Die Aktivität des Komplexes beträgt jedoch nur noch ein Drittel im Vergleich zu $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3]$.

Bei den Pentafluorphenylimido-Komplexen sind die Ergebnisse leicht verschoben. $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{ODip})\text{Cl}_2]$ zeigt im Vergleich mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ eine fast doppelt so hohe katalytische Aktivität in der Ethenpolymerisation. Das Produkt fällt als Pulver mit einem Schmelzpunkt von 124°C an.

Die Reaktion mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{STrip})\text{Cl}_2]$ führt sogar zu einem Produkt mit einem um 4°C gestiegenen Schmelzpunkt. Allerdings ist hier wieder ein leichter Aktivitätsverlust festzustellen, wenn auch in wesentlich geringerem Ausmaß, als dies beim entsprechenden Vergleich der *tert.*-Butylimido-Katalysatoren beobachtet wurde.

4.1.6. Screening im Kleinstautoklaven

Um ein schnelles Screening der Metallkomplexe in der Polymerisationskatalyse zu ermöglichen, wurde ein Verfahren in kleinerem Maßstab entwickelt. Dazu wurde in den universitätseigenen Werkstätten ein Autoklav mit einer Druckspritze angefertigt. Diese Apparatur hat ein Fassungsvermögen von 60 mL und ist in der Bedienung äußerst unproblematisch. Es wurden einige bereits verwendete Katalysatoren auch im kleineren Format getestet. Es galt dabei die Frage zu klären, ob vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können.

Die Versuche wurden wie bisher bei 60°C und einem Ethendruck von 3.0 bar durchgeführt. Weiterhin wurde Toluol als Lösungsmittel beibehalten, allerdings mußte das Gesamtvolumen auf 40 mL reduziert werden. Aus diesem Grund wurde mit 0.05 mmol nur noch die Hälfte der

ursprünglichen Katalysatormenge eingesetzt (bisherige Versuche: 0.1 mmol). Aufgrund der größeren Oberfläche der Gefäße in Bezug auf ihr Gesamtvolumen sowie des Fehlens einer vorgeschalteten Trocknung des Ethengases, wurde ein MAO-Überschuß von 150 Äquivalenten verwendet (gilt nur für die hier verwendeten Chromkomplexe). Ein vermutlich vorliegender höherer Anteil an Restwasser bzw. Sauerstoff konnte so ohne Einbuße der Katalysator-Aktivierung durch die Aluminiumverbindung eliminiert werden. Sowohl die Katalysator- als auch die MAO-Lösung wurden zunächst mit 3 bar Ethen gesättigt. Sämtliche Reaktionen wurden nach 30 Minuten abgebrochen, womit die Reaktionszeit auf ein Viertel gekürzt wurde.

Katalysatorkomplex	Aktivität im 250mL-Autoklav (2 h) (kg PE / mol Kat, bar, h)	Aktivität im 60 mL-Autoklav (30 min) (g PE / mmol Kat, bar, h)
[Cr(<i>Nt</i> Bu) ₂ Cl ₂]	23.47	0.957
[Cr(<i>Nt</i> Bu)Cl ₃]	25.82	1.073
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	11.80	0.464
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	12.98	0.525

Tabelle 20: Vergleich zweier Autoklaventypen anhand der Ethenpolymerisation mit Chromkomplexen

Die Katalysatoren weisen im bislang verwendeten 250mL-Autoklav 24.06 bis 25.46-fache Aktivitäten im Vergleich zu der neuen kleineren Variante auf. Das ist ein sehr enger Bereich, dessen Mittel bei 24.68 liegt. Somit können erste vergleichende Versuchsreihen zur Prüfung auf eine katalytische Aktivität durchaus im kleinen Maßstab durchgeführt werden. Die geringere Vorbereitungszeit und die kürzere Reaktionsdauer erleichtern einen umfassenderen Überblick.

Allerdings muß angemerkt werden, daß mit stark steigender Aktivität das Ergebnis verfälscht wird. In diesen Fällen wird im großen Maßstab ein überproportional höheres Ergebnis erreicht. Der Versuch wurde mit dem großtechnisch verwendeten Katalysatorkomplex [Zr(*n*Bu-Cp)₂Cl₂] durchgeführt. Beim Vergleich zwischen den beiden Autoklavengrößen wurde ein Faktor von 86.42 ermittelt.

4.2. Chromkomplexe als Katalysatoren für die Ethen-Hexen-Copolymerisation

Ethen kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten polymerisiert werden. Das hochmolekulare Polyethen (HDPE) wird unter Verwendung von Organometall-Katalysatoren hergestellt und führt zu hochkristallinem Material^[177]. Aus einem radikalisch initiierten Polymerisationsprozeß unter Hochdruck wird hochverzweigtes Polymer niedrigerer Dichte (LDPE) erhalten^[177]. Dieses Produkt hat einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine geringere Zugfestigkeit als HDPE. Die Eigenschaftslücke zwischen den beiden Polyethenarten kann durch ein lineares Polymer niedriger Dichte (LLDPE) geschlossen werden^[177]. Mit vielen Katalysatoren ist es möglich, neben HDPE durch gezielten Einbau von Comonomeren wie 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen usw. auch LLDPE darzustellen^[177].

Es wurde untersucht, ob die Katalysatorsysteme $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]/\text{MAO}$ und $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]/\text{MAO}$ einen effektiven Comonomereinbau in die Polyethenkette zulassen. In einem Vorversuch wurde zunächst die Homopolymerisation von Hexen mit beiden Komplexen durchgeführt.

Die Polymerisationen von 1-Hexen wurden mit jeweils 0.05 mmol des Katalysators und 100 Äquivalenten MAO bei 25°C durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen konnten farblose, hochviskose Materialien isoliert werden. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde keine nähere Charakterisierung der Produkte vorgenommen.

Komplex	Ausbeute (%)
$[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$	5
$[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$	9

Tabelle 21: Ergebnisse der Hexenpolymerisation mit Chromkomplexen

Auch wenn nur eine geringe Menge an Produkt erhalten wurde, sollte bei der Ethen-Hexen-Copolymerisation die Anlagerung von Hexen nicht zwangsläufig zum Abbruch der Reaktion führen. Damit sollte die Copolymerisation mit den gewählten Systemen grundsätzlich möglich sein.

Die Reaktionsbedingungen wurden analog zur reinen Ethenpolymerisation mit 0.1 mmol Katalysator und 100 Äquivalenten MAO gewählt. Ergänzend wurden dem Reaktionsgemisch 12 mmol 1-Hexen zugefügt. Die Polymerisation wurde bei 0°C durchgeführt und nach einer Stunde abgebrochen.

Komplex	M_v (g/mol)	T_m (°C)	Aktivität (kg PE / mol cat, bar,h)
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	> 2 000 000	140	5.30
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	> 2 000 000	133	6.60

Tabelle 22: Ergebnisse der Ethen-Hexen-Copolymerisation mit Chromkomplexen

Zum besseren Vergleich wurde auch eine Ethen-Homopolymerisation mit [Cr(NC₆F₅)Cl₃] bei 0°C und einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Mit einer Polymerausbeute von 5.48 g wurde eine Aktivität von 9.13 kg PE / mmol Kat, bar und h ermittelt. Das Polyethen weist einen Schmelzpunkt von 133°C auf. Er ist identisch mit T_m des Produktes aus der Copolymerisation mit dem gleichen Katalysatorkomplex. Aufgrund dessen kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob tatsächlich 1-Hexen mit in die Kette eingebaut wurde. Die Aktivität von [Cr(NC₆F₅)Cl₃] ist bei Anwesenheit von 1-Hexen in der Reaktionslösung allerdings um ein Drittel gesunken. Da auch in der Hexen-Homopolymerisation nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt wurden, stellen die getesteten Systeme keine effektiven Katalysatoren für die Darstellung von LLDPE dar.

4.3. Vanadiumkomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation

Im Gegensatz zu Chromkomplexen werden Vanadiumverbindungen selten als Katalysatoren in der Homopolymerisation von Ethen eingesetzt, da sie keine vergleichbar hohen Aktivitäten aufweisen. Ihre Stärken liegen dafür in der Copolymerisation von Ethen mit einem oder mehreren anderen Monomeren. Dennoch sollte zunächst überprüft werden, wie sich die dargestellten Vanadiumkomplexe als Katalysatoren in der reinen Ethenpolymerisation verhalten. Erst wenn sie dort überzeugen, sollen sie ihr katalytisches Potential in der Synthese von Kautschuken – etwa Ethen-Propen-Copolymeren – unter Beweis stellen.

4.3.1. Wahl der Polymerisationsbedingungen

Wie bereits in Kapitel 4.1.1. angesprochen, hängen die optimalen Reaktionsbedingungen von der Anwendung sowie der Art des Katalysators ab. So sind bei der Synthese von Ethen-Propen-Copolymerisationen mit Vanadium-Verbindungen Reaktionstemperaturen von 20 bis 40°C üblich. Weiterhin ist bekannt, daß Vanadiumkomplexe in Verbindung mit Diethylaluminiumchlorid als Cokatalysator höhere Aktivitäten aufweisen als mit MAO^[148a,d].

Versuche im 40 mL-Maßstab mit $[V(NDip)Cl_3]$ als Katalysator für die Ethenpolymerisation unterstreichen dies. In Reaktionen mit jeweils 100 Äquivalenten MAO bzw. DEAC bei 25°C verdoppelt sich die Aktivität von 3.35 auf 7.23 g PE / mmol Kat, bar und h. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40°C mit dem Katalysatorsystem $[V(NDip)Cl_3]$ / DEAC nur noch eine Ausbeute von 5.72 g PE / mmol Kat, bar, h erzielt.

Sämtliche daraufhin folgende Ethenpolymerisationen werden mit 0.05 mmol der Vanadiumverbindung, 100 Äquivalenten DEAC bei 25°C in 40 mL Toluol durchgeführt. Die Reaktionen finden bei einem Ethendruck von 3.0 bar statt und werden nach einer halben Stunde abgebrochen.

4.3.2. Komplexe des Typs $[V(NR)Cl_3]$ als Katalysatoren

Ein industriell gebräuchlicher Vanadiumkatalysator ist das Vanadylchlorid. Da es in der Struktur den synthetisierten Vanadiumimido-trichloriden sehr ähnlich ist, dient es für vergleichende Studien mit diesen als Standard.

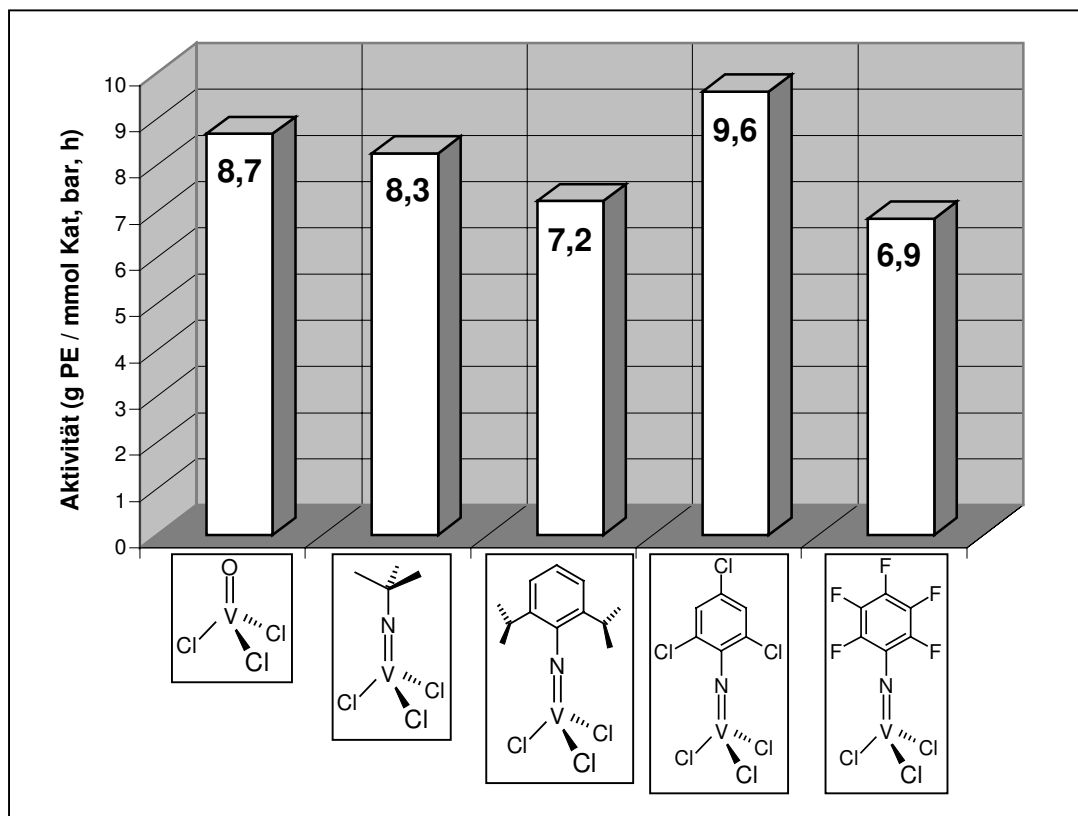


Abbildung 44 : Ethenpolymerisation mit verschiedenen Vanadiumimido-Verbindungen; (Reaktionsbedingungen: Vanadiumkomplex (50 μ mol) : DEAC = 1 : 100, 3 bar Ethen, 40 mL Toluol, 25°C, 30 min)

Die Polymerausbeuten bei diesen Versuchen liegen alle in einem Bereich. Dennoch können geringe Unterschiede in den Aktivitäten der Verbindungen festgestellt werden. Der Ersatz des Oxoliganden durch die elektronenreichen *tert.*-Butyl- und Di(*iso*-propyl)phenyl-Imidoliganden führt zu einer leichten Senkung der Aktivität. Die Verbindung mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Trichlorphenyl-substituierten Imidorest erzielt hingegen eine etwas höhere Ausbeute. $[V(NC_6F_5)Cl_3]$ weist in dieser Versuchsreihe die geringste Aktivität auf.

Es ist bekannt, daß Vanadium in der Oxidationsstufe +3 die katalytisch aktive Spezies bildet. Bei einer Reduktion zu Vanadium(II) wird der Komplex inaktiv und der Polymerisationsprozeß über eine β -H-Eliminierung abgebrochen. Der Einfluß des elektronenarmen Pentafluorphenyl-Substituenten könnte eine Reduktion begünstigen, bzw. die Vanadium(III)-Spezies nicht ausreichend stabilisieren.

Es werden in allen Fällen hochmolekulare Polyethene erhalten, was aus den Schmelzpunkten von 133°C bis 143°C erkennbar ist. Die Produkte mit den niedrigsten Schmelzpunkten von 134°C und 133°C werden mit den Katalysatoren $[V(NtBu)Cl_3]$ und $[V(NC_6F_5)Cl_3]$ erhalten. Mit Werten von 138°C und 139°C für T_m sind die Polymere aus den Katalysen mit Vanadylchlorid und $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ zu den extrem harten, hochkristallinen Substanzen zu zählen. $[V(NDip)Cl_3]$ weist zwar eine vergleichsweise geringe Aktivität auf, dafür liefert es Polyethen mit einem sehr hohen Kristallinitätsanteil, der sich in einem Schmelzpunkt von 143°C äußert.

Als repräsentatives Beispiel ist im folgenden das DSC des Polymers aus der Katalyse mit $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ dargestellt:

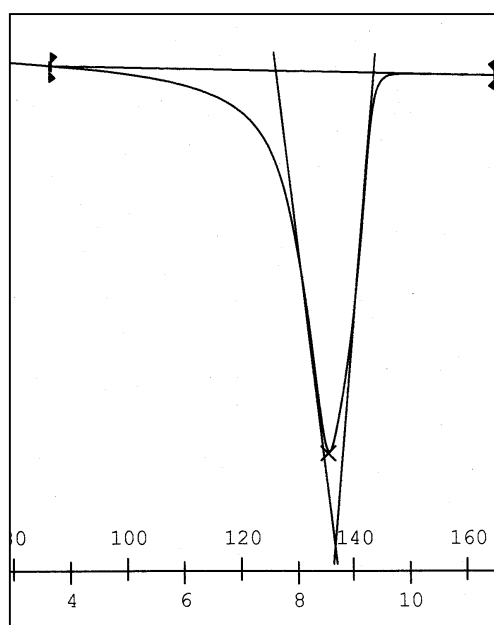


Abbildung 45: DSC eines mit dem Katalysatorsystem $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]/DEAC$ erhaltenen Polyethens

Die vorangegangenen Experimente machen deutlich, daß erst das optimale Zusammenwirken sterischer und elektronischer Faktoren zu idealen Katalysatoreigenschaften der Komplexe führt. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß der Rest am Imidoliganden keinen zu hohen sterischen Anspruch aufweisen darf. Weiterhin senken stark elektronenziehende Reste die Aktivität des Katalysators. Beim Vergleich der Vanadiumimido-trichloride liefert $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ die besten Ergebnisse.

4.3.3. Untersuchungen mit Komplexen des Typs $[V(NR)(OAr)Cl_2]$ als Polymerisationskatalysatoren

Wird bei den Komplexen aus Kapitel 4.3.2. ein Chlorid durch einen 2,6-Diphenyl-phenoxy-Ligand substituiert, ist allgemein eine Abnahme der katalytischen Aktivität festzustellen. Besonders stark ausgeprägt ist dieses Verhalten bei den Verbindungen mit dem *tert.*-Butyl- und dem Pentafluorphenylimido-Liganden. Die Ausbeuten an erhaltenem Polyethen sinken auf jeweils 41 %. In den anderen beiden Fällen beträgt die Abnahme allerdings immer noch 54 bzw. 51 %.

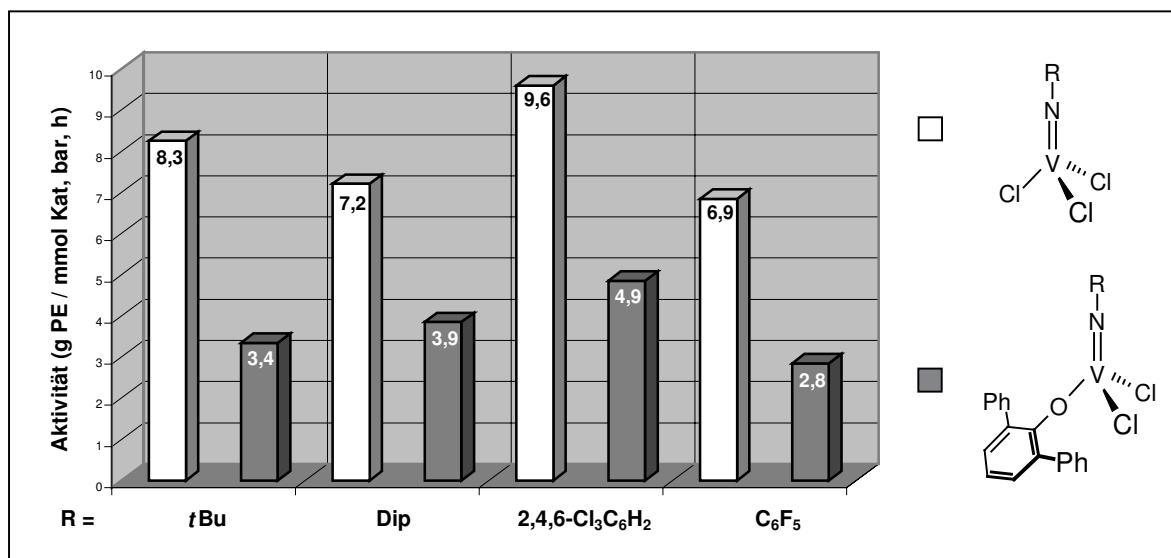


Abbildung 46: Ethenpolymerisation mit Katalysatoren des Typs $[V(NR)Cl_3]$ und $[V(NR)(O-Ph_2C_6H_3)Cl_2]$; (Reaktionsbedingungen: Vanadiumkomplex (50 μ mol) : DEAC = 1 : 100, 3 bar Ethen, 40 mL Toluol, 25°C, 30 min)

Wird statt dessen eine Triiodphenoxy-Funktion eingeführt, ändert sich das Bild. Im Fall der Di(*iso*-propyl)phenylimido-Verbindung steigt die Aktivität im Vergleich mit dem Trichloro-Komplex auf das Doppelte. Anders verhält es sich hingegen bei den Katalysatoren mit den halogensubstituierten Arylimido-Liganden. Hier ist wiederum eine deutliche Abnahme der Polymerausbeute zu verzeichnen. Mit 29 und 39 % ist diese sogar noch stärker als in der zuvor beschriebenen Versuchsreihe.

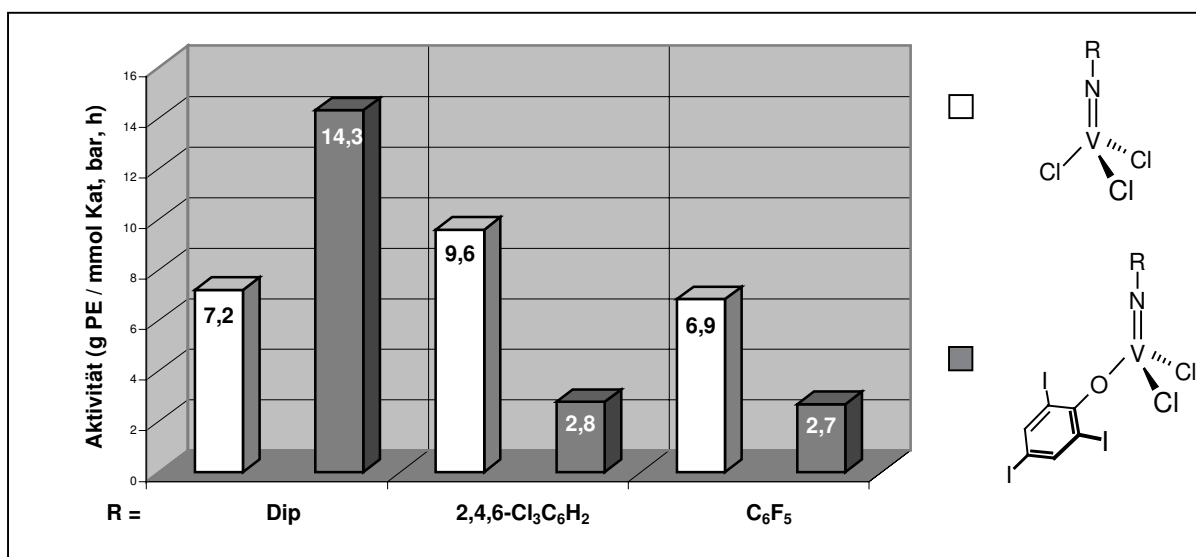


Abbildung 47: Ethenpolymerisation mit Katalysatoren des Typs $[V(NR)Cl_3]$ und $[V(NR)(O-I_3C_6H_2)Cl_2]$; (Reaktionsbedingungen: Vanadiumkomplex (50 μ mol) : DEAC = 1 : 100, 3 bar Ethen, 40 mL Toluol, 25°C, 30 min)

Es kann kein einheitlicher Trend festgestellt werden, da erstaunlicherweise $[V(NDip)(O-I_3C_6H_2)Cl_2]$ als bester Katalysator aus den beiden Versuchsreihen hervorgeht. In allen anderen Fällen wurde hingegen ein Aktivitätsverlust des Vanadium-Katalysators festgestellt, wenn ein Chlorid durch einen Aryloxyliganden ausgetauscht wurde.

4.3.4. Vanadiumkatalysatoren mit zwei verschiedenen Stickstoffdonor-Liganden

Da gezeigt werden konnte, daß sich ein zusätzlicher Donorligand auch positiv auf die katalytischen Eigenschaften der Vanadiumimido-Verbindungen auswirken kann, wurden auch Komplexe mit zwei verschiedenen Stickstoffdonoren auf ihre katalytische Aktivität in der Ethenpolymerisation hin untersucht.

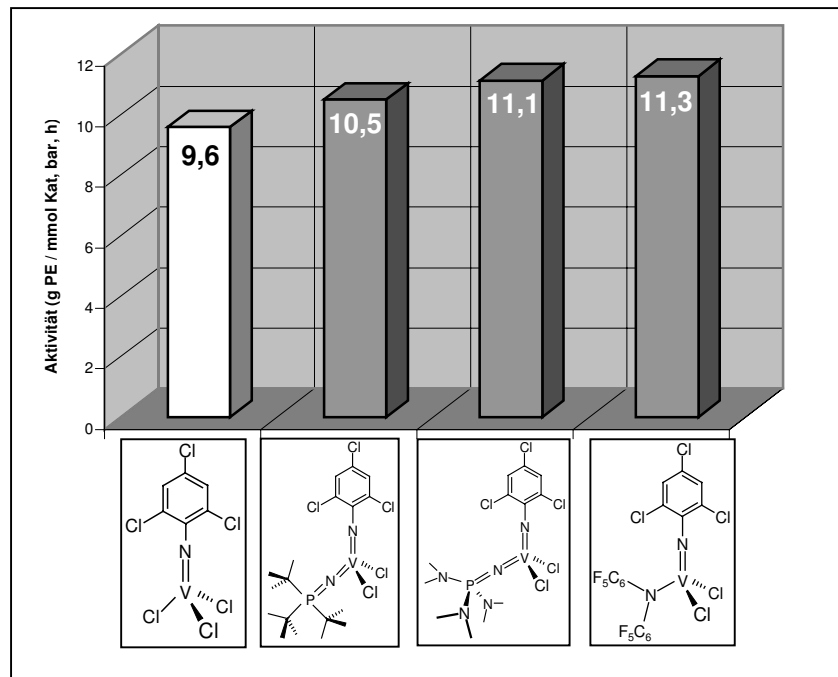


Abbildung 48: Ethenpolymerisation mit Katalysatoren des Typs $[V(NR)(NPR_3)Cl_2]$ und $[V(NR)\{N(C_6F_5)_2\}Cl_2]$; (Reaktionsbedingungen: Vanadiumkomplex (50 μ mol) : DEAC = 1 : 100, 3 bar Ethen, 40 mL Toluol, 25°C, 30 min)

Der Ersatz eines Chlorids von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ durch einen Phosphoramidato- bzw. durch einen Bis(pentafluorphenyl)-amido-Liganden führt zu einer leichten Erhöhung der katalytischen Aktivität. Dabei kann eine Besonderheit herausgestellt werden. Die sonst übliche Entfärbung der Reaktionslösung wird mit den Katalysatoren, die zwei Stickstoffdonoren enthalten, nicht beobachtet. Das Reaktionsgemisch mit dem Standardkatalysator $[VOCl_3]$ war beim Abbruch der Polymerisation farblos. Bei den Katalysen mit Vanadiumimido-trichloriden trat dieses Phänomen nicht im selben Ausmaß auf, doch konnte auch hier eine Schwächung der Farbe festgestellt werden. Ein Einschluß des Katalysators im entstehenden Polymer, wie dies bei der Katalyse mit den Chrom-Verbindungen häufig beobachtet wurde, trat mit den Vanadium-Komplexen nicht auf. Wie bereits angesprochen, hängt die Entfärbung deshalb vermutlich mit der Reduktion zu katalytisch inaktiven Vanadium(II)-Spezies zusammen. In der industriellen Anwendung wird zur Verhinderung dieses Vorgangs ein Reaktivator (organischer Radikalspender) hinzugefügt, der den reduzierten Katalysator wieder zu Vanadium(III) reoxidiert und somit in den Katalysezyklus zurückführt. Die Vanadiumkatalysatoren mit zwei Stickstoffliganden weisen zwar insgesamt nur unwesentlich höhere Aktivitäten als das entsprechende Vanadiumimido-trichlorid auf, allerdings sind sie unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabiler. $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_3]$ als auch $[VOCl_3]$ sind zwar am Anfang der Reaktion deutlich aktiver, allerdings sind beim Abbruch der Polymerisation nur noch wenige aktive

Katalysatormoleküle in dem Reaktionsgemisch vorhanden. Der Unterschied dürfte sich bei längeren Reaktionszeiten aller Voraussicht nach stärker bemerkbar machen.

4.4. Titankomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation

In einer weiteren Versuchsreihe wurden verschiedene Halbsandwichkomplexe des Titans, die *K. Tellmann* im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisierte^[178], auf ihre katalytischen Eigenschaften in der Ethenpolymerisation untersucht.

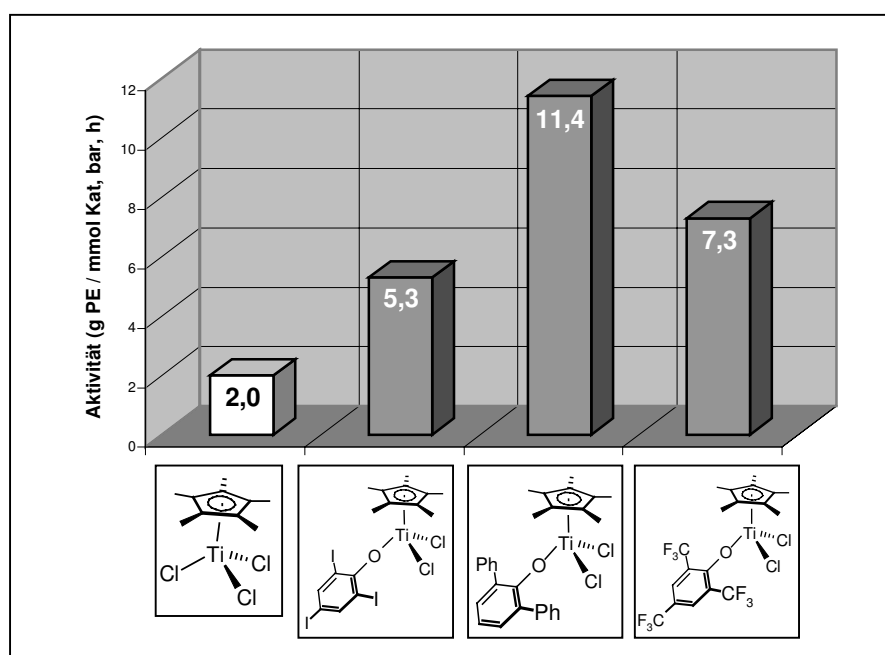


Abbildung 49: Ethenpolymerisation mit Halbsandwichkomplexen des Titans; (Reaktionsbedingungen: Titankomplex (50 μmol) : MAO = 1 : 100, 3 bar Ethen, 40 mL Toluol, 25°C, 30 min)

Im Gegensatz zu den Vanadiumimido-trichloriden führt bei den Titankomplexen die Substitution eines Chlorids durch einen Aryloxyliganden in allen Fällen zu einer Erhöhung der Aktivität. Insbesondere die Verbindung mit dem 2,6-Diphenyl-phenoxyrest sticht heraus. Die Polymerausbeute steigt im Vergleich mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3]$ auf das Sechsfache an.

Bei GPC-Messungen wurde jedoch festgestellt, daß keine einheitlichen Polymerketten gebildet wurden. Weiterhin waren trotz der Aufarbeitung noch Verunreinigungen durch Katalysatorreste im Polymer enthalten.

4.5. Nickel(II)-Diiminkomplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation

Der Einfluß der neu synthetisierten α -Diimine mit elektronenziehenden Resten am Iminstickstoffatom (siehe Kapitel III.3.) wurde anhand der Nickel(II)-Komplexe $[\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-G})]$ (**57**) und $[\text{NiBr}_2(\text{CF}_3\text{Ar-D})]$ (**58**) geprüft. Dazu wurde der literaturbekannte Katalysator $[\text{NiBr}_2(\text{Dip-G})]$ als interner Standard verwendet.

Da sich die Nickelkomplexe in Toluol lediglich suspendieren lassen, wurden sie zunächst mit einem 40-fachen Überschuß DEAC versetzt. Nach fünf Minuten ist die Verbindung vollständig gelöst, wobei ein Farbumschlag von Rot nach Blau zu beobachten war. Zum Starten der Polymerisationsreaktion wurde der voraktivierte Katalysatorkomplex zu einer mit Ethen gesättigten Lösung von MAO in Toluol gegeben. Das Methylalumoxan lag in einem 200-fachen Überschuß vor. Die Kombination von DEAC und MAO führte im Vergleich zur Aktivierung der Nickelkomplexe mit jeweils nur einer Komponente zu den besten Ergebnissen. Die Aktivität des Nickel-Diimins betrug in Gegenwart von 200 Äquivalenten DEAC etwa drei Viertel, mit 200 Äquivalenten MAO nur noch ein Drittel derjenigen, die mit dem Cokatalysatorgemisch erreicht wurde. *M. Brookhart* et al. berichten, daß modifiziertes MAO (MAO mit 25 % *iso*-Butylalumoxan) zu den besten Ergebnissen führt. Da dieser Aktivator nicht zur Verfügung stand, wurde die Zusammenstellung von MAO und DEAC im Verhältnis 1:5 gewählt.

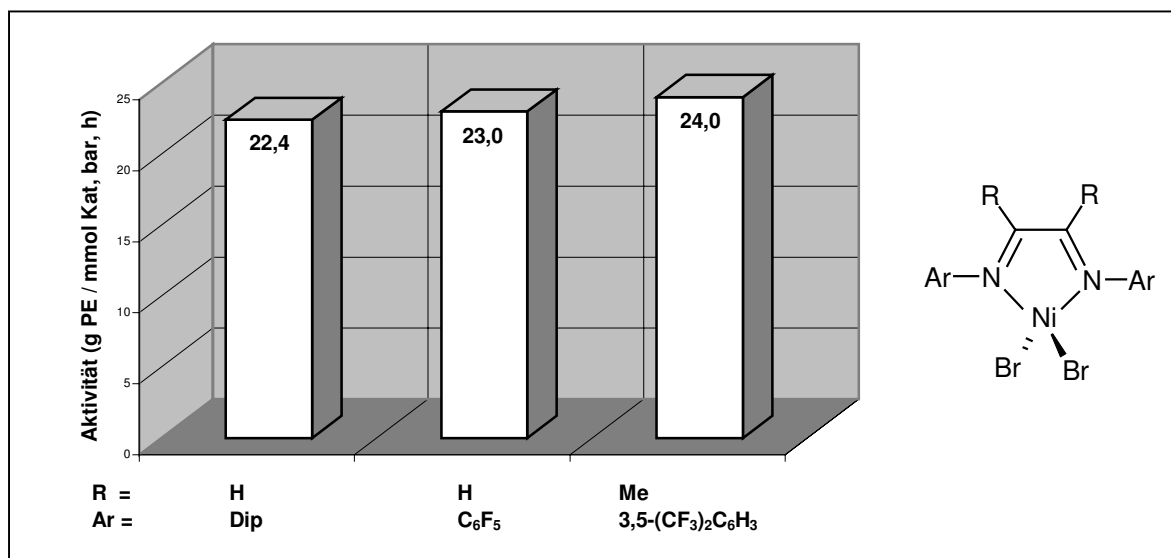


Abbildung 50: Ethenpolymerisation mit Nickel(II)-Diiminkomplexen; (Reaktionsbedingungen: Nickelkomplex (50 μmol) : MAO : DEAC = 1 : 200 : 40, 3 bar Ethen, 40 mL Toluol, 25°C, 30 min)

Erstaunlicherweise wird auch mit dem Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{CF}_3\text{Ar-D})]$ ausschließlich polymeres Produkt erhalten. Nickelverbindungen mit elektronenreichen Diiminliganden, die keine Substituenten in den *ortho*-Positionen der Arylringe aufweisen, führten bislang zur Bildung von Oligomeren^[114]. Da auch $[\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-G})]$ keine sterisch anspruchsvollen Reste an den aromatischen Systemen aufzuweisen hat, scheinen elektronenziehende Liganden am Iminstickstoffatom eine Kettenübertragung ebenfalls zurückzudrängen.

Die Produkte aus den mit **57** und **58** katalysierten Ethenpolymerisationen weisen beide einen Schmelzpunkt von 141°C auf, was für einen sehr hohen Kristallinitätsanteil im Polymer spricht. Aus den DSC-Messungen werden schmale Signale mit Peakweiten von 11°C erhalten. Das spricht für ein Vorliegen einheitlich langer Ketten. Abbildung 51 zeigt das DSC des Polyethens aus der Reaktion mit $[\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-G})]$ (**57**) als Katalysator, stellvertretend für beide Polymere.

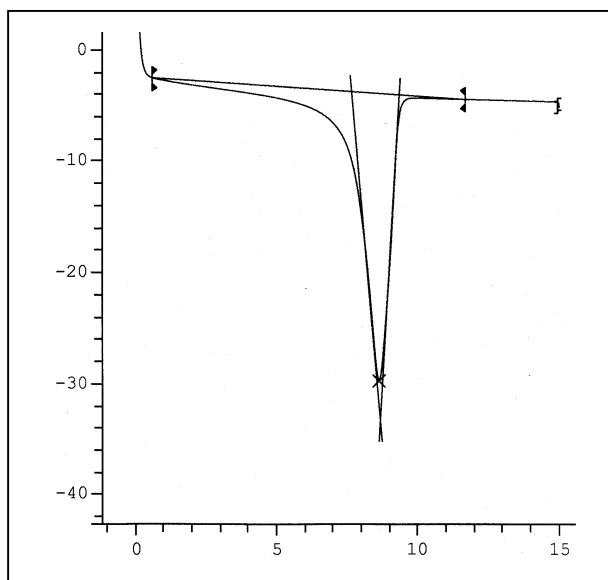
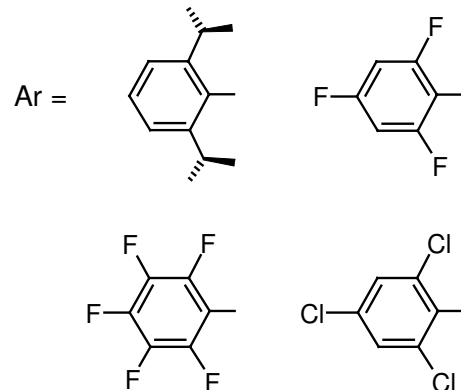
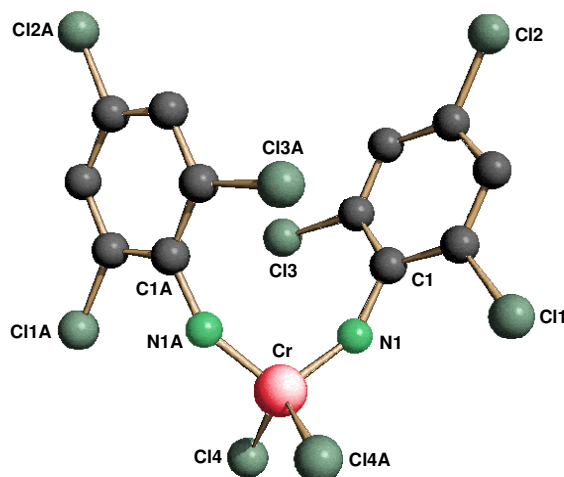
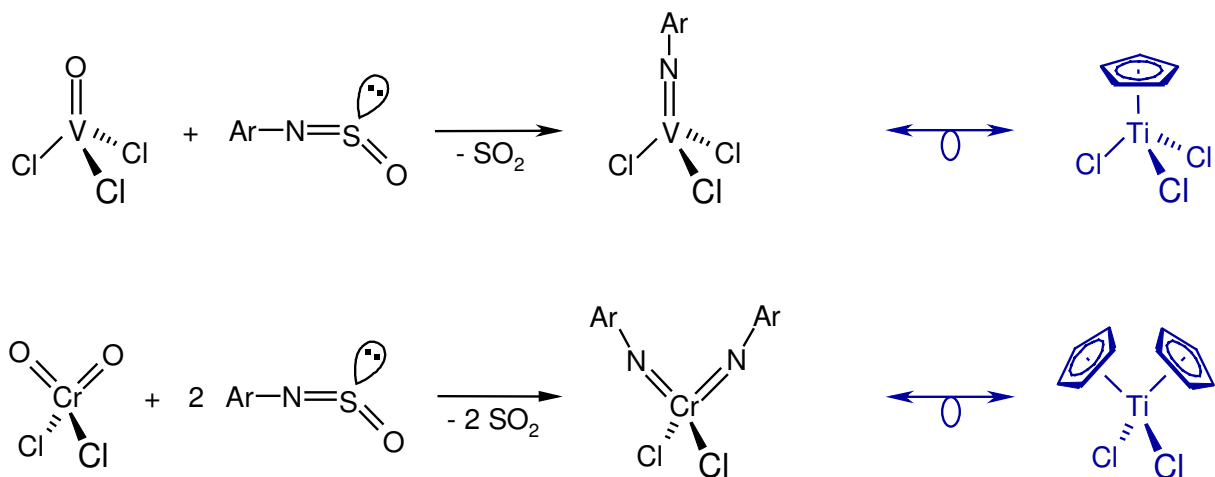


Abbildung 51: DSC eines mit dem Katalysatorsystem $[\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{G})]/\text{MAO}(+\text{DEAC})$ erhaltenen Polyethens

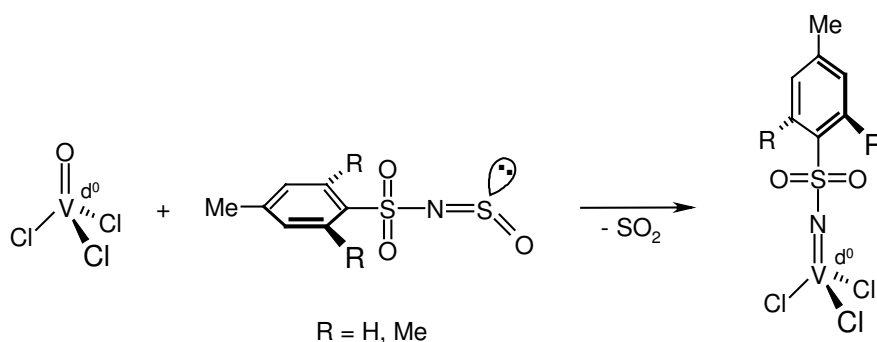
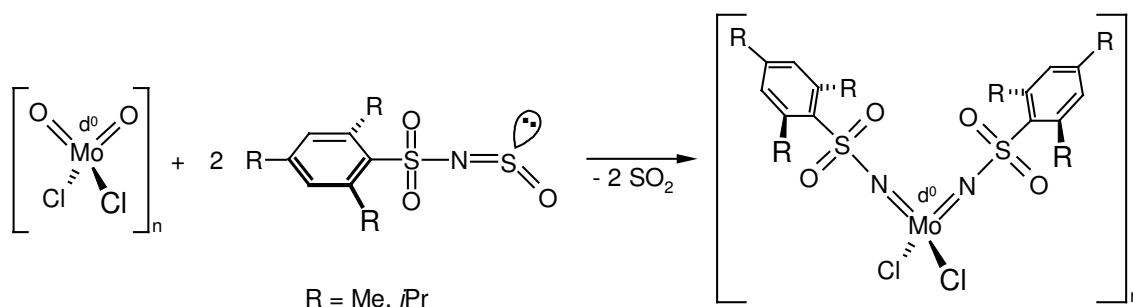
V. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit der Synthese, Struktur und Reaktivität von Komplexen der 6. Gruppe und des Vanadiums, die N-Donor- oder N-Akzeptorliganden bzw. eine Kombination aus beiden tragen. Im Hinblick auf den Einsatz als Katalysatoren in der Polymerisation von Norbornen und Ethen sind Imidokomplexe, die aufgrund der Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie isolobal zu bekannten Cyclopentadienyl-Titankatalysatoren sind, von besonderem Interesse. In dieser Arbeit sind dies insbesondere Verbindungen des Typs $[V(NR)Cl_3]$ und $[Cr(NR)_2Cl_2]$. Weiterhin werden α -Diimine bezüglich der Stabilisierung des Vanadiums in verschiedenen Oxidationsstufen untersucht.

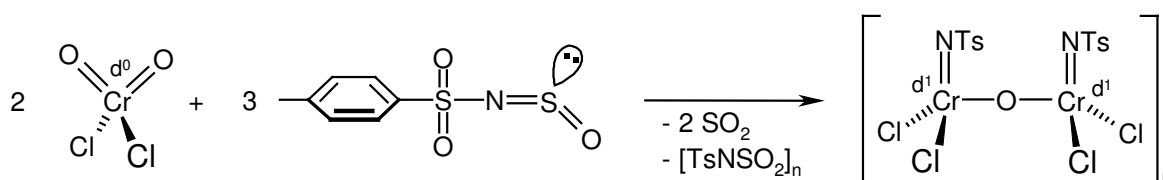
Im ersten Teil wurde der einfache Zugang zu Vanadiumimido- und Chromdiimido-Komplexen durch die Sulfinylamin-Metathese etabliert. Die Syntheseroute eignet sich für beide Metalle zur Darstellung alkyl- oder halogenosubstituierter Arylimido-Verbindungen:



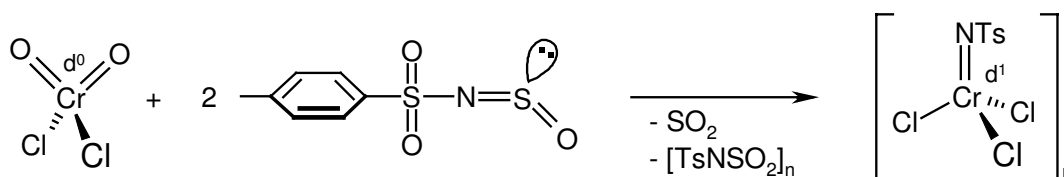
N-Sulfonylimido-Komplexe lassen sich ebenso durch Metathese von Metalloxochloriden mit Sulfonyl-sulfinylamiden erhalten:



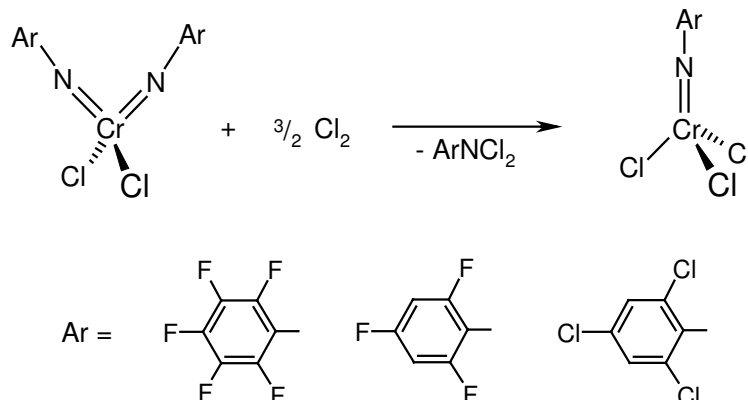
Im Gegensatz dazu führen entsprechende Umsetzungen mit Chromylchlorid aufgrund des hohen Oxidationspotentials der vermuteten Chrom(VI)-tosylimido-Intermediate unter Reduktion des Metallatoms zu dinuclearen, sauerstoffverbrückten d^1 - d^1 -Verbindungen.



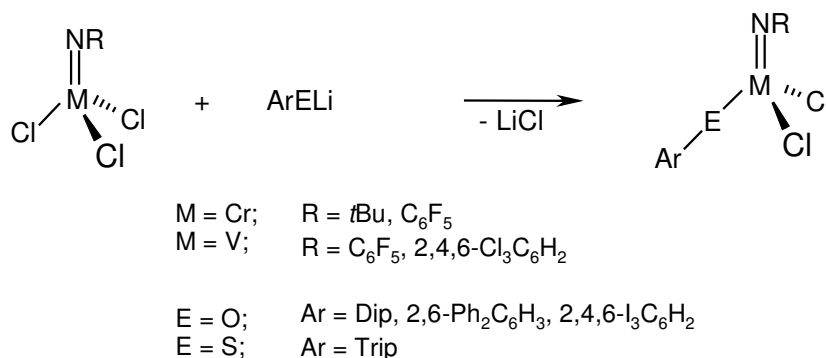
Durch Zugabe von Sulfurylchlorid kann die Bildung oxoverbrückter Komplexe unterdrückt, die Reduktion des Chroms hingegen nicht verhindert werden, was ein wichtiger Hinweis auf den Mechanismus dieser Reaktion ist.



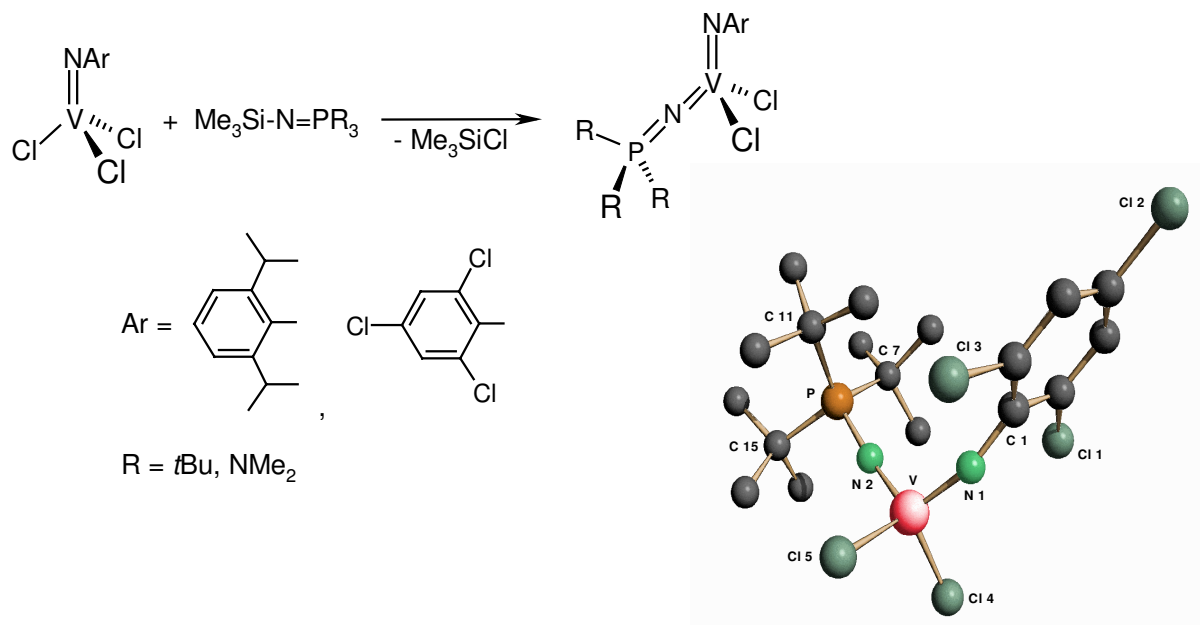
Ein anderer Zugang zu Chrom(V)-imido-trichloriden besteht in der Reduktion von halogenosubstituierten Bis(arylimido)-chrom(VI)-Komplexen mit elementarem Chlor.



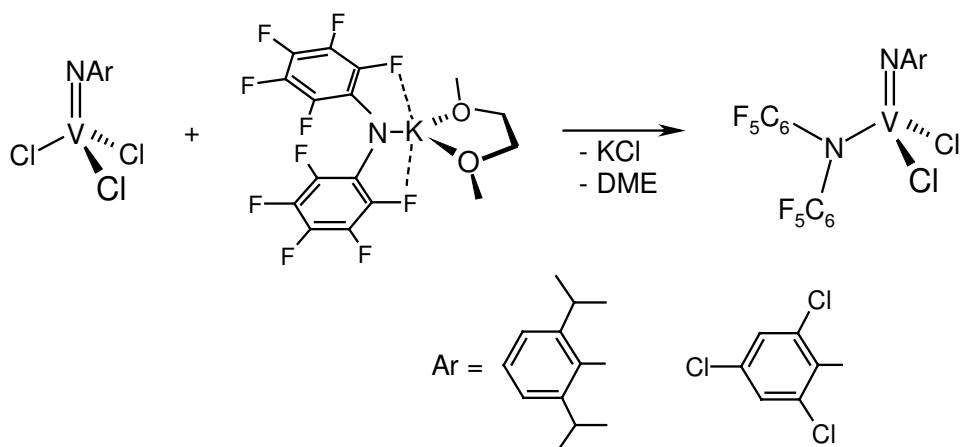
Neben der Darstellung von $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3]$ -Derivaten des Chroms und Vanadiums wurden auch deren Folgereaktionen untersucht. So kann in einer metathetischen Reaktion selektiv ein Chlorid durch einen Aryloxy- oder Thiolatliganden substituiert werden.



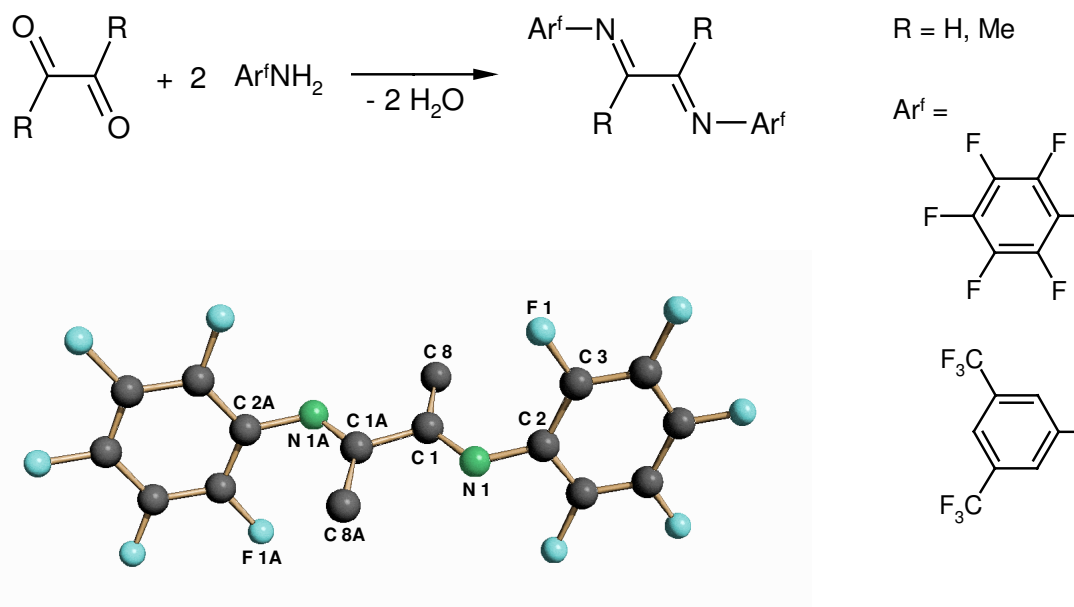
Durch Umsetzung von Komplexen des Typs $[\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_3]$ mit Iminophosphoranen gelingt erstmals die Darstellung gemischter Imido-Phosphoraniminato-Komplexe des Vanadiums.



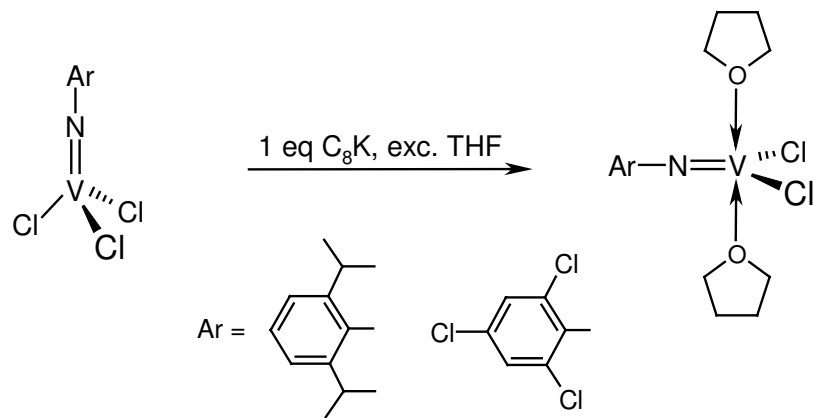
Darüber hinaus kann durch Einführung des Bis(pentafluorphenyl)-amides eine weitere Kombination zweier unterschiedlicher Stickstoffdonor-Liganden erreicht werden.



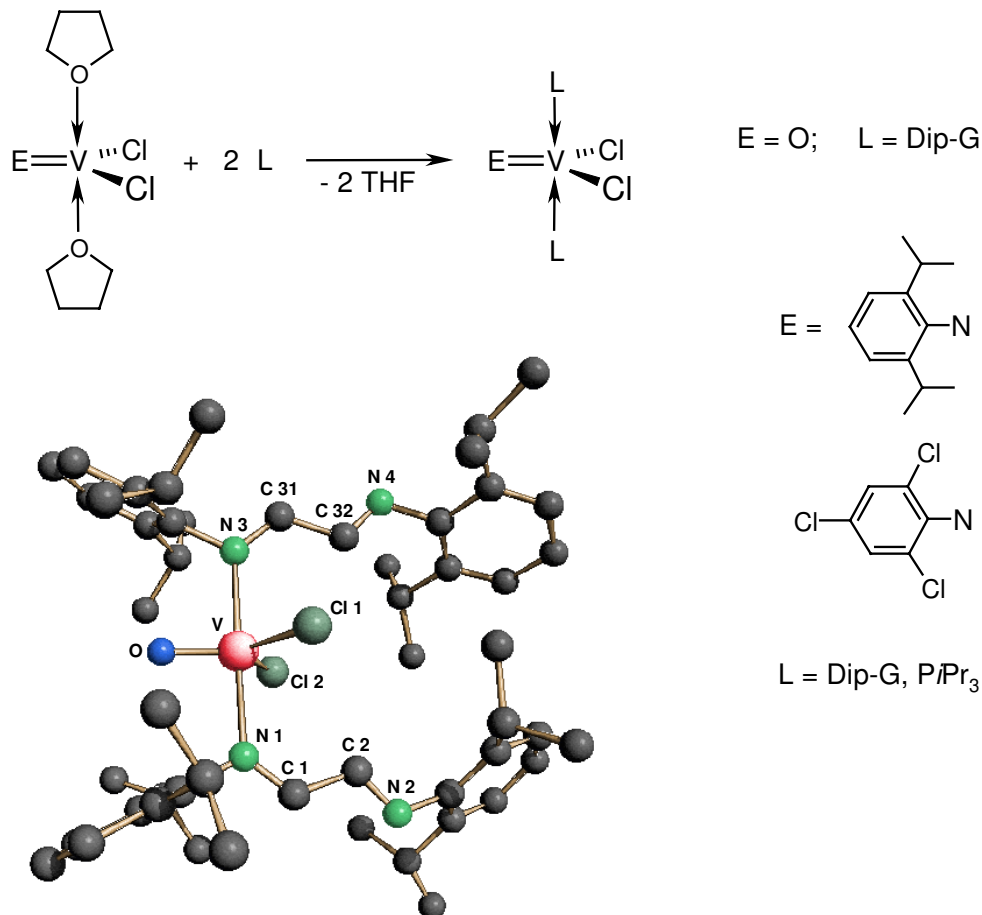
Im zweiten Teil der Arbeit wurden zunächst α -Diimine mit elektronenarmen Fluoroaryl-Substituenten an den Iminstickstoffatomen synthetisiert. Durch Kondensation einer α,β -Dicarbonylverbindung mit dem entsprechenden primären Amin entstehen die 1,4-Diazadiene.



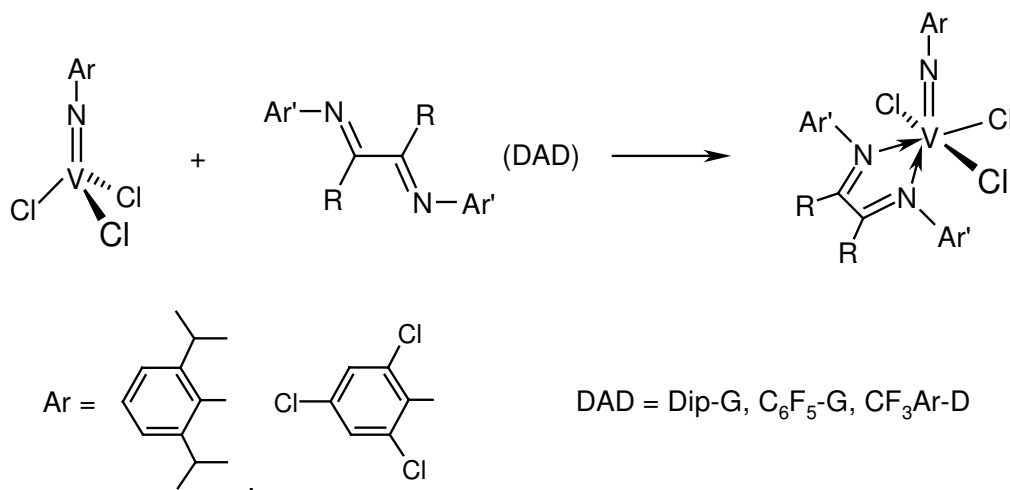
Diese redoxaktiven Chelatliganden sollten sich in der Stabilisierung von Vanadium(IV)- und Vanadium(III)-Verbindungen bewähren. Dazu wurden zunächst d^1 -Komplexe durch Reduktion von Vanadiumimido-trichloriden mit einem Äquivalent Kaliumgraphit in THF dargestellt. Durch Koordination zweier Solvensmoleküle werden trigonal bipyramidale Komplexe gebildet.



Die THF-Moleküle werden leicht durch Phosphor- oder Stickstoffdonor-Liganden ersetzt. Bei der Reaktion mit α -Diiminen wird der Chelateffekt zugunsten des Erhaltes der Koordinationsgeometrie nicht ausgenutzt. Unabhängig vom gewählten Metall-Ligand-Verhältnis entstehen Komplexe mit monodentaten Diiminen.

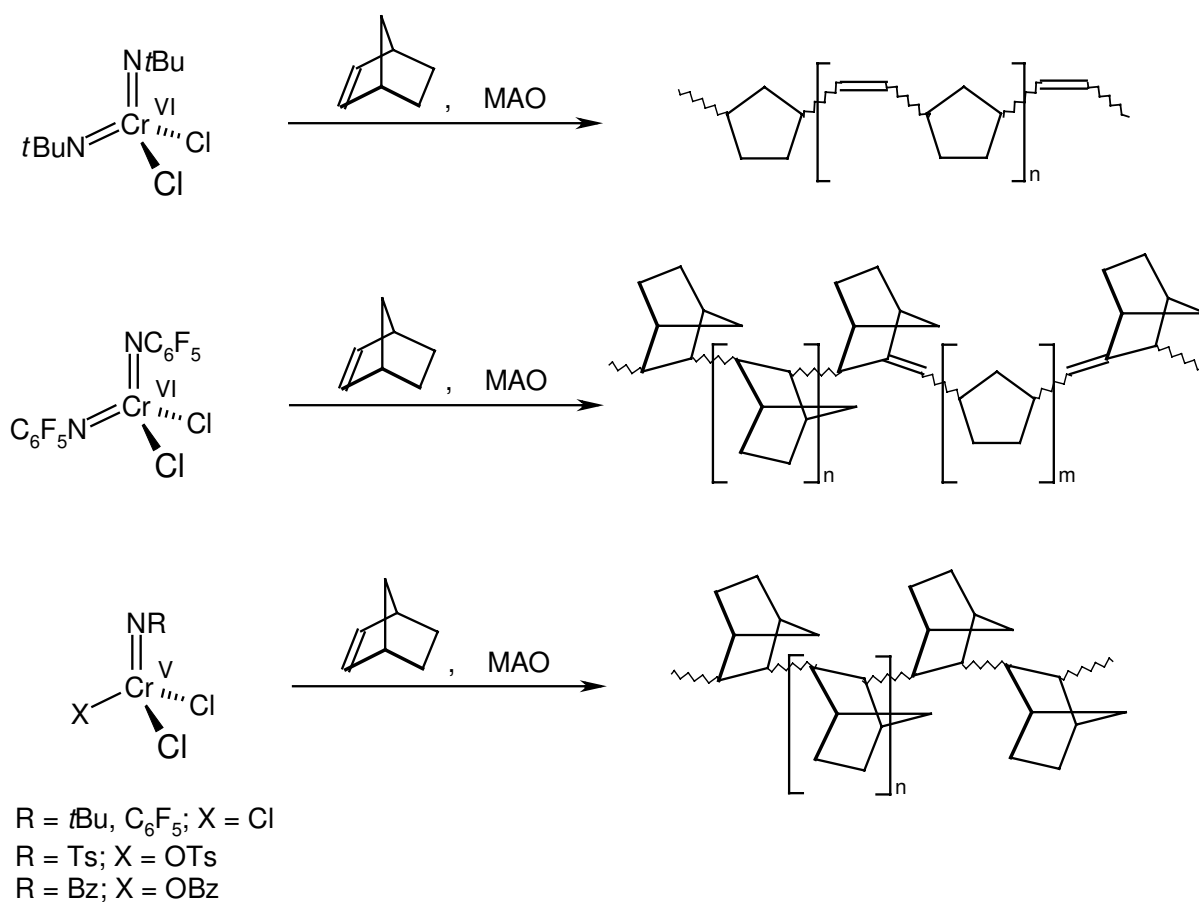


Vanadium-Chelatverbindungen mit einer Kombination eines N-Donor- und eines N-Akzeptorliganden werden aus der Komplexbildung von Vanadiumimido-trichloriden mit α -Diiminen erhalten.



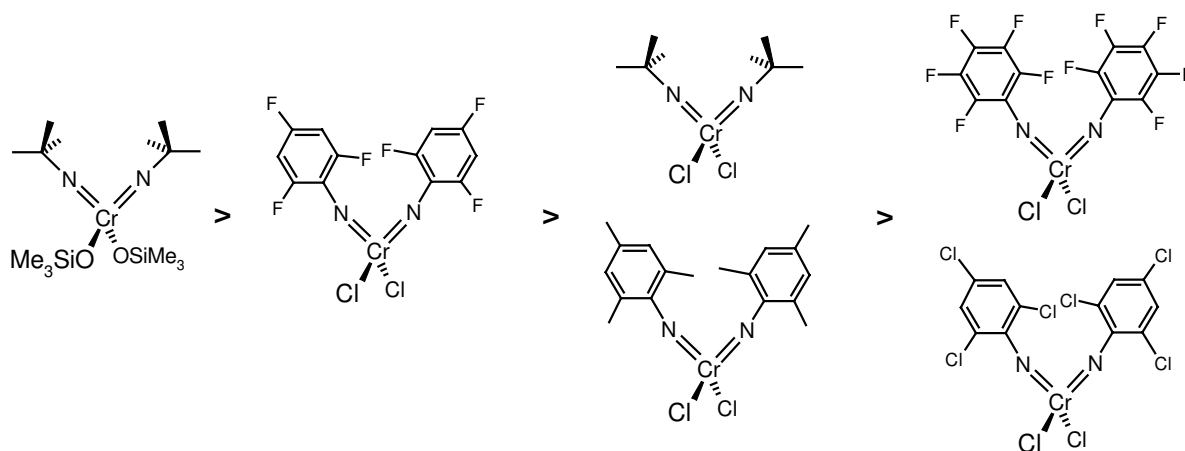
Der dritte Teil der Dissertation widmet sich den katalytischen Eigenschaften von Chrom- und Vanadiumimido-Komplexen in der Olefinpolymerisation.

Am Beispiel der Norbornenpolymerisation mit verschiedenen Chromimido-Komplexen zeigt sich sowohl der Einfluß des Imidoliganden als auch der Oxidationsstufe des Metalls auf den Mechanismus, der sich in den unterschiedlichen Polymerstrukturen äußert.

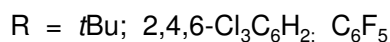
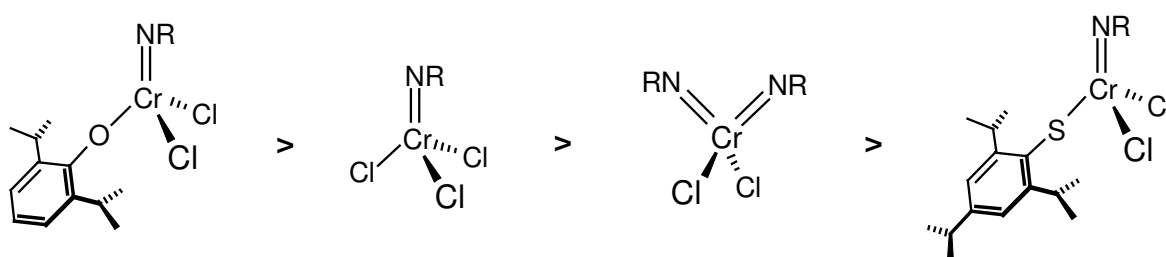


Vanadium(V)imido-trichloride liefern unabhängig vom Rest am Imidostickstoffatom ausschließlich metathetisches Polynorbornen.

In der Ethenpolymerisation mit Chromkomplexen, die jeweils mit MAO aktiviert wurden, weist $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2]$ die besten Katalysatoreigenschaften auf. Bei den weiterhin untersuchten Chromdiimido-dichloriden sinkt die Aktivität der Komplexe mit zunehmendem $-I$ -Effekt des Restes. Einzig die 2,4,6-Trifluorphenylimido-substituierte Verbindung durchbricht diesen Trend in auffallender Weise, was durch eine mögliche Stabilisierung der aktiven Spezies durch intramolekulare Chrom-Fluor-Wechselwirkungen zu erklären ist.



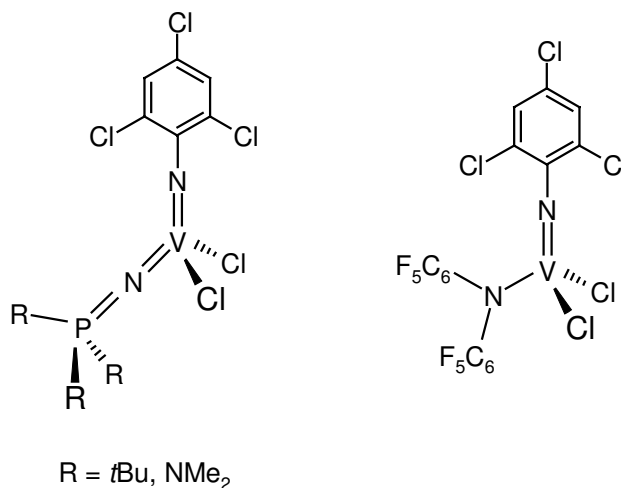
Ein direkter Vergleich ausgewählter Chrom(VI)-diimido-Verbindungen mit deren Chrom(V)-Analoga und deren Derivaten führt zu folgender Aktivitätsreihe:



In der Ethenpolymerisation mit Vanadiumimido-trichloriden führt $[\text{V}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]$ zu den höchsten Ausbeuten und stellt einen aktiveren Katalysator als das kommerziell verwendete Vanadylchlorid dar.

Bei Komplexen des Typs $[V(NAr)Cl_3]$ führt die Substitution eines Chlorids durch einen Aryloxyliganden (O-2,4,6- $I_3C_6H_2$ bzw. O-2,6- $Ph_2C_6H_3$) in den meisten Fällen zu einer drastischen Verringerung der katalytischen Aktivität.

Eine Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies wird hingegen durch die Einführung eines weiteren Stickstoffdonor-Liganden erreicht. Die nachstehend aufgeführten Komplexe gehen aufgrund ihrer hohen Aktivitäten und einer langen Lebensdauer als beste Vanadiumkatalysatoren aus den Experimenten hervor.



Bei den Vanadiumverbindungen liefert Et_2AlCl als Cokatalysator bessere Resultate als MAO. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen, die mit Chromkomplexen erhalten wurden und gilt sowohl für die Norbornen- als auch für die Ethenpolymerisation.

VI. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Versuche mit metallorganischen oder anderen luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P_4O_{10} -Granulat) durchgeführt.

Für die Ölpumpe wurde folgender, nicht korrigierter Enddruck gemessen: $p = 10^{-2}$ mbar.

Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie und die Analytik, sowie die Einwaage sehr luftempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150 BG-II bzw. LABMASTER 130, Firma Braun) unter einer nachgereinigten Stickstoffatmosphäre.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre absolutiert und über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

Deuterierte Lösungsmittel für die Kernresonanzspektroskopie wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

2. Spektroskopische Methoden

Die **Kernresonanzspektren** wurden an den Geräten AC-200, AMX-300 und AMX-400 der Firma Bruker aufgenommen. Alle im folgenden aufgeführten ^{13}C -, ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband entkoppelt.

Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur.

Die Angabe der chemischen Verschiebungen bezieht sich auf die δ -Skala; als Standard dienen:

- 1H -NMR: Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel oder TMS
- ^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignale oder TMS
- ^{19}F -NMR: $CFCl_3$ (externer Standard)
- ^{31}P -NMR: 85 %ige H_3PO_4 (externer Standard)
- ^{51}V -NMR: $VOCl_3$ (externer Standard)

Der Betrag von Kopplungen zwischen den Kernen X und Y mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$ über n Bindungen hinweg wird durch die Kopplungskonstante ${}^nJ_{xy}$ beschrieben und in Hz angegeben.

Zur Beschreibung der Signalform werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sep = Septett, m = Multiplett, br = breit

Infrarotspektren wurden an einem FT-IR Spektrometer des Typs Nicolet 510 aufgenommen. Feststoffe wurden als Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten, Flüssigkeiten und Öle als Film vermessen.

Form und Intensität der Absorptionsbanden werden durch folgende Abkürzungen beschrieben:

w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad.

v = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung.

Massenspektroskopische Untersuchungen (EI-MS) wurden an einem Varian CH7-Spektrometer (Elektronenenergie 70 eV) am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. **APCI-Massenspektren** wurden an einem Hewlett Packard HP 5989 B Massenspektrometer aufgenommen. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit (höchster Peak des Isotopenmusters). Es wurden in der Regel neben dem Basissignal nur die wichtigsten Fragmente bei großem m/z angegeben.

Das Isotopenmuster der Molekül- und Fragmentpeaks steht im Einklang mit deren Elementarzusammensetzung und der natürlichen Isotopenverteilung (Berechnung über das Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan).

EPR-spektroskopische Messungen wurden am Gerät ESP 300 der Firma Bruker vorgenommen. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Proben in Acetonitril gelöst, filtriert und in ein dünnwandiges Quarzrohr gefüllt.

Differential Scanning Calorimetry-Messungen wurden mit einem Differentialkalorimeter Toledo DSC 821e bzw. TC 10A / DSC 30 der Firma Mettler durchgeführt. Bei den Messungen wurde ein cyclisches Temperaturprogramm mit Heiz- und Abkühlraten von

10°C/min gefahren. Begonnen wurde bei einer Starttemperatur von 20°C, die Endtemperatur betrug 200°C. Insgesamt wurden zwei Cyclen durchlaufen. Die Ergebnisse basieren auf der zweiten Aufheizkurve. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe der Software der Firma Mettler ausgewertet.

3. Analytische Methoden

Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mit einem CHN-Rapid Gerät der Firma Heraeus durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte als Verbrennungsanalyse nach Dumas; die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit der Schmelzpunktsbestimmungsapparatur Büchi B-540 gemessen und sind nicht korrigiert.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem ENRAF-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Sie wurden mit Hilfe der Programme SHELXS-97^[179] und SIR97^[180] gelöst und mit SHELXL-97^[181] verfeinert.

4. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien waren, wenn nicht näher beschrieben, Handelsprodukte der Firmen Acros, Aldrich, Avocado, Fluka und Merck-Schuchardt.

Nachfolgend aufgeführte Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

[MoO₂Cl₂]^[182], [VOCl₂(thf)₂]^[183], [NiBr₂(dme)]^[184], [NiBr₂(DipG)]^[195], *t*BuNSO^[185], PhNSO^[186], MesNSO^[187], DipNSO^[188], TsNSO^[65], Mes-SO₂-NSO^[189], 2,4,6-Cl₃C₆H₂NSO^[71], 3,5-(CF₃)₂C₆H₃NSO^[190], CF₃-SO₂-NSO^[191], PhCONCO^[192], LiODip^[193], LiO-2,4,6-I₃C₆H₃^[193], LiO-2,6-Ph₂C₆H₃^[194], Dip-G^[195], Dip-D^[195].

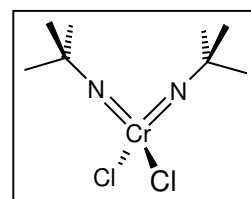
KO*t*Bu, LiStrip, KN(C₆F₅)₂, LiNP(NMe₂)₃, Me₃SiNP*t*Bu₃, ImC₁₁H₂₅ und C₈K wurden mir freundlicherweise von Mitgliedern der eigenen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.

5. Modifizierte Synthesen literaturbekannter Verbindungen

5.1. Synthese von $[\text{Cr}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2]$ I ^[46]

Zu einer Lösung von 566 mg (3.67 mmol) Chromylchlorid in 20 mL CCl_4 werden bei Raumtemperatur 963 mg (8.08 mmol) *tert.*-Butylsulfinylamin in 10 mL CH_2Cl_2 getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min refluxiert, wobei ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende SO_2 zu vertreiben. Anschließend werden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 mL kaltem Pentan gewaschen. Der verbleibende violette Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 585 mg (60 %)
violetter Feststoff



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.58$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 30.4$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

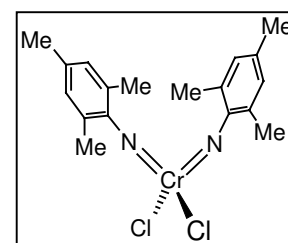
IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1613$ w, 1512 m, 1493 m, 1402 m, 1360 s, 1296 m, 1215 s, 1196 s, 1086 w, 1020 w, 939 vs, 901 m, 797 w, 723 w, 604 w, 567 w, 459 m cm^{-1} .

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur^[46] angegeben sehr gut überein.

5.2. Synthese von $[\text{Cr}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2]$ II ^[47]

Eine Lösung von 605 mg (3.92 mmol) Chromylchlorid in 25 mL Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur mit 1.56 g (1.40 mL, 8.63 mmol) Mesitylsulfinylamin in 20 mL CCl_4 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min refluxiert, wobei ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende SO_2 zu vertreiben. Der bei der Reaktion ausgefallene rotbraune Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge läßt sich bei -18°C eine analytisch reine Nachfraktion gewinnen.

Ausbeute: 1.25 g (82 %)
rotbraunes Pulver



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 1.84$ (s, 6 H, Mes-(CH_3)_{para}), 2.25 (s, 12 H, Mes-(CH_3)_{ortho}), 6.23 (s, 4 H, Mes- H_{meta}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 19.0$ (Mes-(C_{H_3})_{ortho}), 22.0 (Mes-(C_{H_3})_{para}), 129.4 (Mes- C_{meta}), 138.5 (Mes- C_{para}), 142.9 (Mes- C_{ortho}), 165.0 (Mes- C_{ipso}) ppm.

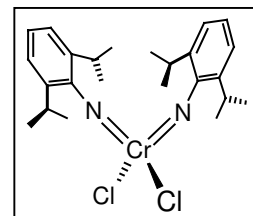
IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1601$ s, 1545 w, 1397 m, 1290 s, 1267 s, 1159 w, 1096 w(br), 1030 w, 974 w, 934 w, 885 w, 853 s, 802 w, 718 m, 660 w, 629 w, 613 w, 590 w, 559 w, 507 w, 473 m cm^{-1} .

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur^[47] angegeben sehr gut überein.

5.3. Synthese von $[\text{Cr}(\text{NDip})_2\text{Cl}_2]$ III ^[48]

Eine Lösung von 910 mg (5.87 mmol) Chromylchlorid in 25 mL Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur mit 1.56 g (1.40 mL, 8.63 mmol) DipNSO in 20 mL CCl_4 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei mehrfach ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende SO_2 zu vertreiben. Der bei der Reaktion ausgefallene braune Feststoff wird abfiltriert und das Rohprodukt durch Sublimation bei 95°C und 3×10^{-3} mbar gereinigt.

Ausbeute: 1.89 g (68%)
rotes Pulver



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 1.03$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.81 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.76 (m, 6 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 24.0$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.2 (Ar- C_{meta}), 132.2 (Ar- C_{para}), 149.1 (Ar- C_{ortho}), 162.9 (Ar- C_{ipso}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2855$ s, 1642 w, 1582 m, 1296 m, 1262 w, 1221 w, 1142 w, 1080 m (br), 1022 m(br), 912 w, 799 m, 754 w, 721 w, 563 m cm^{-1} .

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur^[48] angegeben sehr gut überein.

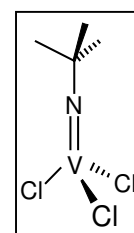
5.4. Synthese von $[V(NtBu)Cl_3]$ IV ^[196]

Zu 12.69 g (106.6 mmol) *tert.*-Butylsulfinylamin in 40 mL Hexan werden bei Raumtemperatur langsam 18.26 g (10 mL, 105.4 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Hexan getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 2 h refluxiert, wobei eine Grünfärbung der Lösung zu beobachten ist. Dabei wird ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstandene Schwefeldioxid aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Anschließend werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit je 20 mL Pentan digeriert (US) und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Pentanlösliche Anteile werden abgetrennt und verworfen, der verbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 22.87 g (95 %)
dunkelgrünes mikrokristallines Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.61$ (s, 18 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 28.8$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 82.3 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$) ppm.



Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur^[196] angegeben sehr gut überein.

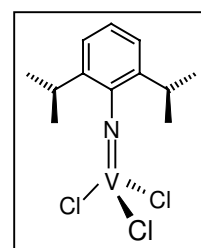
5.5. Synthese von $[V(NDip)Cl_3]$ V ^[30d]

Zu 12.95 g (57.95 mmol) DipNSO in 40 mL Octan werden bei Raumtemperatur langsam 9.13 g (5 mL, 52.70 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Octan getropft, wobei eine spontane Rotfärbung zu beobachten ist. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 h refluxiert, wobei sich die Lösung tiefgrün färbt. Während des Abkühlens wird ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstandene Schwefeldioxid aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Anschließend werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit je 20 mL Pentan digeriert (US) und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Pentanlösliche Anteile werden abgetrennt und verworfen, der verbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.83 g (96 %)
tannengrüne Nadeln

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{NV}$ (332.57)

ber.:	C 43.34	H 5.15	N 4.21
gef.:	C 44.64	H 5.47	N 4.50



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 4.32 (sep, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.60-6.68 (m, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.0$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 122.8 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 128.5 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 132.7 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 151.6 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$) ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$ (105 MHz, C_6D_6): $\delta = 392.0$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3061$ w, 1582 m, 1385 m, 1366 m, 1346 w, 1256 m, 1229 w, 1061 w, 934 w, 797 s, 752 s, 532 w, 475 s, 442 w, 428 w, 411 m cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 333$ (M^+ , 18 %), 175 (DipN^+ , 84 %), 160 (Dip-H , 100 %), 36 (HCl , 80 %).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur^[30d] angegeben sehr gut überein.

6. Beschreibung der Versuche

6.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ 1

Ein Gemisch aus 2.00 g (10.00 mmol) $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ und 2.2 Äquivalenten (5.07 g, 22.00 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ werden in 25 mL Toluol aufgenommen und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlens wird ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das bei der Reaktion entstandene Schwefeldioxid auszutreiben. Der aus dem Gemisch ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

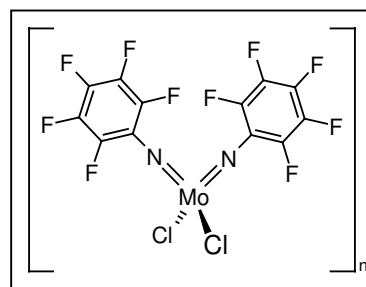
Ausbeute: 4.76 g (90 %)
rotes Pulver

Schmelzpunkt: 270°C (Zers.)

$\text{C}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{MoN}_2$ (528.98)

ber.: C 27.25 N 5.30

gef.: C 26.49 N 5.44



$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, C_6D_6): $\delta = -161.9$ (d, 4 F, $^3J_{\text{FF}} = 15.1$ Hz, $\text{Ar}^f\text{-}\underline{\text{F}}_{\text{ortho}}$), -165.5 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, $\text{Ar}^f\text{-}\underline{\text{F}}_{\text{para}}$), -173.0 (t, 4 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.2$ Hz, $\text{Ar}^f\text{-}\underline{\text{F}}_{\text{meta}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1634$ w, 1611 w, 1514 vs, 1344 m, 1261 w, 1231 m, 1155 w, 1067 s, 991 s, 804 m, 729 m, 494 m, 442 w cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 530$ (M^+ , 69 %), 178 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{N}^+$, 23 %), 162 ($\text{C}_6\text{F}_4\text{N}^+$, 100 %), 148 (C_6F_4 , 52 %).

6.7. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ **1a**

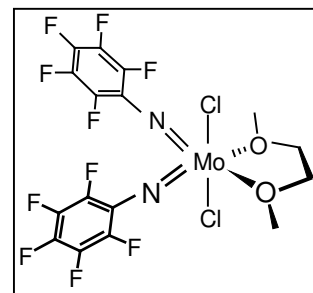
Durch Lösen von 500 mg (945 μmol) des Komplexes **1** in 10 mL Dimethoxyethan und anschließendem Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels im Vakuum kann das entsprechende DME-Addukt der Verbindung erhalten werden.

Ausbeute: 544 mg (98 %)
dunkelrotes Pulver

Schmelzpunkt: 205-207°C (Zers.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{MoN}_2$ (587.10)

ber.:	C 32.73	H 1.72	N 4.77
gef.:	C 31.45	H 1.75	N 4.43



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.98 (s, br, 6 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.03 (s, br, 4 H, O-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 64.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.6 (O-CH_3) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): δ = -145.9 (d, 4 F, $^3J_{\text{FF}} = 15.1$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{ortho}}$), -152.9 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{para}}$), -162.5 (t, 4 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{meta}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1636 w, 1611 w, 1507 vs, 1337 m, 1283 w, 1262 w, 1236 m, 1223 w, 1190 w, 1059 s, 991 s, 928 w, 862 s, 823 w, 804 m, 723 w, 494 m, 442 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 588 (M^+ , 4 %), 530 ($\text{M}^+\text{-DME}$, 86 %), 178 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{N}^+$, 61 %), 162 ($\text{C}_6\text{F}_4\text{N}^+$, 100 %), 148 (C_6F_4 , 47 %).

6.8. Synthese von 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂-SO₂NSO **2**

Die Darstellung wurde in Anlehnung an ein gängiges Literaturverfahren zur Synthese von Sulfinylamiden durchgeführt^[63].

Eine Lösung von 8 g (28.23 mmol) 2,4,6-Tri(*iso*-Propyl)-phenyl-sulfonsäureamid in 50 mL Benzol wird mit 4.26 g (2.60 mL, 30.00 mmol) Thionylchlorid versetzt, wobei sofort eine heftige Entwicklung von HCl auftritt. Es wird zunächst zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich das Reaktionsgemisch gelb färbt. Anschließend wird weitere 8 h unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung vollständig zum Erliegen kommt. Nach Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile, wird der verbleibende gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff analysenrein erhalten.

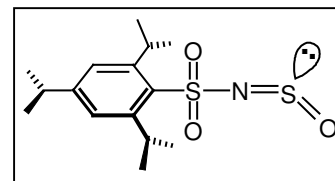
Ausbeute: 9.02 g (97 %)
gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 45°C

C₁₅H₂₃NO₃S₂ (329.47)

ber.: C 54.68 H 7.04 N 4.25

gef.: C 54.21 H 6.98 N 4.47



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, para), 1.27 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, ortho), 2.90 (sep, 1 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, para), 4.12 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, ortho), 7.19 (s, 2 H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 23.5 (CH(CH₃)₂, para), 24.5 (CH(CH₃)₂, ortho), 29.8 (CH(CH₃)₂, para), 34.3 (CH(CH₃)₂, ortho), 124.1 (Ar-C_{meta}), 132.7 (Ar-C_{para}), 150.9 (Ar-C_{ortho}), 155.0 (Ar-C_{ipso}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1598 s, 1565 s, 1188 vs, 1082 vs, 1036 s, 958 w, 938 m, 888 s, 844 m, 817 w, 756 w, 685 vs, 657 vs, 628 vs, 592 s, 555 m, 541 m, 527 m, 492 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 330 (M⁺, 45 %), 268 (C₁₅H₂₃SO₂⁺, 23 %), 77 (C₆H₅⁺, 100 %).

6.9. Synthese von [Mo(NSO₂Mes)₂Cl₂] 3

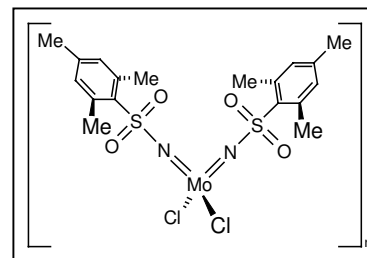
Ein Gemisch aus 500 mg (2.51 mmol) [MoO₂Cl₂] und 1.19 g (5.03 mmol) MesSO₂NSO werden in 40 mL Toluol aufgenommen und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlens wird ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das bei der Reaktion entstandene Schwefeldioxid auszutreiben. Der aus dem Gemisch ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (87 %)
hellgelber Feststoff

C₁₈H₂₂Cl₂MoN₂O₄S₂ (561.35)

ber.: C 38.51 H 3.95 N 4.99

gef.: C 38.31 H 4.06 N 5.16



¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 2.27 (s, 6 H, Ar-CH₃, para), 2.57 (s, 12 H, Ar-CH₃, ortho), 7.00 (s, 4 H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CD₃CN): δ = 20.3 (Ar-CH₃, ortho), 22.4 (Ar-CH₃, para), 125.8 (Ar-C_{meta}), 132.0 (Ar-C_{para}), 138.2 (Ar-C_{ortho}), 142.3 (Ar-C_{ipso}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1584 m, 1462 vs, 1377 s, 1319 m, 1293 s, 1095 s, 995 m, 808 w, 684 m, 556 m, 518 w, 470 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 562 (M^+ , 3 %), 197 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{N}^+$, 100 %).

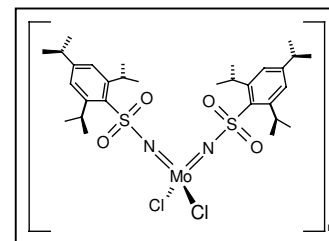
6.10. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NSO}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ **4**

Ein Gemisch aus 1.50 g (7.54 mmol) $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ und 4.97 g (15.09 mmol) **2** werden in 40 mL Toluol aufgenommen und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlens wird ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das bei der Reaktion entstandene Schwefeldioxid auszutreiben. Der aus dem Gemisch ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.24 g (77 %)
gelbbrauner Feststoff

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{MoN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (729.67)

ber.:	C 49.38	H 6.35	N 3.84
gef.:	C 49.19	H 6.23	N 4.02



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): δ = 1.25 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, para), 1.29 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, ortho), 2.97 (sep, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, ortho), 3.48 (sep, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, para), 7.21 (s, 4 H, $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1585 m, 1462 s, 1378 m, 1319 m, 1293 s, 1094 m, 995 m, 808 w, 684 m, 556 m, 518 w, 468 w, 440 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 449 ($\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{SO}_2\text{N}$, 5 %), 281 ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{SO}_2\text{N}^+$, 89 %), 77 (C_6H_5^+ , 100 %).

6.11. Darstellung von $[\text{W}(\text{NSO}_2\text{Mes})_2\text{Cl}_2]$ **5**

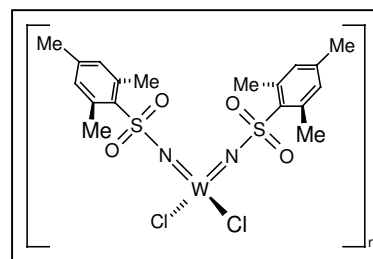
Ein Gemisch aus 500 mg (1.26 mmol) WCl_6 und 503 mg (2.52 mmol) $\text{MesSO}_2\text{NH}_2$ wird in 20 mL Toluol suspendiert und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich zunächst eine rote Lösung, im Laufe der Reaktion fällt wenig grüner Niederschlag aus. Nach 2 h wird unter weiterem Erhitzen das entstandene HCl -Gas durch Einleiten von Argon aus dem Reaktionsgefäß verdrängt. Der grüne Feststoff wird von der Reaktionslösung abgetrennt. Die Mutterlauge wird auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und 24 h bei 8°C aufbewahrt.

Dabei scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 695 mg (85 %)
orangefarbenes Pulver

C₁₈H₂₂Cl₂N₂O₄S₂W (649.26)

ber.:	C 33.30	H 3.42	N 4.31
gef.:	C 32.56	H 3.28	N 4.45



¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 2.27 (s, 6 H, Ar-CH₃, para), 2.57 (s, 12 H, Ar-CH₃, ortho), 7.01 (s, 4 H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CD₃CN): δ = 20.1(Ar-CH₃, ortho), 21.7 (Ar-CH₃, para), 124.9 (Ar-C_{meta}), 127.9 (Ar-C_{para}), 128.6 (Ar-C_{ortho}), 141.3 (Ar-C_{ipso}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1594 m, 1289 s, 1173 m, 1113 s, 1058 s, 1009 s, 812 m, 689 w, 610 m, 565 w, 558 w, 525 w, 471 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 425 (M⁺-C₉H₁₁SO₂N, 4 %), 197 (C₉H₁₁SO₂N⁺, 76 %), 77 (C₆H₅⁺, 100 %).

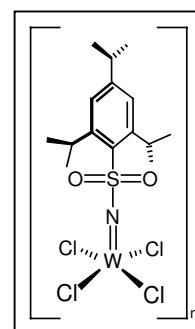
6.12. Darstellung von [W(NSO₂Trip)Cl₄] 6

Ein Gemenge aus 300 mg (757 μmol) Wolframhexachlorid und 249 mg (908 μmol) Tri(*iso*-propyl)-phenylsulfonamid wird in 10 mL Toluol suspendiert und 30 min refluxiert. Dabei wird mehrfach ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstehende HCl zu vertreiben. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rot, im weiteren Verlauf bildet sich ein hellgelber Feststoff, der von der Mutterlauge abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 464 g (75 %)
gelber Feststoff

C₁₅H₂₃Cl₄NO₂SW (607.08)

ber.:	C 29.68	H 3.82	N 2.31
gef.:	C 28.97	H 3.64	N 2.60



¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 1.10 (d, 6 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂, para), 1.15 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, ortho), 2.88 (sep, 1 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂, para), 3.91 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, ortho), 7.30 (s, 2 H, H_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): $\delta = 23.6$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, para), 25.2 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, ortho), 31.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, para), 35.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, ortho), 124.7 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 126.0 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 155.9 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 158.7 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1589$ m, 1427 m, 1370 m, 1262 w, 1159 w, 1132 m, 1123 s, 1109 m, 1071 s, 1057 s, 1020 s, 937 w, 928 w, 885 m, 844 w, 797 m, 748 w, 721 w, 669 s, 580 s, 559 m cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 608$ (M^+ , 4 %), 281 ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{SO}_2\text{N}^+$, 63 %), 36 (HCl^+ , 100 %).

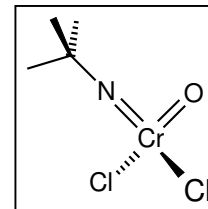
6.13. Darstellung von $[\text{Cr}(\text{O})(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ 7

Eine Lösung von 189 mg (1.22 mmol) Chromylchlorid in 20 mL CCl_4 wird bei 0°C mit 321 mg (2.68 mmol) *tert.*-Butylsulfinylamin, gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 , versetzt und gerührt. Während der Reaktion wird zur Vertreibung des entstehenden SO_2 ein leichter Argonstrom durch das Gemisch geleitet. Nach 10 min wird auf 20°C erwärmt und weitere 10 min gerührt. Anschließend werden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL kaltem Pentan gewaschen. Pentanlösliche Anteile werden abgetrennt und verworfen. Der verbleibende Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 176 mg (69 %)
rotes Pulver

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{CrNO}$ (210.02)

ber.:	C 22.88	H 4.32	N 6.67
gef.:	C 22.30	H 4.23	N 5.73



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.87$ (s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 28.0$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 82.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1634$ w, 1363 w, 1296 w, 1262 m, 1103 s(br), 800 m, 723 w, 665 m, 580 w cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 210$ (M^+ , 2 %), 121 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+\text{Cr}^+$, 49 %), 56 (C_4H_8^+ , 96 %), 41 (C_3H_5^+ , 100 %), 36 (HCl^+ , 35 %).

6.14. Synthese von 2,4,6-F₃C₆H₂-NSO **8**

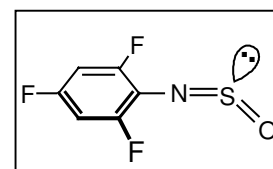
Die Darstellung wurde in Anlehnung an ein gängiges Literaturverfahren zur Synthese von Sulfinylaminen durchgeführt^[63].

Eine Lösung von 10.00 g (67.98 mmol) 2,4,6-Trifluoranilin in 100 mL Benzol wird mit 9.70 g (5.91 mL, 81.57 mmol) Thionylchlorid in 30 mL Benzol versetzt, wobei sofort eine heftige Entwicklung von HCl auftritt. Es wird zunächst zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich das Reaktionsgemisch gelb färbt. Anschließend wird weitere 8 h unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung vollständig zum Erliegen kommt. Nach Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile, wird der verbleibende gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff analysenrein erhalten.

Ausbeute: 12.74 g (97 %)
zitronengelber Feststoff

C₆H₂F₃NOS (193.14)

ber.:	C 37.31	H 1.04	N 7.25
gef.:	C 37.26	H 1.10	N 7.45



¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 6.03 (t, 4 H, ³J_{HF} = 8.0 Hz, Ph-H_{meta}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ = 100.8 (t, ³J_{CF} = 28.0 Hz, Ar-C_{meta}), 116.16 (t, ³J_{CF} = 16.4 Hz, Ar-C_{ipso}), 154.54 (dd, ¹J_{CF} = -255 Hz, ³J_{CF} = 15.0 Hz, Ar-C_{ortho}), 161.45 (d, ¹J_{CF} = -264 Hz, Ar-C_{para}) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆): δ = -107.3 (d, 1 H, ⁴J_{FF} = 15.2 Hz, Ar-F_{para}), -108.4 (d, 2 H, ⁴J_{FF} = 15.2 Hz, Ar-F_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1632 m, 1611 m, 1512 w, 1493 m, 1298 m (br), 1198 s, 1177 w, 1127 s, 1049 s, 999 m, 984 w, 870 w, 853 m, 843 s, 781 w, 741 w, 708 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 193 (M⁺, 53 %), 145 (C₆H₂F₃N⁺, 100 %).

6.15. Synthese von [Cr(N-2,4,6-F₃C₆H₂)₂Cl₂] **9**

Eine Lösung von 5.35 g (34.67 mmol) Chromylchlorid in 60 mL Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur mit 14.74 g (76.31 mmol) **8** in 20 mL CCl₄ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min refluxiert, wobei ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der bei der Reaktion ausgefallene rote

Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge läßt sich bei -18°C eine analytisch reine Nachfraktion gewinnen.

Ausbeute: 13.61 g (95 %)
dunkelroter mikrokristalliner Feststoff

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{CrF}_6\text{N}_2$ (413.07)

ber.: C 34.89 H 0.98 N 6.78

gef.: C 35.13 H 0.95 N 7.04

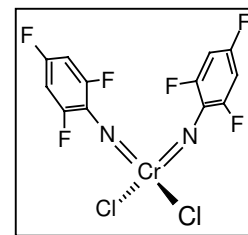
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.65$ (s, br, 4 H, Ar- $\underline{\text{H}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 100.8$ (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 142.4 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 159.0 (dd, $^1\text{J}_{\text{CF}} = -265.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 12.8$ Hz, Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 163.7 (d, $^1\text{J}_{\text{CF}} = -262.8$ Hz, Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, C_6D_6): $\delta = -94.8$ (m, 2 H, Ar- $\underline{\text{F}}_{\text{para}}$), -108.0 (s, 4 H, Ar- $\underline{\text{F}}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1601$ s, 1564 m, 1358 m, 1350 s, 1186 w, 1179 m, 1130 s, 1047 w, 1040 m, 995 w, 972 w, 959 w, 866 m, 851 w, 843 m, 729 w, 642 w, 621 w, 613 w, 598 w, 517 w, 503 cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 414$ (M^+ , 8 %), 268 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{N}$, 31 %), 145 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{N}^+$, 100 %).



6.16. Synthese von $[\text{Cr}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$ 10

Eine Lösung von 5.30 g (34.37 mmol) Chromylchlorid in 60 mL Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur mit 18.34 g (75.61 mmol) 2,4,6-Trichlorphenylsulfinylamin in 20 mL CCl_4 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min refluxiert, wobei ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende SO_2 zu vertreiben. Der bei der Reaktion ausgefallene rote Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

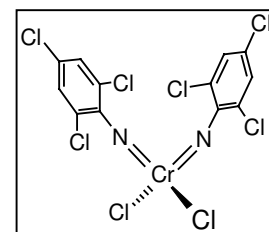
Einkristalle der Verbindung können aus einem Toluol/Pentan-Gemisch bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 16.36 g (93 %)
dunkelroter mikrokristalliner Feststoff

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_8\text{CrN}_2$ (511.80)

ber.: C 28.16 H 0.79 N 5.47

gef.: C 27.89 H 0.72 N 5.83



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.39$ (s, 4 H, Ar- $\underline{\text{H}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 128.3$ (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 134.2 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 137.2 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 158.5 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1545$ s, 1520 w, 1188 w, 1144 m, 1082 m, 964 w, 872 w, 862 m, 822 m, 802 w, 719 w, 706 m, 621 w, 592 w, 563 w, 475 m cm^{-1} .

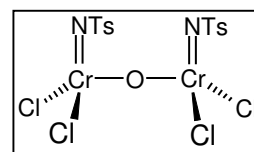
EI-MS: $m/z = 512$ (M^+ , 7 %), 195 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}^+$, 36 %), 36 (HCl^+ , 100 %).

Neben den oben aufgeführten Methoden konnte Verbindung 10 durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Messung wurde auf einem Enraf Nonius CAD4 mit MoK_α -Strahlung bei -75°C durchgeführt. Der vermessende Kristall war tief dunkelrot mit unregelmäßigen Formen in den Abmessungen $(0.24 \times 0.21 \times 0.09)$ mm^3 . Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle $a = 14.216(1)$ Å, $b = 8.581(1)$ Å, $c = 14.611(1)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.439(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ in der Raumgruppe $\text{C}2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $1771.0(2)$ Å³. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 17.5 bis 20.5° θ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.78 bis 24.96° θ 1618 Reflexe gemessen, davon sind 1553 symmetrieunabhängig und verwendet, 1401 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 1.848 mm^{-1} . Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und unter Vollmatrixverfeinerung an F^2 mit $R = 0.0258$, $wR_2 = 0.0676$ verfeinert. Die Restelektronendichte beträgt maximal 0.296 und minimal -0.574 $\text{e}/\text{Å}^3$. Es befindet sich kein Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

6.17. Umsetzung von $[\text{CrO}_2\text{Cl}_2]$ mit TsNSO 11

Eine Lösung von 5.43 g (35.05 mmol) Chromylchlorid in 20 mL Tetrachlormethan wird langsam mit einer Suspension aus 9.138 g (42.06 mmol) TsNSO in 30 mL CCl_4 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 h refluxiert, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Im Laufe der Reaktion sowie beim Abkühlen wird freigesetztes SO_2 durch Einleiten von Argon aus dem Reaktionsgefäß verdrängt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, dreimal mit je 10 mL Toluol und 10 mL Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.14 g (90 %)
braunes Pulver



C₁₄H₁₄Cl₄Cr₂N₂O₅S₂ (600.20)

ber.:	C 28.10	H 2.36	N 4.68	Cl 23.40	Cr 16.88	S 10.70
gef.:	C 26.31	H 2.64	N 3.40	Cl 22.89	Cr 13.16	S 12.15

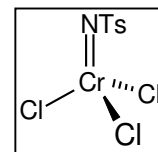
IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3232 w (br), 1595 m, 1541 w, 1495 w, 1404 w, 1306 s, 1188 m, 1113 vs (br), 1065 vs (br), 1015 s, 957 m (br), 839 w, 812 s, 721 w, 702 w, 669 m, 635 w, 546 m, 459 w, 434 w, 417 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 171 (C₇H₇SO₂NH₂⁺, 7 %), 91 (C₇H₇⁺, 39 %), 36 (HCl⁺, 100 %).

6.18. Darstellung von [Cr(NTs)Cl₃] 12

Eine Lösung aus 1.42 g (9.21 mmol) Chromylchlorid in 30 mL CCl₄ wird mit einem großem Überschuß (ca. 20 mL) Sulfurylchlorid versetzt. Anschließend werden 4.40 g (20.27 mmol) Tosylsulfinylamid in 10 mL Tetrachlormethan gelöst und bei Raumtemperatur langsam zu dem CrO₂Cl₂/SO₂Cl₂-Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Der dabei entstandene rotbraune Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.35 g (78 %)
braunes Pulver

**C₇H₇Cl₃CrNO₂S** (327.55)

ber.:	C 25.67	H 2.15	N 4.28
gef.:	C 25.61	H 2.06	N 4.48

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1630 m, 1595 m, 1337 s (br), 1240 w, 1171 m, 1111 s, 1044 s (br), 1011 m, 878 w, 812 m, 731 w, 718 w, 704 w, 685 m, 665 w, 639 w, 573 m, 548 m, 465 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 171 (C₇H₇SO₂NH₂⁺, 7 %), 91 (C₇H₇⁺, 39 %), 36 (HCl⁺, 100 %).

APCI (pos, MeCN): m/z = 328 (M⁺).

6.19. Synthese von [Cr(NC₆F₅)Cl₃] 13

In Anlehnung an ein Literaturverfahren^[50] wird bei Raumtemperatur durch eine Lösung von 5.00 g (10.31 mmol) Bis(pentafluorphenyl)-imido-chromdichlorid in 20 mL Methylenchlorid für 15-20 min Chlor geleitet. Anschließend werden weitere 10 min gerührt und danach die

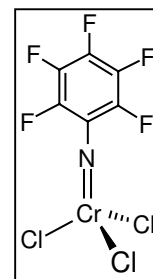
flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wird zweimal mit je 10 mL kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.08 g (88 %)
braunes Pulver

$C_6Cl_3CrF_5N$ (339.42)

ber.: C 21.23 N 4.13

gef.: C 21.00 N 4.22



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1784 w, 1634 s, 1595 w, 1559 w, 1506 vs, 1410 w, 1262 w, 1140 w, 1111 m, 1061 s, 1001 vs, 961 w, 922 w, 858 w, 837 w, 808 m, 762 m, 723 w, 704 w, 650 w, 642 w, 623 w, 608 w, 561 w, 468 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 362 ($C_6F_5N=NC_6F_5$, 17 %), 339 (M^+ , 17 %), 167 ($C_6F_5^+$, 100 %).

6.20. Synthese von $[Cr(N-2,4,6-F_3C_6H_2)Cl_3]$ 14

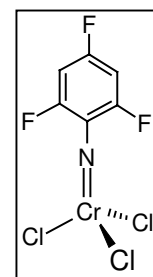
In Anlehnung an ein Literaturverfahren^[50] wird bei Raumtemperatur durch eine Lösung von 1.05 g (2.54 mmol) **9** in 20 mL Methylenchlorid für 15-20 min Chlor geleitet. Anschließend werden weitere 10 min gerührt und danach die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende Feststoff wird zweimal mit je 10 mL kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 663 mg (86 %)
grünbrauner Feststoff

$C_6H_2Cl_3CrF_3N$ (303.44)

ber.: C 23.75 H 0.66 N 4.62

gef.: C 23.35 H 0.54 N 4.74



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1636 s, 1595 w, 1506 vs, 1411 w, 1262 w, 1112 m, 1061 s, 1001 s, 961 w, 924 w, 858 w, 838 w, 807 m, 762 m, 705 w, 650 w, 641 w, 624 w, 561 w, 468 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 303 (M^+ , 12 %), 290 ($C_6H_2F_3N=NC_6H_2F_3$, 15 %), 131 ($C_6H_2F_3^+$, 100 %).

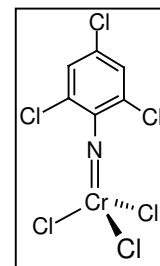
6.21. Synthese von $[\text{Cr}(\text{N}-2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_3]\text{15}$

In Anlehnung an ein Literaturverfahren^[50] wird bei Raumtemperatur durch eine Lösung von 996 mg (1.95 mmol) **10** in 20 mL Methylenchlorid für 15-20 min Chlor geleitet. Anschließend werden weitere 10 min gerührt und danach die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende Feststoff wird zweimal mit je 10 mL kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 564 mg (82 %)
grünbrauner Feststoff

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{CrN}$ (352.80)

ber.:	C 20.43	H 0.57	N 3.97
gef.:	C 20.21	H 0.49	N 4.12



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1545 s, 1521 w, 1188 w, 1145 m, 1082 m, 964 w, 872 m, 862 m, 823 w, 802 w, 719 w, 708 m, 623 m, 592 w, 563 w, 475 cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 353 (M^+ , 5 %), 195 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}^+$, 27 %), 36 (HCl^+ , 100 %).

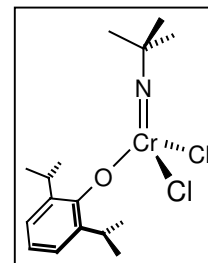
6.22. Synthese von $[\text{Cr}(\text{N}t\text{Bu})(\text{ODip})\text{Cl}_2]$ **16**

113 mg (492 μmol) *tert.*-Butylimido-chromtrichlorid werden in 15 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 91 mg (492 μmol) DipOLi in 15 mL Toluol versetzt. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das ölige Rohprodukt wird zweimal mit je 10 mL kaltem Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 174 mg (95 %)
braungrünes Wachs

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CrNO}$ (371.29)

ber.:	C 51.76	H 7.06	N 3.77
gef.:	C 50.56	H 6.68	N 4.75



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1634 s, 1595 m, 1523 s, 1311 w, 1259 w, 1201 m, 1172 w, 1149 m, 1108 w, 1019 m, 986 s, 934 w, 885 w, 870 w, 746 w, 723 w cm^{-1} .

APCI-MS: (pos, in MeCN) m/z = 412 (M^+ + MeCN).

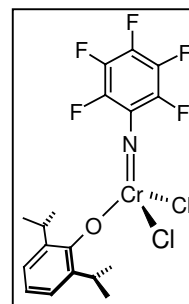
6.23. Synthese von $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{ODip})\text{Cl}_2]17$

100 mg (295 μmol) **13** werden in 15 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 76 mg (295 μmol) DipOLi in 15 mL Toluol versetzt. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das wachsartige Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid bei -18°C gereinigt.

Ausbeute: 132 mg (93 %)
brauner Feststoff

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CrF}_5\text{NO}$ (481.23)

ber.:	C 44.93	H 3.56	N 2.91
gef.:	C 43.81	H 3.42	N 3.12



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1784 w, 1634 s, 1595 m, 1506 vs, 1410 w, 1260 w, 1203 w, 1145 w, 1110 m, 1061 s, 1001 vs, 961 w, 930 w, 858 w, 837 w, 807 m, 762 m, 723 w, 650 w, 608 w, 561 w, 468 w cm^{-1} .

APCI-MS: (pos, in MeCN) m/z = 521 (M^+ + MeCN).

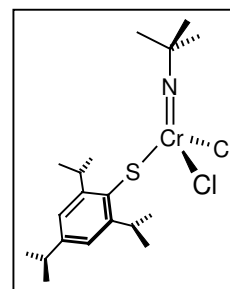
6.24. Synthese von $[\text{Cr}(\text{NtBu})(\text{S-2,4,6-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]18$

275 mg (1.20 mmol) *tert.*-Butylimido-chromtrichlorid werden in 15 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 240 mg (1.20 mmol) TripSLi in 15 mL Toluol versetzt. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das ölige Rohprodukt wird zweimal mit je 10 mL kaltem Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 428 g (83 %)
braunes Wachs

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CrNS}$ (429.43)

ber.:	C 53.14	H 7.51	N 3.26
gef.:	C 55.15	H 7.84	N 3.14



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1629 m, 1598 s, 1522 w, 1317 w, 1261 s, 1210 m, 1168 w, 1152 w, 1140 w, 1094 s, 1073 m, 1054 m, 1020 s, 987 m, 939 m, 879 w, 844 w, 804 s, 757 w, 723 w, 684 w, 658 w, 560 m, 503 w cm^{-1} .

APCI-MS: (pos, in MeCN) m/z = 470 (M^+ + MeCN).

6.25. Synthese von $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{S-2,4,6-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]$ **19**

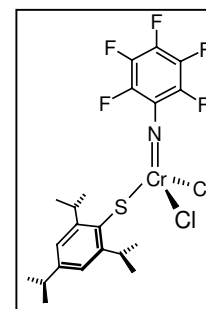
100 mg (295 μmol) **13** werden in 15 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 72 mg (295 μmol) TripSi in 15 mL Toluol versetzt. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das wachsartige Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid bei -18°C gereinigt.

Ausbeute: 135 mg (86 %)
brauner Feststoff

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CrF}_5\text{NS}$ (539.37)

ber.: C 46.76 H 4.30 N 2.60

gef.: C 48.02 H 4.46 N 2.54



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1632 m, 1597 m, 1508 s, 1261 s, 1210 w, 1152 w, 1130 w, 1058 s, 1054 m, 1010 s, 967 m, 939 m, 869 w, 844 w, 804 s, 757 w, 724 w, 658 w, 641 w, 624 w, 560 m, 503 w cm^{-1} .

APCI-MS: (pos, in MeCN) m/z = 580 (M^+ + MeCN).

6.26. Synthese von $[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ **20**

Zu 7.94 g (34.64 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ in 40 mL Toluol werden bei 5°C 5.00 g (2.74 mL, 28.86 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Toluol getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 4 h bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelblau färbt. Beim Durchscheinen erscheint sie tiefrot. Während der Reaktion wird alle 30 min ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstandene Schwefeldioxid aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Anschließend werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Pentan digeriert (US) und 24 h bei -80°C

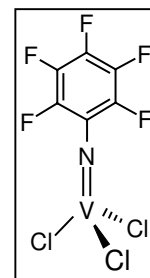
aufbewahrt. Pentanlösliche Anteile werden abgetrennt und verworfen, der verbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.71 g (78 %)
dunkelroter Feststoff

C₆Cl₃F₅NV (338.37)

ber.: C 21.30 N 4.14

gef.: C 21.59 N 4.35



¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -142.2 (d, 2 F, ³J_{FF} = 15.3 Hz, Ar^f-E_{ortho}), -144.7 (t, 1 F, ³J_{FF} = 20.4 Hz, Ar^f-E_{para}), -160.2 (t, 2 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Ar^f-E_{meta}) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.6 (d(m), ¹J_{CF} = -260 Hz, Ar^f-C_{meta}), 144.2 (d(m), ¹J_{CF} = -265 Hz, Ar^f-C_{ortho}), 145.8 (d(m), ¹J_{CF} = -273 Hz, Ar^f-C_{para}), 169.1 (s, Ar^f-C_{ipso}) ppm.

⁵¹V-NMR (105 MHz, CDCl₃): δ = 209.7 ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1632 w, 1509 s, 1306 w, 1261 m, 1071 s, 1022 m, 998 s, 801 w, 723 w, 489 m, 410 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 337 (M⁺, 43 %), 183 (C₆F₅N⁺, 100 %), 136 (C₅F₄⁺, 26 %).

6.27. Synthese von [V(NC₆H₂F₃)Cl₃] 21

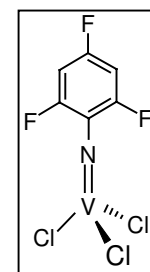
Zu 1.71 g (8.85 mmol) 2,4,6-Trifluorphenylsulfanylamin in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 1.28 g (700 μL, 7.38 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich innerhalb von 30 min dunkelgrün. Nach weiteren 30 min Rühren werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Pentan digeriert (US) und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Pentanlösliche Anteile werden abgetrennt und verworfen, der verbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.85 g (83 %)
grünes Pulver

C₆H₂Cl₃F₃NV (302.38) **21** × C₇H₈ (394.52)

ber.: C 30.46 H 1.36 N 4.18

gef.: C 30.04 H 1.55 N 4.42



¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 5.46 (t, 2 H, ³J_{HF} = 8.0 Hz, Ph-H_{meta}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ = 100.2 (dt, ²J_{CF} = 25.2 Hz, ³J_{CF} = 3.7 Hz, Ar-C_{ortho}), 145.7 (Ar-C_{meta}), 149.3 (Ar-C_{ipso}), 165.2 (Ar-C_{para}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, C_6D_6): $\delta = -95.2$ (d, 1 H, $^2J_{\text{CF}} = 10.2$ Hz, Ph- $\underline{\text{F}}_{\text{para}}$), -110.3 (d, 2 H, $^2J_{\text{CF}} = 10.2$ Hz, Ph- $\underline{\text{F}}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1626$ s, 1601 s, 1505 w, 1493 w, 1323 w, 1181 m, 1134 s, 1049 s, 997 w, 978 w, 847 s, 737 m, 718 w, 696 w, 654 w, 619 w, 606 w, 573 w, 532 w, 509 s, 486 s, 407 s cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 301$ ($\text{M}^+ - \text{H}$, 58 %), 145 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{N}^+$, 100 %).

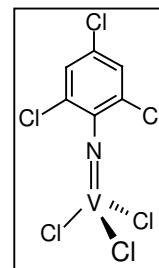
6.28. Synthese von $[\text{V}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}_3]$ 22

Zu 6.64 g (27.39 mmol) 2,4,6-Trichlorphenylsulfanylamin in 40 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 3.65 g (2.00 mL, 21.07 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich spontan dunkelgrün. Nach 30 min Rühren werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Pentan digeriert (US) und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Pentanlösliche Anteile werden abgetrennt und verworfen, der verbleibende Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.30 g (85 %)
dunkelgrüner Feststoff

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{NV}$ (351.75)

ber.:	C 20.49	H 0.57	N 3.98
gef.:	C 20.79	H 0.63	N 4.02



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.24$ (s, 2 H, Ar- $\underline{\text{H}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 128.3$ (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 135.9, 136.7 (Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$ bzw. Ar- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$) ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$ (131 MHz, C_6D_6): $\delta = 276.6$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1551$ vs, 1522 m, 1512 m, 1306 m, 1206 m, 1190 m, 1153 s, 1084 m, 1063 w, 972 w, 876 w, 858 s, 839 w, 820 s, 806 m, 729 w, 721 w, 710 w, 696 w, 669 w, 611 w, 575 w, 529 w, 484 w, 453 s cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 352$ (M^+ , 12 %), 196 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}^+$, 100 %), 158 (VCl_3^+ , 28 %).

6.29. Synthese von $[V(NTs)Cl_3]$ 23

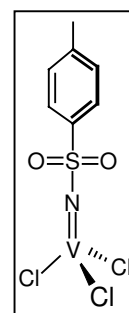
Zu 7.94 g (34.64 mmol) Tosylsulfanylamid in 40 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 5.00 g (2.74 mL, 28.86 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Toluol getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt, wobei es sich dunkler färbt. Dabei wird mehrfach ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstandene Schwefeldioxid aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Sublimation bei 80°C und 3×10^{-5} mbar gereinigt.

Ausbeute: 7.71 g (78 %)
dunkelvioletter Feststoff

$C_7H_7Cl_3NO_2SV$ (326.50)

ber.: C 25.75 H 2.16 N 4.29

gef.: C 26.35 H 2.45 N 4.17



1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.47 (s, 3 H, Ts- $\underline{C}H_3$), 7.39 (d, 2 H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, Ts- \underline{H}_{meta}), 7.91 (d, 2 H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, Ts- \underline{H}_{ortho}) ppm.

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.8 (Ts- $\underline{C}H_3$), 126.5 (Ts- \underline{C}_{ortho}), 130.2 (Ts- \underline{C}_{meta}), 141.7 (Ts- \underline{C}_{para}), 146.8 (Ts- \underline{C}_{ipso}) ppm.

^{51}V -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): δ = -933.0 ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2234 w, 1807 w, 1653 w, 1591 m, 1489 w, 1304 m, 1294 m, 1262 w, 1188 s, 1177 vs, 1121 m, 1080 m, 1045 w, 1017 w, 970 w, 907 w, 845 w, 810 vs, 723 w, 702 m, 654 s, 573 vs, 530 vs, 476 m cm^{-1} .

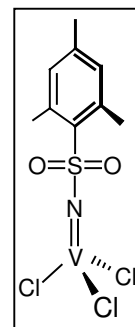
EI-MS: m/z = 327 (M^+ , 19 %), 155 ($C_7H_7SO_2^+$, 100 %).

6.30. Synthese von $[V(NSO_2Mes)Cl_3]$ 24

Zu 682 mg (2.89 mmol) Mesylsulfanylamid in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 500 mg (274 μ L, 2.89 mmol) Vanadylchlorid in 20 mL Toluol getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 24 h bei RT gerührt, wobei es sich dunkler färbt. Dabei wird mehrfach ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstandene Schwefeldioxid aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Sublimation bei 95°C und 3×10^{-5} mbar gereinigt.

Ausbeute: 891 mg (87 %)
roter Feststoff

$C_9H_{11}Cl_3NO_2SV$ (354.55) $2 \times 24 \times C_7H_8$ (801.25)
ber.: C 33.50 H 5.28 N 3.75
gef.: C 33.79 H 5.19 N 3.89



1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.37$ (s, 3 H, Ar- \underline{CH}_3 , para), 2.77 (s, 6 H, Ar- \underline{CH}_3 , ortho), 7.11 (s, 2 H, \underline{H}_{ar}) ppm.

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 23.4$ (Ar- \underline{CH}_3 , ortho), 24.8 (Ar- \underline{CH}_3 , para), 128.2 (Ar- \underline{C}_{para}), 129.0 (Ar- \underline{C}_{ortho}), 133.1 (Ar- \underline{C}_{meta}), 143.2 (Ar- \underline{C}_{ipso}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1807$ w, 1653 w, 1592 m, 1491 w, 1304 m, 1294 m, 1260 w, 1189 s, 1178 s, 1121 m, 1081 m, 1043 w, 1017 w, 907 w, 845 w, 809 vs, 702 m, 654 s, 573 vs, 530 s, 476 $m\text{ cm}^{-1}$.

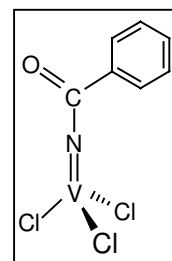
EI-MS: $m/z = 355$ (M^+ , 5 %), 199 ($MesSO_2N^+$, 37 %), 118 ($C_9H_{11}^+$, 100 %).

6.31. Synthese von $[V(NBz)Cl_3]$ 25

Zu 7.94 g (34.64 mmol) Benzoylisocyanat in 20 mL Toluol werden bei 5°C 2.80 g (1.50 mL, 16.18 mmol) Vanadylchlorid in 10 mL Toluol getropft, wobei sich die Lösung spontan rot färbt. Danach wird das Reaktionsgemisch 12 h bei RT gerührt und anschließend weitere 15 min refluxiert. Beim Abkühlen wird ein leichter Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das entstandene CO_2 aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt dreimal mit je 10 mL kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.73 g (62 %)
roter kristalliner Feststoff

$C_7H_5Cl_3NOV$ (276.42)
ber.: C 30.42 H 1.82 N 5.07
gef.: C 30.59 H 1.95 N 5.12



1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.46$ - 7.62 (m, 5 H, \underline{H}_{ar}) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3CN): $\delta = 130.2$, 130.5 (Ph- \underline{C}_{ortho} , bzw. Ph- \underline{C}_{meta}), 133.2 (Ph- \underline{C}_{para}), 134.1 (Ph- \underline{C}_{ipso}) ppm.

^{51}V -NMR (105 MHz, CD_3CN): $\delta = 100.9$ (Produkt), 242.0 (Lösungsmitteladdukt) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1811 w, 1707 m, 1626 s, 1597 m, 1577 m, 1341 m, 1262 s, 1096 m, 1020 m, 936 w, 887 w, 799 m, 774 w, 721 w, 694 w, 625 w, 557 w cm^{-1} .

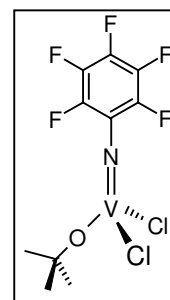
EI-MS: m/z = 276 (M^+ , 13 %), 103 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 100 %), 76 (C_6H_4^+ , 100 %), 50 (C_4H_2^+ , 53 %), 28 (CO , 18 %).

6.32. Synthese von $[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{OtBu})\text{Cl}_2]$ **26**

200 mg (0.591 mmol) **20** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 80 mg (0.709 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine sofortige Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 178 mg (80 %)
dunkelrotes Wachs

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_5\text{NOV}$ (376.03) **26** \times C_7H_8 (468.17)
ber.: C 43.61 H 3.66 N 2.99
gef.: C 43.53 H 3.23 N 3.14



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ = 1.58 (s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): δ = -144.5 (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}}$ = 15.2 Hz, $\text{Ar}^f\text{-F}_{\text{ortho}}$), -150.9 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}}$ = 20.3 Hz, $\text{Ar}^f\text{-F}_{\text{para}}$), -161.6 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}}$ = 20.2 Hz, $\text{Ar}^f\text{-F}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): δ = 30.8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 73.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 128.2, 131.0 und 131.8 ($\text{Ar}^f\text{-C}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1632 w, 1514 s, 1308 m, 1261 s, 1147 w, 1071 s, 1022 m, 998 s, 893 w, 801 m, 745 w, 723 m, 627 w, 567 w, 529 w, 489 m, 410 w cm^{-1} .

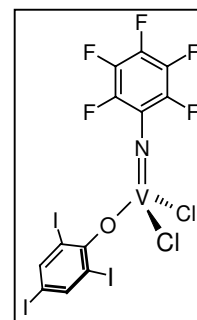
6.33. Synthese von $[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{O-2,4,6-I}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]$ **27**

200 mg (0.591 mmol) **20** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 339 mg (0.709 mmol) 2,4,6-Triiodophenoxy-Lithium in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine sofortige Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt.

Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 445 mg (97 %)
dunkelblauer Feststoff

$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_5\text{I}_3\text{NOV}$ (773.71) $27 \times \text{C}_7\text{H}_8$ (865.85)
ber.: C 26.36 H 1.16 N 1.62
gef.: C 25.60 H 1.26 N 2.03



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.99$ (s, 2 H, OAr- $\underline{\text{H}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -146.7$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 15.2$ Hz, Ar $^{\text{f}}$ - $\underline{\text{F}}_{\text{ortho}}$), -150.9 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, Ar $^{\text{f}}$ - $\underline{\text{F}}_{\text{para}}$), -161.6 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.2$ Hz, Ar $^{\text{f}}$ - $\underline{\text{F}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 86.7$ (OAr- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 94.3 (OAr- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 125.3 (OAr- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 128.6 (d(m), $^1J_{\text{CF}} = -261$ Hz, Ar $^{\text{f}}$ - $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 138.5 (t, $^2J_{\text{CF}} = 45$ Hz, Ar $^{\text{f}}$ - $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 146.1 (OAr- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 146.7 (d(m), $^1J_{\text{CF}} = -285$ Hz, Ar $^{\text{f}}$ - $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1630$ w, 1512 s, 1307 m, 1261 s, 1145 w, 1069 s, 1021 m, 997 s, 800 m, 745 w, 722 m, 627 w, 565 w, 529 w, 485 m, 424 w cm^{-1} .

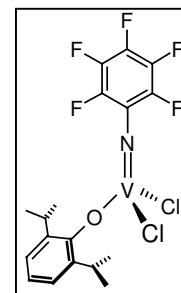
EI-MS: $m/z = 772$ ($\text{M}^+ - \text{H}$, 10 %), 521 ($\text{VOC}_6\text{H}_2\text{I}_3^+$, 20 %), 218 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{N}^+ \times \text{HCl}$, 76 %), 92 (C_7H_8^+ , 100 %).

6.34. Synthese von $[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{ODip})\text{Cl}_2]$ **28**

200 mg (0.591 mmol) **20** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 131 mg (0.711 mmol) DipOLi in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine spontane Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 253 mg (89 %)
roter Feststoff

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{F}_5\text{NOV}$ (480.18) $28 \times \text{C}_7\text{H}_8$ (572.32)
ber.: C 52.47 H 4.40 N 2.45
gef.: C 52.34 H 4.17 N 2.52



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.55 (sep, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.12-7.19 (m, 3 H, H_{ar}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -144.6$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 15.3$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{ortho}}$), -149.1 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{para}}$), -161.4 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.1$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.3 ($\text{OAr-C}_{\text{meta}}$), 126.6 ($\text{OAr-C}_{\text{para}}$), 135.8 ($\text{OAr-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$ (131 MHz, CDCl_3): $\delta = -378.8$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1600$ m, 1524 vs, 1310 m, 1261 s, 1200 m, 1173 w, 1149 w, 1096 m, 1010 s, 949 w, 892 w, 872 w, 802 s, 746 m, 723 m, 663 w, 627 w, 565 w, 527 w, 497 w, 459 w cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 479$ ($\text{M}^+\text{-H}$, 4 %), 183 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}^+$, 100 %), 163 (DipOH^+ , 42 %), 121 (VCl_2^+ , 5 %).

6.35. Synthese von $[\text{V}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{O-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2]$ **29**

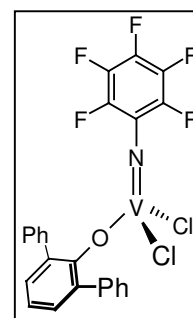
200 mg (0.591 mmol) **20** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 197 mg (0.591 mmol) 2,6-Diphenylphenoxy-Lithium \times 1.1 Et_2O in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine spontane Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 178 mg (80 %)
dunkelrotes Pulver

$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{F}_5\text{NOV}$ (548.21) **29** \times C_7H_8 (640.35)

ber.: C 58.15 H 3.31 N 2.19

gef.: C 56.46 H 3.24 N 2.79



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.01$ -7.46 (m, 13 H, OAr-H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -144.4$ (d, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 15.3$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{ortho}}$), -149.8 (t, 1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{para}}$), -162.1 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^{\text{f}}\text{-E}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 124.3$, 127.5, 128.2, 128.7, 129.0, 129.6, 130.2, 132.3 (alle C_{ar}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1950$ w, 1884 w, 1811 w, 1600 m, 1574 m, 1523 vs, 1403 m, 1259 w, 1204 s (br), 997 vs, 969 m, 948 m, 895 m, 846 w, 804 m, 759 s, 725 m, 700 s, 656 w, 611 w, 600 w, 586 m, 488 s cm^{-1} .

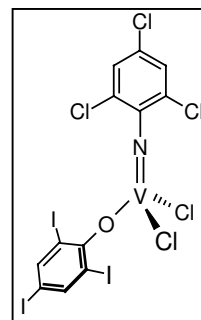
EI-MS: $m/z = 547$ ($M^+ - H$, 15 %), 512 ($M^+ - HCl$, 7 %), 245 ($Ph(Ph)_2O^+$, 71 %), 183 ($C_6F_5NH^+$, 100 %), 91 ($C_7H_7^+$, 63 %).

6.36. Synthese von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)(O-2,4,6-I_3C_6H_2)Cl_2]$ **30**

225 mg (0.640 mmol) **22** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 306 mg (0.640 mmol) 2,4,6-Triiodphenoxy-Lithium in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine sofortige Rotfärbung der Lösung auftritt. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 413 mg (83 %)
dunkelroter Feststoff

$C_{12}H_4Cl_5I_3NOV$ (787.09) **30** \times C_7H_8 (879.23)
ber.: C 25.96 H 1.38 N 1.59
gef.: C 25.87 H 1.32 N 1.99



1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.02$ - 8.10 (m, 2 H, OAr- H_{meta}), 7.08 - 7.11 (m, 2 H, NAr- H_{meta}) ppm.

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 120.0$, 125.3 , 127.6 , 128.2 , 129.0 , 129.3 , 137.2 , 139.6 (alle C_{ar}) ppm.

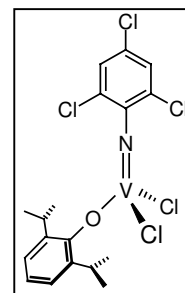
EI-MS: $m/z = 717$ ($M^+ - 2 Cl$, 24 %), 471 ($OC_6H_2I_3^+$, 13 %), 254 (I_2^+ , 100 %).

6.37. Synthese von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)(ODip)Cl_2]$ **31**

225 mg (0.640 mmol) **22** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 118 mg (0.640 mmol) DipOLi in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine sofortige Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 287 mg (91 %)
dunkelrotes Pulver

C₁₈H₁₉Cl₅NOV (493.56) **31** × C₇H₈ (585.70)
ber.: C 51.27 H 4.65 N 2.39
gef.: C 51.15 H 4.75 N 2.54



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 3.52 (sep, 1 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 7.05-7.13 (m, insg. 5 H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 23.5 (CH(CH₃)₂), 27.1 (CH(CH₃)₂), 123.1, 123.3, 125.1, 126.7, 127.6, 133.3, 137.2 (alle C_{ar}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1612 s, 1598 m, 1343 w, 1324 m, 1299 w, 1259 m, 1180 vs, 1147 m, 1098 s, 1075 m, 1044 m, 1012 s, 932 w, 900 w, 868 w, 857 m, 790 s, 749 s, 726 m, 685 w, 663 w, 632 w, 581 w, 560 w, 456 w, 428 w cm⁻¹.

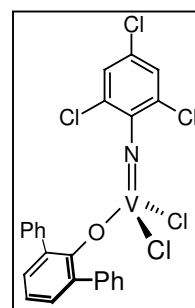
EI-MS: m/z = 459 (M⁺ - Cl, 15 %), 438 (M⁺ + C₇H₈ - DipOH, 100 %), 163 (DipOH⁺, 55 %).

6.38. Synthese von [V(N-2,4,6-Cl₃C₆H₂)(O-2,6-Ph₂C₆H₃)Cl₂] **32**

225 mg (0.640 mmol) **22** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 323 mg (0.968 mmol) 2,6-Diphenylphenoxy-Lithium × 1.1 Et₂O in 10 mL Toluol versetzt, wobei eine spontane Rotfärbung der Lösung auftritt. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 312 mg (87 %)
dunkelrotes Pulver

C₂₄H₁₅Cl₅NOV (561.60) **32** × C₇H₈ (653.74)
ber.: C 56.96 H 3.55 N 2.14
gef.: C 57.86 H 3.39 N 3.89



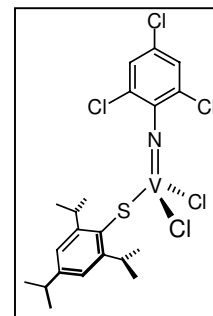
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (s, 2 H, NAr-H_{meta}), 7.06-7.53 (m, 13 H, OAr-H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 124.5, 125.1, 125.8, 127.0, 127.6, 128.1, 128.3, 129.7, 137.5, 138.1 (alle C_{ar}) ppm.

in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 658 mg (72 %)
rotes Pulver

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Cl}_5\text{NSV}$ (551.70) $34 \times \text{C}_7\text{H}_8$ (643.84)
ber.: C 52.23 H 5.17 N 2.18
gef.: C 51.86 H 5.39 N 2.00



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, ortho), 1.25 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, para), 3.13 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H, $\text{SAr-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, ortho), 3.31 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, $\text{SAr-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, para), 6.43 (s, 2 H, NAr-H), 7.02 (s, 2 H, SAr-H) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1614$ s, 1567 m, 1517 w, 1365 s, 1263 m, 1223 w, 1178 m, 1141 w, 1094 s, 1071 s, 1022 m, 937 w, 880 m, 867 w, 857 m, 802 m, 790 w, 729 m, 691 w, 654 w, 620 w, 563 m, 511 m, 449 s, 440 s, 421 cm^{-1} .

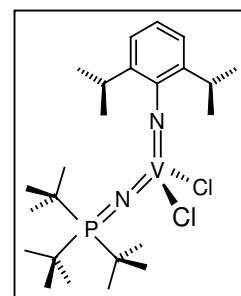
EI-MS: $m/z = 552$ (M^+ , 3 %), 235 ($\text{SiPr}_3\text{C}_6\text{H}_2^+ + \text{H}$, 100 %).

6.41. Synthese von $[\text{V}(\text{NDip})(\text{NPtBu}_3)\text{Cl}_2]$ 35

435 mg (1.50 mmol) N-Trimethylsilyl-tri(*tert.*-butyl)-iminophosphoran werden in 10 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 500 mg (1.50 mmol) **V** in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb 5 min rotbraun. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 5 min gerührt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 722 mg (85 %)
roter Feststoff

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PV}$ (513.45) $35 \times \text{C}_7\text{H}_8$ (605.59)
ber.: C 61.48 H 8.65 N 4.63
gef.: C 61.28 H 8.54 N 4.89



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.15$ (s (br), insg. 39 H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ sowie $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 4.32 (sep, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.10-7.16 (m, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.9$ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 30.2 ($\text{PC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 41.3 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 122.5 ($\text{Ar-C}_{\text{meta}}$), 128.9 ($\text{Ar-C}_{\text{para}}$), 134.7 ($\text{Ar-C}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.1$ ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$ (131 MHz, C_6D_6): $\delta = -363.8$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1709$ m, 1655 m, 1619 s, 1573 s, 1486 m, 1332 w, 1265 vs, 1179 w, 1151 w, 1076 m, 1026 w, 992 m, 970 w, 942 m, 896 w, 875 w, 845 w, 811 s, 739 vs, 704 s, 629 w cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 513$ (M^+ , 8 %), 297 ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NVCl}_2^+$, 26 %), 77 (C_6H_5^+ , 100 %).

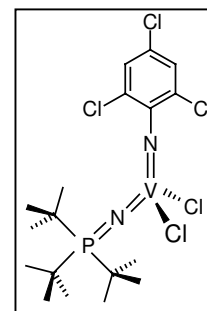
6.42. Synthese von $[\text{V}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{NP}t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ **36**

411 mg (1.42 mmol) N-Trimethylsilyl-tri(*tert.*-butyl)-iminophosphoran werden in 10 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 500 mg (1.42 mmol) **22** in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich spontan tiefrot. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 5 min gerührt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Einkristalle von **36** konnten durch langsames Abkühlen einer Lösung in Toluol von 25°C auf -10°C erhalten werden.

Ausbeute: 606 mg (80 %)
mikrokristalliner roter Feststoff

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{PV}$ (532.62)	$\mathbf{36} \times \text{C}_7\text{H}_8$ (624.76)
ber.: C 48.06	H 5.97 N 4.48
gef.: C 47.83	H 5.86 N 4.57



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06$ (d, 27 H, $^3J_{\text{HP}} = 12.2$ Hz, C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 6.86 (s, 2 H, Ar- $\underline{\text{H}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (MHz,): $\delta = 39.1$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1711$ w, 1657 w, 1621 s, 1575 s, 1486 m, 1265 vs, 1151 w, 1076 m, 1026 w, 992 m, 970 w, 942 m, 896 w, 875 w, 845 w, 811 s, 739 vs, 704 s, 629 w, 605 w, 574 w, 534 w cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 497$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 12 %), 216 ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PN}^+$, 100 %).

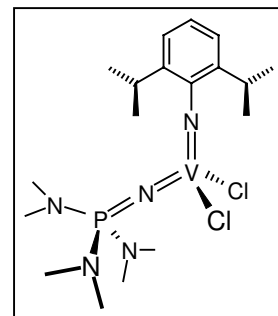
Von der Verbindung konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die auf einem Enraf Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer mit MoK α -Strahlung durchgeführt wurde. Der Einkristall war ein roter Quader mit den Abmessungen (0.28 × 0.21 × 0.21) mm³. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Einheitszelle a = 10.138(1) Å, b = 15.063(2) Å, c = 20.041(2) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97.579(8)^\circ$ in der Raumgruppe P2₁/c. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle der Verbindung und besitzt ein Zellvolumen von V = 3033.6(5) Å³. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 19.10 bis 21.69 θ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.44 bis 24.97° bei -75°C 5632 Reflexe gemessen. Durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe reduziert sich deren Anzahl auf 5311. 3568 Reflexe erfüllen das [I > 2 σ (I)]-Kriterium und werden beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 0.837 mm⁻¹. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und unter Verwendung der vollen Matrix an F² mit den Werten R = 0.0534 und wR₂ = 0.1270 verfeinert. Die Strukturbestimmung wurde mit einer Restelektronendichte von maximal 0.557 und minimal -0,274 e/Å³ abgeschlossen. Es befinden sich vier Toluolmoleküle in der asymmetrischen Einheit. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

6.43. Synthese von [V(NDip){NP(NMe₂)₃}Cl₂] 37

277 mg (1.50 mmol) Lithium-Tris(dimethylamino)-phosphoraniminat werden in 10 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 500 mg (1.50 mmol) V in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb 5 min rotbraun. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 5 min gerührt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 698 mg (82 %)
rot-violettes Pulver

C₁₈H₃₆Cl₂N₅PV (475.34)	37 × C ₇ H ₈ (567.48)
ber.: C 52.91	H 7.82 N 12.34
gef.: C 52.84	H 7.45 N 12.58



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.15$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 2.78 (d, 18 H, $^2J_{\text{HN}} = 9.0$ Hz, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 4.34 (sep, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.62-6.68 (m, 3 H, $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.8$ ($\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 30.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 33.5 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 122.1 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 127.8 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 134.5 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 155.9 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.7$ ppm.

$^{51}\text{V-NMR}$ (131 MHz, C_6D_6): $\delta = -292.8$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1613$ m, 1521 vs, 1299 w, 1262 w, 1206 w, 1167 w, 1140 m, 1061 s, 1050 s, 1032 vs, 988 vs, 912 m, 858 s, 821 w, 799 w, 789 m, 730 m, 721 m, 694 w, 677 w, 664 w, 644 w, 559 cm^{-1} .

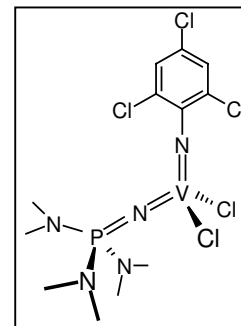
EI-MS: $m/z = 475$ (M^+ , 4 %), 297 ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NVCl}_2^+$, 38 %), 77 (C_6H_5^+ , 100 %).

6.44. Synthese von $[\text{V}(\text{N-2,4,6-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}\text{Cl}_2]$ **38**

217 mg (1.42 mmol) Lithium-Tris(dimethylamino)-phosphoraniminat werden in 10 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 500 mg (1.42 mmol) **22** in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich spontan tiefrot, wird sofort über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 602 mg (86 %)
rotes Pulver

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_5\text{N}_5\text{PV}$ (493.50)	$\mathbf{38} \times \text{C}_7\text{H}_8$ (585.65)
ber.: C 38.97	H 4.82 N 11.96
gef.: C 38.48	H 4.85 N 12.12



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.08$ (d, 18 H, $^3J_{\text{HP}} = 10.0$ Hz, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 6.83 (s, 2 H, $\text{Ar-}\underline{\text{H}}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.7$ ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1613$ m, 1521 s, 1262 w, 1207 w, 1140 m, 1061 s, 1051 m, 1031 s, 989 s, 915 m, 859 s, 799 w, 789 m, 734 m, 721 m, 694 w, 679 w, 665 w, 561 cm^{-1} .

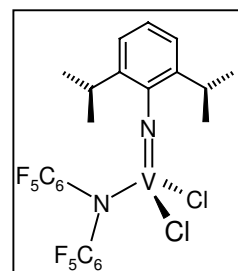
EI-MS: $m/z = 493$ (M^+ , 6 %), 179 ($\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}^+$, 26 %), 36 (HCl^+ , 100 %).

6.45. Synthese von $[V(NDip)\{N(C_6F_5)_2\}Cl_2]$ **39**

500 mg (1.50 mmol) **V** werden in 10 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 717 mg (1.50 mmol) Kalium-bis(pentafluorphenylamid) \times DME in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb 15 min rotbraun. Nach 20 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 10 min gerührt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 606 mg (78 %)
rotviolettes Pulver

$C_{24}H_{17}Cl_2F_{10}N_2V$ (645.24) **39** \times C_7H_8 (737.38)
ber.: C 50.49 H 3.42 N 3.80
gef.: C 49.84 H 3.35 N 3.92



1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 1.19 (d, 12 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.17 (sep, 2 H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 6.99-7.09 (m, 3 H, H_{ar}) ppm.

^{19}F -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = -150.1 (d, 4 F, $^3J_{FF}$ = 15.2 Hz, Ar^f-E_{ortho}), -155.2 (t, 2 F, $^3J_{FF}$ = 20.3 Hz, Ar^f-E_{para}), -161.3 (t, 4 F, $^3J_{FF}$ = 20.3 Hz, Ar^f-E_{meta}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1652 w, 1604 m, 1584 m, 1315 s, 1280 m, 1262 m, 1227 s, 1168 w, 1140 w, 1119 w, 1089 m, 1033 vs, 989 vs, 904 m, 824 w, 798 m, 752 m, 731 w, 701 w, 663 w, 645 m, 609 w, 570 m, 558 m, 499 m, 460 w, 413 m cm^{-1} .

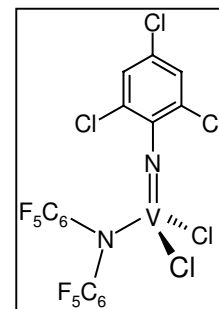
EI-MS: m/z = 610 ($M^+ - Cl$, 5 %), 348 ($C_{12}F_{10}N^+$, 12 %), 36 (HCl^+ , 100 %).

6.46. Synthese von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)\{N(C_6F_5)_2\}Cl_2]$ **40**

500 mg (1.42 mmol) **22** werden in 10 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 678 mg (1.42 mmol) Kalium-bis(pentafluorphenylamid) \times DME in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb 15 min rotbraun. Nach 20 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 10 min gerührt, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Filtrat stark eingeeengt. Das wachsartige Rohprodukt wird in 5 mL Pentan aufgenommen und 24 h bei -80°C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 606 mg (89 %)
rotes Pulver

C₁₈H₂Cl₅F₁₀N₂V (664.42) **40** × C₇H₈ (756.56)
ber.: C 39.69 H 1.33 N 3.70
gef.: C 39.73 H 1.54 N 3.89



¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 6.56 (s, 2 H, Ar-H_{meta}) ppm.

¹⁹F-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = -150.1 (d, 4 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Ar^f-F_{ortho}), -155.1 (t, 2 F, ³J_{FF} = 20.4 Hz, Ar^f-F_{para}), -161.3 (t, 4 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Ar^f-F_{meta}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1613 m, 1521 vs, 1299 w, 1262 w, 1206 w, 1167 w, 1140 m, 1061 s, 1050 s, 1032 vs, 988 vs, 912 m, 858 s, 821 w, 799 w, 789 m, 730 m, 721 m, 694 w, 677 w, 664 w, 644 w, 559 m, 434 s cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 594 (M⁺ - 2 Cl, 8 %), 167 (C₆F₅⁺, 36 %), 36 (HCl⁺, 100 %).

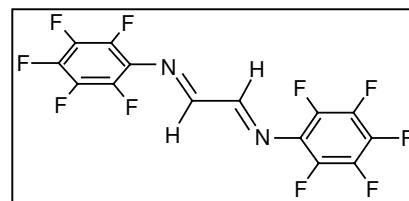
6.47. Synthese von [C₆F₅N=CH-CH=NC₆F₅] **41**

7.26 g (50 mmol, 40%ige Lösung in H₂O) Glyoxal werden in 30 mL Methanol vorgelegt, mit 4-5 Tropfen Ameisensäure versetzt und auf 0°C gekühlt. Dazu wird langsam unter Rühren eine Lösung aus 20.70 g (100 mmol) Pentafluoranilin in 30 mL Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch beginnt sich innerhalb 1 h zu trüben, nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ist ein weißer Feststoff ausgefallen, der von der Mutterlauge abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 16.89 g (87 %)
weißer Feststoff

Schmelzpunkt: 175°C

C₁₄H₂F₁₀N₂ (388.17)
ber.: C 43.32 H 0.52 N 7.22
gef.: C 42.66 H 0.62 N 6.24



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (s, 2 H, N=CH) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -157.8 (d, 4 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Ar^f-F_{ortho}), -164.0 (t, 2 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Ar^f-F_{para}), -168.2 (t, 4 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Ar^f-F_{meta}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 171.5 (C=N) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3305 m, 1644 m, 1542 m, 1519 s, 1493 m, 1260 w, 1191 w, 1192 w, 1110 m, 1081 s, 1022 m, 1009 m, 972 m, 945 w, 808 m, 756 m, 670 w, 642 w, 580 w, 566 w, 488 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 389 (M^+ , 3 %), 194 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{NCH}^+$, 14 %), 28 (CO^+ , 100 %).

6.48. Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{CMe}=\text{CMe}=\text{NC}_6\text{F}_5]$ 42

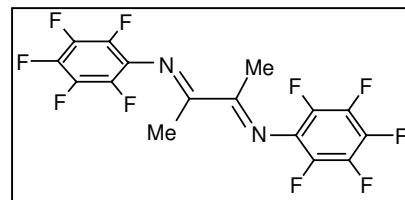
4.31 g (4.35 mL, 50 mmol) Diacetyl werden in 30 mL Methanol vorgelegt und mit 4-5 Tropfen Ameisensäure versetzt. Dazu wird bei RT langsam eine Lösung aus 20.70 g (100 mmol) Pentafluoranilin in 30 mL Methanol getropft. Nach 24 h Rühren hat sich ein hellgelber Feststoff gebildet, der abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Lösung in THF bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 19.78 g (95 %)
hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 170°C

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{F}_{10}\text{N}_2$ (416.22)

ber.:	C 46.17	H 1.45	N 6.73
gef.:	C 46.66	H 1.62	N 6.59



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.85 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): δ = -152.0 (d, 4 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^f\text{-F}_{\text{ortho}}$), -161.3 (t, 2 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^f\text{-F}_{\text{para}}$), -163.1 (t, 4 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, $\text{Ar}^f\text{-F}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 16.9 (CH_3), 174.4 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1639 m, 1513 s, 1436 m, 1370 m, 1129 m, 1016 m, 985 s, 913 m, 755 w, 688 w, 639 w, 615 w, 583 w, 537 w, 485 w, 442 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 416 (M^+ , 11 %), 208 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{NC}(\text{CH}_3)^+$, 100 %), 167 (C_6F_5^+ , 6 %).

Neben den oben aufgeführten Methoden konnte Verbindung 37 durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Messung wurde auf einem Enraf Nonius CAD4 mit MoK_α -Strahlung bei -80°C durchgeführt. Der vermessende Kristall war ein farbloser Quader in den Abmessungen $(0.40 \times 0.30 \times 0.20) \text{ mm}^3$. Die Verbindung kristallisiert triklin mit der Einheitszelle $a = 6.464(6) \text{ \AA}$, $b = 7.795(11) \text{ \AA}$, $c = 8.248(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.57(9)^\circ$, $\beta = 107.90(6)^\circ$, $\gamma = 103.93(10)^\circ$ in der Raumgruppe $\bar{P}1$ mit einem Molekülen in der

Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $381.5(6) \text{ \AA}^3$. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 15.30 bis $21.57^\circ \theta$ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.61 bis $24.98^\circ \theta$ 1452 Reflexe gemessen, davon sind 1348 symmetrieunabhängig und verwendet, 1231 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 0.194 mm^{-1} . Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und unter Vollmatrixverfeinerung an F^2 mit $R = 0.0329$, $wR_2 = 0.0934$ verfeinert. Die Restelektronendichte beträgt maximal 0.199 und minimal -0.310 e/\AA^3 . Es befindet sich kein Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

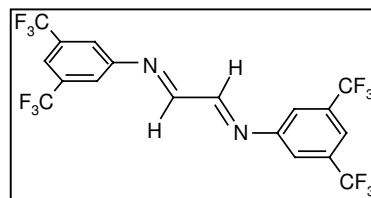
6.49. Synthese von $[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ 43

1.45 g (10 mmol, 40%ige Lösung in H_2O) Glyoxal werden in 20 mL Methanol vorgelegt, mit einigen Tropfen Ameisensäure versetzt und auf 0°C gekühlt. Dazu wird langsam unter Rühren eine Lösung aus 4.58 g (3.12 mL, 20 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)-anilin in 20 mL Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch beginnt sich innerhalb 1 h zu trüben, nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ist ein weißer Feststoff ausgefallen, der von der Mutterlauge abfiltriert und zweimal aus Methanol umkristallisiert wird

Ausbeute: 3.51 g (73 %)
weißer Feststoff

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2$ (480.26)

ber.:	C 45.02	H 1.68	N 5.83
gef.:	C 45.28	H 2.59	N 5.35



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.53$ (s, 4 H, Ar- $\underline{\text{H}}_{\text{ortho}}$), 7.24, (s, 2 H, Ar- $\underline{\text{H}}_{\text{para}}$), 8.07 (s, 2 H, N= $\underline{\text{C}}\text{H}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -63.24$ (s, 12 F, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 119.2$ ($\underline{\text{C}}\text{F}_3$), 169.7 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1630$ s, 1615 m, 1280 s, 1163 vs, 1142 vs, 960 m, 906 m, 883 vs, 845 s, 731 m, 699 s, 683 s, 591 m, 571 w, 546 w, 522 w, 492 w, 438 w cm^{-1} .

EI-MS: $m/z = 480$ (M^+ , 18 %), 213 ($\text{C}_8\text{F}_6\text{H}_3^+$, 100 %).

6.50. Synthese von [3,5-(CF₃)₂C₆H₃-N=C(Me)-C(Me)=N-3,5-(CF₃)₂C₆H₃] 44

861 mg (870 µL, 10 mmol) Diacetyl werden in 20 mL Methanol vorgelegt und mit 4-5 Tropfen Ameisensäure versetzt. Dazu wird bei RT langsam eine Lösung aus 4.58 g (3.12 mL, 20 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)-anilin in 20 mL Methanol getropft. Nach 24 h Rühren hat sich ein hellgelber Feststoff gebildet, der abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

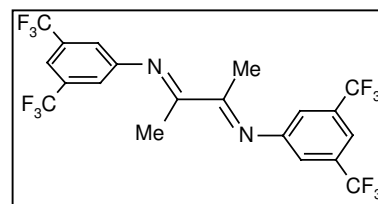
Ausbeute: 3.96 g (78 %)
weißes Pulver

Schmelzpunkt: 201°C

C₂₀H₁₂F₁₂N₂ (508.31)

ber.: C 47.26 H 2.38 N 5.51

gef.: C 47.80 H 2.70 N 5.60



¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 1.61 (s, 6 H, CH₃), 6.97 (s, 4 H, Ar-H_{ortho}), 7.64 (s, 2 H, Ar-H_{para}) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆): δ = -63.21 (s, 12 F, CF₃) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ = 15.7 (CH₃), 119.6 (CF₃), 170.0 (C=N) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1618 s, 1221 s, 1167 vs, 1138 vs, 1055 s, 1013 w, 999 m, 920 w, 895 m, 864 m, 802 w, 763 w, 731 m, 683 s, 553 w, 530 w, 488 w, 451 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 508 (M⁺, 24 %), 254 (C₁₀H₆F₆N⁺, 34 %), 213 (C₈F₆H₃⁺, 100 %).

6.51. Synthese von [VOCl₂(Dip-G)₂] 45

Zu einem Gemenge von 300 mg (1.09 mmol) [VOCl₂(thf)₂] und 907 mg (2.41 mmol) Dip-G werden bei 0°C 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 24 h gerührt, wobei eine rotbraune Färbung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

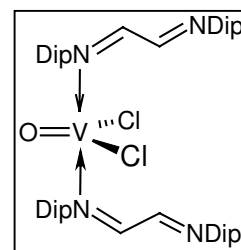
Durch mehrtägiges Aufbewahren einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30°C lassen sich Einkristalle der Verbindung gewinnen.

Ausbeute: 845 mg (87 %)
orangebraunes Pulver

C₅₂H₇₂Cl₂N₄OV (891.02)

ber.: C 70.10 H 8.14 N 6.29

gef.: C 71.62 H 8.55 N 6.08



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1626 m, 1595 m, 1327 m, 1306 w, 1256 m, 1182 s, 1107 m, 1099 m, 1057 m, 1043 m, 1009 vs, 949 m, 926 w, 910 m, 887 w, 853 w, 801 s, 754 s, 723 w, 463 vs, 432 s cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 377 (Dip-G⁺, 100 %), 138 (VOCl₂⁺, 34 %), 36 (HCl⁺, 25 %).

Von der Verbindung konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die auf einem Enraf Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer mit MoK_α-Strahlung bei -70°C durchgeführt wurde. Der vermessende Kristall war ein orangefarbener Quader mit den Abmessungen (0.27 × 0.24 × 0.06) mm³. Die Verbindung kristallisiert triklin mit der Einheitszelle $a = 11.051(1)$ Å, $b = 13.255(2)$ Å, $c = 20.590(3)$ Å, $\alpha = 87.02(3)^\circ$, $\beta = 77.69(2)^\circ$, $\gamma = 83.078(10)^\circ$ in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt 2924.1(8) Å³. Die Zelle wurde mit 25 Reflexen im Bereich von 10.1 bis 18.0° θ bestimmt. Es wurden im Bereich von 2.47 bis 26.32° θ 12446 Reflexe gemessen, davon sind 11836 symmetrieunabhängig und verwendet, 6133 beobachtet. Der Absorptionskoeffizient beträgt 0.300 mm⁻¹. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und unter Vollmatrixverfeinerung an F² mit $R = 0.0669$, $wR_2 = 0.1574$ verfeinert. Die Restelektronendichte beträgt maximal 0.265 und minimal -0.242 e/Å³. Es befindet sich kein Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

6.52. Synthese von [V(NDip)Cl₂(thf)₂] 46

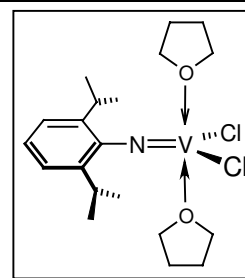
1.00 g (3.01 mmol) **V** und 611 mg (4.52 mmol) C₈K werden bei -78°C mit 20 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und über ausgeheiztes Celite filtriert sowie das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.18 g (89 %)
dunkelroter Feststoff

C₂₀H₃₃Cl₂NO₂V (441.34)

ber.: C 54.43 H 7.54 N 3.17

gef.: C 54.67 H 6.85 N 3.94



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1582 w, 1507 m, 1350 m, 1294 w, 1260 w, 1173 w, 1072 m, 1045 m, 1007 s, 916 m, 872 s, 799 s, 754 m, 735 m, 667 w, 511 m, 484 vs, 457 vs, 422 vs cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 352 ((DipNH)₂⁺, 18 %), 177 (DipNH₂⁺, 22 %), 72 (THF, 26 %), 36 (HCl⁺, 86 %), 28 (CO⁺, 100 %).

6.53. Synthese von [V(N-2,4,6-Cl₃C₆H₂)Cl₂(thf)₂] 47

1.00 g (2.84 mmol) **22** und 576 mg (4.26 mmol) C₈K werden bei -78°C mit 20 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und über ausgeheiztes Celite filtriert sowie das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

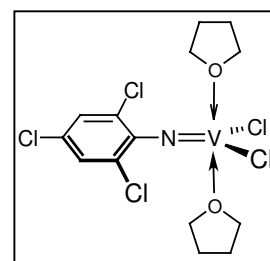
Ausbeute: 1.12 g (96 %)

rotes Pulver

C₁₀H₁₈Cl₅NO₂V (412.46)

ber.: C 29.12 H 4.40 N 3.40

gef.: C 30.48 H 3.19 N 3.29



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1553 m, 1528 w, 1422 m, 1410 m, 1397 w, 1335 w, 1262 m, 1179 w, 1150 w, 1138 w, 1088 m, 1017 s, 909 w, 874 w, 866 w, 855 w, 820 m, 801, 719 m, 696 w, 444 m cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 195 (C₆H₂Cl₃N⁺, 100 %), 72 (THF, 8 %), 36 (HCl⁺, 23 %).

6.54. Synthese von [V(NDip)Cl₂(Dip-G)₂] 48

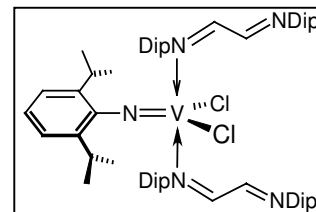
Zu einem Gemenge von 200 mg (453 μmol) **46** und 375 mg (997 μmol) Dip-G werden bei 0°C 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 20 min auf

Raumtemperatur erwärmt und anschließend 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 414 mg (87 %)
rotbrauner Feststoff

C₆₄H₈₉Cl₂N₅V (1050.29)

ber.:	C 73.19	H 8.54	N 6.67
gef.:	C 70.28	H 8.06	N 6.28



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1626 s, 1589 w, 1329 s, 1329 m, 1290 m, 1256 s, 1240 m, 1176 s, 1107 m, 1059 m, 1045 m, 1011 s, 924 m, 887 w, 920 m, 793 s, 762 vs, 727 m, 694 w, 679 m, 608 w, 515 w, 467 w, 446 w, 428 w, 422 w, 415 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 333 (Dip-G - iPr, 100 %), 174 (DipN⁺ - H, 16 %), 146 (C₆H₃Cl₂, 17 %).

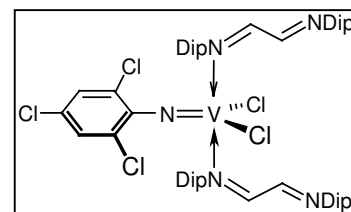
6.55. Synthese von [V(N-2,4,6-Cl₃C₆H₂)Cl₂(Dip-G)₂] **49**

Zu einem Gemenge von 200 mg (489 μmol) **47** und 402 mg (1.07 mmol) Dip-G werden bei 0°C 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 24 h gerührt, wobei eine rotbraune Färbung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 476 mg (91 %)
rotbrauner Feststoff

C₅₈H₇₄Cl₅N₅V (1069.47)

ber.:	C 65.14	H 6.97	N 6.55
gef.:	C 65.08	H 7.23	N 6.91



IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1626 vs, 1588 w, 1568 w, 1553 m, 1329 m, 1310 w, 1290 w, 1256 m, 1240 w, 1177 m, 1150 w, 1140 w, 1107 m, 1098 m, 1059 w, 1045 w, 1011 m, 924 m, 820 m, 791 s, 762 vs, 719 m, 696 w, 679 w, 606 w, 563 w, 515 w, 471 w, 446 m, 430 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 333 (Dip-G - iPr, 100 %), 174 (DipN⁺ - H, 29 %).

6.56. Synthese von $[V(NDip)Cl_2(PiPr_3)_2]$ 50

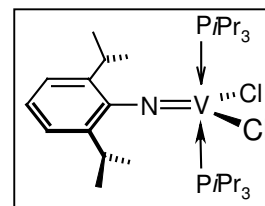
Zu einem Gemenge von 200 mg (453 μ mol) **46** und 160 mg (997 μ mol) Tri(*iso*-propyl)phosphan werden bei 0°C 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten ist. Es wird weitere 24 h gerührt, in denen sich die Lösung tiefrot färbt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (90 %)
rotbrauner Feststoff

$C_{30}H_{53}Cl_2NP_2V$ (611.55)

ber.: C 58.92 H 8.74 N 2.29

gef.: C 58.14 H 8.97 N 2.78



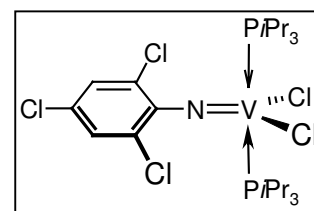
IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1692 w, 1659 m, 1626 w, 1553 w, 1512 w, 1263 s, 1165 m, 1099 s, 1061 s, 1044 m, 1001 s, 955 w, 934 w, 885 s, 801 m, 743 m, 660 m, 434 vs cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 352 ((DipNH)₂, 4 %), 297 (VNDipCl₂, 6 %), 160 (PiPr₃, 47 %), 76 (C₆H₄⁺, 100 %), 43 (*i*Pr⁺, 99 %).

6.57. Synthese von $[V(N-2,4,6-Cl_3C_6H_2)Cl_2P(PiPr_3)_2]$ 51

Zu einem Gemenge von 200 mg (489 μ mol) **47** und 171 mg (1.07 mmol) Tri(*iso*-propyl)phosphan werden bei 0°C 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten ist. Es werden weitere 24 h gerührt, in denen sich die Lösung tiefrot färbt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 265 mg (86 %)
brauner Feststoff



C₂₄H₃₈Cl₅NP₂V (630.73)

ber.:	C 45.70	H 6.07	N 2.22
gef.:	C 45.08	H 7.26	N 2.46

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1616 m, 1570 w, 1553 m, 1524 w, 1516 w, 1414 m, 1397 m, 1317 m, 1300 w, 1262 m, 1117 m, 1063 m, 1032 m, 1001 vs, 932 w, 883 s, 868 m, 858 s, 818 m, 801 m, 721 m, 662 w, 638 w, 579 w, 561 w, 476 w, 426 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 195 (C₆H₂Cl₃N⁺, 100 %), 160 (PiPr₃, 20 %), 43 (iPr⁺, 35 %).

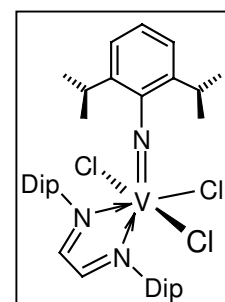
6.58. Komplexierung von [V(NDip)Cl₃] mit Dip-G 52

Eine Lösung von 150 mg (451 μmol) **V** in 20 mL Methylenchlorid wird bei RT mit 187 mg (496 μmol) Dip-G versetzt, wobei eine spontane Rotfärbung eintritt. Nach 1 h Rühren wird der entstandene Feststoff von der Lösung abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 290 mg (85 %)
orangeroter Feststoff

C₃₆H₅₃Cl₃N₃V (709.16)

ber.:	C 64.36	H 7.53	N 5.55
gef.:	C 65.01	H 7.89	N 5.93



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, br, 24 H, CH(CH₃)₂, Diimin), 1.34 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, Imido), 3.16 (s, br, 4 H, CH(CH₃)₂, Diimin), 4.43 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂, Imido), 7.00-7.10 (m, insg. 9 H, H_{ar}), 8.13 (s, 2 H, CH) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1624 m, 1584 w, 1331 m, 1262 w, 1169 m, 1107 m, 1057 w, 1041 w, 968 w, 930 w, 905 w, 833 w, 797 s, 750 s, 729 m, 694 w, 627 w, 556 w, 465 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 638 (M⁺ - 2Cl, 2 %), 333 (DipNVCl₃⁺, 40 %), 162 (Dip⁺ + H, 100 %).

6.59. Komplexierung von [V(N-2,4,6-Cl₃C₆H₂)Cl₃] mit Dip-G 53

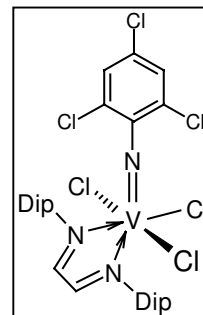
Eine Lösung von 212 mg (603 μmol) **22** in 20 mL Methylenchlorid wird bei RT mit 250 mg (663 μmol) Dip-G versetzt, wobei eine spontane Rotfärbung eintritt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 20 mL

Diethylether digeriert (US). Der verbleibende Feststoff wird von der Lösung abfiltriert, zweimal mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 343 mg (82 %)
orangebraunes Pulver

$C_{32}H_{38}Cl_6N_3V$ (728.33)

ber.:	C 52.77	H 5.26	N 5.77
gef.:	C 52.76	H 5.40	N 5.45



1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.19 (s, br, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 3.26 (s, br, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 7.09 (s, 2 H, $NAr-H_{Imido}$), 7.18-7.21 (m, 6 H, $Ar-H_{Diimin}$), 8.09 (s, 2 H, CH) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1624 m, 1556 s, 1331 w, 1169 w, 1144 m, 1099 m, 1057 w, 1040 m, 968 w, 930 w, 903 w, 860 m, 822 m, 797 s, 752 s, 721 w, 457 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 659 ($M^+ - 2 Cl$, 2 %), 352 ($C_6H_2Cl_6NV^+$, 12 %), 335 (DipN - H, 100 %).

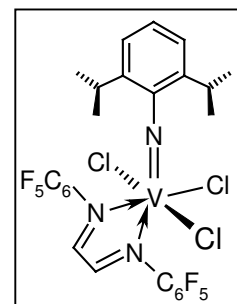
6.60. Komplexierung von $[V(NDip)Cl_3]$ mit C_6F_5 -G 54

Eine Lösung von 165 mg (496 μ mol) **V** in 20 mL Methylenchlorid wird bei RT mit 212 mg (546 μ mol) **41** versetzt, wobei eine spontane Rotfärbung eintritt. Nach 1 h Rühren wird der entstandene Feststoff von der Lösung abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 322 mg (90 %)
violetter Feststoff

$C_{26}H_{19}Cl_3F_{10}N_3V$ (720.74)

ber.:	C 43.33	H 2.66	N 5.83
gef.:	C 43.52	H 2.77	N 5.19



^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): δ = -153.4 (d, 4 F, $^3J_{FF} = 22.0$ Hz, Ar^f-E_{ortho}), -163.1 (t, 2 F, $^3J_{FF} = 22.0$ Hz, Ar^f-E_{para}), -165.1 (t, 2 F, $^3J_{FF} = 22.0$ Hz, Ar^f-E_{meta}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1638 w, 1574 w, 1524 s, 1487 m, 1262 w, 1086 w, 1013 m, 995 s, 876 w, 795 m, 756 w, 731 m, 546 w, 494 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 369 ($C_6F_5-G^+ - F$, 7 %), 162 ($Dip^+ + H$, 94 %), 31 (CF^+ , 100 %).

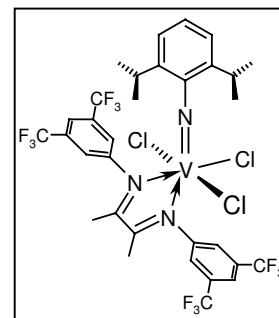
6.61. Komplexierung von [V(NDip)Cl₃] mit CF₃Ar-D 55

Eine Lösung von 178 mg (535 μ mol) **V** in 20 mL Methylenchlorid wird bei RT mit 299 mg (589 μ mol) **44** versetzt, wobei nach 5 min eine Rotfärbung zu beobachten ist. Nach 1 h Rühren wird der entstandene Feststoff von der Lösung abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 315 mg (70 %)
gelbgrüne Substanz

C₃₂H₂₉Cl₃F₁₂N₃V (840.88)

ber.:	C 45.71	H 3.48	N 5.00
gef.:	C 48.44	H 4.42	N 4.52



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.2 Hz, CH(CH₃)₂), 2.34 (s, 3 H, CH₃), 2.39 (s, 3 H, CH₃), 4.32 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 6.82-6.89 (m, 3 H, Ar-H_{Imido}), 7.17 (s, br, 4 H, Ar-H_{ortho}, Diimin), 7.21 (s, br, 2 H, Ar-H_{para}, Diimin) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -63.04 (s, 6 F, CF₃), -63.31 (s, 6 F, CF₃) ppm.

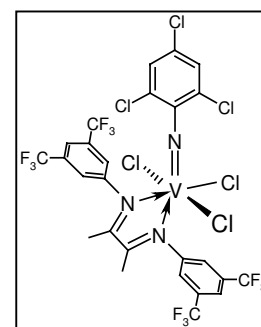
IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1645 m, 1586 m, 1495 w, 1281 vs, 1177 s, 1140 vs, 1109 w, 1059 w, 1030 m, 939 w, 928 w, 918 w, 907 w, 899 m, 891 w, 849 w, 804 m, 762 w, 737 m, 716 w, 704 w, 685 m, 627 w, 606 w, 563 w, 525 w, 467 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 229 (C₈H₃F₆N⁺ + H, 100 %), 162 (Dip⁺ + H, 39 %).

6.62. Komplexierung von [V(N-2,4,6-Cl₃C₆H₂)Cl₃] mit CF₃Ar-D 56

Ein Gemisch von 205 mg (583 μ mol) **22** und 326 mg (641 μ mol) **44** wird bei RT in 20 mL Methylenchlorid gelöst. Innerhalb von 5 min schlägt die Farbe von dunkelgrün nach dunkelrot um. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL Diethylether digeriert (US). Der verbleibende Feststoff wird von der Lösung abfiltriert, zweimal mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 361 mg (75 %)
braunes Pulver



C₂₆H₁₄Cl₅F₁₂N₃V (860.06)

ber.:	C 36.31	H 1.64	N 4.89
gef.:	C 36.81	H 3.07	N 4.46

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 3 H, CH₃), 2.34 (s, 3 H, CH₃), 6.74 (s, 2 H, Ar-H_{imido}), 7.18 (s, br, 4 H, Ar-H_{ortho}, Diimin), 7.21 (s, br, 2 H, Ar-H_{para}, Diimin) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -62.69 (s, 6 F, CF₃), -63.02 (s, 6 F, CF₃) ppm.

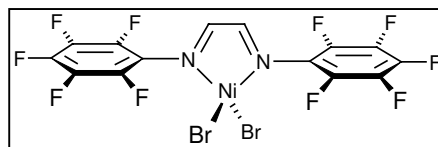
IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1277 vs, 1196 s, 1138 s, 1109 s, 1031 w, 995 w, 899 m, 849 m, 804 w, 716 w, 702 m, 685 s, 669 w, 606 w, 561 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 254 (C₁₀H₆F₆N⁺, 2 %), 229 (C₈H₃F₆N⁺ + H, 100 %), 36 (HCl⁺, 35 %).

6.63. [(C₆F₅N=C(Me)-C(Me)=NC₆F₅)NiBr₂] 57

Ein Gemenge aus 240 mg (778 μmol) [NiBr₂(dme)] und 373 mg (855 μmol) **41** werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch innerhalb weniger Minuten dunkler grün färbt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 440 mg (93 %)
olivgrüner Feststoff

**C₁₄H₂Br₂F₁₀N₂Ni** (606.67)

ber.:	C 27.27	H 0.33	N 4.62
gef.:	C 27.18	H 0.36	N 4.78

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1692 m, 1646 w, 1278 vs, 1176 m, 1132 w, 1108 s, 1030 w, 982 w, 899 m, 850 w, 802 w, 735 m, 684 s, 613 w, 569 w, 530 w, 440 w cm⁻¹.

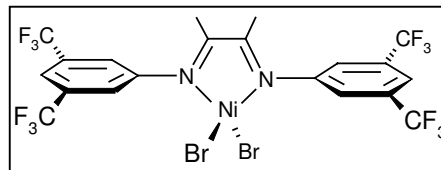
EI-MS: m/z = 447 (M⁺-Br₂, 12 %), 194 (C₆F₅N=CH⁺, 100 %).

6.64. [(3,5-(CF₃)₂C₆H₂-N=C(Me)-C(Me)=N-3,5-(CF₃)₂C₆H₂)NiBr₂] 58

Ein Gemenge aus 230 mg (745 μmol) [NiBr₂(dme)] und 394 mg (820 μmol) **44** werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch innerhalb weniger Minuten olivgrün färbt. Nach 1 h wird das

Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 525 mg (97 %)
olivgrünes Pulver



C₂₀H₁₂Br₂F₁₂N₂Ni (726.81)

ber.: C 33.05 H 1.66 N 3.85

gef.: C 33.51 H 2.44 N 3.23

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1688 m, 1634 m, 1279 vs, 1175 m, 1132 m, 1107 s, 1055 w, 1030 w, 982 w, 926 w, 899 m, 849 m, 801 w, 735 m, 704 m, 683 s, 613 w, 581 w, 569 w, 546 w, 530 w, 440 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z = 577 (M⁺-Br₂, 9 %), 508 (M⁺-NiBr₂, 6 %), 254 ((CF₃)₂Ph-N=C(Me), 100 %).

7. Polymerisation von Olefinen mit Imidokomplexen des Chroms und Vanadiums

7.1. Norbornenpolymerisation

7.1.1. Allgemeine Versuchsvorschrift I zur Norbornenpolymerisation mit Chrom- und Vanadiumkomplexen

106 μmol der Katalysatorvorstufe werden in 8 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 3.20 mL einer Norbornen-Toluol-Lösung (2.00 g Norbornen, 21.24 mmol) gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch auf 25°C temperiert. Die Reaktion wird durch Zugabe von 300 mg MAO (4.05 mmol) gelöst in 3.0 mL Toluol gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Reaktion durch Eintropfen der Reaktionsmischung in salzsaures Methanol abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Charakterisierung der Polynorbornene erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden unter analogen Bedingungen jeweils zwei Versuche mit demselben Katalysatorsystem durchgeführt. Die in der Diskussion herangezogenen Werte ergeben sich aus den jeweiligen Mittelwerten der Ergebnisse.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute V1 (%)	Ausbeute V2 (%)	Ausbeute \emptyset (%)	T _g (°C)	Metathese- gehalt (%)
[Cr(<i>Nt</i> Bu) ₂ Cl ₂] I	28	4	7	5	36	> 90
[Cr(<i>Nt</i> Bu) ₂ (CH=PPh ₃)Cl]	53	2	1	1	n.g.*	> 90
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂] 13	52	93	85	89	54	50
[Cr(<i>Nt</i> Bu)Cl ₃]	24	68	72	70	59	0
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	36	63	66	64	61	0
[Cr(NTs)Cl ₂ (μ -O) Cr(NTs)Cl ₂] (11)	64	92	97	95	62	0
11 +dme	73	56	50	53	n.g.	0
[Cr(NBz)Cl ₂ (μ -O) Cr(NBz)Cl ₂]	37	78	81	80	n.g.	0

* aufgrund der geringen Ausbeute konnte keine Glastemperatur ermittelt werden

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute V1 (%)	Ausbeute V2 (%)	Ausbeute Ø (%)	Metathese- gehalt (%)
[V(NTs)Cl ₃] 23	35	4	3	4	> 85
[V(NBz)Cl ₃] 25	29	4	7	6	> 90
[V(NC ₆ F ₅)Cl ₃] 20	46	40	48	44	> 90
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)Cl ₃]	37	67	62	65	> 90
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) (O-2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂] 30	83	51	68	60	> 90
[V(NDip)Cl ₃] V	33	23	28	25	> 90
[V(NDip) (O-2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂]	82	11	12	12	> 90
[V(NDip) (O-2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃)Cl ₂]	58	8	14	11	> 90

Da es bei der metathetischen Polymerisation während der Aufarbeitung zu einer Vernetzung des Produkts über die im Polymer verbleibenden Doppelbindungen kommen kann, wird der Metathesegehalt nur in der entsprechenden Größenordnung angegeben.

7.2. Ethenpolymerisation

7.2.1. Allgemeine Versuchsvorschrift II zur Ethenpolymerisation im 120 mL-Maßstab

0.10 mmol der Katalysatorvorstufe werden in 60 mL Toluol gelöst bzw. suspendiert und im Ethen-Gegenstrom in eine Druckspritze überführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden 100 Äquivalente des Cokatalysators eingesetzt. 60 mL einer Lösung des Cokatalysators in Toluol werden in einen 250 mL Glasautoklaven gegeben und auf 60°C temperiert. Beide Komponenten werden 30 min mit 3.0 bar Ethen gesättigt bevor die Polymerisationsreaktion durch Zugabe des Metallkomplexes zum Aktivator gestartet wird. Nach 2 h wird die Reaktion durch Eintropfen des Gemisches in salzsaures Methanol abgebrochen. Der erhaltene Polymerniederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 24 h bei 100°C getrocknet.

Zur Überprüfung der Apparatur wurden in regelmäßigen Abständen Versuche mit dem kommerziell eingesetzten Katalysator $[\text{Zr}(n\text{Bu-Cp})_2\text{Cl}_2]$ (40 mg) und isoliertem MAO als Cokatalysator nach der allgemeinen Versuchsvorschrift II durchgeführt.

Rührer	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)
Anker (800 U/min)	48.3	80.50
Anker (800 U/min)	46.5	77.50
Begasung (2000 U/min)	51.8	86.42
Begasung (2000 U/min)	53.4	89.06
Begasung (2000 U/min)	52.9	88.17
Begasung (2000 U/min)	55.0	91.68

Der Einsatz eines Begasungsrührers führt zu höheren Ausbeuten an Polymer und wird deshalb bei allen weiteren Versuchen ausschließlich verwendet.

7.2.2. Variation der Cokatalysatoren

Diese Versuchsreihe wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift II mit 34 mg $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ (**13**) als Katalysatorvorstufe durchgeführt, wobei jedes Experiment zur Überprüfung seiner Reproduzierbarkeit einmal wiederholt wurde. Es wurden immer 100 Äquivalente des Cokatalysators im Verhältnis zum Metallkomplex eingesetzt.

[Cokat]	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)	Ø Ausbeute PE (g)	Ø Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)
MAO	7.91	13.19	7.79	12.98
	7.67	12.78		
DEAC	0.78	1.30	0.84	1.40
	0.90	1.50		
TMA	0.24	0.40	0.30	0.50
	0.35	0.58		
TIBA	0.19	0.32	0.23	0.39
	0.27	0.45		

7.2.3. Variation des Cokatalysators bei d⁰-Chromimidokomplexen

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift II durchgeführt. Der Cokatalysator lag immer in einem 100-fachen Überschuß vor.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	[Cokat]	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] (10)	51	MAO	4.21	7.02
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] (10)	51	DEAC	2.02	3.37
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] (10)	52	TIBA	0.21	0.35
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	48	MAO	7.08	11.80
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	49	DEAC	1.24	2.06

7.2.4. Variation des Katalysator/MAO-Verhältnisses

Diese Versuchsreihe wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift II mit 34 mg [Cr(NC₆F₅)Cl₃] (**13**) als Katalysatorvorstufe durchgeführt, wobei jedes Experiment zur Überprüfung seiner Reproduzierbarkeit einmal wiederholt wurde.

Äquivalente MAO	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)	Ø Ausbeute PE (g)	Ø Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)
50	3.67	6.12	3.91	6.52
	4.15	6.92		
100	7.91	13.19	7.79	12.98
	7.67	12.78		
250	3.48	5.80	3.17	5.28
	2.87	4.78		
500	1.58	2.63	1.75	2.92
	1.91	3.18		

7.2.5. Chrom(VI)-diimido-Komplexe als Katalysatoren

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift II durchgeführt. Als Cokatalysator wurde in allen Fällen von AlMe₃ befreites und wieder in Toluol gelöstes MAO eingesetzt. Das Katalysator/MAO-Verhältnis betrug jeweils 1:100.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)	T _m (°C)
[Cr(N <i>t</i> Bu) ₂ (OSiMe ₃) ₂]	37	25.98	43.30	122.8
[Cr(N <i>t</i> Bu) ₂ Cl ₂] (I)	26	13.34	22.24	137.4
[Cr(NMes) ₂ Cl ₂] (II)	39	12.00	20.00	137.2
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] (10)	51	4.21*	7.02*	136.9
[Cr(N-2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₂ Cl ₂] (9)	41	15.52	25.87	138.5
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	49	7.08	11.80	139.6

* Die Werte wurden bereits in früheren Versuchen ermittelt.

7.2.6. Chrom(V)-imido-Komplexe als Katalysatoren

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift II durchgeführt. Als Cokatalysator wurde in allen Fällen von AlMe₃ befreites und wieder in Toluol gelöstes MAO eingesetzt. Das Katalysator/MAO-Verhältnis betrug jeweils 1:100.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)	T _m (°C)
[Cr(N <i>t</i> Bu)Cl ₃]	23	15.49	25.82	137.4
[Cr(N <i>t</i> Bu)(ODip)Cl ₂] (16)	37	16.30	27.17	115.2
[Cr(N <i>t</i> Bu)(STrip)Cl ₂] (18)	43	5.36	8.94	121.8
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)Cl ₃] (15)	35	6.78	11.30	139.6
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)(ODip)Cl ₂]	48	6.84	11.40	n.g.
[Cr(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂)(STrip)Cl ₂]	54	4.67	7.78	n.g.
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃] (13)	34	7.79*	12.98*	133.3
[Cr(NC ₆ F ₅)(ODip)Cl ₂] (17)	48	13.66	22.77	123.5
[Cr(NC ₆ F ₅)(STrip)Cl ₂] (19)	54	6.55	10.92	137.4
[Cr(NTs)Cl ₃] (12)	33	3.53	5.89	n.g.

* Durchschnittswerte aus vorangegangenen Versuchen

Weiterhin wurde eine Reaktion mit $[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$ (**13**) bei 0°C durchgeführt. Die anderen Versuchsparameter blieben konstant.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)
$[\text{Cr}(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]$	34	5.48	9.13

7.2.7. Allgemeine Versuchsvorschrift III zur Ethenpolymerisation im 40 mL-Maßstab

0.05 mmol des Metallkomplexes und 7.50 mmol des Cokatalysators (Kat / Cokat = 1 : 150) werden in jeweils 20 mL Toluol gelöst. Die Katalysatorlösung wird in einen Glasautoklaven mit 60 mL Fassungsvermögen und Teflon-Magnetstab überführt, bei Experimenten mit Chromkatalysatoren auf 60°C temperiert (Polymerisationen mit Vanadiumkatalysatoren wurden bei Raumtemperatur durchgeführt) und 30 min mit 3.0 bar Ethen gesättigt. Die Reaktion wird durch Zugabe der ebenfalls mit Ethen gesättigten Cokatalysatorlösung über eine Druckspritze gestartet. Nach 30 min wird die Reaktion abgebrochen, indem das Reaktionsgemisch in ein MeOH/HCl-Gemisch (50:1) getropft wird. Nach 2 h Rühren wird das ausgefallene Polymer abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 24 h bei 100°C getrocknet.

Zur Überprüfung der Apparatur wurden in regelmäßigen Abständen Versuche mit dem kommerziell eingesetzten Katalysator $[\text{Zr}(n\text{Bu-Cp})_2\text{Cl}_2]$ nach der allgemeinen Versuchsvorschrift III durchgeführt.

Ausbeute PE (mg)	Aktivität (g PE / mmol Kat, bar, h)
1135	15.13
1098	14.64
1145	15.27
1120	14.93

Chromkomplexe als Katalysatoren

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift III durchgeführt. Als Cokatalysator wurde in allen Fällen von AlMe_3 befreites und wieder in Toluol gelöstes MAO eingesetzt. Jedes Experiment wurde zur Überprüfung seiner Reproduzierbarkeit einmal wiederholt und der Mittelwert aus den beiden erhaltenen Ergebnissen gebildet.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute PE (mg)	Aktivität (g PE / mmol Kat, bar, h)	Ø Ausbeute PE (mg)	Ø Aktivität (g PE / mmol Kat, bar, h)
[Cr(<i>Nt</i> Bu) ₂ Cl ₂]	13	68.9	0.919	71.8	0.957
	13	74.7	0.996		
[Cr(<i>Nt</i> Bu)Cl ₃]	11	81.7	1.089	80.5	1.073
	12	79.4	1.059		
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	24	30.3	0.404	34.8	0.464
	24	39.3	0.524		
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	17	37.5	0.500	39.4	0.525
	17	41.3	0.551		

Vanadiumkomplexe als Katalysatoren

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift III durchgeführt. Es wurden jedoch nur 100 Äquivalente des entsprechenden Cokatalysators verwendet.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Cokat	Ausbeute PE (mg)	Aktivität (g PE / mmol Kat, bar, h)	T _m (°C)
[VOCl ₃]	9 (4.7 µL)	DEAC	651	8.68	138
[V(<i>Nt</i> Bu)Cl ₃]	11	DEAC	619	8.25	134
[V(<i>Nt</i> Bu) (O-2,6-Ph ₂ C ₆ H ₂)Cl ₂]	22	DEAC	251	3.35	n.g.

Fortsetzung

[V(NDip)Cl ₃]	17	MAO	251	3.35	n.g.
[V(NDip)Cl ₃]	17	DEAC	542	7.23	143
[V(NDip)Bn ₃]	25	DEAC	375	5.00	n.g.
[V(NDip) (O-2,6-Ph ₂ C ₆ H ₂)Cl ₂]	27	DEAC	214	3.85	n.g.
[V(NDip) (O-2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂]	38	DEAC	1073	14.31	n.g.
[V(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	17	DEAC	514	6.85	133
[V(NC ₆ F ₅) (O-2,6-Ph ₂ C ₆ H ₂)Cl ₂]	27	DEAC	213	2.84	n.g.
[V(NC ₆ F ₅) (O-2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂)Cl ₂]	39	DEAC	202	2.69	n.g.
[V(N-2,4,6- Cl ₃ C ₆ H ₂)Cl ₃]	18	DEAC	720	9.60	139
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) (O-2,6-Ph ₂ C ₆ H ₂)Cl ₂]	28	DEAC	321	4.85	n.g.
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) (O-2,4,6-	39	DEAC	208	2.77	n.g.
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) (NP <i>t</i> Bu ₃)Cl ₂]	27	DEAC	788	10.50	135
[V(N-2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂) {NP(NMe ₂) ₃ }Cl ₂]	25	DEAC	835	11.13	134

* Das resultierende Polymer war auch nach der Aufarbeitung durch Reste an eingeschlossenem Katalysator stark grün gefärbt.

7.3. Hexenpolymerisation

Zu einer Lösung von 0.05 mmol des Metallkomplexes in 10 mL Toluol werden 2.64 mL (21.24 mmol) 1-Hexen gegeben. Die Polymerisationsreaktion wird durch die Zugabe von 300 mg (4.05 mmol) MAO gelöst in 5 mL Toluol gestartet. Nach einer Reaktionsdauer von 3 d wird die Reaktion durch Eintropfen des Gemisches in ein MeOH/HCl-Gemisch beendet.

Es wurde jeweils ein hochviskoser Niederschlag erhalten, der nicht filtriert werden konnte. Aus diesem Grund wurde das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand in 50 mL Cyclohexan aufgenommen. Diese Lösung wurde mit 10 mL Wasser unterschichtet, um das Produkt von Resten des Katalysators zu befreien. Anschließend wurde die wäßrige Phase abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute (%)
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	24	5
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	17	9

7.4. Ethen-Hexen-Copolymerisation

0.10 mmol der Katalysatorvorstufe werden in 60 mL Toluol gelöst bzw. suspendiert und mit 1.48 mL 1-Hexen (11.90 mmol) versetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird in einen 250 mL Glasautoklaven überführt und auf 0°C temperiert. Weiterhin wird eine Lösung aus 670 mg (9.05 mmol) MAO in 40 mL Toluol im Ethen-Gegenstrom in eine Druckspritze überführt. Beide Komponenten werden 30 min mit 3.0 bar Ethen gesättigt bevor die Polymerisationsreaktion durch Zugabe des Cokatalysators zum Metallkomplex gestartet wird. Nach 1 h wird die Reaktion durch Eintropfen des Gemisches in salzsaures Methanol abgebrochen. Der erhaltene Polymerniederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 24 h bei 100°C getrocknet.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute Copolymer (g)	Aktivität (kg PE / mol Kat, bar, h)	T _m (°C)
[Cr(NC ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	49	1.591	5.30	139.6
[Cr(NC ₆ F ₅)Cl ₃]	34	1.981	6.60	133.3

8. Ethenpolymerisation mit Titankomplexen

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift III im 40 mL-Maßstab durchgeführt (siehe Kapitel 7.2.7). Als Cokatalysator wurde in allen Fällen von AlMe_3 befreites und wieder in Toluol gelöstes MAO verwendet.

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute PE (mg)	Aktivität (g PE / mmol Kat, bar, h)
$[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$	15	146	1.95
$[\text{Cp}^*\text{TiBn}_3]$	23	322	4.29
$[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-2,4,6\text{-I}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]$	36	394	5.25
$[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2]$	25	854	11.39
$[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{O}-2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\}\text{Cl}_2]$	28	550	7.33

9. Ethenpolymerisationen mit Komplexen mit α -Diiminliganden

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift III im 40 mL-Maßstab durchgeführt (siehe Kapitel 7.2.7).

[Kat]	Einsatz [Kat] (mg)	Ausbeute PE (mg)	Aktivität (g PE / mmol Kat, bar, h)
$[\text{Ni}(\text{Dip-G})\text{Br}_2]^*$	34	1681	22.41
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5\text{-G})\text{Br}_2]^*$	37	1734	23.12
$[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{Ar-G})\text{Br}_2]^*$	40	1840	24.53

* Aufgrund der schlechten Löslichkeit dieser Komplexe in Toluol, wurden die Katalysatoren voraktiviert. Dazu wurde eine Suspension der Verbindung in 20 mL Toluol mit 2 mmol DEAC versetzt und 30 min bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag von rot nach blau zu beobachten ist. Die Katalysatorlösung wurde vor Beginn der Polymerisationsreaktion nicht mit Ethen gesättigt.

Als Cokatalysator wurde 10.00 mmol zuvor getrocknetes und wieder in Toluol gelöstes MAO verwendet.

VII. Anhang

Tabelle 1: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **10**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cr (1)	0.5000	0.19792 (5)	0.2500	0.02225 (15)	1
N (1)	0.48566 (12)	0.3117 (2)	0.33821 (12)	0.0247 (4)	1
Cl (1)	0.30198 (4)	0.32999 (7)	0.40836 (4)	0.03289 (16)	1
Cl (2)	0.38226 (4)	0.93564 (7)	0.45641 (4)	0.03792 (17)	1
Cl (3)	0.64036 (4)	0.55119 (7)	0.33600 (4)	0.03445 (17)	1
Cl (4)	0.63002 (5)	0.06879 (8)	0.28412 (4)	0.04230 (19)	1
C (1)	0.46707 (15)	0.4560 (2)	0.37196 (13)	0.0218 (4)	1
C (2)	0.37929 (15)	0.4830 (3)	0.40492 (14)	0.0230 (4)	1
C (3)	0.35328 (15)	0.6300 (3)	0.43132 (14)	0.0260 (5)	1
C (4)	0.41662 (16)	0.7512 (2)	0.42656 (14)	0.0251 (5)	1
C (5)	0.50530 (15)	0.7297 (3)	0.39780 (14)	0.0263 (5)	1
C (6)	0.52999 (15)	0.5822 (3)	0.37137 (13)	0.0238 (5)	1

Tabelle 2: Anisotrope Temperaturfaktoren für **10**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr (1)	0.0246 (3)	0.0205 (3)	0.0218 (3)	0.000	0.00292 (19)	0.000
N (1)	0.0216 (9)	0.0276 (10)	0.0247 (9)	-0.0020 (7)	0.0022 (7)	-0.0008 (7)
Cl (1)	0.0266 (3)	0.0277 (3)	0.0458 (3)	0.0005 (2)	0.0102 (2)	-0.0069 (2)
Cl (2)	0.0415 (4)	0.0259 (3)	0.0465 (4)	-0.0078 (2)	0.0055 (3)	0.0027 (2)
Cl (3)	0.0213 (3)	0.0447 (4)	0.0385 (3)	-0.0124 (3)	0.0086 (2)	-0.0083 (2)
Cl (4)	0.0420 (4)	0.0462 (4)	0.0385 (3)	0.0084 (3)	0.0040 (3)	0.0202 (3)
C (1)	0.0229 (11)	0.0245 (11)	0.0173 (9)	-0.0011 (8)	-0.0011 (8)	-0.0010 (8)
C (2)	0.0215 (10)	0.0256 (11)	0.0217 (10)	0.0014 (9)	0.0025 (8)	-0.0048 (9)
C (3)	0.0236 (11)	0.0294 (11)	0.0256 (11)	0.0000 (9)	0.0055 (9)	0.0009 (9)
C (4)	0.0303 (12)	0.0236 (11)	0.0209 (10)	-0.0016 (9)	0.0005 (8)	0.0024 (9)
C (5)	0.0286 (12)	0.0274 (12)	0.0224 (10)	-0.0006 (9)	0.0002 (8)	-0.0074 (9)
C (6)	0.0203 (11)	0.0315 (11)	0.0195 (10)	-0.0011 (9)	0.0020 (8)	-0.0034 (9)

Tabelle 3: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **36**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
V(1)	0.97062 (6)	0.76049 (4)	0.01323 (3)	0.02724 (19)	1
Cl(1)	0.66798 (12)	0.90439 (8)	-0.05928 (6)	0.0469 (3)	1
Cl(2)	0.67152 (14)	1.19574 (8)	0.09521 (7)	0.0621 (4)	1
Cl(3)	1.07961 (11)	0.96811 (8)	0.13353 (6)	0.0486 (3)	1
Cl(4)	0.93246 (13)	0.72339 (7)	-0.09528 (5)	0.0468 (3)	1
Cl(5)	1.18063 (10)	0.74117 (8)	0.05815 (6)	0.0509 (3)	1
P(1)	0.78891 (10)	0.64530 (7)	0.10829 (5)	0.0270 (2)	1
N(1)	0.9317 (3)	0.8676 (2)	0.02030 (16)	0.0314 (8)	1
N(2)	0.8769 (3)	0.6951 (2)	0.05722 (16)	0.0324 (8)	1
C(1)	0.8697 (4)	0.9424 (3)	0.03841 (19)	0.0291 (9)	1
C(2)	0.7465 (4)	0.9703 (3)	0.0051 (2)	0.0329 (10)	1
C(3)	0.6841 (4)	1.0471 (3)	0.0213 (2)	0.0405 (11)	1
C(4)	0.7481 (5)	1.0985 (3)	0.0730 (2)	0.0398 (11)	1
C(5)	0.8683 (5)	1.0751 (3)	0.1074 (2)	0.0401 (11)	1
C(6)	0.9270 (4)	0.9978 (3)	0.0901 (2)	0.0328 (10)	1
C(7)	0.8324 (4)	0.6963 (3)	0.1941 (2)	0.0365 (10)	1
C(8)	0.7356 (5)	0.6687 (3)	0.2428 (2)	0.0510 (13)	1
C(9)	0.9745 (5)	0.6683 (3)	0.2227 (2)	0.0536 (13)	1
C(10)	0.8359 (5)	0.7983 (3)	0.1880 (2)	0.0492 (12)	1
C(11)	0.6090 (4)	0.6620 (3)	0.0733 (2)	0.0355 (10)	1
C(12)	0.5676 (4)	0.7571 (3)	0.0878 (2)	0.0480 (12)	1
C(13)	0.5928 (5)	0.6527 (3)	-0.0035 (2)	0.0474 (12)	1
C(14)	0.5159 (5)	0.5972 (3)	0.1035 (3)	0.0519 (13)	1
C(15)	0.8404 (4)	0.5252 (3)	0.1067 (2)	0.0370 (10)	1
C(16)	0.7980 (5)	0.4701 (3)	0.1643 (2)	0.0555 (14)	1
C(17)	0.9923 (5)	0.5207 (3)	0.1080 (3)	0.0561 (14)	1
C(18)	0.7803 (5)	0.4832 (3)	0.0396 (2)	0.0547 (14)	1
C(100)	0.5493 (8)	1.3639 (5)	0.2551 (4)	0.090 (2)	1
C(101)	0.4497 (8)	1.3592 (6)	0.1982 (3)	0.087 (2)	1
C(102)	0.3569 (8)	1.4244 (6)	0.1900 (4)	0.101 (3)	1
C(104)	0.4464 (9)	1.4968 (6)	0.2891 (4)	0.111 (3)	1
C(105)	0.5415 (8)	1.4337 (5)	0.2991 (3)	0.078 (2)	1
C(106)	0.6439 (8)	1.3012 (6)	0.2639 (4)	0.112 (3)	1
C(103)	0.3504 (9)	1.4952 (6)	0.2361 (3)	0.123 (4)	1

Tabelle 4: Anisotrope Temperaturfaktoren für **36**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V(1)	0.0268 (4)	0.0272 (4)	0.0285 (4)	-0.0001 (3)	0.0065 (3)	-0.0001 (3)
Cl(1)	0.0481 (7)	0.0420 (6)	0.0461 (7)	-0.0052 (5)	-0.0109 (5)	-0.0008 (6)
Cl(2)	0.0747 (9)	0.0394 (7)	0.0753 (9)	-0.0112 (6)	0.0219 (7)	0.0162 (7)
Cl(3)	0.0406 (7)	0.0499 (7)	0.0514 (7)	-0.0063 (6)	-0.0082 (5)	-0.0041 (6)
Cl(4)	0.0703 (8)	0.0406 (6)	0.0296 (6)	-0.0037 (5)	0.0066 (5)	-0.0008 (6)
Cl(5)	0.0275 (6)	0.0597 (8)	0.0643 (8)	-0.0015 (6)	0.0012 (5)	0.0049 (6)
P(1)	0.0299 (6)	0.0248 (5)	0.0269 (5)	0.0000 (4)	0.0065 (4)	0.0006 (5)
N(1)	0.0332 (19)	0.0307 (19)	0.0298 (18)	0.0007 (15)	0.0020 (15)	-0.0016 (15)
N(2)	0.0324 (19)	0.0335 (19)	0.0309 (18)	0.0002 (15)	0.0028 (15)	0.0002 (16)
C(1)	0.033 (2)	0.024 (2)	0.031 (2)	0.0045 (17)	0.0075 (18)	-0.0038 (18)
C(2)	0.038 (2)	0.031 (2)	0.030 (2)	-0.0001 (18)	0.0052 (19)	-0.001 (2)
C(3)	0.038 (3)	0.040 (3)	0.044 (3)	0.007 (2)	0.005 (2)	0.006 (2)
C(4)	0.052 (3)	0.026 (2)	0.043 (3)	0.000 (2)	0.016 (2)	0.007 (2)
C(5)	0.058 (3)	0.032 (2)	0.031 (2)	-0.004 (2)	0.010 (2)	-0.008 (2)
C(6)	0.038 (3)	0.028 (2)	0.032 (2)	0.0029 (18)	0.0045 (19)	-0.0046 (19)
C(7)	0.042 (3)	0.040 (3)	0.027 (2)	-0.0065 (19)	0.0059 (19)	-0.004 (2)
C(8)	0.073 (4)	0.051 (3)	0.032 (2)	-0.006 (2)	0.018 (2)	-0.004 (3)
C(9)	0.059 (3)	0.058 (3)	0.039 (3)	-0.001 (2)	-0.009 (2)	0.001 (3)

C(10)	0.066(3)	0.042(3)	0.040(3)	-0.013(2)	0.008(2)	-0.007(3)
C(11)	0.026(2)	0.039(2)	0.042(3)	0.002(2)	0.0041(19)	0.0000(19)
C(12)	0.033(2)	0.050(3)	0.061(3)	0.003(2)	0.006(2)	0.011(2)
C(13)	0.044(3)	0.057(3)	0.038(3)	0.000(2)	-0.008(2)	-0.007(2)
C(14)	0.035(3)	0.060(3)	0.061(3)	0.002(3)	0.009(2)	-0.007(2)
C(15)	0.043(3)	0.022(2)	0.047(3)	0.000(2)	0.014(2)	0.005(2)
C(16)	0.076(4)	0.033(3)	0.060(3)	0.012(2)	0.022(3)	0.001(3)
C(17)	0.060(3)	0.039(3)	0.070(3)	-0.001(3)	0.014(3)	0.017(3)
C(18)	0.077(4)	0.035(3)	0.055(3)	-0.016(2)	0.018(3)	0.000(3)
C(100)	0.092(5)	0.085(5)	0.105(6)	0.034(5)	0.061(5)	-0.005(4)
C(101)	0.093(5)	0.134(7)	0.031(3)	0.013(4)	-0.005(3)	-0.066(5)
C(102)	0.085(5)	0.146(8)	0.069(5)	0.029(5)	-0.005(4)	-0.062(5)
C(104)	0.131(8)	0.107(7)	0.106(7)	-0.033(5)	0.052(6)	-0.052(6)
C(105)	0.102(6)	0.085(5)	0.053(4)	-0.024(4)	0.028(4)	-0.045(4)
C(106)	0.128(7)	0.117(7)	0.104(6)	0.017(5)	0.063(5)	-0.022(6)
C(103)	0.149(8)	0.169(8)	0.054(4)	-0.018(5)	0.020(5)	-0.111(7)

Tabelle 5: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für 42

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
N(1)	0.3185(2)	1.30706(15)	1.02801(15)	0.0310(3)	1
C(1)	0.4998(2)	1.43280(17)	1.06378(17)	0.0284(3)	1
C(2)	0.2966(2)	1.17636(18)	1.14066(18)	0.0287(3)	1
C(3)	0.2846(2)	1.21172(19)	1.30272(19)	0.0333(3)	1
C(4)	0.2468(2)	1.0779(2)	1.40490(19)	0.0358(4)	1
C(5)	0.2204(2)	0.9038(2)	1.3459(2)	0.0360(4)	1
C(6)	0.2292(2)	0.86432(18)	1.1856(2)	0.0339(3)	1
C(7)	0.2631(2)	0.99854(19)	1.08393(18)	0.0301(3)	1
C(8)	0.7072(3)	1.4565(2)	1.21490(19)	0.0379(4)	1
F(1)	0.30763(18)	1.37993(12)	1.36228(12)	0.0481(3)	1
F(2)	0.24046(17)	1.11707(14)	1.56165(12)	0.0513(3)	1
F(3)	0.18866(17)	0.77398(13)	1.44571(13)	0.0532(3)	1
F(4)	0.20674(17)	0.69537(11)	1.12853(14)	0.0489(3)	1
F(5)	0.26509(15)	0.95575(11)	0.92602(11)	0.0393(3)	1

Tabelle 6: Anisotrope Temperaturfaktoren für 42

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	0.0342(6)	0.0265(6)	0.0304(6)	0.0075(5)	0.0104(5)	0.0038(5)
C(1)	0.0335(7)	0.0245(6)	0.0275(7)	0.0037(5)	0.0122(6)	0.0050(5)
C(2)	0.0247(7)	0.0276(7)	0.0310(7)	0.0080(6)	0.0080(5)	0.0024(5)
C(3)	0.0330(7)	0.0284(7)	0.0348(8)	0.0035(6)	0.0105(6)	0.0023(6)
C(4)	0.0311(8)	0.0451(9)	0.0294(7)	0.0083(6)	0.0112(6)	0.0040(6)
C(5)	0.0289(7)	0.0369(8)	0.0415(8)	0.0210(7)	0.0114(6)	0.0056(6)
C(6)	0.0288(7)	0.0254(7)	0.0475(9)	0.0090(6)	0.0129(6)	0.0059(6)
C(7)	0.0244(7)	0.0324(8)	0.0326(7)	0.0052(6)	0.0098(6)	0.0045(5)
C(8)	0.0385(8)	0.0344(8)	0.0328(8)	0.0106(6)	0.0069(6)	0.0000(6)
F(1)	0.0657(7)	0.0330(5)	0.0446(6)	-0.0022(4)	0.0234(5)	0.0046(4)
F(2)	0.0567(6)	0.0638(7)	0.0316(5)	0.0082(4)	0.0201(4)	0.0045(5)
F(3)	0.0536(6)	0.0498(6)	0.0553(6)	0.0334(5)	0.0186(5)	0.0073(5)
F(4)	0.0556(6)	0.0262(5)	0.0706(7)	0.0103(4)	0.0273(5)	0.0115(4)
F(5)	0.0422(5)	0.0393(5)	0.0369(5)	0.0001(4)	0.0176(4)	0.0054(4)

Tabelle 7: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für 45

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
V (1)	0.14671 (6)	0.77121 (5)	0.33545 (3)	0.03245 (17)	1
Cl (1)	0.14435 (9)	0.83539 (8)	0.23095 (5)	0.0485 (3)	1
Cl (2)	0.14139 (9)	0.60238 (7)	0.36089 (5)	0.0421 (2)	1
O (1)	0.1531 (2)	0.84419 (19)	0.39237 (12)	0.0445 (7)	1
N (1)	0.3502 (2)	0.7503 (2)	0.30786 (13)	0.0325 (7)	1
N (2)	0.4541 (3)	0.5605 (2)	0.18930 (15)	0.0439 (8)	1
N (3)	-0.0565 (2)	0.7928 (2)	0.36055 (12)	0.0284 (6)	1
N (4)	-0.1822 (3)	0.6519 (2)	0.25530 (14)	0.0395 (7)	1
C (1)	0.4195 (3)	0.6932 (3)	0.26388 (17)	0.0377 (9)	1
C (2)	0.3738 (3)	0.6219 (3)	0.22539 (16)	0.0374 (9)	1
C (3)	0.4161 (3)	0.8094 (3)	0.34420 (18)	0.0359 (9)	1
C (4)	0.4403 (3)	0.7689 (3)	0.40455 (19)	0.0397 (9)	1
C (5)	0.5036 (3)	0.8270 (3)	0.4385 (2)	0.0496 (11)	1
C (6)	0.5398 (3)	0.9192 (3)	0.4141 (2)	0.0513 (11)	1
C (7)	0.5122 (4)	0.9572 (3)	0.3550 (2)	0.0502 (11)	1
C (8)	0.4496 (3)	0.9037 (3)	0.31784 (18)	0.0402 (9)	1
C (9)	0.4186 (4)	0.9511 (3)	0.25386 (19)	0.0501 (11)	1
C (10)	0.5357 (5)	0.9745 (4)	0.2043 (2)	0.0790 (15)	1
C (11)	0.3263 (5)	1.0457 (4)	0.2674 (2)	0.0747 (14)	1
C (12)	0.4023 (4)	0.6674 (3)	0.4316 (2)	0.0530 (11)	1
C (13)	0.3568 (5)	0.6636 (4)	0.5070 (2)	0.0721 (14)	1
C (14)	0.5064 (5)	0.5816 (3)	0.4101 (2)	0.0744 (15)	1
C (15)	0.4116 (3)	0.4830 (3)	0.15715 (17)	0.0414 (9)	1
C (16)	0.4523 (4)	0.3833 (3)	0.17462 (19)	0.0502 (11)	1
C (17)	0.4098 (4)	0.3044 (3)	0.1473 (2)	0.0627 (13)	1
C (18)	0.3318 (5)	0.3243 (4)	0.1033 (2)	0.0666 (13)	1
C (19)	0.2970 (4)	0.4222 (4)	0.0847 (2)	0.0612 (12)	1
C (20)	0.3369 (4)	0.5057 (3)	0.11025 (18)	0.0481 (10)	1
C (21)	0.5368 (5)	0.3625 (3)	0.2241 (2)	0.0652 (13)	1
C (22)	0.4592 (6)	0.3514 (5)	0.2942 (2)	0.105 (2)	1
C (23)	0.6350 (6)	0.2715 (4)	0.2064 (3)	0.113 (2)	1
C (24)	0.3046 (4)	0.6115 (3)	0.08334 (19)	0.0541 (11)	1
C (25)	0.3594 (5)	0.6213 (4)	0.0091 (2)	0.0841 (16)	1
C (26)	0.1641 (4)	0.6436 (4)	0.0961 (2)	0.0785 (15)	1
C (31)	-0.1342 (3)	0.7545 (3)	0.33334 (16)	0.0341 (8)	1
C (32)	-0.0977 (3)	0.6887 (3)	0.27618 (16)	0.0339 (8)	1
C (33)	-0.1139 (3)	0.8528 (3)	0.41940 (16)	0.0313 (8)	1
C (34)	-0.1519 (3)	0.8021 (3)	0.47991 (17)	0.0367 (9)	1
C (35)	-0.2083 (4)	0.8627 (3)	0.53385 (19)	0.0516 (11)	1
C (36)	-0.2221 (4)	0.9662 (4)	0.5275 (2)	0.0565 (12)	1
C (37)	-0.1805 (4)	1.0145 (3)	0.4677 (2)	0.0512 (11)	1
C (38)	-0.1248 (3)	0.9588 (3)	0.41098 (19)	0.0394 (9)	1
C (39)	-0.0805 (4)	1.0119 (3)	0.3454 (2)	0.0472 (10)	1
C (40)	-0.1843 (5)	1.0373 (5)	0.3078 (3)	0.098 (2)	1
C (41)	-0.0192 (5)	1.1064 (3)	0.3517 (3)	0.0798 (15)	1
C (42)	-0.1266 (3)	0.6882 (3)	0.49042 (17)	0.0430 (10)	1
C (43)	-0.0253 (4)	0.6636 (4)	0.5306 (2)	0.0668 (13)	1
C (44)	-0.2429 (4)	0.6384 (4)	0.5242 (3)	0.0776 (15)	1
C (45)	-0.1460 (4)	0.5841 (3)	0.20060 (17)	0.0410 (9)	1
C (46)	-0.0826 (4)	0.4880 (3)	0.20793 (18)	0.0470 (10)	1
C (47)	-0.0560 (5)	0.4252 (3)	0.1532 (2)	0.0647 (13)	1
C (48)	-0.0896 (5)	0.4574 (4)	0.0942 (2)	0.0760 (15)	1
C (49)	-0.1520 (5)	0.5520 (4)	0.0884 (2)	0.0666 (14)	1
C (50)	-0.1831 (4)	0.6184 (3)	0.14133 (17)	0.0453 (10)	1
C (51)	-0.0478 (4)	0.4482 (3)	0.27312 (19)	0.0511 (11)	1
C (52)	-0.1537 (5)	0.3982 (4)	0.3160 (2)	0.0911 (18)	1
C (53)	0.0727 (5)	0.3781 (4)	0.2644 (2)	0.0835 (16)	1
C (54)	-0.2479 (4)	0.7247 (3)	0.1350 (2)	0.0533 (11)	1
C (55)	-0.3376 (5)	0.7334 (4)	0.0874 (2)	0.0770 (15)	1
C (56)	-0.1531 (4)	0.8004 (3)	0.1157 (2)	0.0676 (13)	1
C (103)	0.243 (2)	1.0218 (13)	0.0759 (8)	0.256 (9)	1
C (101)	0.330 (2)	0.9187 (16)	0.0497 (9)	0.299 (10)	1
C (100)	0.355 (2)	0.9246 (13)	-0.0093 (8)	0.349 (12)	1
C (105)	0.0574 (19)	1.1195 (12)	0.1108 (8)	0.293 (11)	1
C (104)	0.117 (2)	1.0296 (18)	0.0745 (12)	0.313 (14)	1

Tabelle 8: Anisotrope Temperaturfaktoren für 45

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V (1)	0.0330 (4)	0.0334 (4)	0.0323 (3)	-0.0077 (3)	-0.0077 (3)	-0.0053 (3)
Cl (1)	0.0503 (6)	0.0571 (7)	0.0391 (5)	0.0057 (5)	-0.0096 (4)	-0.0120 (5)
Cl (2)	0.0424 (5)	0.0349 (5)	0.0486 (6)	-0.0018 (4)	-0.0085 (4)	-0.0044 (4)
O (1)	0.0361 (14)	0.0489 (16)	0.0520 (16)	-0.0222 (13)	-0.0128 (12)	-0.0038 (12)
N (1)	0.0311 (16)	0.0319 (17)	0.0351 (16)	-0.0070 (14)	-0.0060 (13)	-0.0054 (13)
N (2)	0.0442 (19)	0.042 (2)	0.0439 (19)	-0.0123 (16)	-0.0016 (15)	-0.0079 (16)
N (3)	0.0326 (16)	0.0276 (16)	0.0255 (15)	-0.0036 (12)	-0.0057 (12)	-0.0039 (13)
N (4)	0.0451 (19)	0.046 (2)	0.0312 (16)	-0.0033 (14)	-0.0104 (14)	-0.0134 (16)
C (1)	0.035 (2)	0.040 (2)	0.039 (2)	-0.0057 (18)	-0.0053 (17)	-0.0105 (18)
C (2)	0.037 (2)	0.041 (2)	0.034 (2)	-0.0067 (17)	-0.0035 (17)	-0.0073 (18)
C (3)	0.0272 (19)	0.039 (2)	0.041 (2)	-0.0143 (18)	-0.0040 (16)	-0.0036 (17)
C (4)	0.0274 (19)	0.043 (2)	0.049 (2)	-0.0099 (19)	-0.0112 (17)	0.0025 (17)
C (5)	0.039 (2)	0.060 (3)	0.055 (3)	-0.015 (2)	-0.0204 (19)	-0.001 (2)
C (6)	0.036 (2)	0.059 (3)	0.064 (3)	-0.022 (2)	-0.015 (2)	-0.010 (2)
C (7)	0.043 (2)	0.044 (3)	0.066 (3)	-0.016 (2)	-0.005 (2)	-0.016 (2)
C (8)	0.034 (2)	0.042 (2)	0.043 (2)	-0.0096 (18)	-0.0009 (17)	-0.0078 (18)
C (9)	0.057 (3)	0.043 (3)	0.051 (3)	-0.004 (2)	-0.005 (2)	-0.020 (2)
C (10)	0.090 (4)	0.079 (4)	0.062 (3)	-0.001 (3)	0.004 (3)	-0.019 (3)
C (11)	0.075 (3)	0.073 (4)	0.071 (3)	0.005 (3)	-0.013 (3)	0.003 (3)
C (12)	0.056 (3)	0.050 (3)	0.063 (3)	0.003 (2)	-0.034 (2)	-0.009 (2)
C (13)	0.079 (3)	0.068 (3)	0.071 (3)	0.010 (3)	-0.021 (3)	-0.008 (3)
C (14)	0.103 (4)	0.049 (3)	0.076 (3)	-0.004 (2)	-0.039 (3)	0.010 (3)
C (15)	0.043 (2)	0.042 (2)	0.035 (2)	-0.0137 (18)	0.0068 (18)	-0.0106 (19)
C (16)	0.059 (3)	0.046 (3)	0.043 (2)	-0.013 (2)	0.000 (2)	-0.008 (2)
C (17)	0.086 (3)	0.049 (3)	0.052 (3)	-0.015 (2)	-0.004 (3)	-0.017 (3)
C (18)	0.092 (4)	0.058 (3)	0.054 (3)	-0.024 (2)	-0.010 (3)	-0.028 (3)
C (19)	0.072 (3)	0.073 (4)	0.044 (3)	-0.018 (2)	-0.013 (2)	-0.020 (3)
C (20)	0.051 (3)	0.059 (3)	0.032 (2)	-0.016 (2)	0.0045 (19)	-0.012 (2)
C (21)	0.084 (4)	0.044 (3)	0.072 (3)	-0.002 (2)	-0.023 (3)	-0.010 (2)
C (22)	0.150 (6)	0.115 (5)	0.062 (4)	0.012 (3)	-0.042 (4)	-0.026 (4)
C (23)	0.128 (6)	0.067 (4)	0.154 (6)	-0.021 (4)	-0.061 (5)	0.017 (4)
C (24)	0.056 (3)	0.069 (3)	0.038 (2)	-0.009 (2)	-0.010 (2)	-0.009 (2)
C (25)	0.096 (4)	0.092 (4)	0.050 (3)	0.005 (3)	0.008 (3)	-0.001 (3)
C (26)	0.067 (3)	0.087 (4)	0.079 (4)	-0.015 (3)	-0.010 (3)	0.000 (3)
C (31)	0.036 (2)	0.035 (2)	0.0305 (19)	-0.0018 (16)	-0.0060 (16)	-0.0039 (17)
C (32)	0.035 (2)	0.039 (2)	0.0280 (19)	-0.0047 (16)	-0.0058 (16)	-0.0078 (17)
C (33)	0.0258 (18)	0.036 (2)	0.035 (2)	-0.0115 (17)	-0.0103 (15)	-0.0020 (16)
C (34)	0.036 (2)	0.045 (2)	0.031 (2)	-0.0073 (17)	-0.0104 (16)	-0.0080 (17)
C (35)	0.051 (3)	0.069 (3)	0.035 (2)	-0.016 (2)	-0.0066 (19)	-0.007 (2)
C (36)	0.046 (3)	0.071 (3)	0.052 (3)	-0.038 (2)	-0.007 (2)	0.001 (2)
C (37)	0.042 (2)	0.045 (3)	0.070 (3)	-0.025 (2)	-0.016 (2)	0.001 (2)
C (38)	0.030 (2)	0.041 (2)	0.052 (2)	-0.0098 (19)	-0.0161 (17)	-0.0032 (17)
C (39)	0.042 (2)	0.034 (2)	0.066 (3)	0.000 (2)	-0.015 (2)	-0.0019 (18)
C (40)	0.075 (4)	0.125 (5)	0.101 (4)	0.056 (4)	-0.038 (3)	-0.034 (4)
C (41)	0.078 (4)	0.051 (3)	0.111 (4)	-0.006 (3)	-0.013 (3)	-0.020 (3)
C (42)	0.048 (2)	0.055 (3)	0.0267 (19)	0.0013 (18)	-0.0082 (17)	-0.008 (2)
C (43)	0.075 (3)	0.069 (3)	0.060 (3)	-0.004 (2)	-0.027 (2)	0.002 (3)
C (44)	0.066 (3)	0.065 (3)	0.101 (4)	0.011 (3)	-0.011 (3)	-0.020 (3)
C (45)	0.051 (2)	0.048 (3)	0.028 (2)	-0.0069 (18)	-0.0099 (17)	-0.021 (2)
C (46)	0.064 (3)	0.046 (3)	0.035 (2)	-0.0026 (19)	-0.0104 (19)	-0.022 (2)
C (47)	0.101 (4)	0.046 (3)	0.050 (3)	-0.014 (2)	-0.020 (3)	-0.006 (3)
C (48)	0.118 (4)	0.068 (4)	0.048 (3)	-0.024 (3)	-0.029 (3)	-0.005 (3)
C (49)	0.091 (4)	0.084 (4)	0.033 (2)	-0.011 (2)	-0.027 (2)	-0.013 (3)
C (50)	0.057 (3)	0.054 (3)	0.031 (2)	-0.0046 (19)	-0.0135 (18)	-0.020 (2)
C (51)	0.073 (3)	0.044 (3)	0.041 (2)	-0.0047 (19)	-0.019 (2)	-0.012 (2)
C (52)	0.086 (4)	0.125 (5)	0.061 (3)	0.034 (3)	-0.015 (3)	-0.020 (4)
C (53)	0.085 (4)	0.102 (4)	0.056 (3)	0.009 (3)	-0.009 (3)	0.005 (3)
C (54)	0.061 (3)	0.065 (3)	0.039 (2)	-0.001 (2)	-0.018 (2)	-0.014 (2)
C (55)	0.086 (4)	0.093 (4)	0.062 (3)	0.002 (3)	-0.041 (3)	-0.009 (3)
C (56)	0.072 (3)	0.061 (3)	0.070 (3)	0.008 (2)	-0.017 (3)	-0.007 (3)
C (103)	0.44 (3)	0.143 (12)	0.186 (13)	-0.004 (10)	-0.047 (17)	-0.071 (17)
C (101)	0.49 (3)	0.26 (2)	0.191 (16)	0.084 (16)	-0.10 (2)	-0.18 (2)
C (100)	0.57 (3)	0.222 (16)	0.228 (17)	0.069 (15)	-0.02 (2)	-0.080 (17)
C (105)	0.33 (2)	0.186 (14)	0.34 (2)	-0.143 (14)	0.032 (19)	-0.082 (16)
C (104)	0.39 (3)	0.27 (2)	0.33 (3)	0.11 (2)	-0.20 (3)	-0.07 (2)

- [1] W. Wunderlich, *CHEManager* **1998**, 2, 6.
- [2] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545-553.
c) G. Natta, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Sez. II* **1955**, 5, 73-81.
d) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393-403.
e) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553-566.
f) J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York **1979**.
g) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99-149.
- [3] J.P Hogan, R.L. Banks, *U.S. Patent* 2,825,721, **1958**.
- [4] M.P. McDaniel, *Adv. Catalysis* **1985**, 33, 47-65.
- [5] a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
b) R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325-387.
- [6] a) A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587-2598.
b) J.C. Stevens, *Insite Catalysts Structure / Activity Relationships for Olefin Polymerizations*; K. Soga, M. Terano, Eds.; Elsevier, Amsterdam **1994**, 89, 277-284.
- [7] a) G.W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223-1252.
b) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253-1345.
- [8] K.A. Ostoja Starzewski, W.M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2588-2592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2439-2443.
- [9] a) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143-1171.
b) W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507-508.
- [10] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 428-447.
- [11] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725-739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711-725.
b) M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1058-1076.
- [12] D.S. Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6728-6729.
- [13] D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7408-7416.
- [14] A.A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, 9, 2626-2634.

- [15] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2111-2123.
- [16] a) M.P. Coles, C.I. Dalby, V.C. Gibson, I.R. Little, E.L. Marshall, M.H. Ribeiro da Costa, S. Mastroianni, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 78-87.
b) M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polym. Bull.* **1994**, 33, 529-533.
- [17] a) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19-65.
b) K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103-169.
c) K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 6, 707-726.
- [18] D.W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guérin, R.E.v.H. Spence, W. Xu, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 1116-1118.
- [19] a) D.W. Stephan, F. Guérin, R.E.v.H. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046-2048.
b) F. Guérin, J.C. Stewart, C. Beddie, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, 19, 2994-3000.
- [20] a) G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Strömberg, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728-8740.
b) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
c) B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049-4050.
- [21] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169-1203.
- [22] a) W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York **1988**, 52-111.
b) D. E. Wigley in *Progress in Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Inc. **1994**, 42, 244-248.
- [23] W.A. Nugent, R.L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 777-779.
- [24] a) D.C. Bradley, M.H. Grlitz, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 980-984.
b) W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 579-580.
- [25] a) H.H. Fox, K.B. Yab, J. Robbins, S. Cai, R.R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2287-2289.
b) R.C.B. Copley, P.W. Dyer, V.C. Gibson., J.A.K. Howard, E.L. Marshall, W. Wang, B. Whittle, *Polyhedron* **1996**, 15, 3001-3008.
c) U. Siemeling, T. Türk, W.W. Schoeller, C. Redshaw, V.C. Gibson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4738-4739.

- [26] U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1827-1835.
- [27] W.A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965-969.
- [28] a) F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 b*, 1130-1135.
b) W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 342-343.
- [29] I.S. Kolomnikov, Y.D. Koreshkov, T.S. Lobeeva, M.E. Volpin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1432.
- [30] a) E.A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2560-2561.
b) D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408-7416.
c) A. Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, R. Prieto-Alcón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3609-3617.
d) J.-K.F. Buijink, J.H. Teuben, H. Kooijman, A.L. Spek, *Organometallics* **1994**, *13*, 2922-2924.
e) F. Montilla, A. Pastor, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. Galindo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2893-2896.
f) D.E. Wheeler, J.-F. Wu, E.A. Maatta, *Polyhedron* **1998**, *17*, 969-976.
- [31] a) G. Schoettel, J. Kress, J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062-1063.
b) V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2293-2298.
- [32] a) R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, K.B. Yap, D.C. Yang, W.M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262-2275.
b) D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, A.J. Nielson, R.L. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2651-2656.
c) S.F. Pedersen, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7483-7491.
d) A.J. Nielson, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 194-200.
- [33] K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 93-99.
- [34] A. Slawisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *374*, 291-296.
- [35] G. la Monica, S. Cenini, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, 183-187.
- [36] S. Cenini, M. Pizzotti, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 65-68.
- [37] a) M. Schopf, J. Sundermeyer, J. Kipke, K. Rufanov, W. Heitz, U. Peucker, *Deutsche Patentanmeldung* 19935592, **1999**.
b) M. Schopf, J. Sundermeyer, J. Kipke, K. Rufanov, W. Heitz, U. Peucker, *International Patent Application* 01/09148, **2001**.
- [38] K. Korn, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2125-2132.
- [39] K. Korn, *Dissertation*, Universität Marburg **1999**.

- [40] D.S. Glueck, F.J. Hollander, R.G. Berman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2719-2721.
- [41] a) P. Legzdins, E.C. Philips, S.J. Rettig, J. Trotter, J.E. Veltheer, V.C. Yee, *Organometallics* **1992**, *11*, 3104-3110.
b) M. Jolly, J.P. Mitchell, V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1992**, 1329-1330.
c) U. Radius, *Dissertation* Universität Würzburg **1994**.
- [42] U. Küsthardt, W.A. Herrmann, M.L. Ziegler, T. Zahn, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 163-175.
- [43] G. Hogarth, P.C. Konidaris, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 149-152.
- [44] A. Schorm, *Dissertation*, Universität Marburg **1999**.
- [45] J. Kipke, *Diplomarbeit*, Universität Marburg **1997**.
- [46] A.A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2625-2634.
- [47] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2111-2123.
- [48] M.P. Coles, C.I. Dalby, V.C. Gibson, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, *Polyhedron* **1995**, 2455-2459.
- [49] M.P. Coles, V.C. Gibson, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2483-2489.
- [50] A.A. Danopoulos, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, W.-H. Leung, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1678-1679.
- [51] W.-H. Leung, A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2051-2061.
- [52] A.A. Danopoulos, D.M. Hankin, G. Wilkinson, S.M. Cafferkey, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3879-3892.
- [53] D.M. Hankin, A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4063-4069.
- [54] N. Meijboom, C.J. Schaverien, A.G. Orpen, *Organometallics* **1990**, *9*, 774-783.
- [55] W.J. Murphy, H. Turner, *Organometallics* **1997**, *16*, 2495-2497.
- [56] a) F. Preuss, H. Becker, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 185-190.
b) F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42 b*, 881-888.
c) F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45 b*, 191-198.
d) F. Preuss, J. Perner, W. Frank, G. Reiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 892-900.
- [57] F. Montilla, A. Pastor, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. Galindo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2893-2896.
- [58] S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, *14*, 2627-2629.

- [59] J.-K. F. Bujink, J.H. Teuben, H. Kooijman, A.L. Spek, *Organometallics* **1994**, *13*, 2922-2924.
- [60] F. Preuss, E. Fuchslochner, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40 b*, 363-367.
- [61] K.R. Birdwhistell, J. Lanza, J. Pasos, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 200-205.
- [62] a) K.A. Rufanov, N.A. Ustunyyuk, D.N. Zarubin, A.V. Churakov, *4. Anglo/German Inorganic Chemistry Meeting, Universität Marburg* **1997**.
b) K.A. Rufanov, N.A. Ustunyyuk, D.N. Tarubin, A.V. Churakov, J. Sundermeyer, *Polyhedron*, im Druck.
- [63] G. Kresze, W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 109-127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 149-167.
- [64] A.G. Davies, J.D. Kennedy, W. Ramsey, R. Forster, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1570-1576.
- [65] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederk, H.P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 135-144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *2*, 781-790.
- [66] K. Korn, *Dissertation*, Universität Marburg **1999**.
- [67] K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 93-99.
- [68] K. Nakamoto, *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, J. Wiley, New York **1978**.
- [69] W. Levason, J.S. Ogden, A.J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 419-422.
- [70] W.A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965-969.
- [71] A. Meller, W. Maringele, H. Fetzer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1950-1961.
- [72] K.C. Chew, W. Clegg, M.P. Coles, M.R.J. Elsegood, V.C. Gibson, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2633-2639.
- [73] W.A. Nugent, R.J. McKinney, R.V. Kasowski, F.-A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91-L93.
- [74] a) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2111-2123.
b) D. Runge, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [75] A.A. Danopoulos, D.M. Hankin, G. Wilkinson, S.M. Cafferkey, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3879-3892.
- [76] H. Schucht, K. Wiegardt, T. Weyhermüller, *34th International Conference on Coordination Chemistry Edinburgh* **2000**, P0599.
- [77] D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408-7416.
- [78] a) D. Rehder, *Z. Naturforsch.*, **1977**, *32B*, 771-775.
b) W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3058-3062.

- [79] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiss, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1663-1671.
- [80] W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 343-344.
- [81] A. Aistars, R.J. Doedens, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4360-4365.
- [82] B.M. Schomber, J.W. Ziller, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4488-4490.
- [83] T. Rübenstahl, K. Dehnicke, H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1023-1026.
- [84] H.W. Roesky, F. Schrupf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44 b*, 35-40.
- [85] H.W. Roesky, I. Leichtweis, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5102-5104.
- [86] F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1220-1228.
- [87] A. Khvorost, *Dissertation*, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [88] J.C. Peters, L.M. Baraldo, T.A. Baker, A.R. Johnson, C.C. Cummins, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 24-35.
- [89] a) G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151-239.
b) K. Vrieze, G. van Koten, *Comprehensive Coordination Chemistry*, eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford **1987**, 206-217.
- [90] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 4th ed., **1992**, 896-897.
b) H. tom Dieck, M. Svoboda, R. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1982**, *36 b*, 823-832.
- [91] H. tom Dieck, K.-D. Franz, F. Hohmann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 163-173.
- [92] J. Reinhold, R. Benedix, P. Birner, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, 209-213.
- [93] K.-H. Thiele, B. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 519-522.
- [94] a) K.-H. Thiele, B. Richter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1627-1630.
b) V. Lorenz, K.-H. Thiele, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 691-696.
- [95] a) H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732-735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 673-676.
b) D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *487*, 149-160.
- [96] a) H. tom Dieck, H.J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191-197.
b) J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279-2285.
c) W.A. Herrmann, M. Denk, W. Scherer, F.-R. Klingan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C21-C24.
d) R. Goddard, C. Krüger, G.A. Hadi, K.-H. Thiele, J. Scholz, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 b*, 519-528.

- [97] L.H. Staal, L.H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger, C.H. Stam, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3590-3597.
- [98] B. Runge, *Dissertation* Universität Hamburg **1985**.
- [99] D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1982**, *487*, 149-160.
- [100] M.G. Gardiner, G.R. Hanson, M.J. Henderson, F. Chin Lee, C.L. Raston, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2456-2461.
- [101] a) H. tom Dieck, I.W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 110-130.
b) I.W. Renk, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1403-1418.
- [102] I.W. Renk, *Dissertation* Universität Frankfurt/Main **1970**.
- [103] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1145-1151.
- [104] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes, C.H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *39*, 197-205.
- [105] J.M. McInnes, A.J. Blake, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3623-3628.
- [106] K. Dreisch, C. Andersson, C. Stalhandske, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1335-1343.
- [107] H. tom Dieck, A. Kinzel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 344-345.
- [108] A. Kinzel, *Dissertation*, Universität Hamburg **1979**.
- [109] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [110] D. Pappalardo, M. Mazzeo, C. Pellechia, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1017-1023.
- [111] L. Deng, P.M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094-1100.
- [112] L. Deng, T.K. Woo, L. Cavallo, P.M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177-6186.
- [113] C.M. Killian, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005-2007.
- [114] S.A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, *18*, 65-74.
- [115] a) C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665.
b) L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- [116] S.J. McLain, J. Feldman, E.F. McCord, K.H. Gardner, M.F. Teasly, E.B. Coughlin, K.J. Sweetman, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6705-6707.
- [117] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 b*, 823-832.
- [118] J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279-2285.
- [119] a) R. Goddard, C. Krüger, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, J. Scholz, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 b*, 519-528.

- b) A. Alvarez-Valdés, M. José Camazón, M. Navarro-Ranninger, T. Torres, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45 b*, 1043-1048.
- [120] T.V. Laine, M. Klinga, A. Maaninen, E. Aitola, M. Leskelä, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 968-973.
- [121] a) B. Richter, J. Scholz, B. Neumüller, R. Weimann, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 365-372.
b) K. Yang, R.J.Lachicotte, R. Eisenberg, *Organometallics* **1997**, *16*, 5234-5243.
- [122] R. van Asselt, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, R. Benedix, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 88-98
- [123] M. Ludwig, O. Pytela, K. Kalfus, M. Vecera, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1182-1192.
- [124] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, **1988**, 302.
- [125] H. Bock, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 228-246.
- [126] H. van der Poel, G. van Koten, D.M. Grove, P.S. Pregosin, K.A.O. Starzewski, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1174-1182.
- [127] a) J.E. Drake, J. Vekris, J.S. Wood, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1000-1005.
b) K.L. Baker, D.A. Edwards, G.W.A. Fowles, R.G. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1881-1885.
- [128] A. Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, R. Prieto-Alcón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3609-3617.
- [129] F. Preuss, F. Tabellion, G. Overhoff, G. Reiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1665-1675.
- [130] F.A. Cotton, J. Lu, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2639-2644.
- [131] a) F. Montilla, A. Pastor, A. Galindo, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, J.F. Sanz, N. Cruz Hernández, D. del Rio, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4462-4466.
b) F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reib, S.Z. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1663-1671.
c) K.-P. Lörchner, J. Strähle, I. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *452*, 123-140.
d) F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslochner, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39 b*, 1510-1517.
- [132] H. tom Dieck, M. Svoboda, J. Kopf, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33 b*, 1381-1385.
- [133] G.B. Jameson, H.R. Oswald, H.R. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1669-1675.
- [134] a) J.P. Hogan, R.L. Banks, *U.S. Patent* 2,825,721, **1958**.
b) A. Clark, *Catal. Rev.* **1969**, *3*, 145-173.
c) J.P. Hogan, *J. Polym. Sci.* **1970**, *8*, 2637-2652.
- [135] M.P. McDaniel, *Adv. Catalysis* **1985**, *33*, 47-56.

- [136] a) G.L. Karapinka, *U.S. Patent* 3,709,853, **1973**.
b) F.J. Karol, G.L. Karapinka, C. Wu, A.W. Dow, R.N. Johnson, W.L. Carrick, *J. Polym. Sci. A* **1972**, *10*, 2621-2637.
- [137] a) K. Ziegler, *Belgian Patent* 633,362, **1954**.
b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, H. Breil, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
c) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143-154.
d) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393-403.
- [138] a) D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073.
b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.
- [139] E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-103.
- [140] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-146.
- [141] a) J.A. Ewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364.
b) W. Kaminsky, K. Kulper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *24*, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507-508.
- [142] a) H.W. Turner, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4942-4950.
b) R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387.
- [143] G.W. Coates, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85-93.
- [144] a) K.H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15-24.
b) V.R. Jensen, K. Angermund, P.W. Jolly, K.J. Børve, *Organometallics* **2000**, *19*, 403-410.
c) P.W. Jolly, *International Patent Application* 98/04570, **1998**.
- [145] B.J. Thomas, S.K. Noh, G.K. Schulte, S.C. Sendlinger, K.H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893-902.
- [146] Y. Liang, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, K.H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5284-5286.
- [147] a) R. Emrich, O. Heinemann, P.W. Jolly, C. Krüger, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, *16*, 1511-1513.
b) A. Döhring, J. Göhre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388-402.
- [148] a) V.C. Gibson, *European Patent* 94306158.0, **1993**.
b) M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polymer Bulletin* **1994**, *33*, 529-533.
c) M.P. Coles, C.I. Dalby, V.C. Gibson, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1709-1711.
d) M.P. Coles, C.I. Dalby, V.C. Gibson, I.R. Little, E.L. Marshall, M.H. Ribeiro da Costa, S. Mastroianni, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 78-87.

- [149] V.R. Jensen, K.J. Børve, *Organometallics* **2001**, *20*, 616-626.
- [150] U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminsky, G. Fink, *Chem. Commun.* **2000**, 1177-1178.
- [151] D. Jan, F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, K.A. Rufanov, N.A. Ustynyuk, D.N. Gourevitch, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5695-5699.
- [152] W.-H. Leung, M.-C. Wu, J.L.C. Chim, M.-T. Yu, H.-W. Hou, L.-L. Yeung, W.-T. Wong, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3525-3529.
- [153] a) D.A. Robson, V.C. Gibson, R.G. Davies, M. North, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6371-6373.
b) S.C.G. Biagini, G.R. Davies, V.C. Gibson, M.R. Giles, E.L. Marshall, M. North, D.A. Robson, *Chem. Commun.* **1999**, 235-236.
- [154] a) D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408-7416.
b) G.M. Smith, *European Patent* 0518415, **1992**.
c) J. Renkema, J.H.G. Konings, B.J. Muskens, *European Patent* 0532098, **1992**.
- [155] V.C. Gibson, *European Patent Application* 97304763.2, **1997**.
- [156] a) H.W. Turner, V.C. Murphy, *U.S. Patent Application* 5,851,945, **1997**.
b) K. Nomura, A. Sagara, Y. Imanishi, *Chem. Lett.* **2001**, 36-37.
- [157] S.J. Brown, *U.S. Patent Application* 2,243,775, **1998**.
- [158] M. Lemke, *Dissertation*, Universität Marburg, voraussichtlich 2001.
- [159] a) D.W. Stephen, F. Guérin, R.E.v.H. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046-2048.
b) D.W. Stephan, S.J. Brown, *International Patent Application* 00/05236, **2000**.
c) S.J. Brown, *International Patent Application* 00/11048, **2000**.
- [160] C. Mast, M. Krieger, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 232-235.
- [161] a) J. Feldman, S.J. McLain, A. Parthasarathy, W.J. Marshall, J.C. Calabrese, S.A. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514-1516.
b) L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
c) A. Held, F.M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301-302.
d) T.J. de Vries, R. Duchateau, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, *Chem. Commun.* **2000**, 263-264.
- [162] F.P. Alt, *Dissertation*, Universität Marburg **1998**.
- [163] a) T. Schleis, T.P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 159-167.

- b) M. Fusto, F. Giordano, I. Orabona, F. Ruffo, A. Panunzi, *Organometallics* **1997**, *16*, 5981-5987.
- c) R. van Asselt, C.J. Elsevier, C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics* **1997**, *16*, 317-328.
- [164] S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-899.
- [165] U. Peucker, *Dissertation*, Universität Marburg **1999**.
- [166] W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83-93.
- [167] S. Kensuke, A. Tshiji, T. Tshisada, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 937-945.
- [168] a) K.J. Ivin, "*Olefin Metathesis*", Academic Press, New York **1983**.
b) D.J. Brunelle, "*Ring-Opening Polymerization*", Hansa Publishers, München, Wien, New York, Barcelona **1993**.
- [169] M.P. Coles, V.C. Gibson, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, P.A. Porrelli, *Chem. Commun.* **1996**, 1963-1964.
- [170] a) D.S. Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728-6729.
b) D.S. Williams, M.H. Schofield, R.R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 4560-4571.
- [171] a) D.N. Williams, J.P. Mitchell, A.D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D.C.R. Hockless, P.A. O'Neil, V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739-751.
b) D.S. Glueck, J.C. Green, R.I. Michelman, I.N. Wright, *Organometallics* **1992**, *11*, 4221-4225.
c) J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1328-1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1255-1259.
- [172] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 101-120.
- [173] a) W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375-2381.
b) W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109-115.
- [174] R.D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927-1928.
- [175] L.M. Baker, W.L. Carrick, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 774-776.
- [176] J. Bradrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th Edition, John Wiley&Sons, Inc. **1999**.
- [177] J.M.G. Cowie, „*Chemie und Physik der synthetischen Polymere*“ Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden **1997**.
- [178] K. Tellmann, *Diploma Thesis*, Imperial College London, **1999**.
- [179] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Kristallstrukturlösung*, Göttingen **1997**.

- [180] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, *Programm zur Kristallstrukturlösung*, Bari **1997**.
- [181] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen **1997**.
- [182] V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2293-2298.
- [183] B. Heyn, H. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag.
- [184] *Inorg. Synthesis*, 154-163.
- [185] Y.H. Kim, J.M. Shin, *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 3821-3824.
- [186] A. Michaelis, R. Herz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3480-3487.
- [187] H.F. van Woerden, S.H. Bijl-Vlieger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 85-90.
- [188] P. Porskamp, B. Zwanenburg, *Synthesis* **1981**, *5*, 368-369.
- [189] M. Braun, K. Opdenbusch, *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.* **1997**, *1*, 141-154.
- [190] U. Dembrowski, M. Noltemeyer, J. Gilje, H.W. Roesky, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1917-1921.
- [191] H.W. Roesky, G. Holtschneider, H.H. Giere, *Z. Naturforsch.*, **1970**, *25 b*, 252-254.
- [192] L.M. McGrew, W. Sweeny, T.W. Campbell, V.S. Foldi, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 3002-3004.
- [193] P.G. Sammes, D. Thetford, M. Voyle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1988**, 3229-3232.
- [194] G.B. Deacon, C.M. Forsyth, P.C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 112-119.
- [195] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 b*, 823-832.
- [196] F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 b*, 1130-1135.

In diesem Teil der Arbeit werden 33 Kristallstrukturen und deren Lösungen beschrieben. Die Einkristalle wurden im Rahmen der Promotions- und Diplomarbeiten von Mitgliedern der eigenen Arbeitsgruppe angefertigt. Die Diskussion der Strukturen erfolgt in den jeweiligen Arbeiten. An dieser Stelle werden ausschließlich die kristallographischen Daten der Verbindungen sowie die Besonderheiten bei der Strukturlösung der Verbindungen beschrieben.

Inhaltsverzeichnis

<u>I</u>	<u>Erläuterungen zur Strukturbestimmung</u>	2
	<u>Vorbemerkungen</u>	1
	<u>Probenvorbereitung</u>	1
	<u>Bestimmung der Zellkonstanten</u>	2
	<u>Datensammlung</u>	2
	<u>Datenreduktion</u>	3
	<u>Strukturlösung und -verfeinerung</u>	3
<u>II</u>	<u>Imido- und Phosphoraniminato-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Cobalts</u>	6
1.	<u>Kristallstrukturanalyse von [(S,S)-Mo(TADDAMINat)Cl₂(dme)] 1</u>	7
2.	<u>Kristallstrukturanalyse von [Co{(C₂H₄Ph₂P=NMe)₂}(MeCN)] 2</u>	11
3.	<u>Kristallstrukturanalyse von [CrO₂{NP(NMe₂)₃}] 3</u>	15
4.	<u>Kristallstrukturanalyse von [CrO₂(NPh₃)(OSiMe₃)] 4</u>	17
5.	<u>Kristallstrukturanalyse von [CrN(NPMe₃)(OSiMe₃)₂] 5</u>	20
<u>III</u>	<u>d⁰-Titankomplexe mit η⁵-Cyclopentadienyl- und Phosphoraniminato-Liganden</u>	22
1.	<u>Kristallstrukturanalyse von [K{N(C₆F₅)₂}(dme)] 6</u>	23
2.	<u>Kristallstrukturanalyse von [Ti{N(C₆F₅)₂}(NMe₂)₂] 7</u>	26
3.	<u>Kristallstrukturanalyse von [Ti{N(C₆F₅)₂}(NP^tBu₃)(NMe₂)₂] 8</u>	29
4.	<u>Kristallstrukturanalyse von [(η⁵-C₅Me₅)TiCl₃] 9</u>	32
5.	<u>Kristallstrukturanalyse von [(η⁵-C₅Me₅)Ti{NP(NMe₂)₃}Cl₂] 10</u>	34
6.	<u>Kristallstrukturanalyse von [(η⁵-C₅Me₅)Ti(O-2,4,6-I₃C₆H₂)Cl₂] 11</u>	36
7.	<u>Kristallstrukturanalyse von</u> <u>1-(Diphenyl-ortho-fluorphenyl)methyl-3-trimethylsilyl-cyclopentadien 12</u>	38
<u>IV</u>	<u>Organische Guanidinverbindungen und Kupfer-Komplexe mit Oligoguanidin-Liganden sowie N-alkylsubstituierter Imidazole</u>	41
1.	<u>Kristallstrukturanalyse von</u> <u>1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidino)-naphthalin (TMGN) 13</u>	43
2.	<u>Kristallstrukturanalyse von</u> <u>1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)- naphthalin-Hexafluorophosphat 14</u>	46
3.	<u>Kristallstrukturanalyse von</u> <u>1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)-naphthalin-Hexafluorophosphat-Tetrafluoroborat 15</u>	49

4.	Kristallstrukturanalyse von 1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)-naphthalin-Dichlorid 16	53
5.	Kristallstrukturanalyse von (1<i>R</i>,2<i>R</i>)-(-)-Bis[<i>N</i>²-(1,3-dimethyl-propylenguanidinium)]cyclohexan-Bis(perchlorat) 17	56
6.	Kristallstrukturanalyse von {(1<i>R</i>,2<i>R</i>)-(-)-1,2-Bis[<i>N</i>²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]cyclohexane}kupfer(II)-Dichlorid 18	59
7.	Kristallstrukturanalyse von {1,1,1-tris-[<i>N</i>²-(1,3-dimethyl-propylenguanidino)ethyl]amin}kupfer(I)-Perchlorat 19	62
8.	Kristallstrukturanalyse von {1,1,1-tris-[<i>N</i>²-(1,1,3,3-tetramethyl-guanidino)ethyl]amin}kupfer(I)-Perchlorat 20	65
9.	Kristallstrukturanalyse von {1,1,1-tris-[<i>N</i>²-(1,1,3,3-tetramethyl-guanidino)ethyl]amin}kupfer(I)-Chlorid 21	68
10.	Kristallstrukturanalyse von Acetonitril(1,1,1-tris{2-[<i>N</i>²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl}amin)kupfer(II)-Bis(perchlorat) 22	70
11.	Kristallstrukturanalyse von Chloro{1,1,1-tris-[<i>N</i>²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl]amin}kupfer(II)-Chlorid 23	73
12.	Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-palladium-dichlorid 24	78
13.	Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-kupfer-dichlorid 25	81
14.	Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-kupfer-dibromid 26	84
15.	Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-dodecyl-imidazol)-kupfer-dichlorid 27	87
16.	Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-dodecyl-imidazol)-kupfer-dibromid 28	90
17.	Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-kupfer × Kupferdichlorid 29	93

V Verbindungen durch C-C-Knüpfungsreaktionen an Phosphonioalkylidin-Komplexen des Rheniums **96**

1.	Kristallstrukturanalyse von [Re(<i>Nt</i>Bu)₂{η²-C-C)-O=C=C=PPh₃}(<i>St</i>Bu)] 30	97
2.	Kristallstrukturanalyse von [Re(<i>Nt</i>Bu)₂(=C=C=CPh₂)(<i>St</i>Bu)] 31	101

VI Oxo- und Peroxoverbindungen des Molybdäns **104**

1.	Kristallstrukturanalyse von [MoO(η²-O₂)₂(dppm-Oxid)] 32	105
2.	Kristallstrukturanalyse von [MnCl₂{(HO)OAsiPr₃}₂] 33	108

VII Literaturverzeichnis _____ Fehler! Textmarke nicht definiert.

I Erläuterungen zur Strukturbestimmung

Vorbemerkungen

In diesem Teil der Arbeit sind die Ergebnisse von organischen sowie metallorganischen Verbindungen aufgeführt. Sämtliche Einkristalle wurden von Mitarbeitern der eigenen Arbeitsgruppe erhalten und sind Bestandteil von Diplom- bzw. Doktorarbeiten.

Die Diskussion der Röntgenstrukturanalysen ist in 5 Kapitel unterteilt, zu dessen Beginn mit einer kurzen Einleitung jeweils in das chemische Umfeld der untersuchten Verbindungen eingeführt wird. Bei den einzelnen Strukturen sind dessen kristallographische Daten mit den vollständigen Tabellen der Positionsparameter und der Temperaturfaktoren aller Atome sowie die Besonderheiten bei der Strukturlösung angegeben.

Alle aufgeführten Moleküldarstellungen wie auch die Packungsbilder wurden mit dem Programm XPW^[1] erstellt.

Beim Vergleich gemessener Bindungslängen von C-C-, C-N- und C-O-Einfachbindungen ist keine gesonderte Literatur erwähnt. Es sei hier auf die *International Tables* verwiesen^[2].

Probenvorbereitung

Unter einem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren wurden Einkristalle ausgewählt, die optisch frei von Ver- bzw. Aufwachsungen waren und im polarisierten Licht einheitlich auslöschten. Sämtliche vermessenen Kristalle wurden in einem inerten perfluorierten Öl separiert und an die Spitze eines Glasfadens geklebt, der auf einem Goniometerkopf befestigt war. Dieser wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius (Steuerung über einen AXP 3000-Rechner mit dem Programm CAD4-EXPRESS^[3]), einem P4-Diffraktometer der Firma Siemens (Computersteuerung mittels XSCANS^[4]) oder einem Flächenzähler IPDS der Firma Stoe (mit entsprechender Stoe-Software^[5]) montiert. Die Zentrierung und Messung der Kristalle erfolgte unter Kühlung im Stickstoffstrom, wobei das Öl verglast und einen Schutzfilm um den Kristall bildet^[6]. Die Messungen wurden mit Mo- bzw. Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71973$ bzw. 1.54178 \AA) durchgeführt, die mit Hilfe eines Graphitkristalles monochromatisiert und im Fall starker Reflexe durch einen Zirkonfilter abgeschwächt wurde.

Bestimmung der Zellkonstanten

Die Zellkonstanten wurden zunächst durch Zentrierung von 25 mit einer automatischen Suchroutine lokalisierten Reflexen bestimmt. Die vom Gerät vorgeschlagene reduzierte Zelle wurde anschließend in die zugehörige konventionelle Zelle transformiert, die anhand von drei Rotationspositionen um die Kristallachsen hinsichtlich der Achsenlängen und der Lauesymmetrie überprüft wurde. Die endgültige akkurate Zelle wurde mit 25 (CAD4), ca. 40 (Siemens P4) oder 5000 bzw. 8000 Reflexen (Stoe-IPDS) bei hohen 2θ -Winkeln ($2\theta > 20^\circ$) ermittelt und - im Fall der nichttriklinen Kristallklassen mit festen 90° -Winkeln - nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Zur Überprüfung der Kristallqualität wurde von diesen Reflexen mittels mehrerer ω -scans ein Reflexprofil erstellt.

Datensammlung

Intensitätsmessungen wurden in Abhängigkeit von den Reflexprofilen **im ω - oder $\omega/2\theta$ -scan-Modus** durchgeführt. Die Meßbereiche sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, bei chiralen Verbindungen wurde der gemessene Teil der Kugel verdoppelt.

Kristallklasse	gemessener Teil der Kugel	gemessene Indizes
triklin	1/2	+h, <u>±</u> k, <u>±</u> l
monoklin	1/4	+h, +k, <u>±</u> l
orthorhombisch	1/8	+h, +k, +l

Die scan-Geschwindigkeit variierte in Abhängigkeit des jeweiligen Reflexes von der zu messenden Intensität, die nach der *background-peak-background*-Methode bestimmt wurde. Zur Überprüfung der Stabilität des Kristalls wurden bei Messungen auf den Vierkreisdiffraktometern zwei bzw. drei starke Kontrollreflexe ausgewählt und im Abstand von 200 gemessenen Reflexen (Orientierungskontrolle) und 120 min (Intensitätskontrolle) gemessen. Die korrekte Orientierung wurde gegebenenfalls durch Veränderung der Orientierungsmatrix wiederhergestellt. Bei Messungen auf dem Flächendetektor wurden Orientierungs- und Intensitätskontrollen bei der Integration durchgeführt.

Im Anschluß wurden mit dem Programm HITHETA^[7] bzw. XHITH^[8] 25 (CAD4) oder ca. 40 Reflexe (Siemens P4) mit hohem Beugungswinkel aus dem Meßprotokoll ausgesucht. Bei Messungen mit dem IPDS-Flächendetektorsystem geschieht dies mit dem Programm Stoe-SELECT^[9], wobei 5000 bzw. 8000 intensive Reflexe ausgewählt werden. Diese Reflexe wurden zentriert, die Beugungswinkel im positiven und negativen θ -Bereich vermessen und

die Elementarzelle mit dem Programm CELDIM^[10] unter Vorgabe des Kristallsystems verfeinert.

Für die empirische Absorptionskorrektur wurden neun Reflexe mit möglichst hohem χ -Winkel, hoher Intensität und guter Verteilung über den reziproken Raum unter Zuhilfenahme der Programme CHI90^[11] bzw. XCHI90^[12] ermittelt und bei unterschiedlichen ψ -Werten von 0-360° in 10°-Schritten vermessen. Bei Kristallen, die auf dem Flächenzähler vermessen wurden, ist die Absorptionskorrektur numerisch mit Hilfe des Stoe-Programms FACEIT^[13] durchgeführt worden.

Datenreduktion

Die gemessenen Reflexintensitäten wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Hilfe des Programms XCAD4^[14] (CAD4), des Menüs REDUCE im Programm XSCANS^[4] (Siemens P4) und INTEGRATE^[15] (Stoe-IPDS) in quadrierte Strukturformfaktoren F_0^2 umgerechnet. Die so erhaltenen Datensätze wurden, soweit erforderlich, einer Zerfallskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur durch Verwendung der in den ψ -scans erhaltenen Werte unterworfen.

Strukturlösung und –verfeinerung

Anhand der Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP^[16] die Raumgruppe bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte entweder mit Direkten Methoden oder der Patterson-Methode mit dem Programm SHELXS-97^[17] oder mit SIR-97^[18]. Nach Erhalt der Schweratompositionen wurden die Lagen der übrigen Atome durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und unter Verwendung der Atomformfaktoren für ungeladene Atome^[19] mit dem Programm SHELXL-97^[20] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert.

Definition der zu minimalisierenden Fehlerquadratsummen:

$$\sum_{h,k,l} w(\Delta_2)^2 = \sum_{h,k,l} w'(F_0^2 - F_c^2)^2 = \text{Min.}$$

$w = \text{Gewichtung}$

Dabei wurden, soweit nicht anders angegeben, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome zugrunde gelegt. Bei der Berechnung der Strukturformfaktoren F_c wurden

anomale Dispersionseffekte berücksichtigt^[21], wobei für $\Delta f''$ (Imaginärteil) die Werte von Cromer^[22] verwendet wurden.

Die Positionen der Wasserstoffatome wurden, falls nicht anders angegeben, nach idealer Geometrie berechnet und entweder nach dem Riding-Modell oder mit festgelegten Positionsparametern in die Berechnung der F_c -Werte einbezogen. Dabei wurden die durch die HFIX-Anweisung innerhalb von SHELXL-97 vorgegebenen Element-H-Bindungslängen verwendet [R_3C-H : 0.98; R_2CH_2 : 0.97; RCH_3 : 0.96 Å, $C_{Aromat}H$: 0.93 Å].

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration im Falle von chiralen Molekülen und entsprechender azentrischer Raumgruppe erfolgte sowohl durch Verfeinerung beider Enantiomere unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion, wobei bei einem Unterschied in den R-Werten von mehr als 0.5 % jenes mit dem niedrigeren R-Wert als das im Kristall vorliegende angesehen wurde, als auch durch Auswertung des Flack-x-Parameters^[23].

Die Berechnungen der Standardabweichungen von Bindungslängen und -winkeln erfolgte in allen Fällen ausgehend von der Covarianz-Matrix.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket SHELXL-97/(PC) auf einem Personal Computer (Betriebssystem Linux) durchgeführt.

Die Güte des Strukturmodells wird mit Hilfe der gewichteten und ungewichteten R-Werte beschrieben. In SHELXL-97 wird der gewichtete R-Wert $wR2$ gegen alle gemessenen unabhängigen Reflexe gemäß folgender Definition berechnet:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^4}}$$

wobei:

F_o : beobachteter Strukturfaktor, F_c : berechneter Strukturfaktor, w : Gewichtung.

Um eine Gleichverteilung der Varianzen über alle Reflexklassen zu erzielen, wird in SHELXL-97 ein Gewichtungsschema gemäß folgender Definition verfeinert:

$$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$$

mit:

$$P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)^2}{3}$$

Dabei werden die Parameter a und b so verfeinert, daß für die *Goodness of Fit* (GooF) für alle Θ -Bereiche ein Wert möglichst nahe bei 1 erhalten wird. Die GooF ist durch folgende Formel definiert:

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}}$$

wobei durch:

p = Zahl der verfeinerten Parameter, n = Zahl der Reflexe; Das Reflex/Daten-Verhältnis geht in diesen Gütefaktor ein.

Zum Vergleich mit anderen Verfeinerungsprogrammen, die gegen F_o verfeinern, wird von SHELXL-97 zusätzlich ein konventioneller R-Wert berechnet. Dabei werden nur die Reflexe F_o in die Rechnung einbezogen, deren Intensität $I > 2\sigma(I)$ ist. Der konventionelle R-Wert ist durch folgende Formel definiert.

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

Definition des äquivalenten Temperaturfaktors $U_{eq.}$ [24]:

$$U_{eq.} = 4/3 [a^2 \cdot U_{11} + b^2 \cdot U_{22} + c^2 \cdot U_{33} + ab \cdot \cos\gamma \cdot U_{12} + ac \cdot \cos\beta \cdot U_{13} + bc \cdot \cos\alpha \cdot U_{23}]$$

Definition des anisotropen Temperaturfaktors U:

$$U = \exp[-2\pi^2 \{h^2 a^{*2} \cdot U_{11} + k^2 b^{*2} \cdot U_{22} + l^2 c^{*2} \cdot U_{33} + 2hk \cdot a^* b^* \cdot U_{12} + 2hl \cdot a^* c^* \cdot U_{13} + 2kl \cdot b^* c^* \cdot U_{23}\}]$$

a^*, b^* und c^* sind die Zellkonstanten des reziproken Gitters

II Imido- und Phosphoraniminato-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Cobalts

In einer Reihe von Verbindungsklassen treten Nitridoeinheiten – formal handelt es sich hierbei um dreifach negativ geladene Stickstoffatome – als Bindeglied zwischen Haupt- und Nebengruppenelementen auf. Zu den wichtigsten Vertretern zählen Nitrido- $[M\equiv N]$, N-Silylimido- $[M=NSiR_3]$, N-Organoimido- $[M=NR]$ und Phosphoraniminato-Komplexe $[M=NPR_3]$.

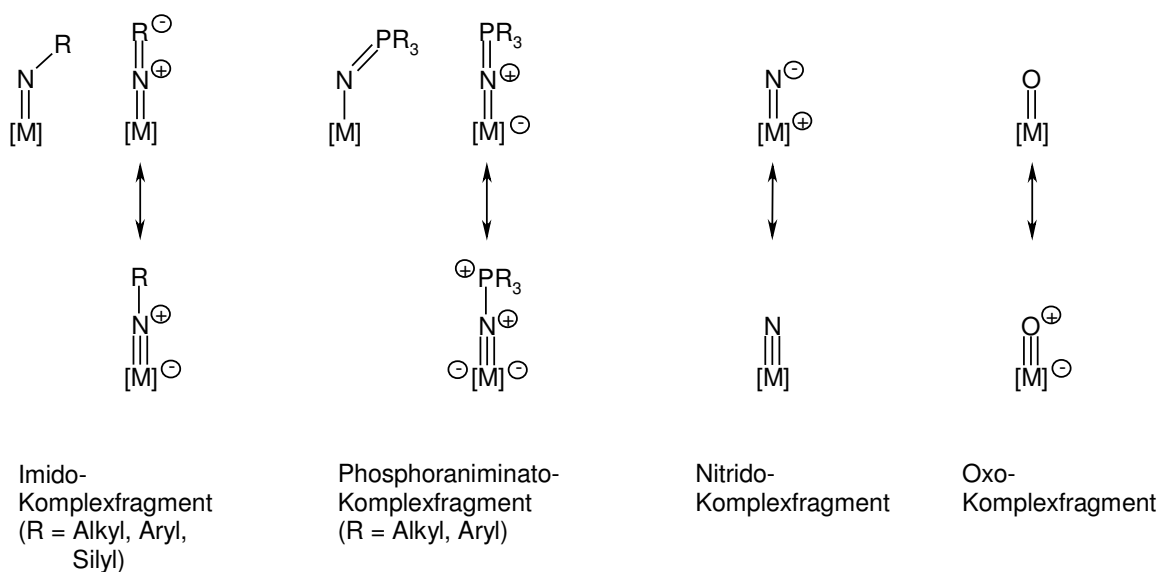


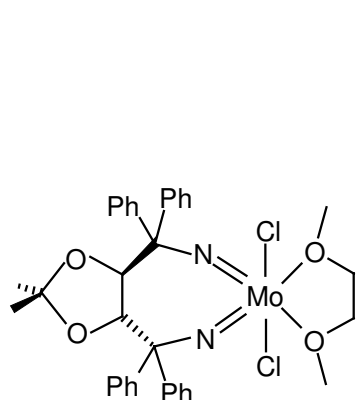
Abbildung 1: Bindungssituationen der Liganden $[NR]^{2-}$, $[NPR_3]^-$, $[N]^{3-}$ und $[O]^{2-}$

M. Lemke beschäftigte sich in seiner Dissertation^[25] mit Phosphoraniminato- und Nitrido-Komplexen des Chroms in seiner höchsten Oxidationsstufe. Der Schwerpunkt der Arbeiten bestand in der Untersuchung der relativen Donorstärke der NPR_3 -Funktionen im Vergleich zum isoelektronischen Silanolatrest. Beide Struktureinheiten liegen in den Molekülen nebeneinander vor, um so einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

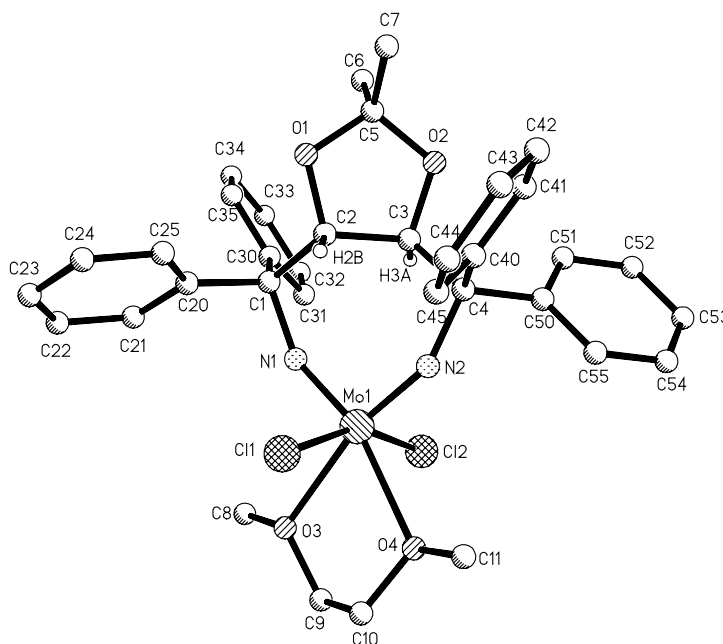
K. Kreischer synthetisierte in ihrer Diplomarbeit^[26] chelatisierende Diiminophosphorane. Durch die Wahl der Substituenten am Stickstoffatom unterscheiden sich die Liganden im sterischen Anspruch und in ihrer π -Donorstärke. In den nachfolgenden Komplexsynthesen wurde vor allem das Koordinationsverhalten der Chelatliganden untersucht.

In der Dissertation von *E. Kretzschmar*^[27] wurden vom TADDOL abgeleitete TADDAMIN-Liganden dargestellt. Durch die Komplexbildung von Metallen der dritten Gruppe in der d^0 -Konfiguration mit diesen Einheiten wurden Verbindungen mit einem chiralen Diimido-Chelatliganden erhalten. Die neuen Komplexe wurden aufgrund des vorhandenen Stereozentrums in Lewis-Säure-katalysierten, stereoselektiven Reaktionen eingesetzt.

1. Kristallstrukturanalyse von [(S,S)-Mo(TADDAMINat)Cl₂(dme)] 1



1



Summenformel	$C_{35}H_{38}O_4Cl_2N_2Mo \times C_7H_8$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	809.65
Kristallgröße/mm ³	0.35 × 0.30 × 0.25
Kristallhabitus/-farbe	Quader, farblos
Gitterkonstanten	a = 1057.2(1) pm b = 1489.4(1) pm c = 1251.9(1) pm α = 90° β = 91.515(7)° γ = 90°
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	32
Zellvolumen V/m ³	1970.2(4) × 10 ⁻³⁰
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.365
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Meßgerät	Siemens P4
Strahlung	MoK _α
Meßtemperatur/K	223(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	1.93 ≤ T ≤ 25.01°

Zahl der gemessenen Reflexe	6389
Zahl der unabhängigen Reflexe	6027 [$R_{\text{int}} = 0.0205$]
Zahl der beobachteten Reflexe	5748 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	465
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0319
wR2 (sämtliche Daten)	0.0838
Restelektronendichte/e/m ³	$0.658 \cdot 10^{30} / -0.328 \cdot 10^{30}$

In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül Toluol pro Formeleinheit. Der Flack-Parameter beträgt 0.01(3) und bestätigt damit das Vorliegen der korrekten Absolutstruktur.

Tabelle 1: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **1**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Mo (1)	0.28618 (2)	0.19802 (2)	0.22252 (2)	0.02513 (9)	1
Cl (1)	0.29664 (9)	0.35094 (6)	0.28445 (7)	0.0394 (2)	1
Cl (2)	0.20442 (9)	0.06852 (6)	0.12977 (8)	0.0419 (2)	1
N (1)	0.4405 (2)	0.1942 (3)	0.17849 (18)	0.0269 (5)	1
N (2)	0.3072 (3)	0.14441 (19)	0.3451 (2)	0.0283 (6)	1
O (1)	0.7103 (2)	0.14033 (16)	0.35724 (19)	0.0324 (6)	1
O (2)	0.5970 (2)	0.02201 (18)	0.4205 (2)	0.0384 (6)	1
O (3)	0.2070 (2)	0.26724 (19)	0.06438 (19)	0.0371 (6)	1
O (4)	0.0659 (2)	0.22835 (17)	0.23349 (19)	0.0360 (6)	1
C (1)	0.5751 (3)	0.1840 (3)	0.2038 (2)	0.0264 (8)	1
C (2)	0.5823 (3)	0.1571 (2)	0.3251 (3)	0.0260 (7)	1
C (3)	0.5096 (3)	0.0706 (2)	0.3541 (3)	0.0294 (7)	1
C (4)	0.3842 (3)	0.0867 (2)	0.4146 (3)	0.0285 (7)	1
C (5)	0.7217 (3)	0.0561 (3)	0.4121 (3)	0.0369 (8)	1
C (6)	0.7998 (4)	-0.0091 (3)	0.3482 (4)	0.0538 (11)	1
C (7)	0.7772 (5)	0.0722 (3)	0.5233 (4)	0.0519 (12)	1
C (8)	0.2687 (5)	0.2486 (4)	-0.0351 (3)	0.0550 (12)	1
C (9)	0.0721 (4)	0.2693 (3)	0.0517 (3)	0.0456 (10)	1
C (10)	0.0194 (4)	0.2937 (3)	0.1572 (3)	0.0443 (10)	1
C (11)	0.0148 (4)	0.2444 (3)	0.3391 (3)	0.0507 (11)	1
C (20)	0.6340 (3)	0.2764 (2)	0.1826 (3)	0.0258 (7)	1
C (21)	0.6435 (4)	0.3055 (3)	0.0771 (3)	0.0374 (9)	1
C (22)	0.6916 (4)	0.3893 (3)	0.0533 (3)	0.0450 (10)	1
C (23)	0.7305 (4)	0.4468 (3)	0.1343 (4)	0.0444 (10)	1
C (24)	0.7214 (4)	0.4196 (3)	0.2388 (3)	0.0426 (9)	1
C (25)	0.6745 (4)	0.3346 (3)	0.2635 (3)	0.0356 (8)	1
C (30)	0.6326 (3)	0.1128 (3)	0.1306 (3)	0.0288 (8)	1
C (31)	0.5583 (4)	0.0551 (3)	0.0697 (3)	0.0403 (9)	1
C (32)	0.6143 (5)	-0.0063 (3)	0.0011 (4)	0.0515 (11)	1
C (33)	0.7431 (4)	-0.0105 (3)	-0.0056 (4)	0.0520 (11)	1
C (34)	0.8183 (4)	0.0453 (3)	0.0560 (3)	0.0446 (10)	1
C (35)	0.7643 (4)	0.1072 (3)	0.1231 (3)	0.0367 (8)	1
C (40)	0.4077 (4)	0.1334 (3)	0.5239 (3)	0.0346 (9)	1
C (41)	0.4560 (4)	0.0821 (3)	0.6100 (3)	0.0471 (10)	1
C (42)	0.4767 (5)	0.1227 (4)	0.7086 (3)	0.0625 (14)	1
C (43)	0.4485 (4)	0.2108 (5)	0.7243 (3)	0.0645 (16)	1
C (44)	0.3987 (4)	0.2619 (3)	0.6394 (4)	0.0540 (12)	1
C (45)	0.3789 (4)	0.2221 (3)	0.5400 (3)	0.0414 (10)	1
C (50)	0.3091 (3)	-0.0008 (2)	0.4297 (3)	0.0310 (8)	1
C (51)	0.3585 (4)	-0.0844 (3)	0.4102 (3)	0.0431 (10)	1
C (52)	0.2880 (4)	-0.1621 (3)	0.4286 (3)	0.0469 (10)	1
C (53)	0.1669 (4)	-0.1555 (3)	0.4652 (3)	0.0453 (11)	1
C (54)	0.1166 (4)	-0.0721 (3)	0.4851 (3)	0.0471 (11)	1
C (55)	0.1865 (4)	0.0053 (3)	0.4680 (3)	0.0395 (9)	1
C (60)	-0.0467 (8)	0.2632 (6)	-0.2236 (5)	0.094 (3)	1
C (61)	0.0603 (7)	0.2385 (6)	-0.2673 (5)	0.082 (2)	1
C (62)	0.0917 (7)	0.1532 (5)	-0.2922 (5)	0.0762 (18)	1
C (63)	0.0055 (7)	0.0842 (5)	-0.2650 (5)	0.089 (2)	1
C (64)	-0.1021 (9)	0.1113 (7)	-0.2204 (5)	0.107 (3)	1
C (65)	-0.1372 (5)	0.1972 (7)	-0.1970 (4)	0.0790 (14)	1
C (66)	-0.0734 (10)	0.3544 (6)	-0.2002 (6)	0.133 (4)	1

Tabelle 2: Anisotrope Temperaturfaktoren für **1**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	0.02260 (13)	0.02413 (15)	0.02881 (12)	0.00120 (13)	0.00341 (8)	0.00120 (15)
Cl (1)	0.0444 (5)	0.0277 (5)	0.0462 (5)	-0.0048 (4)	0.0016 (4)	-0.0013 (4)
Cl (2)	0.0391 (5)	0.0326 (5)	0.0541 (6)	-0.0115 (4)	0.0044 (4)	-0.0052 (4)
N (1)	0.0271 (12)	0.0223 (13)	0.0313 (11)	0.0020 (15)	0.0030 (9)	0.0005 (17)
N (2)	0.0276 (15)	0.0226 (16)	0.0352 (14)	0.0009 (12)	0.0071 (12)	0.0009 (12)
O (1)	0.0247 (12)	0.0305 (15)	0.0418 (13)	0.0107 (10)	-0.0012 (10)	-0.0020 (10)
O (2)	0.0311 (14)	0.0323 (15)	0.0516 (15)	0.0176 (12)	-0.0010 (11)	-0.0001 (11)
O (3)	0.0362 (14)	0.0443 (16)	0.0307 (12)	0.0034 (11)	-0.0017 (11)	0.0026 (12)
O (4)	0.0277 (13)	0.0369 (16)	0.0437 (13)	0.0029 (10)	0.0092 (10)	0.0040 (10)
C (1)	0.0234 (15)	0.028 (2)	0.0278 (14)	0.0021 (14)	0.0035 (11)	0.0012 (15)
C (2)	0.0246 (17)	0.0252 (16)	0.0282 (16)	0.0014 (13)	0.0019 (13)	-0.0023 (14)
C (3)	0.0300 (18)	0.0243 (19)	0.0339 (17)	0.0065 (13)	0.0019 (14)	0.0024 (15)
C (4)	0.0283 (18)	0.030 (2)	0.0272 (16)	0.0042 (13)	0.0036 (13)	-0.0010 (15)
C (5)	0.033 (2)	0.032 (2)	0.045 (2)	0.0075 (16)	-0.0029 (16)	0.0031 (17)
C (6)	0.047 (3)	0.040 (3)	0.075 (3)	0.005 (2)	0.006 (2)	0.011 (2)
C (7)	0.055 (3)	0.053 (3)	0.048 (2)	0.012 (2)	-0.009 (2)	-0.007 (2)
C (8)	0.064 (3)	0.074 (3)	0.0270 (18)	0.0006 (19)	0.0077 (18)	0.004 (2)
C (9)	0.035 (2)	0.057 (3)	0.044 (2)	0.0098 (18)	-0.0070 (17)	0.002 (2)
C (10)	0.030 (2)	0.043 (3)	0.059 (2)	0.0098 (19)	-0.0019 (18)	0.0047 (18)
C (11)	0.039 (2)	0.061 (3)	0.054 (2)	-0.004 (2)	0.0208 (19)	0.011 (2)
C (20)	0.0214 (16)	0.0263 (18)	0.0300 (17)	0.0041 (14)	0.0037 (14)	0.0047 (15)
C (21)	0.044 (2)	0.038 (2)	0.0310 (18)	0.0036 (16)	0.0035 (16)	-0.0029 (18)
C (22)	0.052 (3)	0.040 (3)	0.043 (2)	0.0170 (18)	0.0052 (19)	-0.003 (2)
C (23)	0.046 (2)	0.024 (2)	0.064 (3)	0.0082 (18)	0.0066 (19)	-0.0037 (18)
C (24)	0.048 (2)	0.028 (2)	0.053 (2)	-0.0068 (17)	0.0111 (18)	-0.0086 (18)
C (25)	0.040 (2)	0.033 (2)	0.0342 (18)	0.0009 (15)	0.0078 (15)	-0.0084 (18)
C (30)	0.0316 (19)	0.0262 (19)	0.0289 (18)	-0.0013 (15)	0.0061 (16)	0.0034 (16)
C (31)	0.036 (2)	0.039 (2)	0.046 (2)	-0.0087 (17)	0.0059 (16)	-0.0065 (18)
C (32)	0.057 (3)	0.040 (3)	0.059 (3)	-0.016 (2)	0.014 (2)	-0.009 (2)
C (33)	0.053 (3)	0.040 (3)	0.065 (3)	-0.014 (2)	0.021 (2)	0.003 (2)
C (34)	0.037 (2)	0.044 (3)	0.054 (2)	-0.0005 (19)	0.0169 (18)	0.0058 (19)
C (35)	0.032 (2)	0.039 (2)	0.0394 (19)	0.0021 (16)	0.0095 (15)	-0.0014 (17)
C (40)	0.035 (2)	0.039 (3)	0.0299 (17)	0.0037 (16)	0.0065 (14)	-0.0094 (18)
C (41)	0.050 (2)	0.052 (3)	0.039 (2)	0.0066 (18)	0.0019 (18)	-0.010 (2)
C (42)	0.062 (3)	0.093 (4)	0.033 (2)	0.007 (3)	-0.003 (2)	-0.024 (3)
C (43)	0.066 (3)	0.092 (5)	0.036 (2)	-0.015 (3)	0.0117 (18)	-0.035 (3)
C (44)	0.054 (3)	0.053 (3)	0.056 (3)	-0.015 (2)	0.019 (2)	-0.015 (2)
C (45)	0.041 (2)	0.045 (3)	0.0382 (19)	-0.0006 (16)	0.0090 (15)	-0.0134 (19)
C (50)	0.0322 (19)	0.032 (2)	0.0283 (17)	0.0059 (14)	0.0010 (14)	-0.0057 (16)
C (51)	0.042 (2)	0.033 (2)	0.055 (2)	0.0035 (18)	0.0111 (18)	-0.0051 (18)
C (52)	0.052 (3)	0.032 (2)	0.057 (2)	-0.0025 (18)	0.006 (2)	-0.011 (2)
C (53)	0.052 (3)	0.042 (3)	0.042 (2)	0.0064 (18)	-0.0034 (19)	-0.019 (2)
C (54)	0.035 (2)	0.058 (3)	0.049 (2)	0.011 (2)	0.0059 (18)	-0.010 (2)
C (55)	0.038 (2)	0.034 (2)	0.046 (2)	0.0100 (17)	0.0044 (17)	0.0002 (17)
C (60)	0.122 (6)	0.100 (6)	0.057 (3)	-0.009 (3)	-0.033 (4)	0.046 (5)
C (61)	0.069 (4)	0.114 (6)	0.063 (3)	-0.013 (3)	-0.017 (3)	0.010 (4)
C (62)	0.070 (4)	0.084 (4)	0.075 (4)	0.002 (3)	-0.006 (3)	-0.007 (4)
C (63)	0.099 (5)	0.094 (5)	0.072 (4)	-0.013 (3)	-0.020 (4)	0.035 (4)
C (64)	0.139 (7)	0.132 (8)	0.049 (3)	0.015 (4)	-0.013 (4)	0.014 (6)
C (65)	0.076 (3)	0.106 (5)	0.055 (3)	0.004 (4)	-0.001 (2)	0.003 (5)
C (66)	0.189 (10)	0.126 (7)	0.083 (5)	0.001 (5)	-0.038 (5)	0.057 (7)

Zahl der gemessenen Reflexe	29764
Zahl der unabhängigen Reflexe	10942 [$R_{\text{int}} = 0.1485$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3636 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR92)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	618
Verwendete Rechenprogramme	Stoe TWIN SIR92 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0815
wR2 (sämtliche Daten)	0.2516
Restelektronendichte/e/m ³	$0.824 \cdot 10^{30} / -0.533 \cdot 10^{30}$

Der Kristall lag als Zwillings vor. Nach der Integration mit dem Programm Stoe TWIN wurde die Rechnung mit dem Datensatz des Hauptexemplars durchgeführt, wobei überlappende Reflexe gelöscht worden sind.

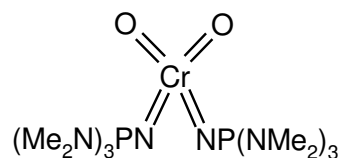
Tabelle 3: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **2**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Co(1)	0.49077(9)	0.42210(8)	0.78200(6)	0.0399(3)	1
Cl(1)	0.42609(18)	0.58381(16)	0.76040(13)	0.0520(6)	1
P(1)	0.71013(17)	0.39609(16)	0.64990(12)	0.0380(5)	1
P(2)	0.30564(18)	0.37128(17)	0.71973(12)	0.0414(6)	1
N(1)	0.5059(5)	0.3891(5)	0.6595(4)	0.0371(16)	1
N(2)	0.6604(5)	0.3899(5)	0.7468(4)	0.0410(17)	1
N(3)	0.3508(5)	0.3791(5)	0.7990(4)	0.0377(16)	1
N(4)	0.4970(6)	0.4074(5)	0.9063(5)	0.0510(19)	1
C(1)	0.5980(7)	0.3903(6)	0.6032(5)	0.039(2)	1
C(2)	0.6054(7)	0.3847(7)	0.5203(5)	0.050(2)	1
C(3)	0.5145(7)	0.3755(7)	0.4959(5)	0.056(3)	1
C(4)	0.4233(7)	0.3718(7)	0.5509(5)	0.050(2)	1
C(5)	0.4183(7)	0.3791(6)	0.6351(5)	0.0388(19)	1
C(6)	0.7458(6)	0.5029(6)	0.6066(4)	0.0385(19)	1
C(7)	0.8314(7)	0.5043(7)	0.5402(5)	0.048(2)	1
C(8)	0.8567(7)	0.5867(7)	0.5089(5)	0.050(2)	1
C(9)	0.7932(8)	0.6728(7)	0.5450(6)	0.054(2)	1
C(10)	0.7084(8)	0.6721(7)	0.6099(5)	0.053(2)	1
C(11)	0.6824(7)	0.5891(6)	0.6410(5)	0.043(2)	1
C(12)	0.8312(7)	0.3052(6)	0.6137(4)	0.0386(19)	1
C(13)	0.8350(8)	0.2342(7)	0.5638(5)	0.055(2)	1
C(14)	0.9334(9)	0.1653(7)	0.5431(6)	0.066(3)	1
C(15)	1.0264(9)	0.1633(8)	0.5681(6)	0.066(3)	1
C(16)	1.0224(8)	0.2329(7)	0.6178(6)	0.059(3)	1
C(17)	0.9272(7)	0.3035(6)	0.6395(5)	0.046(2)	1
C(18)	0.1920(7)	0.4678(7)	0.6958(5)	0.045(2)	1
C(19)	0.2100(8)	0.5568(7)	0.6748(5)	0.052(2)	1
C(20)	0.1250(9)	0.6313(8)	0.6574(5)	0.060(3)	1
C(21)	0.0220(9)	0.6231(9)	0.6616(6)	0.072(3)	1
C(22)	0.0043(8)	0.5355(9)	0.6829(6)	0.066(3)	1
C(23)	0.0865(8)	0.4580(8)	0.7002(5)	0.056(3)	1
C(24)	0.2687(7)	0.2637(6)	0.7190(5)	0.045(2)	1
C(25)	0.3265(7)	0.1970(6)	0.6603(6)	0.053(2)	1
C(26)	0.3010(9)	0.1131(7)	0.6658(7)	0.063(3)	1
C(27)	0.2212(9)	0.0935(8)	0.7284(7)	0.070(3)	1
C(28)	0.1651(9)	0.1556(8)	0.7871(6)	0.071(3)	1
C(29)	0.1876(8)	0.2445(7)	0.7816(6)	0.059(3)	1
C(30)	0.7344(7)	0.3552(6)	0.8027(5)	0.0393(19)	1
C(31)	0.7712(7)	0.2586(6)	0.8215(5)	0.047(2)	1
C(32)	0.8444(8)	0.2268(7)	0.8746(5)	0.052(2)	1
C(33)	0.8764(8)	0.2873(8)	0.9154(5)	0.058(3)	1
C(34)	0.8337(8)	0.3832(7)	0.8983(5)	0.051(2)	1
C(35)	0.7606(7)	0.4188(6)	0.8446(5)	0.043(2)	1
C(36)	0.7426(9)	0.1863(7)	0.7824(6)	0.063(3)	1
C(37)	0.9528(10)	0.2527(8)	0.9758(6)	0.081(3)	1
C(38)	0.7139(8)	0.5238(7)	0.8346(5)	0.056(2)	1
C(40)	0.2952(7)	0.3543(6)	0.8804(4)	0.039(2)	1
C(41)	0.2050(7)	0.4222(6)	0.9251(5)	0.044(2)	1
C(42)	0.1577(7)	0.3941(7)	1.0031(5)	0.049(2)	1
C(43)	0.1948(9)	0.3092(9)	1.0413(5)	0.064(3)	1
C(44)	0.2860(9)	0.2429(7)	0.9972(5)	0.062(3)	1
C(45)	0.3355(8)	0.2651(7)	0.9172(5)	0.049(2)	1
C(46)	0.1655(8)	0.5177(7)	0.8899(5)	0.059(3)	1
C(47)	0.1403(11)	0.2817(9)	1.1266(6)	0.090(4)	1
C(48)	0.4357(10)	0.1939(7)	0.8722(6)	0.077(3)	1
C(50)	0.5257(8)	0.3787(7)	0.9647(6)	0.057(3)	1
C(51)	0.5701(11)	0.3371(9)	1.0409(6)	0.095(4)	1
Cl(2)	0.3655(2)	-0.06856(17)	0.48502(14)	0.0610(7)	1

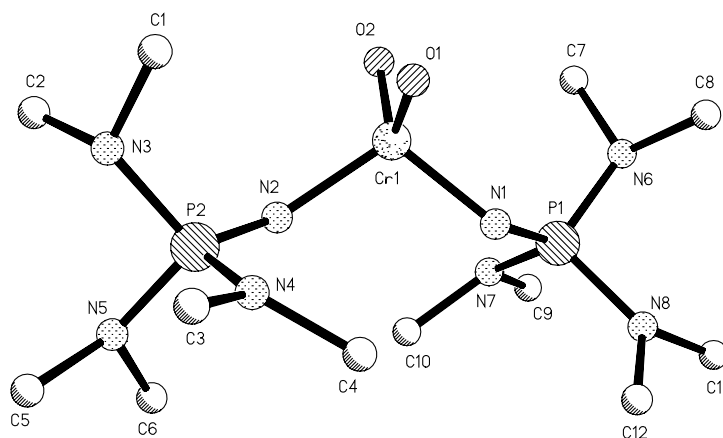
Tabelle 4: Anisotrope Temperaturfaktoren für **2**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	0.0352(7)	0.0510(7)	0.0364(6)	-0.0091(5)	-0.0059(5)	-0.0147(6)
Cl(1)	0.0421(14)	0.0515(14)	0.0633(14)	-0.0104(11)	-0.0100(10)	-0.0121(12)
P(1)	0.0314(13)	0.0488(13)	0.0369(11)	-0.0065(10)	-0.0060(9)	-0.0148(11)
P(2)	0.0363(14)	0.0547(14)	0.0374(11)	-0.0087(10)	-0.0042(9)	-0.0188(12)
N(1)	0.031(4)	0.047(4)	0.035(3)	-0.004(3)	-0.004(3)	-0.014(3)
N(2)	0.037(4)	0.050(4)	0.040(4)	-0.008(3)	-0.011(3)	-0.014(4)
N(3)	0.028(4)	0.049(4)	0.035(3)	-0.005(3)	-0.005(3)	-0.010(3)
N(4)	0.049(5)	0.058(5)	0.050(5)	-0.008(4)	-0.010(4)	-0.021(4)
C(1)	0.033(5)	0.046(5)	0.041(4)	-0.010(4)	-0.005(4)	-0.013(4)
C(2)	0.044(6)	0.080(7)	0.030(4)	-0.004(4)	0.000(4)	-0.028(5)
C(3)	0.039(6)	0.100(8)	0.035(5)	-0.012(5)	-0.007(4)	-0.029(6)
C(4)	0.044(6)	0.076(7)	0.038(5)	-0.009(4)	-0.011(4)	-0.024(5)
C(5)	0.036(5)	0.044(5)	0.043(4)	0.001(4)	-0.015(4)	-0.016(4)
C(6)	0.029(5)	0.051(5)	0.034(4)	-0.005(4)	-0.004(3)	-0.009(4)
C(7)	0.039(5)	0.061(6)	0.047(5)	-0.002(4)	-0.006(4)	-0.023(5)
C(8)	0.041(6)	0.059(6)	0.049(5)	0.008(5)	-0.007(4)	-0.019(5)
C(9)	0.049(6)	0.058(6)	0.060(6)	0.008(5)	-0.015(5)	-0.023(6)
C(10)	0.060(7)	0.052(6)	0.046(5)	0.000(4)	-0.012(5)	-0.017(5)
C(11)	0.042(6)	0.045(5)	0.039(4)	0.004(4)	-0.009(4)	-0.009(5)
C(12)	0.038(5)	0.041(5)	0.038(4)	-0.008(4)	-0.004(4)	-0.013(4)
C(13)	0.049(6)	0.063(6)	0.055(5)	-0.013(5)	-0.006(4)	-0.019(6)
C(14)	0.067(8)	0.053(6)	0.072(7)	-0.025(5)	-0.006(5)	-0.007(6)
C(15)	0.053(7)	0.069(7)	0.063(6)	-0.014(5)	0.005(5)	-0.005(6)
C(16)	0.042(6)	0.073(7)	0.061(6)	-0.005(5)	-0.007(5)	-0.018(6)
C(17)	0.036(6)	0.050(5)	0.054(5)	-0.004(4)	-0.009(4)	-0.013(5)
C(18)	0.034(5)	0.065(6)	0.040(4)	-0.016(4)	-0.004(4)	-0.015(5)
C(19)	0.045(6)	0.058(6)	0.050(5)	-0.007(4)	-0.007(4)	-0.010(6)
C(20)	0.058(7)	0.071(7)	0.045(5)	-0.006(5)	-0.012(5)	-0.007(6)
C(21)	0.042(7)	0.093(9)	0.066(7)	-0.031(6)	-0.018(5)	0.019(7)
C(22)	0.035(6)	0.093(9)	0.073(7)	-0.029(6)	-0.009(5)	-0.016(7)
C(23)	0.039(6)	0.078(7)	0.056(6)	-0.016(5)	-0.008(4)	-0.019(6)
C(24)	0.042(5)	0.055(6)	0.041(5)	-0.006(4)	-0.006(4)	-0.022(5)
C(25)	0.038(6)	0.056(6)	0.063(6)	-0.010(5)	-0.005(4)	-0.011(5)
C(26)	0.064(7)	0.043(6)	0.085(7)	-0.013(5)	-0.018(6)	-0.013(6)
C(27)	0.080(8)	0.066(7)	0.079(7)	0.001(6)	-0.019(6)	-0.044(7)
C(28)	0.067(7)	0.090(8)	0.065(6)	-0.005(6)	-0.005(5)	-0.042(7)
C(29)	0.058(7)	0.070(7)	0.059(6)	-0.010(5)	-0.006(5)	-0.034(6)
C(30)	0.033(5)	0.048(5)	0.036(4)	-0.003(4)	-0.009(3)	-0.007(4)
C(31)	0.049(6)	0.054(6)	0.040(5)	-0.006(4)	-0.012(4)	-0.014(5)
C(32)	0.053(6)	0.047(5)	0.051(5)	-0.009(4)	-0.008(4)	-0.005(5)
C(33)	0.048(6)	0.078(7)	0.046(5)	0.010(5)	-0.022(4)	-0.014(6)
C(34)	0.048(6)	0.060(6)	0.051(5)	-0.011(5)	-0.018(4)	-0.016(5)
C(35)	0.037(5)	0.052(6)	0.045(5)	-0.003(4)	-0.017(4)	-0.011(5)
C(36)	0.073(8)	0.060(6)	0.065(6)	-0.009(5)	-0.016(5)	-0.026(6)
C(37)	0.094(9)	0.085(8)	0.067(7)	0.001(6)	-0.049(6)	-0.007(7)
C(38)	0.059(7)	0.061(6)	0.053(5)	-0.006(5)	-0.020(5)	-0.018(6)
C(40)	0.047(6)	0.042(5)	0.034(4)	-0.001(4)	-0.010(4)	-0.019(5)
C(41)	0.039(6)	0.053(6)	0.045(5)	-0.008(4)	-0.009(4)	-0.017(5)
C(42)	0.040(6)	0.063(6)	0.046(5)	-0.012(5)	0.002(4)	-0.018(5)
C(43)	0.072(8)	0.093(9)	0.037(5)	-0.009(5)	0.002(5)	-0.046(7)
C(44)	0.081(8)	0.059(6)	0.046(5)	0.005(5)	-0.016(5)	-0.023(6)
C(45)	0.050(6)	0.057(6)	0.035(5)	-0.007(4)	-0.001(4)	-0.014(5)
C(46)	0.055(7)	0.069(7)	0.046(5)	-0.015(5)	-0.005(4)	-0.009(6)
C(47)	0.106(10)	0.109(10)	0.054(6)	-0.005(6)	0.010(6)	-0.046(9)
C(48)	0.086(9)	0.064(7)	0.065(7)	-0.004(5)	-0.010(6)	-0.002(7)
C(50)	0.061(7)	0.062(6)	0.040(5)	-0.009(5)	-0.005(5)	-0.008(6)
C(51)	0.110(11)	0.109(10)	0.039(6)	-0.001(6)	-0.023(6)	0.014(8)
Cl(2)	0.0671(18)	0.0548(15)	0.0637(15)	-0.0143(12)	-0.0135(12)	-0.0163(14)

3. Kristallstrukturanalyse von $[\text{CrO}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}]_2$ 3



3



Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CrN}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	438.43
Kristallgröße/ mm^3	0.40 x 0.40 x 0.20
Kristallhabitus/-farbe	Stäbchen, rot
Gitterkonstanten	$a = 1105.3(1) \text{ pm}$ $b = 1395.8(1) \text{ pm}$ $c = 1435.7(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.295(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2186.0(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.332
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.37 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4685
Zahl der unabhängigen Reflexe	3837 [$R_{\text{int}} = 0.0250$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2871 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden

Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	238
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0461
wR2 (sämtliche Daten)	0.1225
Restelektronendichte/e/m ³	$0.532 \cdot 10^{30} / -0.401 \cdot 10^{30}$

Tabelle 5: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **3**

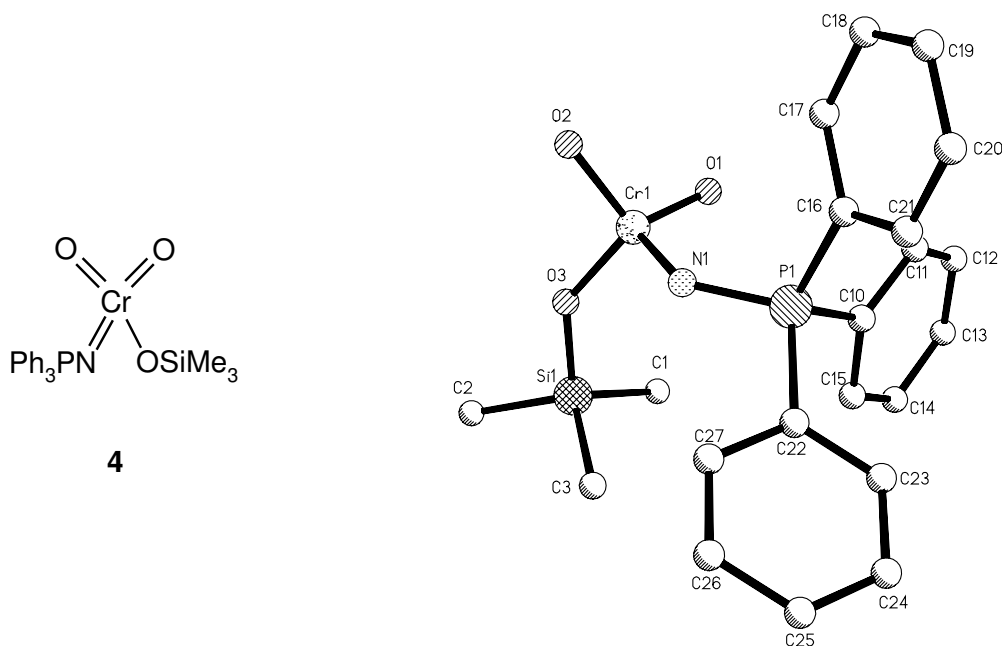
Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cr (1)	0.77231 (4)	0.16950 (4)	0.22844 (3)	0.02248 (17)	1
O (1)	0.7742 (2)	0.10951 (17)	0.13377 (16)	0.0359 (6)	1
O (2)	0.7619 (2)	0.10009 (17)	0.31520 (16)	0.0352 (6)	1
N (1)	0.9075 (2)	0.2390 (2)	0.24921 (19)	0.0288 (6)	1
N (2)	0.6452 (2)	0.24969 (19)	0.21431 (18)	0.0267 (6)	1
N (3)	0.4413 (2)	0.19222 (18)	0.08800 (18)	0.0249 (6)	1
N (4)	0.6081 (2)	0.2964 (2)	0.02979 (18)	0.0281 (6)	1
N (5)	0.4637 (2)	0.36425 (19)	0.15427 (19)	0.0291 (6)	1
N (6)	1.0898 (2)	0.16895 (19)	0.38869 (19)	0.0276 (6)	1
N (7)	0.9467 (3)	0.3050 (2)	0.42695 (19)	0.0329 (7)	1
N (8)	1.1109 (3)	0.3288 (2)	0.3023 (2)	0.0368 (7)	1
P (1)	1.00732 (7)	0.25997 (6)	0.33840 (6)	0.0243 (2)	1
P (2)	0.54788 (7)	0.27413 (6)	0.12487 (6)	0.0212 (2)	1
C (1)	0.4839 (3)	0.1041 (2)	0.0480 (3)	0.0368 (9)	1
C (2)	0.3541 (3)	0.1714 (3)	0.1524 (3)	0.0401 (9)	1
C (3)	0.5407 (3)	0.2988 (3)	-0.0663 (2)	0.0390 (9)	1
C (4)	0.7296 (3)	0.3407 (3)	0.0394 (3)	0.0373 (9)	1
C (5)	0.3752 (3)	0.4085 (3)	0.0800 (3)	0.0406 (9)	1
C (6)	0.5173 (4)	0.4321 (3)	0.2259 (3)	0.0500 (11)	1
C (7)	1.0355 (3)	0.1017 (3)	0.4470 (2)	0.0352 (8)	1
C (8)	1.1689 (4)	0.1205 (3)	0.3307 (3)	0.0457 (10)	1
C (9)	1.0222 (4)	0.3283 (3)	0.5180 (3)	0.0533 (11)	1
C (10)	0.8438 (4)	0.3718 (3)	0.4035 (3)	0.0487 (10)	1
C (11)	1.2233 (3)	0.3581 (3)	0.3646 (3)	0.0510 (11)	1
C (12)	1.0859 (4)	0.3855 (3)	0.2180 (3)	0.0597 (13)	1

Tabelle 6: Anisotrope Temperaturfaktoren für **3**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr (1)	0.0202 (3)	0.0270 (3)	0.0192 (3)	0.0005 (2)	0.0002 (2)	-0.0003 (2)
O (1)	0.0347 (13)	0.0423 (14)	0.0298 (13)	-0.0126 (11)	0.0025 (11)	0.0016 (11)
O (2)	0.0322 (13)	0.0384 (14)	0.0348 (14)	0.0160 (11)	0.0047 (11)	0.0010 (11)
N (1)	0.0274 (14)	0.0363 (16)	0.0213 (14)	0.0044 (12)	-0.0001 (12)	-0.0058 (12)
N (2)	0.0267 (14)	0.0345 (15)	0.0181 (14)	-0.0029 (12)	0.0012 (11)	0.0018 (12)
N (3)	0.0243 (14)	0.0249 (14)	0.0252 (15)	0.0000 (12)	0.0030 (11)	-0.0002 (11)
N (4)	0.0251 (14)	0.0384 (16)	0.0201 (14)	0.0042 (12)	0.0016 (11)	0.0001 (12)
N (5)	0.0305 (15)	0.0286 (14)	0.0265 (15)	-0.0054 (12)	-0.0004 (12)	0.0050 (12)
N (6)	0.0271 (14)	0.0313 (15)	0.0254 (15)	0.0063 (12)	0.0076 (12)	0.0001 (12)
N (7)	0.0308 (15)	0.0384 (16)	0.0281 (16)	-0.0068 (13)	0.0004 (12)	0.0034 (13)
N (8)	0.0296 (15)	0.0443 (18)	0.0330 (17)	0.0164 (14)	-0.0059 (13)	-0.0140 (14)
P (1)	0.0208 (4)	0.0289 (5)	0.0221 (5)	0.0035 (3)	0.0004 (3)	-0.0043 (3)
P (2)	0.0199 (4)	0.0244 (4)	0.0186 (4)	0.0001 (3)	0.0013 (3)	0.0024 (3)

C (1)	0.038 (2)	0.0292 (19)	0.041 (2)	-0.0060 (16)	-0.0021 (17)	0.0007 (16)
C (2)	0.0303 (19)	0.045 (2)	0.047 (2)	0.0078 (18)	0.0105 (17)	-0.0035 (17)
C (3)	0.041 (2)	0.054 (2)	0.0206 (18)	0.0022 (17)	0.0018 (15)	-0.0021 (18)
C (4)	0.0327 (19)	0.044 (2)	0.036 (2)	0.0081 (17)	0.0064 (16)	-0.0050 (17)
C (5)	0.041 (2)	0.039 (2)	0.040 (2)	0.0012 (17)	0.0029 (17)	0.0178 (18)
C (6)	0.051 (2)	0.042 (2)	0.055 (3)	-0.023 (2)	0.002 (2)	0.0094 (19)
C (7)	0.0350 (19)	0.038 (2)	0.031 (2)	0.0099 (16)	0.0015 (15)	-0.0071 (16)
C (8)	0.048 (2)	0.050 (2)	0.043 (2)	0.0054 (19)	0.0174 (19)	0.011 (2)
C (9)	0.047 (2)	0.072 (3)	0.038 (2)	-0.021 (2)	-0.0007 (19)	0.000 (2)
C (10)	0.041 (2)	0.054 (2)	0.049 (2)	-0.009 (2)	0.0002 (19)	0.013 (2)
C (11)	0.037 (2)	0.062 (3)	0.048 (3)	0.015 (2)	-0.0089 (19)	-0.023 (2)
C (12)	0.056 (3)	0.073 (3)	0.046 (3)	0.033 (2)	-0.005 (2)	-0.024 (2)

4. Kristallstrukturanalyse von $[\text{CrO}_2(\text{NPPH}_3)(\text{OSiMe}_3)]$ 4



Summenformel

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CrNO}_3\text{PSi}$

Molekulargewicht/ g mol^{-1}

449.47

Kristallgröße/ mm^3

$0.50 \times 0.40 \times 0.20$

Kristallhabitus/-farbe

Quader, rot

Gitterkonstanten

$a = 943.2(2) \text{ pm}$

$b = 976.3(2) \text{ pm}$

$c = 1411.5(2) \text{ pm}$

$\alpha = 71.449(14)^\circ$

$\beta = 72.335(14)^\circ$

$\gamma = 65.585(16)^\circ$

Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$1099.6(4) \times 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.358
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_{α}
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.35 \leq T \leq 24.95^{\circ}$
Zahl der gemessenen Reflexe	4022
Zahl der unabhängigen Reflexe	3852 [$R_{int} = 0.0233$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2567 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	256
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $	0.0546
wR2 (sämtliche Daten)	0.1174
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.824 \cdot 10^{30}/-0.533 \cdot 10^{30}$

Tabelle 7: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **4**

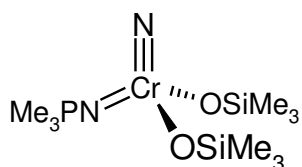
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cr(1)	0.51297(8)	0.51108(8)	0.23815(5)	0.0291(2)	1
P(1)	0.78738(12)	0.23422(12)	0.16583(8)	0.0245(3)	1
Si(1)	0.36120(15)	0.35258(15)	0.45875(9)	0.0376(3)	1
O(1)	0.4168(4)	0.5017(4)	0.1678(2)	0.0532(9)	1
O(2)	0.5302(4)	0.6763(3)	0.2061(3)	0.0512(9)	1
O(3)	0.4099(3)	0.4863(3)	0.3670(2)	0.0421(8)	1
N(1)	0.7006(4)	0.3706(4)	0.2266(2)	0.0283(8)	1
C(1)	0.2393(6)	0.2824(7)	0.4188(5)	0.0704(17)	1
C(2)	0.2464(7)	0.4411(7)	0.5691(4)	0.0700(18)	1
C(3)	0.5461(6)	0.1940(6)	0.4911(4)	0.0590(15)	1
C(10)	0.6551(4)	0.1595(4)	0.1473(3)	0.0248(9)	1
C(11)	0.6030(5)	0.2068(5)	0.0559(3)	0.0346(11)	1
C(12)	0.4895(6)	0.1583(5)	0.0486(4)	0.0431(12)	1
C(13)	0.4272(5)	0.0642(5)	0.1302(4)	0.0400(11)	1
C(14)	0.4801(5)	0.0153(5)	0.2200(3)	0.0378(11)	1
C(15)	0.5916(5)	0.0635(5)	0.2297(3)	0.0338(10)	1

C (16)	0.8967 (5)	0.2991 (5)	0.0433 (3)	0.0284 (10)	1
C (17)	0.8254 (5)	0.4442 (5)	-0.0151 (3)	0.0356 (11)	1
C (18)	0.9090 (6)	0.4976 (6)	-0.1091 (4)	0.0472 (13)	1
C (19)	1.0633 (6)	0.4089 (7)	-0.1444 (4)	0.0497 (14)	1
C (20)	1.1324 (6)	0.2658 (6)	-0.0871 (4)	0.0456 (13)	1
C (21)	1.0512 (5)	0.2102 (5)	0.0058 (3)	0.0351 (11)	1
C (22)	0.9242 (4)	0.0777 (4)	0.2385 (3)	0.0265 (9)	1
C (23)	0.9832 (5)	-0.0702 (5)	0.2217 (4)	0.0378 (11)	1
C (24)	1.0929 (5)	-0.1881 (5)	0.2758 (4)	0.0452 (13)	1
C (25)	1.1438 (5)	-0.1580 (5)	0.3458 (4)	0.0439 (12)	1
C (26)	1.0869 (5)	-0.0117 (5)	0.3631 (3)	0.0393 (11)	1
C (27)	0.9771 (5)	0.1065 (5)	0.3091 (3)	0.0331 (10)	1

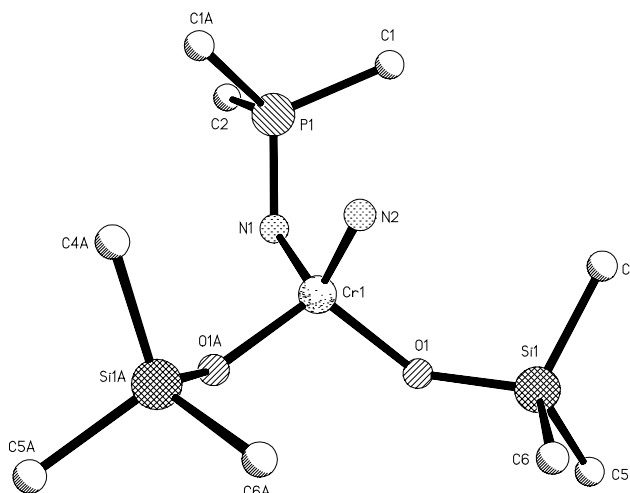
Tabelle 8: Anisotrope Temperaturfaktoren für **4**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr (1)	0.0260 (4)	0.0240 (4)	0.0266 (4)	-0.0028 (3)	-0.0019 (3)	-0.0031 (3)
P (1)	0.0209 (6)	0.0251 (6)	0.0252 (6)	-0.0070 (5)	-0.0041 (5)	-0.0052 (5)
Si (1)	0.0372 (7)	0.0430 (8)	0.0268 (7)	-0.0047 (6)	0.0008 (6)	-0.0158 (6)
O (1)	0.0400 (19)	0.065 (2)	0.050 (2)	-0.0204 (18)	-0.0249 (17)	0.0033 (17)
O (2)	0.051 (2)	0.0247 (17)	0.058 (2)	-0.0058 (15)	0.0051 (17)	-0.0085 (15)
O (3)	0.0386 (18)	0.0379 (18)	0.0297 (17)	-0.0058 (14)	0.0086 (14)	-0.0063 (15)
N (1)	0.0269 (19)	0.0227 (19)	0.031 (2)	-0.0078 (15)	-0.0065 (16)	-0.0031 (15)
C (1)	0.051 (4)	0.079 (4)	0.088 (5)	-0.032 (4)	-0.006 (3)	-0.025 (3)
C (2)	0.086 (5)	0.086 (5)	0.037 (3)	-0.019 (3)	0.017 (3)	-0.045 (4)
C (3)	0.066 (4)	0.049 (3)	0.051 (3)	0.009 (3)	-0.027 (3)	-0.014 (3)
C (10)	0.021 (2)	0.024 (2)	0.027 (2)	-0.0091 (18)	-0.0028 (18)	-0.0047 (17)
C (11)	0.039 (3)	0.026 (2)	0.034 (3)	-0.0005 (19)	-0.011 (2)	-0.008 (2)
C (12)	0.050 (3)	0.040 (3)	0.048 (3)	-0.010 (2)	-0.027 (3)	-0.012 (2)
C (13)	0.035 (3)	0.037 (3)	0.056 (3)	-0.012 (2)	-0.017 (2)	-0.014 (2)
C (14)	0.032 (3)	0.043 (3)	0.038 (3)	-0.010 (2)	-0.004 (2)	-0.014 (2)
C (15)	0.035 (2)	0.041 (3)	0.027 (2)	-0.006 (2)	-0.010 (2)	-0.014 (2)
C (16)	0.024 (2)	0.040 (3)	0.024 (2)	-0.0119 (19)	0.0003 (18)	-0.0143 (19)
C (17)	0.033 (3)	0.038 (3)	0.032 (3)	-0.007 (2)	-0.001 (2)	-0.014 (2)
C (18)	0.060 (3)	0.051 (3)	0.035 (3)	-0.007 (2)	0.001 (3)	-0.032 (3)
C (19)	0.060 (4)	0.075 (4)	0.031 (3)	-0.023 (3)	0.012 (3)	-0.046 (3)
C (20)	0.035 (3)	0.065 (4)	0.049 (3)	-0.034 (3)	0.012 (2)	-0.026 (3)
C (21)	0.027 (2)	0.043 (3)	0.037 (3)	-0.020 (2)	-0.002 (2)	-0.010 (2)
C (22)	0.020 (2)	0.027 (2)	0.027 (2)	-0.0049 (18)	-0.0079 (18)	-0.0022 (18)
C (24)	0.036 (3)	0.028 (3)	0.067 (3)	-0.016 (2)	-0.019 (3)	0.003 (2)
C (23)	0.033 (2)	0.032 (3)	0.049 (3)	-0.015 (2)	-0.018 (2)	0.000 (2)
C (25)	0.035 (3)	0.037 (3)	0.051 (3)	0.000 (2)	-0.019 (2)	-0.004 (2)
C (26)	0.030 (2)	0.052 (3)	0.037 (3)	-0.013 (2)	-0.011 (2)	-0.009 (2)
C (27)	0.029 (2)	0.032 (2)	0.038 (3)	-0.012 (2)	-0.009 (2)	-0.0059 (19)

5. Kristallstrukturanalyse von $[\text{CrN}(\text{NPMe}_3)(\text{OSiMe}_3)_2]$ 5



5



Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{CrN}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	334.47
Kristallgröße/ mm^3	$0.36 \times 0.24 \times 0.16$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, bernsteinfarben
Gitterkonstanten	$a = 1248.9(1) \text{ pm}$ $b = 1738.5(1) \text{ pm}$ $c = 865.3(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	7369
Zellvolumen V/m^3	$1878.7(3) \times 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.628
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.34 \leq T \leq 24.94^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	1706
Zahl der unabhängigen Reflexe	1706 [$R_{\text{int}} = 0.000$]
Zahl der beobachteten Reflexe	1041 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine

Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	90
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0641
wR2 (sämtliche Daten)	0.1730
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.632 \cdot 10^{30} / -0.385 \cdot 10^{30}$

Die Verbindung besitzt eine Spiegelebene, die durch die Atome N(2)-Cr(1)-N(1)-P(1)-C(2) verläuft. Durch Anwenden der Symmetrieoperation (Spiegelung) wird die zweite Molekülhälfte erzeugt.

Tabelle 9: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **5**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cr (1)	0.18962 (9)	0.7500	0.03044 (14)	0.0498 (4)	1
Si (1)	0.25780 (12)	0.59731 (10)	-0.13885 (19)	0.0582 (5)	1
O (1)	0.2666 (3)	0.6651 (2)	-0.0082 (4)	0.0589 (11)	1
P (1)	0.02209 (15)	0.7500	0.2810 (2)	0.0482 (6)	1
N (1)	0.1446 (5)	0.7500	0.2206 (7)	0.0541 (17)	1
N (2)	0.0896 (5)	0.7500	-0.0759 (7)	0.0561 (18)	1
C (1)	-0.0499 (5)	0.6679 (4)	0.2179 (7)	0.084 (2)	1
C (2)	0.0212 (7)	0.7500	0.4862 (10)	0.091 (4)	1
C (4)	0.1222 (5)	0.5552 (4)	-0.1342 (8)	0.088 (2)	1
C (5)	0.3597 (6)	0.5220 (4)	-0.0920 (8)	0.091 (2)	1
C (6)	0.2907 (6)	0.6379 (4)	-0.3293 (7)	0.081 (2)	1

Tabelle 10: Anisotrope Temperaturfaktoren für **5**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr (1)	0.0327 (6)	0.0750 (9)	0.0415 (7)	0.000	-0.0001 (5)	0.000
Si (1)	0.0496 (9)	0.0674 (11)	0.0577 (10)	0.0004 (9)	0.0015 (8)	0.0067 (8)
O (1)	0.0388 (18)	0.082 (3)	0.056 (2)	-0.011 (2)	-0.0011 (17)	0.0115 (19)
P (1)	0.0371 (10)	0.0703 (14)	0.0373 (10)	0.000	0.0014 (9)	0.000
N (1)	0.048 (4)	0.078 (5)	0.037 (3)	0.000	-0.004 (3)	0.000
N (2)	0.033 (3)	0.083 (5)	0.052 (4)	0.000	-0.004 (3)	0.000
C (1)	0.065 (4)	0.095 (5)	0.093 (5)	-0.033 (4)	0.029 (4)	-0.030 (4)
C (2)	0.049 (5)	0.177 (11)	0.049 (5)	0.000	0.008 (4)	0.000
C (4)	0.064 (4)	0.091 (5)	0.111 (6)	-0.024 (5)	-0.003 (4)	-0.008 (4)
C (5)	0.085 (5)	0.096 (6)	0.093 (5)	0.014 (5)	0.010 (4)	0.031 (4)
C (6)	0.103 (5)	0.078 (5)	0.063 (4)	0.001 (4)	-0.003 (4)	0.005 (4)

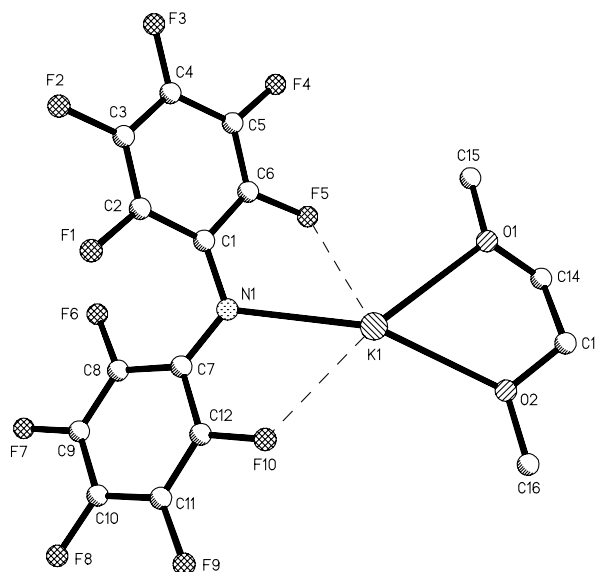
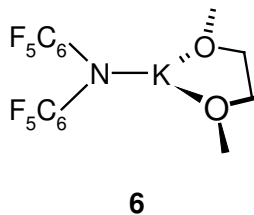
III d^0 -Titankomplexe mit η^5 -Cyclopentadienyl- und Phosphoraniminato-Liganden

Der einfachste Halbsandwichkomplex des Titans – $[\text{CpTiCl}_3]$ – ist ein häufig verwendeter Ausgangsstoff bei der Synthese von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{CpTiRCl}_2]$. Diese Komplexklasse findet vielfach Anwendung in der katalytischen Olefinpolymerisation, wobei der Rest R einen entscheidenden Einfluß auf die Aktivität der Katalysatorvorstufe besitzt. Durch die Kenntnis der Strukturen könnten sich Rückschlüsse auf die Wirkung dieser Liganden auf das Metallzentrum ziehen lassen.

K. Tellman hat im Rahmen seiner Diplomarbeit Verbindungen dargestellt und auf ihre Reaktivität getestet, bei denen verschiedene Aryloxyliganden an das Metallzentrum eingeführt wurden^[28]. Der Schwerpunkt der Untersuchungen von *A. Khvorost* liegt hingegen bei Stickstoff-Donorliganden, wie z. B. dem Phosphoraniminatoest^[29].

Weiterhin beschäftigt sich *A. Khvorost* in seiner Dissertation mit Titan(IV)-Verbindungen, die eine Kombination mehrerer Stickstoff-Liganden aufweisen^[29]. Neben dem NPR_3 -Liganden sind dies vor allem Amidofunktionen mit sowohl elektronenreichen als auch elektronenarmen Substituenten. Sind verschiedene Liganden an demselben Metallzentrum koordiniert, kann durch diesen direkten Vergleich die Donorstärke der einzelnen Funktionen gut abgeschätzt werden.

6. Kristallstrukturanalyse von $[K\{N(C_6F_5)_2\}(dme)]$ 6



Summenformel	$C_{16}H_{10}F_{10}KNO_2$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	477.35
Kristallgröße/ mm^3	$0.33 \times 0.33 \times 0.12$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1111.0(1)\ pm$ $b = 1481.8(1)\ pm$ $c = 1182.1(1)\ pm$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.945(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	8000
Zellvolumen V/m^3	$1792.1(2) \cdot 10^{-30}$
Dichte ($\rho\ ber.$)/ mg/m^3	1.769
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	293(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.32 \leq T \leq 25.95^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	14043

Zahl der unabhängigen Reflexe	3334 [$R_{\text{int}} = 0.0368$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2444 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR97)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	274
Verwendete Rechenprogramme	SIR97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0275
wR2 (sämtliche Daten)	0.0645
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.235 \cdot 10^{30} / -0.274 \cdot 10^{30}$

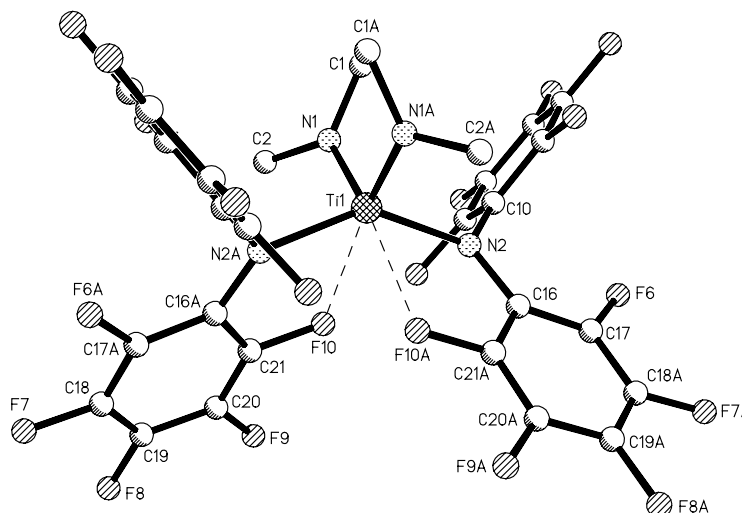
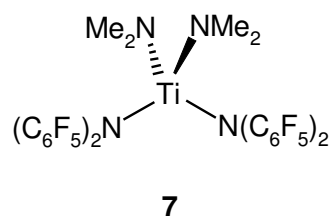
Tabelle 11: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **6**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
K(1)	0.28916(4)	0.42327(3)	-0.16149(3)	0.02850(11)	1
N(1)	0.25855(15)	0.37494(10)	0.05186(12)	0.0266(3)	1
O(1)	0.12185(13)	0.41512(9)	-0.40402(11)	0.0379(3)	1
O(2)	0.39357(14)	0.40746(9)	-0.33786(11)	0.0397(3)	1
C(1)	0.13387(18)	0.37719(11)	0.04667(15)	0.0243(4)	1
C(2)	0.09122(18)	0.41403(11)	0.13429(15)	0.0259(4)	1
C(3)	-0.0376(2)	0.42007(12)	0.11718(16)	0.0305(4)	1
C(4)	-0.13567(19)	0.38995(12)	0.01039(17)	0.0318(4)	1
C(5)	-0.09938(19)	0.35472(12)	-0.07997(16)	0.0305(4)	1
C(6)	0.02945(19)	0.34943(12)	-0.06197(15)	0.0276(4)	1
C(7)	0.36302(18)	0.35733(11)	0.15872(14)	0.0235(4)	1
C(8)	0.36611(17)	0.30389(11)	0.25897(15)	0.0248(4)	1
C(9)	0.47910(19)	0.28469(11)	0.35875(15)	0.0275(4)	1
C(10)	0.59780(19)	0.31689(12)	0.36771(15)	0.0295(4)	1
C(11)	0.60157(18)	0.36791(12)	0.27111(15)	0.0273(4)	1
C(12)	0.48764(18)	0.38682(11)	0.17211(14)	0.0237(4)	1
C(13)	0.3057(2)	0.42257(15)	-0.46089(16)	0.0414(5)	1
C(14)	0.1775(2)	0.37986(14)	-0.48401(17)	0.0387(5)	1
C(15)	-0.0067(2)	0.38193(16)	-0.43322(19)	0.0455(5)	1
C(16)	0.5258(2)	0.41666(17)	-0.3219(2)	0.0521(6)	1
F(1)	0.18140(11)	0.45007(7)	0.23856(9)	0.0352(3)	1
F(2)	-0.07139(12)	0.45893(8)	0.20460(10)	0.0421(3)	1
F(3)	-0.26199(12)	0.39733(8)	-0.00537(11)	0.0466(3)	1
F(4)	-0.19220(11)	0.32491(8)	-0.18623(10)	0.0464(3)	1
F(5)	0.06054(11)	0.31466(8)	-0.15377(9)	0.0376(3)	1
F(6)	0.25391(10)	0.26536(7)	0.25611(9)	0.0323(3)	1
F(7)	0.47170(11)	0.23079(7)	0.44878(9)	0.0405(3)	1
F(8)	0.70812(11)	0.30023(8)	0.46751(10)	0.0423(3)	1
F(9)	0.71592(11)	0.40134(7)	0.27520(10)	0.0373(3)	1
F(10)	0.49830(11)	0.43993(7)	0.08214(9)	0.0325(3)	1

Tabelle 12: Anisotrope Temperaturfaktoren für **6**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K (1)	0.0278 (2)	0.0358 (2)	0.02383 (18)	0.00191 (16)	0.01215 (15)	0.00078 (17)
N (1)	0.0185 (9)	0.0385 (8)	0.0235 (7)	0.0039 (6)	0.0090 (6)	-0.0004 (6)
O (1)	0.0288 (8)	0.0490 (8)	0.0323 (7)	-0.0032 (6)	0.0081 (6)	-0.0039 (6)
O (2)	0.0309 (9)	0.0583 (9)	0.0293 (7)	0.0003 (6)	0.0110 (6)	0.0035 (6)
C (1)	0.0235 (11)	0.0263 (9)	0.0248 (8)	0.0053 (7)	0.0113 (7)	0.0010 (7)
C (2)	0.0226 (11)	0.0292 (9)	0.0262 (8)	0.0016 (7)	0.0099 (7)	-0.0001 (7)
C (3)	0.0348 (13)	0.0289 (9)	0.0339 (9)	0.0028 (8)	0.0202 (8)	0.0050 (8)
C (4)	0.0190 (11)	0.0356 (10)	0.0424 (11)	0.0055 (8)	0.0138 (8)	0.0033 (8)
C (5)	0.0231 (12)	0.0324 (10)	0.0312 (9)	0.0002 (7)	0.0051 (8)	-0.0005 (8)
C (6)	0.0281 (12)	0.0317 (9)	0.0247 (8)	0.0010 (7)	0.0122 (8)	0.0017 (8)
C (7)	0.0238 (11)	0.0259 (8)	0.0226 (8)	-0.0011 (7)	0.0111 (7)	0.0000 (7)
C (8)	0.0222 (11)	0.0262 (9)	0.0295 (9)	0.0003 (7)	0.0138 (8)	-0.0040 (7)
C (9)	0.0312 (12)	0.0276 (9)	0.0254 (9)	0.0055 (7)	0.0128 (8)	-0.0011 (7)
C (10)	0.0241 (11)	0.0327 (10)	0.0266 (9)	0.0031 (7)	0.0042 (7)	0.0012 (7)
C (11)	0.0207 (11)	0.0311 (9)	0.0314 (9)	-0.0008 (7)	0.0115 (8)	-0.0034 (7)
C (12)	0.0270 (11)	0.0247 (8)	0.0232 (8)	0.0021 (6)	0.0139 (7)	-0.0024 (7)
C (13)	0.0399 (14)	0.0582 (13)	0.0271 (9)	0.0000 (9)	0.0142 (9)	0.0017 (10)
C (14)	0.0408 (14)	0.0461 (11)	0.0260 (9)	-0.0038 (8)	0.0096 (9)	-0.0025 (9)
C (15)	0.0310 (13)	0.0561 (13)	0.0419 (12)	-0.0012 (10)	0.0059 (9)	-0.0077 (10)
C (16)	0.0300 (15)	0.0755 (16)	0.0519 (13)	-0.0112 (12)	0.0169 (10)	0.0053 (11)
F (1)	0.0327 (7)	0.0447 (6)	0.0276 (5)	-0.0070 (4)	0.0112 (4)	-0.0017 (5)
F (2)	0.0379 (8)	0.0532 (7)	0.0444 (6)	-0.0043 (5)	0.0261 (5)	0.0084 (5)
F (3)	0.0243 (7)	0.0573 (8)	0.0599 (8)	0.0027 (6)	0.0184 (6)	0.0057 (5)
F (4)	0.0263 (7)	0.0627 (8)	0.0392 (6)	-0.0075 (5)	0.0008 (5)	-0.0023 (5)
F (5)	0.0343 (7)	0.0534 (7)	0.0259 (5)	-0.0067 (5)	0.0124 (5)	0.0010 (5)
F (6)	0.0244 (6)	0.0388 (6)	0.0363 (6)	0.0076 (4)	0.0147 (5)	-0.0057 (4)
F (7)	0.0399 (8)	0.0460 (6)	0.0331 (6)	0.0181 (5)	0.0116 (5)	-0.0035 (5)
F (8)	0.0275 (7)	0.0519 (7)	0.0368 (6)	0.0120 (5)	0.0010 (5)	-0.0009 (5)
F (9)	0.0213 (7)	0.0472 (7)	0.0429 (6)	0.0063 (5)	0.0120 (5)	-0.0064 (5)
F (10)	0.0297 (7)	0.0416 (6)	0.0288 (5)	0.0093 (4)	0.0144 (4)	-0.0051 (4)

7. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NMe}_2)_2]$ 7



Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Ti}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	832.32
Kristallgröße/ mm^3	$0.30 \times 0.30 \times 0.20$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, rot
Gitterkonstanten	$a = 1790.2(1) \text{ pm}$ $b = 1266.4(1) \text{ pm}$ $c = 1508.7(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116.786(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$3053.3(4) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.811
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/\text{c}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Meßtemperatur/K	198(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.55 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	2632
Zahl der unabhängigen Reflexe	2545 [$R_{\text{int}} = 0.0134$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2039 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	264
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0369
wR2 (sämtliche Daten)	0.0969
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.233 \cdot 10^{30} / -0.319 \cdot 10^{30}$

Die kristallographische C_2 -Achse der Verbindung verläuft durch das Titanatom. Durch Anwenden der Symmetrieoperation (Drehung) wird die zweite Molekülhälfte erzeugt.

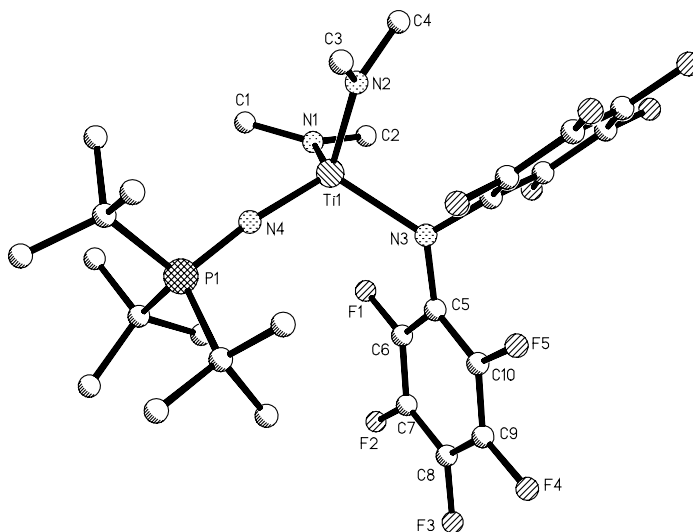
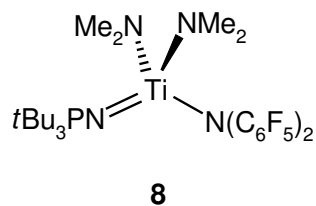
Tabelle 13: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **7**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Ti (1)	0.0000	0.31200 (5)	0.2500	0.03582 (19)	1
N (1)	0.07114 (16)	0.21959 (19)	0.22933 (17)	0.0566 (7)	1
N (2)	-0.07233 (12)	0.36427 (16)	0.10812 (14)	0.0330 (5)	1
C (1)	0.0494 (4)	0.1179 (4)	0.1793 (4)	0.0972 (17)	1
C (2)	0.1591 (3)	0.2461 (4)	0.2587 (3)	0.0747 (12)	1
C (10)	-0.06810 (14)	0.30820 (19)	0.02909 (17)	0.0327 (5)	1
C (11)	-0.12028 (16)	0.2242 (2)	-0.0179 (2)	0.0413 (6)	1
C (12)	-0.11508 (17)	0.1679 (2)	-0.0927 (2)	0.0465 (7)	1
C (13)	-0.05654 (17)	0.1948 (2)	-0.1234 (2)	0.0441 (6)	1
C (14)	-0.00249 (16)	0.2765 (2)	-0.07741 (19)	0.0418 (6)	1
C (15)	-0.00798 (15)	0.33116 (19)	-0.00195 (19)	0.0363 (6)	1
C (16)	-0.13010 (14)	0.44518 (19)	0.08452 (17)	0.0302 (5)	1
C (17)	-0.18829 (15)	0.4815 (2)	-0.00887 (17)	0.0367 (6)	1
C (18)	0.24346 (16)	0.5614 (2)	0.51991 (19)	0.0438 (7)	1
C (19)	0.24399 (16)	0.6116 (2)	0.4399 (2)	0.0445 (7)	1
C (20)	0.18666 (16)	0.5801 (2)	0.34634 (18)	0.0389 (6)	1
C (21)	0.13302 (14)	0.4999 (2)	0.33717 (17)	0.0321 (5)	1
F (1)	-0.17848 (10)	0.19544 (15)	0.01040 (14)	0.0644 (5)	1
F (2)	-0.16738 (12)	0.08705 (16)	-0.13654 (15)	0.0754 (6)	1
F (3)	-0.05156 (12)	0.14196 (15)	-0.19727 (13)	0.0670 (5)	1
F (4)	0.05488 (11)	0.30284 (15)	-0.10734 (13)	0.0618 (5)	1
F (5)	0.04688 (10)	0.40894 (13)	0.04291 (12)	0.0529 (4)	1
F (6)	-0.19189 (10)	0.43801 (13)	-0.09198 (10)	0.0515 (4)	1
F (7)	0.29850 (11)	0.59108 (16)	0.61216 (11)	0.0707 (6)	1
F (8)	0.29818 (11)	0.68948 (15)	0.45150 (13)	0.0677 (5)	1
F (9)	0.18366 (10)	0.62863 (14)	0.26579 (11)	0.0569 (5)	1
F (10)	0.07647 (8)	0.46789 (12)	0.24394 (10)	0.0411 (4)	1

Tabelle 14: Anisotrope Temperaturfaktoren für **7**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	0.0371(4)	0.0313(4)	0.0322(3)	0.000	0.0095(3)	0.000
N(1)	0.0681(17)	0.0477(14)	0.0405(13)	-0.0005(11)	0.0126(12)	0.0237(13)
N(2)	0.0310(11)	0.0338(11)	0.0311(10)	-0.0037(9)	0.0112(9)	-0.0003(9)
C(1)	0.128(5)	0.057(2)	0.072(3)	-0.017(2)	0.014(3)	0.036(3)
C(2)	0.070(2)	0.096(3)	0.062(2)	0.003(2)	0.033(2)	0.039(2)
C(10)	0.0340(13)	0.0321(13)	0.0310(12)	-0.0018(11)	0.0139(10)	0.0000(11)
C(11)	0.0343(13)	0.0462(15)	0.0482(15)	-0.0086(12)	0.0229(12)	-0.0094(12)
C(12)	0.0436(15)	0.0422(16)	0.0534(16)	-0.0181(13)	0.0215(13)	-0.0148(13)
C(13)	0.0520(16)	0.0440(16)	0.0419(14)	-0.0120(13)	0.0260(13)	-0.0043(13)
C(14)	0.0416(14)	0.0481(16)	0.0416(15)	0.0021(12)	0.0241(12)	-0.0024(13)
C(15)	0.0361(13)	0.0317(13)	0.0381(13)	-0.0003(11)	0.0141(11)	-0.0052(11)
C(16)	0.0261(12)	0.0312(13)	0.0310(12)	-0.0010(10)	0.0109(10)	-0.0053(10)
C(17)	0.0390(14)	0.0397(15)	0.0282(12)	-0.0043(11)	0.0124(11)	-0.0051(12)
C(18)	0.0388(14)	0.0493(17)	0.0324(14)	-0.0082(12)	0.0065(12)	-0.0062(13)
C(19)	0.0399(15)	0.0465(16)	0.0465(16)	-0.0079(13)	0.0188(13)	-0.0148(13)
C(20)	0.0424(14)	0.0443(15)	0.0350(14)	-0.0013(12)	0.0219(12)	-0.0025(12)
C(21)	0.0289(13)	0.0387(14)	0.0262(12)	-0.0063(10)	0.0102(10)	-0.0007(11)
F(1)	0.0556(10)	0.0751(12)	0.0804(12)	-0.0331(10)	0.0465(9)	-0.0333(9)
F(2)	0.0773(12)	0.0701(13)	0.0929(14)	-0.0487(11)	0.0508(11)	-0.0406(10)
F(3)	0.0819(13)	0.0697(12)	0.0641(11)	-0.0284(9)	0.0457(10)	-0.0114(10)
F(4)	0.0694(11)	0.0710(12)	0.0665(11)	-0.0099(9)	0.0496(9)	-0.0178(9)
F(5)	0.0562(9)	0.0520(10)	0.0570(10)	-0.0147(8)	0.0312(8)	-0.0257(8)
F(6)	0.0613(10)	0.0536(10)	0.0292(8)	-0.0074(7)	0.0110(7)	0.0074(8)
F(7)	0.0738(12)	0.0766(13)	0.0378(9)	-0.0084(9)	0.0041(9)	-0.0307(10)
F(8)	0.0692(11)	0.0730(12)	0.0588(11)	-0.0140(9)	0.0268(9)	-0.0396(10)
F(9)	0.0674(11)	0.0666(11)	0.0430(9)	-0.0003(8)	0.0302(8)	-0.0219(9)
F(10)	0.0411(8)	0.0506(9)	0.0282(7)	-0.0037(7)	0.0127(6)	-0.0097(7)

8. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NP}t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$ 8



Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{PTi}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	700.50
Kristallgröße/ mm^3	$0.35 \times 0.20 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, rot
Gitterkonstanten	$a = 1150.3(1) \text{ pm}$ $b = 1309.5(1) \text{ pm}$ $c = 2218.7(3) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.231(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$3253.4(5) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.430
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.39 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	6022
Zahl der unabhängigen Reflexe	5716 [$R_{\text{int}} = 0.0278$]

Zahl der beobachteten Reflexe	4235 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	411
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0562
wR2 (sämtliche Daten)	0.1639
Restelektronendichte/e/m ³	$0.593 \cdot 10^{30} / -0.855 \cdot 10^{30}$

Tabelle 15: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **8**

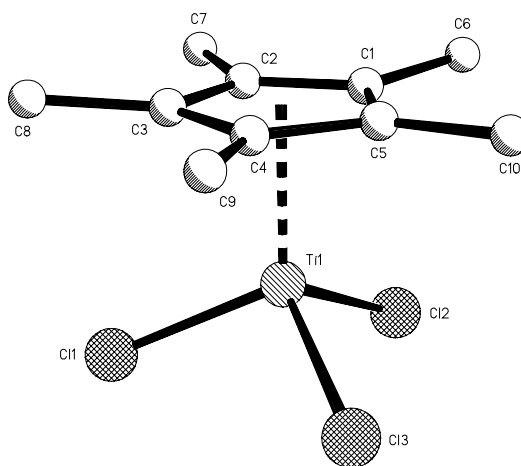
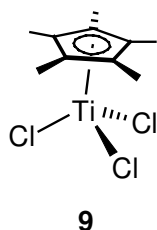
Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Ti (1)	0.01876 (8)	0.67676 (7)	0.10953 (4)	0.0283 (2)	1
N (1)	-0.0067 (4)	0.5348 (3)	0.1136 (2)	0.0372 (11)	1
N (2)	0.1487 (4)	0.6924 (3)	0.0702 (2)	0.0337 (10)	1
N (3)	0.0885 (4)	0.7381 (3)	0.1955 (2)	0.0317 (10)	1
N (4)	-0.1138 (4)	0.7404 (3)	0.0691 (2)	0.0303 (9)	1
P (1)	-0.23449 (11)	0.80096 (10)	0.04100 (6)	0.0277 (3)	1
F (1)	-0.0852 (3)	0.6158 (3)	0.22634 (16)	0.0508 (9)	1
F (2)	-0.2117 (3)	0.6701 (3)	0.30819 (18)	0.0650 (11)	1
F (3)	-0.1658 (4)	0.8504 (4)	0.37108 (19)	0.0761 (13)	1
F (4)	0.0094 (4)	0.9742 (3)	0.3484 (2)	0.0780 (13)	1
F (5)	0.1314 (3)	0.9243 (3)	0.26461 (18)	0.0572 (10)	1
F (6)	0.2490 (3)	0.6153 (3)	0.27774 (15)	0.0493 (9)	1
F (7)	0.4870 (3)	0.6409 (3)	0.29871 (18)	0.0686 (12)	1
F (8)	0.5806 (3)	0.7962 (3)	0.24363 (17)	0.0620 (11)	1
F (9)	0.4328 (3)	0.9273 (3)	0.16793 (17)	0.0554 (10)	1
F (10)	0.1951 (3)	0.9031 (2)	0.14666 (15)	0.0446 (8)	1
C (1)	-0.0907 (6)	0.4766 (5)	0.0665 (4)	0.066 (2)	1
C (2)	0.0554 (7)	0.4699 (5)	0.1640 (3)	0.069 (2)	1
C (3)	0.1676 (5)	0.7749 (5)	0.0301 (3)	0.0425 (14)	1
C (4)	0.2472 (5)	0.6196 (5)	0.0800 (3)	0.0482 (15)	1
C (5)	0.0279 (5)	0.7672 (4)	0.2408 (2)	0.0359 (12)	1
C (6)	-0.0610 (5)	0.7066 (4)	0.2546 (3)	0.0430 (14)	1
C (7)	-0.1275 (5)	0.7337 (5)	0.2969 (3)	0.0435 (14)	1
C (8)	-0.1038 (6)	0.8242 (6)	0.3288 (3)	0.0519 (17)	1
C (9)	-0.0163 (6)	0.8852 (5)	0.3175 (3)	0.0503 (16)	1
C (10)	0.0486 (5)	0.8586 (5)	0.2745 (3)	0.0409 (14)	1
C (11)	0.2130 (5)	0.7570 (4)	0.2097 (2)	0.0335 (12)	1
C (12)	0.2924 (5)	0.6934 (4)	0.2494 (2)	0.0353 (12)	1
C (13)	0.4152 (5)	0.7045 (5)	0.2608 (3)	0.0434 (14)	1
C (14)	0.4615 (5)	0.7820 (5)	0.2327 (3)	0.0438 (15)	1
C (15)	0.3870 (5)	0.8487 (5)	0.1939 (2)	0.0401 (13)	1
C (16)	0.2653 (5)	0.8355 (4)	0.1834 (2)	0.0331 (12)	1
C (17)	-0.2276 (5)	0.9280 (4)	0.0814 (2)	0.0346 (12)	1
C (18)	-0.3196 (5)	1.0076 (4)	0.0489 (3)	0.0447 (15)	1
C (19)	-0.2431 (6)	0.9151 (5)	0.1478 (3)	0.0547 (17)	1
C (20)	-0.1017 (5)	0.9722 (5)	0.0882 (3)	0.0509 (16)	1
C (21)	-0.3654 (5)	0.7235 (5)	0.0544 (3)	0.0432 (14)	1
C (22)	-0.3905 (6)	0.6342 (5)	0.0101 (4)	0.064 (2)	1
C (23)	-0.4807 (5)	0.7874 (5)	0.0472 (4)	0.066 (2)	1

C (24)	-0.3302 (6)	0.6776 (5)	0.1199 (3)	0.0596 (19)	1
C (25)	-0.2480 (5)	0.8197 (4)	-0.0445 (3)	0.0365 (12)	1
C (26)	-0.1590 (5)	0.9008 (5)	-0.0553 (3)	0.0505 (16)	1
C (27)	-0.2124 (6)	0.7203 (5)	-0.0722 (3)	0.0549 (18)	1
C (28)	-0.3727 (5)	0.8529 (5)	-0.0813 (3)	0.0506 (16)	1

Tabelle 16: Anisotrope Temperaturfaktoren für **8**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti (1)	0.0276 (5)	0.0254 (5)	0.0317 (5)	0.0007 (4)	0.0066 (4)	0.0035 (4)
N (1)	0.044 (3)	0.029 (2)	0.040 (3)	0.001 (2)	0.011 (2)	0.004 (2)
N (2)	0.033 (2)	0.032 (2)	0.036 (2)	0.000 (2)	0.0074 (19)	0.006 (2)
N (3)	0.025 (2)	0.031 (2)	0.039 (2)	-0.003 (2)	0.0070 (18)	0.0023 (18)
N (4)	0.029 (2)	0.025 (2)	0.037 (2)	0.0050 (19)	0.0090 (18)	0.0041 (18)
P (1)	0.0216 (6)	0.0267 (7)	0.0353 (7)	0.0010 (6)	0.0076 (5)	0.0012 (5)
F (1)	0.061 (2)	0.042 (2)	0.054 (2)	-0.0035 (17)	0.0239 (18)	-0.0099 (17)
F (2)	0.063 (2)	0.076 (3)	0.066 (2)	0.017 (2)	0.037 (2)	0.001 (2)
F (3)	0.072 (3)	0.101 (3)	0.066 (3)	-0.015 (2)	0.039 (2)	0.021 (2)
F (4)	0.076 (3)	0.072 (3)	0.091 (3)	-0.044 (3)	0.030 (2)	0.006 (2)
F (5)	0.051 (2)	0.044 (2)	0.081 (3)	-0.0233 (19)	0.0242 (19)	-0.0071 (17)
F (6)	0.052 (2)	0.051 (2)	0.0435 (19)	0.0136 (17)	0.0096 (16)	0.0058 (17)
F (7)	0.049 (2)	0.084 (3)	0.065 (2)	0.022 (2)	-0.0032 (19)	0.027 (2)
F (8)	0.0288 (17)	0.094 (3)	0.061 (2)	-0.009 (2)	0.0074 (16)	0.0054 (19)
F (9)	0.048 (2)	0.060 (2)	0.061 (2)	0.0014 (19)	0.0186 (18)	-0.0137 (18)
F (10)	0.0435 (18)	0.0355 (18)	0.050 (2)	0.0090 (15)	0.0012 (15)	0.0018 (15)
C (1)	0.058 (4)	0.050 (4)	0.083 (5)	-0.010 (4)	0.003 (4)	0.001 (3)
C (2)	0.105 (6)	0.044 (4)	0.053 (4)	0.008 (3)	0.007 (4)	0.029 (4)
C (3)	0.038 (3)	0.045 (3)	0.046 (3)	0.003 (3)	0.013 (3)	-0.005 (3)
C (4)	0.034 (3)	0.045 (4)	0.066 (4)	-0.002 (3)	0.013 (3)	0.010 (3)
C (5)	0.034 (3)	0.038 (3)	0.037 (3)	0.001 (2)	0.011 (2)	0.008 (2)
C (6)	0.044 (3)	0.036 (3)	0.051 (4)	0.000 (3)	0.017 (3)	0.001 (3)
C (7)	0.034 (3)	0.054 (4)	0.043 (3)	0.014 (3)	0.009 (3)	0.012 (3)
C (8)	0.047 (4)	0.067 (5)	0.047 (4)	-0.002 (3)	0.022 (3)	0.019 (3)
C (9)	0.049 (4)	0.052 (4)	0.050 (4)	-0.015 (3)	0.012 (3)	0.014 (3)
C (10)	0.035 (3)	0.044 (3)	0.044 (3)	-0.005 (3)	0.008 (3)	0.007 (3)
C (11)	0.040 (3)	0.032 (3)	0.030 (3)	0.000 (2)	0.012 (2)	0.012 (2)
C (12)	0.044 (3)	0.038 (3)	0.026 (3)	0.004 (2)	0.011 (2)	0.009 (3)
C (13)	0.038 (3)	0.052 (4)	0.038 (3)	0.005 (3)	0.002 (2)	0.020 (3)
C (14)	0.024 (3)	0.067 (4)	0.039 (3)	-0.013 (3)	0.002 (2)	0.005 (3)
C (15)	0.041 (3)	0.050 (4)	0.033 (3)	-0.002 (3)	0.015 (2)	0.002 (3)
C (16)	0.033 (3)	0.030 (3)	0.034 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)	0.006 (2)
C (17)	0.029 (3)	0.033 (3)	0.039 (3)	-0.002 (2)	0.000 (2)	0.006 (2)
C (18)	0.050 (4)	0.033 (3)	0.045 (3)	0.000 (3)	0.000 (3)	0.014 (3)
C (19)	0.071 (5)	0.050 (4)	0.042 (3)	-0.009 (3)	0.012 (3)	0.017 (3)
C (20)	0.043 (3)	0.043 (4)	0.061 (4)	-0.006 (3)	-0.001 (3)	-0.003 (3)
C (21)	0.028 (3)	0.040 (3)	0.063 (4)	0.006 (3)	0.015 (3)	-0.005 (2)
C (22)	0.053 (4)	0.038 (4)	0.097 (6)	-0.010 (4)	0.008 (4)	-0.021 (3)
C (23)	0.029 (3)	0.061 (4)	0.112 (6)	0.019 (4)	0.026 (4)	0.003 (3)
C (24)	0.052 (4)	0.056 (4)	0.077 (5)	0.021 (4)	0.029 (4)	-0.006 (3)
C (25)	0.032 (3)	0.035 (3)	0.040 (3)	0.002 (2)	0.003 (2)	0.007 (2)
C (26)	0.046 (4)	0.059 (4)	0.050 (4)	0.016 (3)	0.019 (3)	0.007 (3)
C (27)	0.070 (4)	0.061 (4)	0.028 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)	0.028 (4)
C (28)	0.043 (3)	0.053 (4)	0.052 (4)	-0.002 (3)	0.004 (3)	0.010 (3)

9. Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3]$ **9**



Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Ti}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	289.47
Kristallgröße/ mm^3	$0.40 \times 0.20 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	Plättchen, rot
Gitterkonstanten	$a = 872.7(1) \text{ pm}$ $b = 1304.1(1) \text{ pm}$ $c = 1149.4(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.694(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$1289.5(1) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.491
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.38 \leq T \leq 24.95^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	2385
Zahl der unabhängigen Reflexe	2267 [$R_{\text{int}} = 0.0240$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2083 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden

Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	133
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0392
wR2 (sämtliche Daten)	0.1121
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.556 \cdot 10^{30} / -0.762 \cdot 10^{30}$

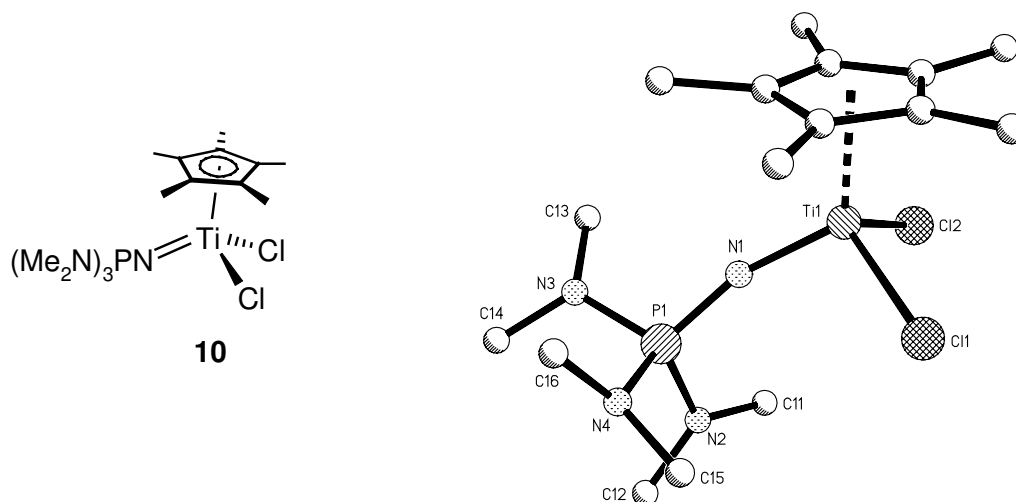
Tabelle 17: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **9**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Ti (1)	0.13445 (5)	0.25100 (3)	0.83274 (4)	0.02738 (19)	1
Cl (1)	0.38976 (9)	0.22097 (10)	0.85183 (8)	0.0652 (3)	1
Cl (2)	0.12059 (12)	0.39487 (6)	0.93661 (7)	0.0544 (3)	1
Cl (3)	0.05370 (9)	0.13107 (6)	0.94850 (7)	0.0445 (2)	1
C (1)	-0.0428 (3)	0.3345 (2)	0.6853 (2)	0.0313 (6)	1
C (2)	0.0997 (3)	0.3229 (2)	0.6432 (2)	0.0308 (6)	1
C (3)	0.1266 (3)	0.2163 (2)	0.6299 (2)	0.0297 (6)	1
C (4)	0.0024 (3)	0.1624 (2)	0.6670 (2)	0.0296 (6)	1
C (5)	-0.1025 (3)	0.2352 (2)	0.7014 (2)	0.0306 (6)	1
C (6)	-0.1234 (4)	0.4337 (2)	0.7013 (3)	0.0477 (8)	1
C (7)	0.2001 (4)	0.4079 (2)	0.6104 (3)	0.0486 (8)	1
C (8)	0.2557 (4)	0.1710 (2)	0.5765 (3)	0.0430 (7)	1
C (9)	-0.0200 (4)	0.0483 (2)	0.6627 (3)	0.0422 (7)	1
C (10)	-0.2534 (3)	0.2117 (3)	0.7406 (3)	0.0455 (8)	1

Tabelle 18: Anisotrope Temperaturfaktoren für **9**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti (1)	0.0254 (3)	0.0291 (3)	0.0278 (3)	0.00031 (17)	0.0050 (2)	-0.00176 (17)
Cl (1)	0.0266 (4)	0.1191 (9)	0.0488 (5)	0.0038 (5)	0.0030 (3)	0.0059 (4)
Cl (2)	0.0848 (7)	0.0343 (4)	0.0406 (4)	-0.0089 (3)	0.0000 (4)	-0.0039 (4)
Cl (3)	0.0539 (5)	0.0398 (4)	0.0408 (4)	0.0112 (3)	0.0106 (3)	-0.0038 (3)
C (1)	0.0313 (14)	0.0314 (14)	0.0291 (13)	0.0009 (11)	-0.0010 (11)	0.0039 (11)
C (2)	0.0360 (14)	0.0301 (13)	0.0262 (13)	0.0043 (10)	0.0048 (11)	-0.0013 (11)
C (3)	0.0309 (13)	0.0316 (13)	0.0270 (13)	-0.0009 (11)	0.0063 (11)	-0.0020 (11)
C (4)	0.0306 (13)	0.0309 (13)	0.0268 (13)	-0.0032 (10)	0.0032 (10)	-0.0029 (11)
C (5)	0.0247 (13)	0.0372 (14)	0.0287 (13)	-0.0022 (11)	0.0010 (10)	-0.0013 (11)
C (6)	0.0481 (18)	0.0350 (16)	0.0582 (19)	-0.0021 (14)	0.0038 (15)	0.0137 (14)
C (7)	0.0552 (19)	0.0391 (16)	0.0538 (19)	0.0076 (14)	0.0160 (15)	-0.0118 (15)
C (8)	0.0422 (17)	0.0470 (17)	0.0437 (17)	-0.0064 (14)	0.0185 (13)	0.0023 (14)
C (9)	0.0483 (17)	0.0294 (14)	0.0484 (17)	-0.0047 (12)	0.0072 (14)	-0.0067 (13)
C (10)	0.0285 (14)	0.060 (2)	0.0493 (18)	-0.0052 (15)	0.0111 (13)	-0.0045 (14)

10. Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}\text{Cl}_2]$ 10



Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PTi}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	431.23
Kristallgröße/ mm^3	$0.80 \times 0.60 \times 0.40$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, gelb
Gitterkonstanten	$a = 1267.6(1) \text{ pm}$ $b = 1245.2(1) \text{ pm}$ $c = 1410.7(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.593(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2173.0(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.318
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.21 \leq T \leq 24.96^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3985
Zahl der unabhängigen Reflexe	3803 [$R_{\text{int}} = 0.1911$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3370 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	228
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97

Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0498
wR2 (sämtliche Daten)	0.1577
Restelektronendichte/e/m ³	$0.873 \cdot 10^{30} / -0.679 \cdot 10^{30}$

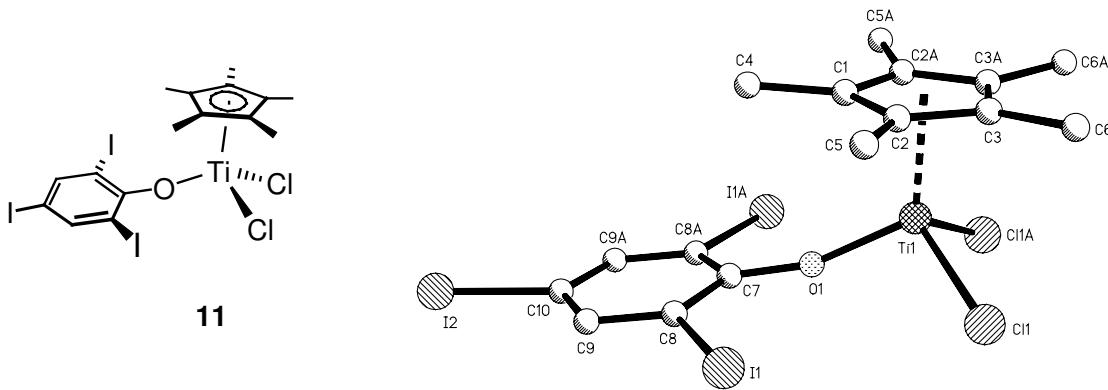
Tabelle 19: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **10**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Ti (1)	0.77567 (4)	0.16816 (4)	0.01907 (3)	0.0163 (2)	1
Cl (1)	0.89202 (6)	0.17189 (7)	0.16920 (5)	0.0354 (3)	1
Cl (2)	0.75260 (6)	-0.01402 (6)	-0.01024 (6)	0.0289 (2)	1
P (1)	0.56037 (5)	0.24102 (6)	0.10245 (5)	0.0176 (2)	1
N (1)	0.65013 (18)	0.20687 (19)	0.04622 (17)	0.0206 (5)	1
N (2)	0.5384 (2)	0.1415 (2)	0.17171 (19)	0.0292 (6)	1
N (3)	0.45178 (19)	0.2826 (2)	0.02395 (18)	0.0270 (6)	1
N (4)	0.58815 (19)	0.34281 (19)	0.17854 (18)	0.0229 (5)	1
C (1)	0.8786 (2)	0.1648 (2)	-0.1081 (2)	0.0207 (6)	1
C (2)	0.7706 (2)	0.2002 (2)	-0.1466 (2)	0.0224 (6)	1
C (3)	0.7560 (2)	0.3000 (2)	-0.1035 (2)	0.0229 (6)	1
C (4)	0.8523 (2)	0.3229 (2)	-0.0340 (2)	0.0221 (6)	1
C (5)	0.9288 (2)	0.2404 (2)	-0.0396 (2)	0.0211 (6)	1
C (6)	0.9302 (2)	0.0664 (3)	-0.1390 (2)	0.0275 (7)	1
C (7)	0.6911 (3)	0.1455 (3)	-0.2264 (2)	0.0361 (8)	1
C (8)	0.6593 (3)	0.3729 (3)	-0.1282 (3)	0.0349 (8)	1
C (9)	0.8733 (3)	0.4215 (3)	0.0286 (3)	0.0397 (8)	1
C (10)	1.0449 (2)	0.2400 (3)	0.0146 (3)	0.0330 (8)	1
C (11)	0.5555 (3)	0.0302 (3)	0.1477 (3)	0.0401 (9)	1
C (12)	0.4642 (4)	0.1513 (3)	0.2378 (3)	0.0513 (11)	1
C (13)	0.4236 (3)	0.2376 (3)	-0.0727 (2)	0.0302 (7)	1
C (14)	0.3565 (3)	0.3193 (3)	0.0577 (3)	0.0431 (9)	1
C (15)	0.6734 (3)	0.3275 (3)	0.2660 (2)	0.0385 (8)	1
C (16)	0.5901 (3)	0.4521 (3)	0.1399 (3)	0.0335 (7)	1

Tabelle 20: Anisotrope Temperaturfaktoren für **10**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti (1)	0.0137 (3)	0.0202 (3)	0.0158 (3)	0.00240 (18)	0.0049 (2)	0.00358 (17)
Cl (1)	0.0292 (4)	0.0554 (6)	0.0189 (4)	0.0041 (3)	-0.0006 (3)	0.0075 (3)
Cl (2)	0.0322 (4)	0.0213 (4)	0.0381 (4)	0.0022 (3)	0.0184 (3)	0.0018 (3)
P (1)	0.0140 (4)	0.0214 (4)	0.0179 (4)	-0.0026 (3)	0.0051 (3)	0.0018 (3)
N (1)	0.0191 (12)	0.0218 (12)	0.0224 (12)	-0.0029 (10)	0.0076 (9)	0.0020 (10)
N (2)	0.0387 (15)	0.0245 (13)	0.0310 (14)	-0.0006 (11)	0.0221 (12)	0.0022 (11)
N (3)	0.0157 (12)	0.0374 (15)	0.0259 (13)	-0.0101 (11)	-0.0001 (10)	0.0041 (11)
N (4)	0.0217 (12)	0.0251 (13)	0.0211 (12)	-0.0049 (10)	0.0028 (10)	0.0004 (10)
C (1)	0.0181 (14)	0.0270 (16)	0.0197 (13)	0.0040 (11)	0.0101 (11)	0.0009 (11)
C (2)	0.0206 (14)	0.0311 (16)	0.0163 (13)	0.0072 (12)	0.0058 (11)	-0.0003 (12)
C (3)	0.0193 (14)	0.0267 (15)	0.0247 (15)	0.0106 (12)	0.0093 (11)	0.0036 (12)
C (4)	0.0217 (14)	0.0201 (14)	0.0265 (15)	0.0019 (11)	0.0100 (12)	-0.0012 (11)
C (5)	0.0148 (13)	0.0250 (15)	0.0248 (14)	0.0015 (12)	0.0074 (11)	-0.0005 (11)
C (6)	0.0300 (16)	0.0290 (17)	0.0278 (15)	-0.0012 (13)	0.0161 (13)	0.0029 (13)
C (7)	0.0281 (17)	0.056 (2)	0.0209 (15)	-0.0002 (15)	-0.0013 (13)	-0.0046 (15)
C (8)	0.0270 (16)	0.0352 (19)	0.0435 (19)	0.0181 (15)	0.0101 (14)	0.0114 (14)
C (9)	0.0337 (18)	0.0303 (19)	0.058 (2)	-0.0088 (16)	0.0155 (16)	-0.0038 (14)
C (10)	0.0149 (14)	0.045 (2)	0.0385 (18)	-0.0020 (15)	0.0045 (13)	-0.0012 (13)
C (11)	0.051 (2)	0.0259 (17)	0.053 (2)	0.0057 (16)	0.0322 (18)	0.0048 (15)
C (12)	0.076 (3)	0.036 (2)	0.059 (3)	-0.0035 (18)	0.052 (2)	-0.0015 (19)
C (13)	0.0257 (15)	0.0390 (18)	0.0227 (15)	-0.0064 (13)	-0.0016 (12)	-0.0048 (13)
C (14)	0.0185 (16)	0.061 (2)	0.049 (2)	-0.0131 (18)	0.0041 (15)	0.0116 (15)
C (15)	0.0331 (18)	0.054 (2)	0.0232 (16)	-0.0104 (15)	-0.0050 (14)	0.0021 (15)
C (16)	0.0406 (18)	0.0233 (16)	0.0384 (18)	-0.0055 (14)	0.0127 (15)	-0.0017 (14)

11. Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{O-2,4,6-I}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2]$ **11**



Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{I}_3\text{OTi} \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	737.83
Kristallgröße/ mm^3	$0.75 \times 0.36 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, rot
Gitterkonstanten	$a = 891.3(1) \text{ pm}$
	$b = 1423.0(1) \text{ pm}$
	$c = 978.8(1) \text{ pm}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 98.847(7)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	8000
Zellvolumen V/m^3	$1226.6(1) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	2.190
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{m}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.11 \leq T \leq 25.92^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	12003
Zahl der unabhängigen Reflexe	2445 [$R_{\text{int}} = 0.0345$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2257 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	empirisch
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	132

Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0323
wR2 (sämtliche Daten)	0.0809
Restelektronendichte/e/m ³	0.741 · 10 ³⁰ / -0.650 · 10 ³⁰

In der asymmetrischen Einheit ist ein Lösungsmittelmolekül Methylenchlorid enthalten. Die Verbindung besitzt eine Spiegelebene, die durch die Atome C(4)-C(1)-Ti-O-C(7)-C(10)-I(2) verläuft. Durch Anwenden der Symmetrieoperation wird die zweite Molekülhälfte erzeugt.

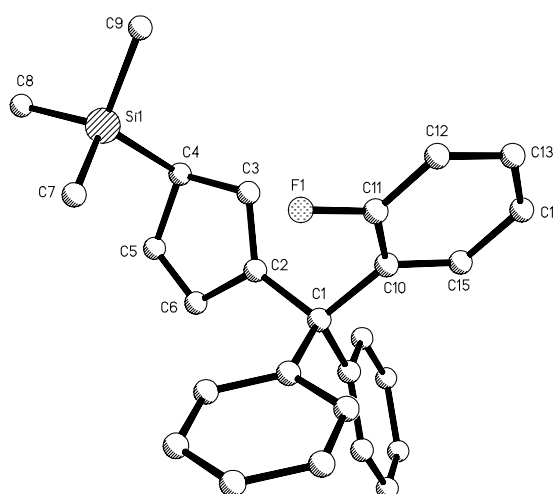
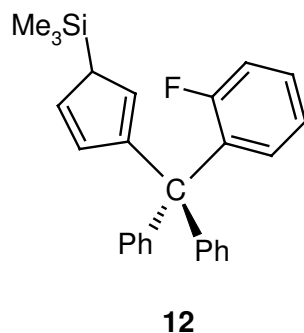
Tabelle 21: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **11**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Ti (1)	0.12069 (11)	0.2500	-0.50219 (11)	0.0262 (2)	1
I (1)	0.25159 (4)	0.03699 (2)	-0.21086 (4)	0.04649 (13)	1
I (2)	0.65602 (5)	0.2500	0.22776 (4)	0.04118 (14)	1
O (1)	0.1916 (5)	0.2500	-0.3167 (4)	0.0279 (9)	1
Cl (1)	-0.04502 (13)	0.12854 (9)	-0.52704 (12)	0.0387 (3)	1
Cl (2)	0.7841 (4)	0.1495 (3)	-0.1429 (3)	0.1248 (11)	1
C (1)	0.3694 (8)	0.2500	-0.5446 (9)	0.081 (4)	1
C (2)	0.2988 (7)	0.1705 (6)	-0.6107 (7)	0.067 (2)	1
C (3)	0.1869 (5)	0.2013 (4)	-0.7182 (5)	0.0405 (11)	1
C (4)	0.5013 (10)	0.2500	-0.4297 (11)	0.225 (15)	1
C (5)	0.3402 (17)	0.0694 (8)	-0.5843 (14)	0.174 (8)	1
C (6)	0.0917 (10)	0.1397 (7)	-0.8208 (8)	0.102 (4)	1
C (7)	0.2832 (6)	0.2500	-0.1944 (6)	0.0267 (12)	1
C (8)	0.3325 (5)	0.1659 (3)	-0.1279 (5)	0.0302 (9)	1
C (9)	0.4347 (5)	0.1653 (3)	-0.0045 (4)	0.0331 (10)	1
C (10)	0.4865 (7)	0.2500	0.0528 (6)	0.0320 (13)	1
C (11)	0.8614 (12)	0.2500	-0.2003 (13)	0.127 (7)	1

Tabelle 22: Anisotrope Temperaturfaktoren für **11**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti (1)	0.0195 (5)	0.0358 (6)	0.0220 (5)	0.000	-0.0011 (4)	0.000
I (1)	0.0545 (2)	0.03302 (19)	0.0470 (2)	0.00393 (13)	-0.00783 (16)	-0.00825 (13)
I (2)	0.0280 (2)	0.0686 (3)	0.0241 (2)	0.000	-0.00526 (16)	0.000
O (1)	0.026 (2)	0.035 (2)	0.021 (2)	0.000	-0.0023 (16)	0.000
Cl (1)	0.0354 (6)	0.0439 (6)	0.0349 (6)	-0.0031 (5)	0.0001 (4)	-0.0100 (5)
Cl (2)	0.131 (2)	0.158 (3)	0.0898 (17)	-0.0005 (18)	0.0323 (16)	0.055 (2)
C (1)	0.017 (3)	0.198 (14)	0.029 (4)	0.000	0.002 (3)	0.000
C (2)	0.061 (4)	0.094 (5)	0.055 (4)	0.035 (4)	0.036 (3)	0.049 (4)
C (3)	0.037 (2)	0.052 (3)	0.035 (2)	-0.006 (2)	0.015 (2)	-0.004 (2)
C (4)	0.016 (4)	0.62 (5)	0.037 (6)	0.000	-0.009 (4)	0.000
C (5)	0.240 (14)	0.144 (9)	0.183 (12)	0.110 (9)	0.172 (12)	0.153 (11)
C (6)	0.106 (6)	0.137 (8)	0.078 (5)	-0.071 (5)	0.057 (5)	-0.070 (6)
C (7)	0.018 (2)	0.036 (3)	0.025 (3)	0.000	0.000 (2)	0.000
C (8)	0.026 (2)	0.035 (2)	0.028 (2)	0.0022 (18)	0.0022 (16)	-0.0028 (17)
C (9)	0.029 (2)	0.042 (3)	0.027 (2)	0.0074 (19)	-0.0002 (17)	0.0015 (18)
C (10)	0.021 (3)	0.048 (4)	0.026 (3)	0.000	0.000 (2)	0.000
C (11)	0.038 (5)	0.29 (2)	0.060 (7)	0.000	0.023 (5)	0.000

12. Kristallstrukturanalyse von 1-(Diphenyl-*ortho*-fluorphenyl)methyl-3-trimethylsilyl-cyclopentadien 12



Summenformel	$C_{27}H_{27}FSi$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	298.58
Kristallgröße/ mm^3	$1.50 \times 1.35 \times 0.20$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1584.8(1)\text{ pm}$ $b = 1225.1(2)\text{ pm}$ $c = 1149.7(1)\text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.785(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2231.2(4) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.187
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.43 \leq T \leq 24.97^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4058
Zahl der unabhängigen Reflexe	3911 [$R_{int} = 0.0747$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3542 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	262
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0583
wR2 (sämtliche Daten)	0.1732
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.718 \cdot 10^{30} / -0.456 \cdot 10^{30}$

Tabelle 23: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **12**

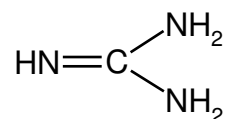
Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Si (1)	0.50190 (4)	0.26322 (5)	0.01963 (5)	0.0319 (2)	1
F (1)	0.32333 (9)	0.53587 (14)	0.06653 (13)	0.0551 (4)	1
C (1)	0.20001 (12)	0.37620 (16)	0.00733 (16)	0.0261 (4)	1
C (2)	0.27480 (12)	0.29701 (16)	0.01201 (16)	0.0265 (4)	1
C (3)	0.33784 (12)	0.28874 (17)	0.09327 (17)	0.0287 (4)	1
C (4)	0.39696 (13)	0.20023 (17)	0.06111 (18)	0.0311 (5)	1
C (5)	0.35435 (14)	0.15095 (17)	-0.04279 (19)	0.0347 (5)	1
C (6)	0.28497 (13)	0.20867 (17)	-0.07144 (19)	0.0321 (5)	1
C (7)	0.48142 (14)	0.3605 (2)	-0.1020 (2)	0.0408 (5)	1
C (8)	0.57445 (17)	0.1510 (2)	-0.0216 (2)	0.0543 (7)	1
C (9)	0.54994 (17)	0.3348 (2)	0.1483 (2)	0.0479 (6)	1
C (10)	0.19954 (12)	0.44434 (16)	0.12030 (17)	0.0279 (4)	1
C (11)	0.26263 (13)	0.52162 (19)	0.14330 (19)	0.0353 (5)	1
C (12)	0.26610 (16)	0.5855 (2)	0.2415 (2)	0.0451 (6)	1
C (13)	0.20503 (17)	0.5732 (2)	0.3240 (2)	0.0475 (6)	1
C (14)	0.14127 (16)	0.4988 (2)	0.3047 (2)	0.0434 (6)	1
C (15)	0.13822 (14)	0.43567 (18)	0.20360 (18)	0.0338 (5)	1
C (20)	0.11939 (12)	0.30494 (17)	-0.00396 (17)	0.0288 (4)	1
C (21)	0.11239 (14)	0.21401 (19)	0.06828 (19)	0.0360 (5)	1
C (22)	0.04147 (15)	0.1479 (2)	0.0625 (2)	0.0424 (6)	1
C (23)	-0.02362 (15)	0.1706 (2)	-0.0169 (2)	0.0449 (6)	1
C (24)	-0.01757 (15)	0.2595 (2)	-0.0888 (2)	0.0461 (6)	1
C (25)	0.05375 (13)	0.3267 (2)	-0.08300 (19)	0.0369 (5)	1
C (30)	0.20366 (12)	0.45626 (17)	-0.09631 (17)	0.0281 (4)	1
C (31)	0.15544 (15)	0.55143 (19)	-0.0943 (2)	0.0399 (5)	1
C (32)	0.15664 (17)	0.6262 (2)	-0.1843 (2)	0.0476 (6)	1
C (33)	0.20562 (16)	0.6073 (2)	-0.2796 (2)	0.0441 (6)	1
C (34)	0.25263 (15)	0.5126 (2)	-0.28412 (19)	0.0405 (5)	1
C (35)	0.25193 (13)	0.43836 (18)	-0.19285 (18)	0.0325 (5)	1

Tabelle 24: Anisotrope Temperaturfaktoren für **12**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si (1)	0.0290 (3)	0.0367 (4)	0.0300 (4)	0.0045 (2)	0.0020 (2)	0.0052 (2)
F (1)	0.0476 (9)	0.0641 (10)	0.0542 (9)	-0.0103 (7)	0.0112 (7)	-0.0145 (7)
C (1)	0.0250 (10)	0.0296 (10)	0.0240 (9)	0.0005 (8)	0.0027 (7)	-0.0018 (8)
C (2)	0.0263 (10)	0.0289 (10)	0.0244 (9)	0.0020 (8)	0.0050 (7)	-0.0034 (8)
C (3)	0.0287 (10)	0.0345 (11)	0.0232 (9)	0.0012 (8)	0.0054 (7)	-0.0019 (8)
C (4)	0.0334 (11)	0.0305 (10)	0.0294 (10)	0.0053 (8)	0.0014 (8)	0.0034 (8)
C (5)	0.0395 (11)	0.0265 (10)	0.0382 (11)	-0.0016 (9)	0.0026 (9)	0.0007 (8)
C (6)	0.0352 (11)	0.0296 (10)	0.0313 (11)	-0.0014 (8)	-0.0015 (8)	-0.0043 (8)
C (7)	0.0376 (12)	0.0479 (13)	0.0373 (12)	0.0103 (10)	0.0053 (9)	0.0015 (10)
C (8)	0.0481 (14)	0.0637 (17)	0.0514 (15)	0.0054 (13)	0.0071 (11)	0.0235 (13)
C (9)	0.0488 (14)	0.0526 (15)	0.0420 (13)	0.0065 (11)	-0.0062 (11)	-0.0076 (11)
C (10)	0.0276 (10)	0.0305 (10)	0.0257 (10)	0.0009 (8)	-0.0001 (8)	0.0034 (8)
C (11)	0.0319 (11)	0.0394 (12)	0.0349 (11)	-0.0040 (9)	0.0034 (9)	-0.0002 (9)
C (12)	0.0475 (13)	0.0408 (13)	0.0468 (13)	-0.0125 (11)	-0.0050 (11)	-0.0008 (10)
C (13)	0.0596 (15)	0.0481 (14)	0.0349 (12)	-0.0150 (11)	0.0008 (11)	0.0118 (12)
C (14)	0.0499 (14)	0.0477 (14)	0.0331 (11)	-0.0017 (10)	0.0112 (10)	0.0151 (11)
C (15)	0.0333 (11)	0.0360 (11)	0.0325 (11)	0.0019 (9)	0.0055 (8)	0.0047 (9)
C (20)	0.0264 (10)	0.0337 (11)	0.0266 (10)	-0.0034 (8)	0.0051 (8)	-0.0017 (8)
C (21)	0.0340 (11)	0.0384 (11)	0.0356 (11)	0.0040 (9)	0.0010 (9)	-0.0047 (9)
C (22)	0.0404 (12)	0.0411 (13)	0.0462 (13)	0.0024 (10)	0.0093 (10)	-0.0097 (10)
C (23)	0.0343 (12)	0.0521 (15)	0.0489 (14)	-0.0097 (11)	0.0077 (10)	-0.0159 (10)
C (24)	0.0314 (12)	0.0625 (16)	0.0439 (13)	-0.0039 (12)	-0.0050 (10)	-0.0085 (11)
C (25)	0.0327 (11)	0.0463 (13)	0.0316 (11)	0.0000 (10)	-0.0002 (9)	-0.0054 (9)
C (30)	0.0279 (10)	0.0295 (10)	0.0268 (10)	0.0014 (8)	-0.0002 (8)	-0.0025 (8)
C (31)	0.0451 (13)	0.0392 (12)	0.0358 (12)	0.0020 (10)	0.0061 (9)	0.0092 (10)
C (32)	0.0589 (15)	0.0383 (13)	0.0454 (13)	0.0080 (11)	-0.0004 (11)	0.0119 (11)
C (33)	0.0518 (14)	0.0438 (13)	0.0363 (12)	0.0149 (10)	-0.0033 (10)	-0.0034 (11)
C (34)	0.0402 (12)	0.0504 (14)	0.0311 (11)	0.0078 (10)	0.0044 (9)	-0.0023 (10)
C (35)	0.0311 (10)	0.0358 (11)	0.0305 (10)	0.0040 (9)	0.0026 (8)	0.0000 (8)

IV Organische Guanidinverbindungen und Kupfer-Komplexe mit Oligoguanidin-Liganden sowie N-alkylsubstituierter Imidazole

Guanidine sind Verbindungen der allgemeinen Formel:

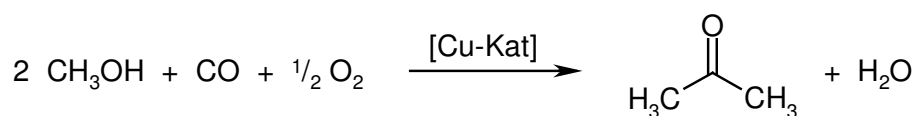


Bei einer Protonierung der Guanidgruppe am Imin-Stickstoff wird ein mehrfach mesomeriestabilisiertes Kation gebildet^[30]. Dadurch gehören Guanidine zu den stärksten organischen Basen.

Weitere bekannte organische Basen leiten sich vom 1,8-Naphthyldiamin ab. Durch Methylierung der Aminfunktionen gelangt man zum „klassischen Protonenschwamm“ (DMAN), der sich durch eine vielfach höhere Basizität auszeichnet als das primäre Diamin^[31]. In der alkylierten Spezies kommen sich die beiden Aminogruppen räumlich sehr nah. Die freien Elektronenpaare weisen dabei aufeinander zu. Durch eine Protonierung wird die extreme sterische Spannung aufgehoben. Das Proton equilibriert dabei zwischen den beiden Stickstoffatomen.

In der Dissertation von *V.Raab*^[32] wurde ein 1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidino)naphthalin (TMGN) dargestellt und hinsichtlich seiner basischen Eigenschaften untersucht. Da bei dieser Verbindung der sterische Anspruch in der Peripherie liegt, ist sie sowohl mono- als auch bisprotonierbar. Anhand der Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturanalysen wurde die Protonenschwammeigenschaft diskutiert.

Dimethylcarbonat (DMC) erlangt zunehmend als wirksames Methylierungsmittel an Bedeutung. In der großtechnischen Herstellung wird jedoch häufig noch das hochgiftige Phosgen eingesetzt. Die Verwendung von Kupferkatalystoren und CH₃OH, CO und O₂ als Rohstoffe umgehen dieses Problem.



Bei diesem Prozeß tritt jedoch Wasser als Nebenprodukt auf, was eine geringe Selektivität der Reaktion, eine Deaktivierung des Katalysators sowie die Hydrolyse des Produkts nach sich zieht. Weiterhin ist der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht vollständig geklärt. Eine genaue Kenntnis der katalytisch aktiven Spezies würde die Optimierung des Verfahrens stark unterstützen.

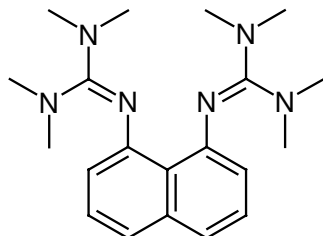
In der Natur gibt es etliche Beispiele für Kupfer-Oxokomplexe mit tripodalen Stickstoffliganden^[33]. Der elektronenreiche Guanidinligand sollte aufgrund seiner hohen Basizität ebenfalls in der Lage sein, einen Kupfer-Oxokomplex zu stabilisieren.

In einem weiteren Teil der Dissertation von *V. Raab* wurden neue Kupferkomplexe mit Oligoguanidinliganden dargestellt^[32]. Im Hinblick auf die mögliche Verwendung als Modellverbindung für die katalytisch aktive Spezies in der DMC-Katalyse wurde der Schwerpunkt auf d^9 - und d^{10} -Komplexe gelegt.

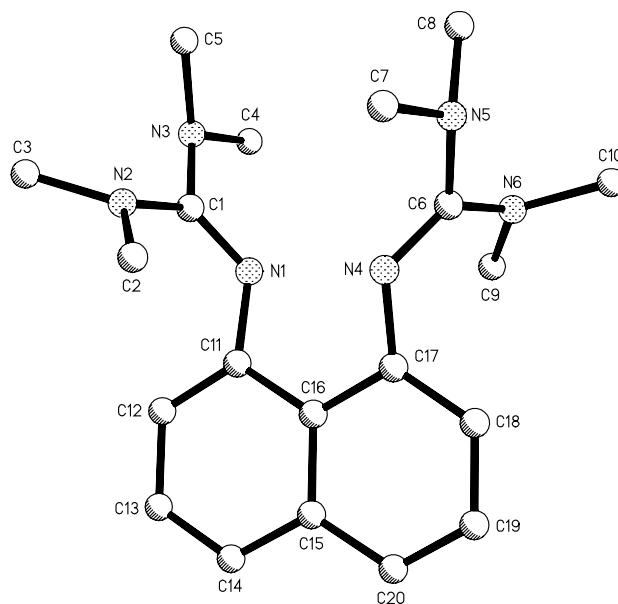
Im Rahmen der Diplomarbeit von *M. Merz* wurden weiterhin Kupferkomplexe mit N-alkylsubstituierten Imidazolen unter diesem Aspekt untersucht^[34]. Insbesondere Cu(II)-Verbindungen wurden erfolgreich als Katalysatoren für die DMC-Synthese im Zweiphasensystem eingesetzt.

Die Verwendung langer *n*-Alkylketten ($C_{11}H_{23}$ und $C_{12}H_{25}$) führt zu unterschiedlichen Packungseffekten, die sowohl von der Kettenlänge, den weiteren Liganden, der Oxidationsstufe des Metalls als auch vom Metall selber abhängen. *Dr. X. Li* variierte in ihren Arbeiten die aufgezählten Faktoren, um so die Unterschiede bei den Kristallstrukturen herauszuarbeiten.

13. Kristallstrukturanalyse von 1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidino)-naphthalin (TMGN) 13



13



Summenformel	$C_{20}H_{30}N_6$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	354.50
Kristallgröße/ mm^3	$0.50 \times 0.30 \times 0.3$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1313.7(1)\text{ pm}$ $b = 1165.1(2)\text{ pm}$ $c = 1480.1(1)\text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 113.786(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2072.9(4) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.136
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	183(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.43 \leq T \leq 24.87^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3725
Zahl der unabhängigen Reflexe	3315 [$R_{int} = 0.0354$]

Zahl der beobachteten Reflexe	1970 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	243
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0552
wR2 (sämtliche Daten)	0.1404
Restelektronendichte/e/m ³	0.147 · 10 ³⁰ / -0.214 · 10 ³⁰

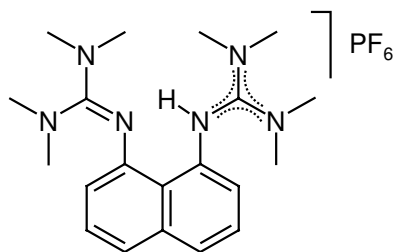
Tabelle 26: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **13**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
N(1)	0.49381 (15)	-0.05505 (18)	0.24613 (14)	0.0263 (5)	1
N(2)	0.66157 (15)	-0.01553 (19)	0.22633 (14)	0.0325 (5)	1
N(3)	0.64326 (15)	0.02388 (18)	0.37316 (15)	0.0318 (5)	1
N(4)	0.36499 (15)	0.09667 (18)	0.10788 (14)	0.0266 (5)	1
N(5)	0.39377 (16)	0.28737 (18)	0.14953 (16)	0.0314 (5)	1
N(6)	0.26541 (16)	0.18821 (18)	0.19152 (17)	0.0346 (6)	1
C(1)	0.59464 (18)	-0.0199 (2)	0.27821 (17)	0.0248 (6)	1
C(2)	0.6138 (2)	-0.0108 (3)	0.11955 (19)	0.0386 (7)	1
C(3)	0.7769 (2)	-0.0518 (3)	0.2703 (2)	0.0595 (10)	1
C(4)	0.5803 (2)	0.0122 (3)	0.43440 (19)	0.0442 (8)	1
C(5)	0.7071 (3)	0.1295 (3)	0.3914 (2)	0.0633 (10)	1
C(6)	0.33958 (18)	0.1848 (2)	0.14657 (18)	0.0262 (6)	1
C(7)	0.4667 (2)	0.2899 (2)	0.0967 (2)	0.0394 (7)	1
C(8)	0.4365 (2)	0.3540 (3)	0.2404 (2)	0.0509 (8)	1
C(9)	0.2390 (2)	0.0842 (2)	0.2314 (2)	0.0435 (8)	1
C(10)	0.1857 (2)	0.2802 (3)	0.1723 (3)	0.0535 (9)	1
C(11)	0.44842 (18)	-0.1343 (2)	0.16896 (18)	0.0262 (6)	1
C(12)	0.4953 (2)	-0.2415 (2)	0.1751 (2)	0.0335 (7)	1
C(13)	0.4383 (2)	-0.3293 (2)	0.1098 (2)	0.0391 (7)	1
C(14)	0.3335 (2)	-0.3127 (2)	0.0407 (2)	0.0389 (7)	1
C(15)	0.2827 (2)	-0.2038 (2)	0.02941 (18)	0.0315 (6)	1
C(16)	0.34251 (18)	-0.1110 (2)	0.09018 (17)	0.0248 (6)	1
C(17)	0.29543 (18)	0.0022 (2)	0.06975 (18)	0.0262 (6)	1
C(18)	0.18780 (19)	0.0153 (2)	0.0002 (2)	0.0361 (7)	1
C(19)	0.1269 (2)	-0.0784 (3)	-0.0540 (2)	0.0464 (8)	1
C(20)	0.1734 (2)	-0.1841 (3)	-0.0420 (2)	0.0424 (7)	1

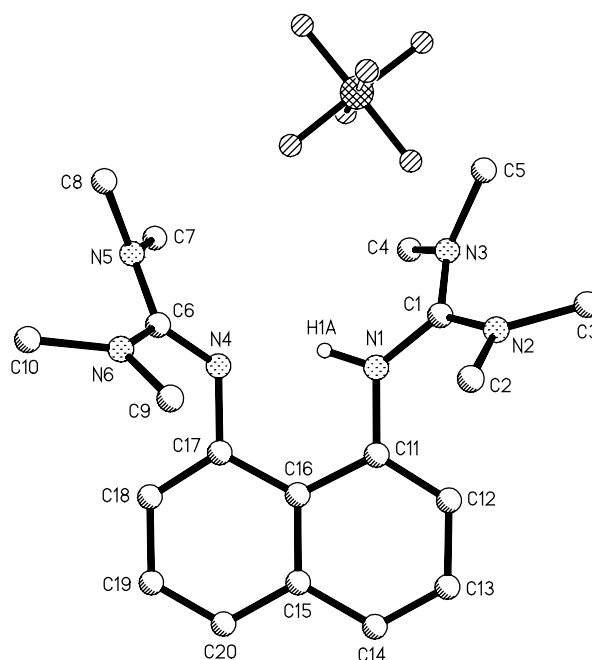
Tabelle 27: Anisotrope Temperaturfaktoren für **13**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	0.0271(10)	0.0310(13)	0.0209(11)	-0.0022(10)	0.0097(8)	-0.0003(9)
N(2)	0.0248(10)	0.0486(15)	0.0239(12)	0.0014(11)	0.0095(9)	0.0034(9)
N(3)	0.0327(11)	0.0380(14)	0.0222(12)	-0.0069(11)	0.0084(9)	-0.0048(9)
N(4)	0.0282(10)	0.0259(13)	0.0270(12)	-0.0020(10)	0.0126(9)	-0.0014(8)
N(5)	0.0396(12)	0.0239(13)	0.0356(14)	-0.0031(11)	0.0202(10)	-0.0038(9)
N(6)	0.0435(12)	0.0257(13)	0.0464(15)	0.0040(11)	0.0305(11)	0.0053(9)
C(1)	0.0267(12)	0.0260(15)	0.0203(14)	0.0013(12)	0.0081(10)	0.0049(10)
C(2)	0.0391(14)	0.0511(19)	0.0294(16)	0.0035(14)	0.0177(12)	0.0010(13)
C(3)	0.0322(15)	0.100(3)	0.046(2)	0.0098(19)	0.0153(14)	0.0167(16)
C(4)	0.0511(16)	0.058(2)	0.0245(16)	-0.0072(15)	0.0159(12)	0.0009(14)
C(5)	0.068(2)	0.065(2)	0.048(2)	-0.0173(18)	0.0139(16)	-0.0283(18)
C(6)	0.0277(12)	0.0259(15)	0.0258(14)	0.0037(12)	0.0116(10)	0.0023(10)
C(7)	0.0387(14)	0.0366(17)	0.0497(19)	0.0000(15)	0.0250(13)	-0.0073(12)
C(8)	0.0612(19)	0.0412(19)	0.056(2)	-0.0145(17)	0.0296(16)	-0.0093(15)
C(9)	0.0583(18)	0.0372(18)	0.049(2)	0.0063(16)	0.0366(15)	0.0010(13)
C(10)	0.0595(19)	0.0409(19)	0.081(3)	0.0084(18)	0.0496(18)	0.0149(15)
C(11)	0.0330(13)	0.0254(15)	0.0254(15)	-0.0033(13)	0.0173(11)	-0.0022(10)
C(12)	0.0375(14)	0.0337(17)	0.0311(16)	-0.0007(14)	0.0158(12)	0.0022(11)
C(13)	0.0557(17)	0.0271(17)	0.0416(18)	-0.0008(15)	0.0268(14)	0.0013(13)
C(14)	0.0554(18)	0.0289(17)	0.0359(18)	-0.0111(14)	0.0221(14)	-0.0123(13)
C(15)	0.0395(14)	0.0335(17)	0.0219(15)	-0.0032(13)	0.0128(11)	-0.0094(12)
C(16)	0.0295(12)	0.0269(15)	0.0214(14)	-0.0024(12)	0.0137(10)	-0.0052(10)
C(17)	0.0282(12)	0.0268(16)	0.0259(14)	0.0003(12)	0.0132(10)	-0.0035(10)
C(18)	0.0301(13)	0.0353(17)	0.0408(17)	0.0038(14)	0.0119(11)	0.0007(11)
C(19)	0.0318(14)	0.054(2)	0.0407(18)	0.0043(16)	0.0016(12)	-0.0102(14)
C(20)	0.0465(16)	0.0416(19)	0.0305(17)	-0.0057(15)	0.0066(13)	-0.0185(14)

14. Kristallstrukturanalyse von 1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)-naphthalin – Hexafluorosphat 14



14



Summenformel	$C_{20}H_{31}F_6N_6P$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	500.48
Kristallgröße/ mm^3	$0.40 \times 0.40 \times 0.20$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, farblos
Gitterkonstanten	$a = 873.8(1)\text{ pm}$ $b = 1151.5(1)\text{ pm}$ $c = 1240.0(1)\text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.003(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$1194.1(1) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.392
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	CuK_α
Meßtemperatur/K	213(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$3.72 \leq T \leq 59.94^\circ$

Zahl der gemessenen Reflexe	1967
Zahl der unabhängigen Reflexe	1875 [$R_{\text{int}} = 0.0156$]
Zahl der beobachteten Reflexe	1868 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	307
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0627
wR2 (sämtliche Daten)	0.1681
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.952 \cdot 10^{30} / -0.754 \cdot 10^{30}$

Das Proton H(1A) wurde gefunden und isotrop verfeinert. Die Positionen aller weiteren Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen.

Der Flack-Parameter beträgt 0.01(5) und zeigt damit das Vorliegen der richtigen Absolutstruktur an.

Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die mit einem Extinktionskoeffizienten von $X = 0.127(9)$ abgeschlossen wurde.

Tabelle 28: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **14**

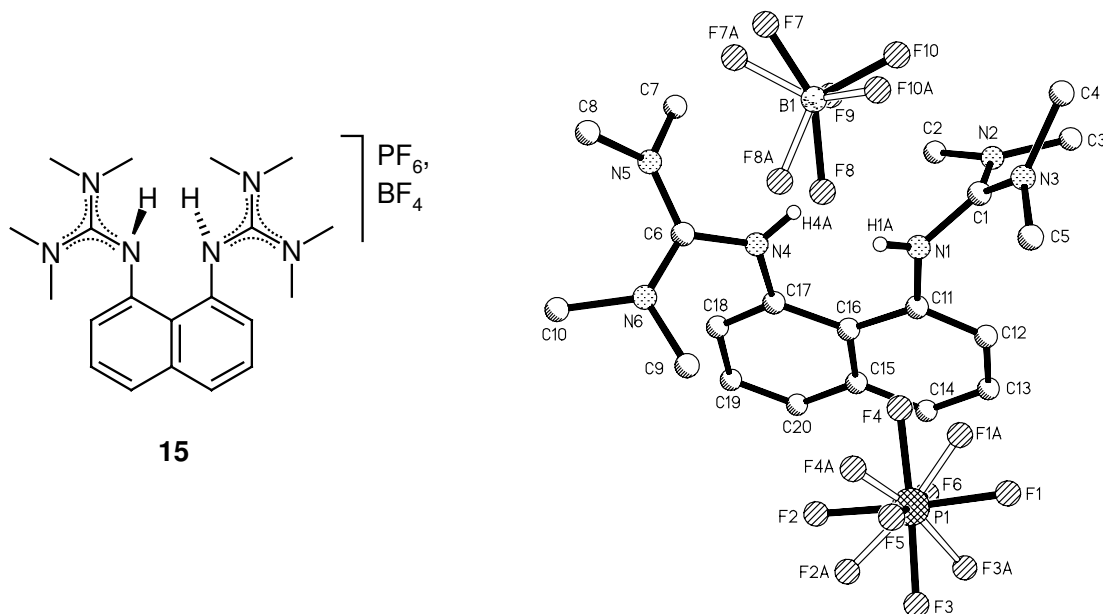
Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
N(1)	0.2406 (5)	0.9218 (4)	-0.3047 (3)	0.0347 (10)	1
N(2)	0.2514 (5)	1.0862 (4)	-0.1916 (4)	0.0406 (11)	1
N(3)	0.2447 (5)	0.9008 (4)	-0.1214 (3)	0.0374 (11)	1
N(4)	0.3862 (4)	0.7657 (4)	-0.3891 (3)	0.0305 (9)	1
N(5)	0.6083 (5)	0.6605 (4)	-0.2922 (3)	0.0359 (10)	1
N(6)	0.6415 (5)	0.8152 (4)	-0.4041 (3)	0.0366 (10)	1
C(1)	0.2447 (5)	0.9705 (5)	-0.2049 (4)	0.0338 (11)	1
C(2)	0.3242 (8)	1.1598 (6)	-0.2583 (5)	0.0558 (15)	1
C(3)	0.1806 (9)	1.1467 (6)	-0.1154 (6)	0.0613 (18)	1
C(4)	0.1877 (8)	0.7804 (5)	-0.1408 (5)	0.0521 (15)	1
C(5)	0.3233 (7)	0.9303 (6)	-0.0016 (4)	0.0504 (15)	1
C(6)	0.5425 (6)	0.7481 (4)	-0.3647 (4)	0.0320 (11)	1
C(7)	0.5077 (7)	0.5726 (5)	-0.2660 (5)	0.0449 (13)	1
C(8)	0.7673 (6)	0.6715 (6)	-0.2132 (5)	0.0458 (13)	1
C(9)	0.6064 (7)	0.9369 (5)	-0.4292 (5)	0.0463 (14)	1

C(10)	0.7754 (7)	0.7693 (6)	-0.4359 (5)	0.0531 (15)	1
C(11)	0.1491 (5)	0.9553 (4)	-0.4138 (4)	0.0310 (10)	1
C(12)	0.0291 (5)	1.0356 (5)	-0.4318 (4)	0.0354 (11)	1
C(13)	-0.0655 (6)	1.0626 (5)	-0.5414 (5)	0.0401 (12)	1
C(14)	-0.0398 (6)	1.0099 (5)	-0.6320 (4)	0.0375 (12)	1
C(15)	0.0844 (6)	0.9260 (4)	-0.6184 (4)	0.0329 (11)	1
C(16)	0.1814 (5)	0.8960 (4)	-0.5075 (4)	0.0290 (10)	1
C(17)	0.3035 (5)	0.8095 (4)	-0.4969 (4)	0.0283 (10)	1
C(18)	0.3241 (6)	0.7596 (5)	-0.5923 (4)	0.0358 (11)	1
C(19)	0.2301 (6)	0.7922 (5)	-0.7007 (4)	0.0405 (12)	1
C(20)	0.1129 (6)	0.8726 (5)	-0.7131 (4)	0.0385 (12)	1
P(1)	0.23349 (16)	0.48277 (13)	0.04844 (12)	0.0478 (6)	1
F(1)	0.1833 (7)	0.4933 (6)	0.1609 (4)	0.106 (2)	1
F(2)	0.2759 (5)	0.4678 (8)	-0.0662 (4)	0.111 (2)	1
F(3)	0.3501 (9)	0.5888 (8)	0.0768 (6)	0.122 (3)	1
F(4)	0.3761 (5)	0.3995 (5)	0.1118 (4)	0.0909 (16)	1
F(5)	0.0861 (6)	0.5617 (4)	-0.0164 (5)	0.0847 (15)	1
F(6)	0.1172 (6)	0.3737 (4)	0.0183 (4)	0.0789 (13)	1

Tabelle 29: Anisotrope Temperaturfaktoren für **14**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	0.039 (2)	0.038 (2)	0.028 (2)	0.0022 (18)	0.0111 (16)	0.0113 (19)
N(2)	0.047 (2)	0.040 (3)	0.034 (2)	0.000 (2)	0.0102 (18)	0.000 (2)
N(3)	0.042 (2)	0.047 (3)	0.022 (2)	0.0007 (18)	0.0086 (16)	0.001 (2)
N(4)	0.0307 (19)	0.029 (2)	0.0300 (19)	0.0014 (17)	0.0066 (15)	0.0013 (16)
N(5)	0.036 (2)	0.036 (2)	0.032 (2)	0.0054 (19)	0.0041 (16)	0.0070 (19)
N(6)	0.033 (2)	0.038 (2)	0.037 (2)	0.0021 (19)	0.0082 (16)	0.0025 (19)
C(1)	0.027 (2)	0.039 (3)	0.034 (3)	0.001 (2)	0.0063 (17)	0.003 (2)
C(2)	0.067 (4)	0.047 (3)	0.048 (3)	0.002 (3)	0.008 (3)	-0.013 (3)
C(3)	0.075 (4)	0.051 (4)	0.055 (4)	-0.012 (3)	0.015 (3)	0.014 (3)
C(4)	0.064 (4)	0.037 (3)	0.050 (3)	0.013 (3)	0.010 (3)	-0.002 (3)
C(5)	0.058 (3)	0.067 (4)	0.020 (2)	0.002 (3)	0.004 (2)	0.007 (3)
C(6)	0.036 (2)	0.029 (2)	0.031 (2)	-0.003 (2)	0.0089 (18)	0.008 (2)
C(7)	0.047 (3)	0.038 (3)	0.046 (3)	0.012 (2)	0.008 (2)	0.007 (2)
C(8)	0.043 (3)	0.050 (3)	0.037 (2)	0.001 (3)	0.001 (2)	0.008 (3)
C(9)	0.045 (3)	0.043 (3)	0.052 (3)	0.005 (3)	0.015 (2)	-0.003 (2)
C(10)	0.052 (3)	0.059 (4)	0.057 (3)	-0.003 (3)	0.029 (3)	0.001 (3)
C(11)	0.028 (2)	0.034 (3)	0.028 (2)	0.0029 (19)	0.0048 (16)	-0.002 (2)
C(12)	0.032 (2)	0.040 (3)	0.032 (3)	-0.005 (2)	0.0064 (19)	0.003 (2)
C(13)	0.032 (2)	0.039 (3)	0.044 (3)	0.006 (2)	0.003 (2)	0.006 (2)
C(14)	0.033 (2)	0.038 (3)	0.036 (3)	0.006 (2)	0.0022 (19)	-0.001 (2)
C(15)	0.036 (3)	0.030 (3)	0.029 (2)	0.0046 (19)	0.0027 (18)	-0.010 (2)
C(16)	0.032 (2)	0.025 (2)	0.029 (2)	0.0016 (18)	0.0057 (17)	-0.0043 (19)
C(17)	0.028 (2)	0.028 (2)	0.026 (2)	0.0023 (18)	0.0030 (16)	-0.0017 (19)
C(18)	0.035 (2)	0.036 (3)	0.034 (3)	0.000 (2)	0.0072 (19)	0.000 (2)
C(19)	0.049 (3)	0.039 (3)	0.030 (2)	-0.004 (2)	0.005 (2)	-0.005 (2)
C(20)	0.042 (3)	0.041 (3)	0.027 (2)	0.004 (2)	0.0022 (19)	-0.003 (2)
P(1)	0.0485 (9)	0.0468 (9)	0.0427 (9)	0.0073 (6)	0.0047 (6)	0.0009 (7)
F(1)	0.135 (4)	0.130 (5)	0.053 (2)	-0.001 (3)	0.027 (3)	0.041 (4)
F(2)	0.081 (3)	0.197 (7)	0.063 (3)	0.030 (4)	0.035 (2)	0.015 (4)
F(4)	0.062 (2)	0.100 (4)	0.105 (3)	0.051 (3)	0.014 (2)	0.027 (3)
F(5)	0.075 (3)	0.076 (3)	0.095 (3)	0.038 (3)	0.013 (2)	0.015 (2)
F(6)	0.078 (3)	0.064 (3)	0.088 (3)	0.009 (2)	0.014 (2)	-0.016 (2)

15. Kristallstrukturanalyse von 1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)-naphthalin – Hexafluorophosphat – Tetrafluorborat 15



Summenformel	$C_{20}H_{32}BF_{10}N_6P$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	588.28
Kristallgröße/ mm^3	$0.50 \times 0.45 \times 0.18$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, blaßgelb
Gitterkonstanten	$a = 1465.4(1)\ pm$ $b = 1289.9(1)\ pm$ $c = 1432.6(1)\ pm$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2707.9(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte ($\rho\ ber.$)/ mg/m^3	1.573
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	CuK_α
Meßtemperatur/K	213(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$3.43 \leq T \leq 59.92^\circ$

Zahl der gemessenen Reflexe	4068
Zahl der unabhängigen Reflexe	3877 [$R_{\text{int}} = 0.1392$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3680 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	355
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.1712
wR2 (sämtliche Daten)	0.4824
Restelektronendichte/ e/m^3	$1.084 \cdot 10^{30} / -0.418 \cdot 10^{30}$

Die anionischen Moleküle BF_4 und PF_6 sind stark fehlgeordnet. Vier der Fluoratome des PF_6 {F(1)-F(4)} wurden Splitlagen zugeordnet, wobei Besetzungsfaktoren von 10.813(15) für F(1), F(2), F(3) und F(4) bzw. 10.187(15) für F(1A), F(2A), F(3A) und F(4A) zugewiesen wurden. Weiterhin wurden drei Fluoratome des Tetrafluoroborats mit Besetzungsfaktoren von 10.51(3) für F(7A), F(8A) und F(10A) bzw. 10.49(3) für F(7), F(8) und F(10) gesplittet. Anschließend wurde im letzten Fall der Befehl SADI angewandt, um die Abstände konstant zu halten. Aufgrund des schwachen anisotropischen Auslenkungsparameters des Boratoms {0.021(4)} kann dieses nicht gesplittet und somit dem gesamten Boratmolekül zwei unabhängige Lagen zugeordnet werden. Zudem weist B(1) eine außergewöhnlich stark verzerrte tetraedrische Koordination durch die Fluoratome auf, die so noch nie beobachtet wurde. Das Vorliegen des BF_4 -Anions konnte jedoch über die ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie sowie dem Auftreten eines entsprechenden Signals im ESI-Massenspektrum eindeutig nachgewiesen werden.

Neben den starken Fehlern der Gegenionen führen Intensitätsfehler der Reflexe, die insbesondere bei der Messung des zweiten Achtels der Kugel aufgetreten sind, zu schlechten kristallographischen R-Werten.

Die Struktur ist wegen der aufgeführten Gründe nur eingeschränkt als gelöst zu betrachten. Dennoch kann das Vorliegen des bisprotonierten TMGN's in der *anti*-Konformation angenommen werden.

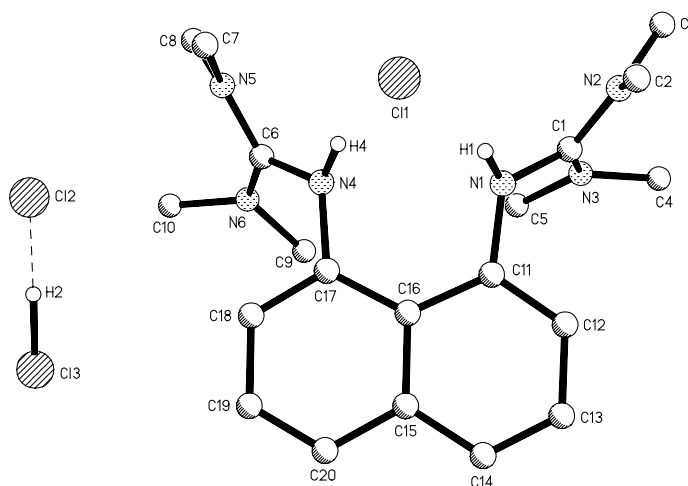
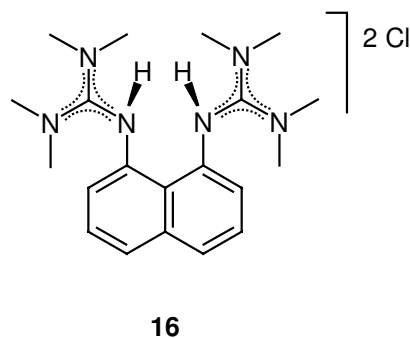
Tabelle 29: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **15**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
N(1)	1.0847(6)	0.6165(8)	0.5279(7)	0.053(2)	1
N(2)	1.1107(6)	0.4545(9)	0.5933(7)	0.054(2)	1
N(3)	1.1208(9)	0.4758(10)	0.4344(7)	0.067(3)	1
N(4)	1.1667(6)	0.7902(9)	0.6135(7)	0.054(2)	1
N(5)	1.3134(7)	0.8565(11)	0.6285(9)	0.066(3)	1
N(6)	1.1972(8)	0.9548(9)	0.5611(9)	0.064(3)	1
C(1)	1.1053(7)	0.5165(10)	0.5176(9)	0.053(3)	1
C(2)	1.1262(9)	0.5001(11)	0.6858(9)	0.061(3)	1
C(3)	1.0770(12)	0.3492(13)	0.5918(16)	0.087(5)	1
C(4)	1.1845(14)	0.3877(15)	0.4158(14)	0.094(5)	1
C(5)	1.0886(17)	0.5300(18)	0.3470(12)	0.109(8)	1
C(6)	1.2248(7)	0.8688(10)	0.6022(9)	0.054(3)	1
C(7)	1.3389(10)	0.7803(17)	0.6969(13)	0.087(5)	1
C(8)	1.3869(11)	0.9079(19)	0.5784(16)	0.094(6)	1
C(9)	1.1188(11)	0.9573(14)	0.5020(14)	0.084(5)	1
C(10)	1.2315(14)	1.0577(12)	0.5885(15)	0.090(5)	1
C(11)	1.0051(7)	0.6463(9)	0.5801(7)	0.045(2)	1
C(12)	0.9309(8)	0.5857(12)	0.5706(9)	0.058(3)	1
C(13)	0.8487(7)	0.6061(10)	0.6190(9)	0.055(3)	1
C(14)	0.8463(7)	0.6901(10)	0.6765(9)	0.055(3)	1
C(15)	0.9219(7)	0.7538(10)	0.6901(9)	0.052(3)	1
C(16)	1.0058(7)	0.7365(9)	0.6417(8)	0.049(2)	1
C(17)	1.0797(8)	0.8035(9)	0.6581(9)	0.050(3)	1
C(18)	1.0735(9)	0.8822(12)	0.7231(10)	0.062(3)	1
C(19)	0.9875(9)	0.8997(13)	0.7689(11)	0.072(4)	1
C(20)	0.9163(10)	0.8384(13)	0.7517(10)	0.065(3)	1
P(1)	0.10653(12)	0.18174(14)	0.6399(3)	0.0464(8)	1
F(1)	0.1335(10)	0.2878(9)	0.6873(9)	0.137(6)	0.813(15)
F(1A)	0.065(4)	0.279(4)	0.642(4)	0.109(15)	0.187(15)
F(2)	0.0742(6)	0.0799(6)	0.5907(6)	0.080(3)	0.813(15)
F(2A)	0.138(3)	0.074(3)	0.624(3)	0.099(13)	0.187(15)
F(3)	0.1966(6)	0.1236(11)	0.6665(8)	0.122(5)	0.813(15)
F(3A)	0.218(2)	0.206(3)	0.614(3)	0.087(11)	0.187(15)
F(4)	0.0120(6)	0.2345(7)	0.6137(6)	0.084(3)	0.813(15)
F(4A)	0.021(7)	0.141(8)	0.666(9)	0.21(4)	0.187(15)
F(5)	0.0604(5)	0.1444(6)	0.7350(5)	0.0837(19)	1
F(6)	0.1480(6)	0.2199(5)	0.5449(5)	0.094(2)	1
B(1)	-0.3225(4)	0.3351(4)	0.5728(6)	0.0306(15)	1
F(7)	-0.4141(14)	0.331(2)	0.5544(15)	0.108(6)	0.49(3)
F(7A)	-0.3983(10)	0.2813(16)	0.5398(12)	0.087(5)	0.51(3)
F(8)	-0.2335(11)	0.2882(13)	0.5811(11)	0.077(5)	0.49(3)
F(8A)	-0.2650(14)	0.2507(17)	0.5695(14)	0.102(6)	0.51(3)
F(10)	-0.3238(12)	0.4429(18)	0.6030(15)	0.101(6)	0.49(3)
F(10A)	-0.3102(17)	0.395(2)	0.634(2)	0.146(9)	0.51(3)
F(9)	-0.2929(5)	0.3766(5)	0.4704(6)	0.0856(19)	1

Tabelle 30: Anisotrope Temperaturfaktoren für **15**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	0.036(4)	0.062(6)	0.060(5)	-0.003(4)	0.005(4)	0.000(4)
N(2)	0.038(4)	0.065(6)	0.060(6)	0.000(5)	-0.007(4)	-0.001(4)
N(3)	0.076(7)	0.080(7)	0.044(5)	-0.005(5)	-0.018(5)	0.019(6)
N(4)	0.033(4)	0.060(5)	0.068(6)	-0.007(5)	0.004(4)	-0.001(4)
N(5)	0.028(4)	0.091(8)	0.079(7)	-0.003(6)	-0.002(5)	-0.014(5)
N(6)	0.053(6)	0.059(6)	0.079(7)	0.000(5)	0.013(5)	0.008(5)
C(1)	0.043(6)	0.061(7)	0.054(6)	-0.011(5)	-0.004(5)	0.005(5)
C(2)	0.055(6)	0.071(8)	0.058(7)	-0.003(6)	0.002(5)	0.002(6)
C(3)	0.065(9)	0.064(8)	0.133(15)	0.020(9)	-0.012(10)	0.013(8)
C(4)	0.105(13)	0.095(12)	0.081(10)	-0.013(9)	-0.027(10)	0.034(11)
C(5)	0.144(17)	0.135(16)	0.050(8)	-0.007(9)	-0.034(9)	0.069(14)
C(6)	0.033(5)	0.073(8)	0.058(6)	-0.009(5)	0.004(5)	0.003(5)
C(7)	0.057(8)	0.119(13)	0.084(10)	0.019(10)	-0.017(7)	-0.006(9)
C(8)	0.053(8)	0.111(14)	0.118(14)	-0.004(11)	0.025(8)	-0.014(9)
C(9)	0.072(9)	0.089(11)	0.090(11)	0.018(9)	-0.001(8)	0.027(8)
C(10)	0.090(11)	0.061(8)	0.117(14)	-0.014(8)	0.025(10)	-0.025(8)
C(11)	0.030(5)	0.053(6)	0.052(5)	0.007(4)	-0.003(4)	0.004(4)
C(12)	0.043(6)	0.077(8)	0.055(6)	-0.010(6)	-0.007(5)	0.018(6)
C(13)	0.032(5)	0.062(7)	0.072(7)	0.004(6)	-0.004(5)	-0.007(5)
C(14)	0.030(5)	0.076(8)	0.059(6)	0.012(6)	0.001(4)	-0.001(5)
C(15)	0.036(5)	0.063(6)	0.056(6)	0.000(5)	0.008(5)	0.013(5)
C(16)	0.036(5)	0.055(6)	0.055(6)	0.008(5)	0.002(5)	0.003(5)
C(17)	0.041(5)	0.050(6)	0.060(6)	0.000(5)	0.007(5)	-0.003(5)
C(18)	0.042(6)	0.069(8)	0.076(8)	-0.015(6)	0.012(5)	-0.008(6)
C(19)	0.052(7)	0.087(10)	0.076(8)	-0.027(7)	0.021(6)	-0.004(7)
C(20)	0.058(7)	0.076(9)	0.060(7)	-0.002(6)	0.011(6)	0.002(7)
P(1)	0.0465(17)	0.0651(19)	0.0623(19)	-0.0005(14)	-0.0012(12)	-0.0077(14)
F(5)	0.103(8)	0.128(9)	0.075(6)	0.016(6)	0.015(5)	0.014(6)
F(6)	0.073(7)	0.29(3)	0.120(10)	0.001(12)	-0.007(6)	0.074(11)
B(1)	0.021(4)	0.045(6)	0.069(7)	-0.010(6)	-0.010(5)	0.017(5)
F(9)	0.187(18)	0.29(3)	0.173(19)	-0.12(2)	0.066(16)	-0.022(19)

16. Kristallstrukturanalyse von 1,8-Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)-naphthalin – Dichlorid 16

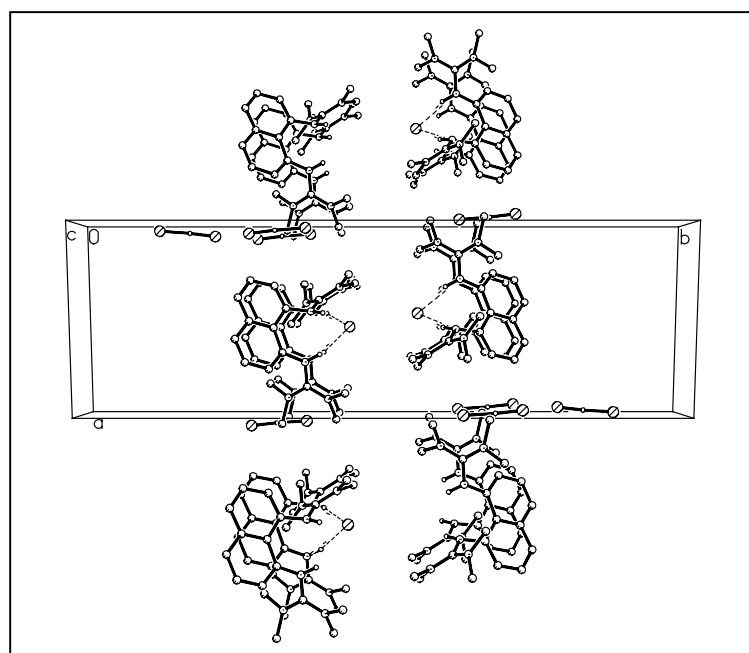


Summenformel	$C_{20}H_{33}Cl_3N_6 \times CH_3CN$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	501.90
Kristallgröße/ mm^3	$0.45 \times 0.27 \times 0.12$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1083.0(1)\ \mu m$ $b = 3374.5(1)\ \mu m$ $c = 743.5(1)\ \mu m$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 101.311(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2664.3(2) \cdot 10^{-30}$
Dichte ($\rho\ ber.$)/ mg/m^3	1.259
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	CuK_α
Meßtemperatur/K	213(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.62 \leq T \leq 59.90^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4166
Zahl der unabhängigen Reflexe	3942 [$R_{int} = 0.0478$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3468 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine

Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	310
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0.0573
wR2 (sämtliche Daten)	0.1575
Restelektronendichte/e/m ³	$0.676 \cdot 10^{-30} / -0.400 \cdot 10^{-30}$

Das Protonen H(1), H(2) und H(4) wurden gefunden und isotrop verfeinert. Die Positionen aller weiteren Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Riding-Modell in die FMLS mit einbezogen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Lösungsmittelmolekül Acetonitril sowie ein HCl-Molekül. Das Hydrochlorid ist über eine Wasserstoffbrücke an ein freies Chloridion koordiniert.



Die Abstände zwischen dem freien Chlorid Cl(3) und den Protonen an den Guanidin-Stickstoffatomen betragen:

$$\text{Cl}(1)\text{-H}(1) = 2.208 \text{ pm}$$

$$\text{Cl}(1)\text{-H}(4) = 2.287 \text{ pm}$$

Der Abstand zwischen dem Chlorid des Hydrochlorids {Cl(3)} und dem über die Wasserstoffbrücke gebundenem Chlorid {Cl(2)} beträgt 314.7 pm.

Abbildung 2: Packungsbild von **16**

Tabelle 31: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **16**

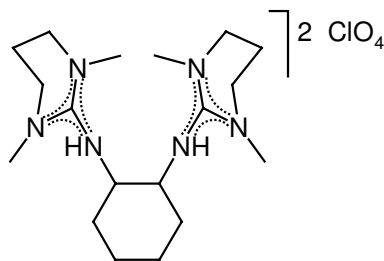
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cl(1)	-0.46516(7)	0.05602(2)	-0.24213(10)	0.0461(3)	1
Cl(2)	0.02679(8)	0.12589(2)	0.14860(11)	0.0522(3)	1
Cl(3)	0.05396(9)	0.21786(3)	0.09840(14)	0.0708(3)	1
N(1)	-0.5449(2)	0.11539(6)	-0.5586(3)	0.0271(5)	1

N(2)	-0.6713(2)	0.07041(6)	-0.7479(3)	0.0318(5)	1
N(3)	-0.5892(2)	0.12521(7)	-0.8746(3)	0.0321(5)	1
N(4)	-0.2901(2)	0.12325(6)	-0.3575(3)	0.0295(5)	1
N(5)	-0.1042(2)	0.08701(7)	-0.3224(3)	0.0340(5)	1
N(6)	-0.1090(2)	0.15101(6)	-0.4323(3)	0.0314(5)	1
C(1)	-0.6045(2)	0.10368(7)	-0.7296(3)	0.0266(6)	1
C(2)	-0.7323(3)	0.05511(9)	-0.6029(4)	0.0414(7)	1
C(3)	-0.6912(3)	0.04601(9)	-0.9144(4)	0.0455(8)	1
C(4)	-0.6873(3)	0.12964(10)	-1.0393(4)	0.0451(8)	1
C(5)	-0.4804(3)	0.15030(9)	-0.8677(4)	0.0432(7)	1
C(6)	-0.1661(2)	0.12062(7)	-0.3687(4)	0.0288(6)	1
C(7)	-0.1368(3)	0.05968(9)	-0.1867(5)	0.0462(8)	1
C(8)	0.0017(3)	0.07481(10)	-0.4057(5)	0.0467(8)	1
C(9)	-0.1762(3)	0.18119(9)	-0.5567(4)	0.0451(8)	1
C(10)	0.0231(3)	0.16072(10)	-0.3598(4)	0.0430(7)	1
C(11)	-0.5594(2)	0.15444(7)	-0.4924(3)	0.0248(6)	1
C(12)	-0.6726(2)	0.17305(8)	-0.5534(4)	0.0313(6)	1
C(13)	-0.6996(3)	0.21014(8)	-0.4862(4)	0.0361(7)	1
C(14)	-0.6131(3)	0.22796(8)	-0.3527(4)	0.0339(6)	1
C(15)	-0.4954(2)	0.21016(8)	-0.2863(3)	0.0288(6)	1
C(16)	-0.4626(2)	0.17289(7)	-0.3583(3)	0.0253(6)	1
C(17)	-0.3381(2)	0.15833(7)	-0.2865(3)	0.0267(6)	1
C(18)	-0.2588(3)	0.17818(8)	-0.1491(4)	0.0335(6)	1
C(19)	-0.2930(3)	0.21429(8)	-0.0805(4)	0.0357(7)	1
C(20)	-0.4077(3)	0.23022(8)	-0.1495(4)	0.0338(6)	1
C(21)	-0.6438(4)	-0.04093(15)	-0.2554(6)	0.0837(14)	1
C(22)	-0.7697(4)	-0.02548(11)	-0.2506(5)	0.0606(10)	1
H(1)	-0.537(3)	0.0959(10)	-0.475(4)	0.040(8)	1
H(2)	0.038(4)	0.1757(14)	0.124(6)	0.098(15)	1
H(4)	-0.329(3)	0.1001(9)	-0.332(4)	0.035(8)	1

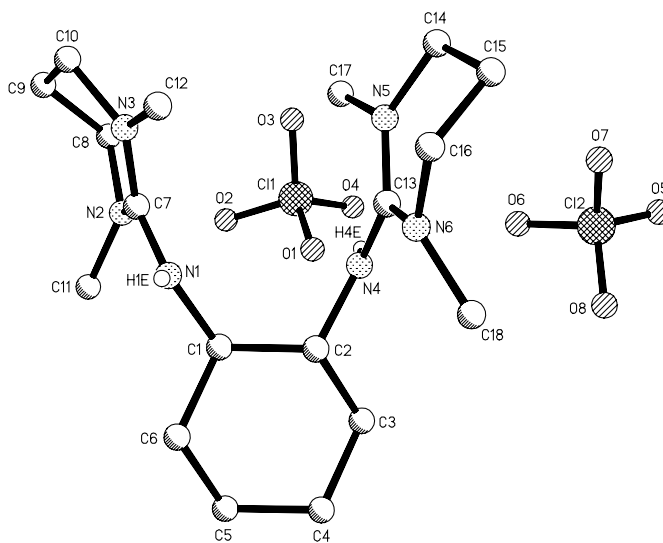
Tabelle 32: Anisotrope Temperaturfaktoren für **16**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	0.0386(4)	0.0485(5)	0.0481(5)	0.0203(3)	0.0007(3)	-0.0067(3)
Cl(2)	0.0508(5)	0.0554(5)	0.0478(5)	0.0035(3)	0.0034(4)	0.0011(4)
Cl(3)	0.0622(6)	0.0634(6)	0.0775(7)	0.0050(5)	-0.0087(5)	-0.0175(4)
N(1)	0.0292(12)	0.0243(11)	0.0264(11)	0.0023(9)	0.0019(9)	-0.0002(9)
N(2)	0.0320(12)	0.0295(12)	0.0323(12)	-0.0020(9)	0.0026(9)	-0.0051(10)
N(3)	0.0321(12)	0.0361(13)	0.0268(12)	-0.0001(9)	0.0026(9)	-0.0022(9)
N(4)	0.0236(12)	0.0247(12)	0.0391(13)	0.0005(9)	0.0037(9)	-0.0010(9)
N(5)	0.0271(12)	0.0321(12)	0.0409(13)	0.0025(10)	0.0022(10)	0.0046(9)
N(6)	0.0230(11)	0.0333(12)	0.0369(12)	0.0029(10)	0.0037(9)	0.0004(9)
C(1)	0.0249(13)	0.0278(14)	0.0265(13)	-0.0002(10)	0.0039(10)	0.0034(11)
C(2)	0.0401(17)	0.0435(17)	0.0411(16)	0.0026(13)	0.0088(13)	-0.0109(13)
C(3)	0.0506(18)	0.0419(17)	0.0410(17)	-0.0127(14)	0.0016(14)	-0.0066(14)
C(4)	0.0438(18)	0.056(2)	0.0308(16)	0.0062(13)	-0.0040(13)	0.0037(14)
C(5)	0.0464(18)	0.0476(18)	0.0370(16)	0.0052(13)	0.0112(13)	-0.0124(14)
C(6)	0.0257(14)	0.0300(14)	0.0294(13)	-0.0025(11)	0.0024(10)	0.0013(11)
C(7)	0.0409(17)	0.0384(17)	0.057(2)	0.0130(14)	0.0034(14)	0.0029(13)
C(8)	0.0357(16)	0.0473(18)	0.0564(19)	-0.0030(15)	0.0077(14)	0.0143(14)
C(9)	0.0376(17)	0.0432(17)	0.0542(19)	0.0177(14)	0.0081(14)	0.0029(13)
C(10)	0.0246(14)	0.0542(19)	0.0483(18)	0.0006(14)	0.0028(13)	-0.0073(13)
C(11)	0.0264(13)	0.0253(13)	0.0235(12)	0.0013(10)	0.0067(10)	-0.0015(10)
C(12)	0.0251(14)	0.0362(15)	0.0321(14)	-0.0001(11)	0.0041(11)	0.0019(11)
C(13)	0.0304(14)	0.0399(16)	0.0378(15)	0.0042(12)	0.0060(12)	0.0083(12)
C(14)	0.0357(15)	0.0291(14)	0.0385(15)	0.0003(12)	0.0112(12)	0.0057(11)
C(15)	0.0332(14)	0.0263(13)	0.0286(13)	0.0015(10)	0.0099(11)	-0.0023(11)
C(16)	0.0271(13)	0.0252(13)	0.0244(13)	0.0035(10)	0.0069(10)	-0.0030(10)
C(17)	0.0265(13)	0.0257(13)	0.0285(13)	0.0002(10)	0.0068(10)	-0.0003(10)
C(18)	0.0286(14)	0.0363(15)	0.0337(14)	-0.0001(11)	0.0012(11)	-0.0038(11)
C(19)	0.0369(16)	0.0356(15)	0.0339(15)	-0.0061(12)	0.0052(12)	-0.0090(12)
C(20)	0.0409(16)	0.0289(14)	0.0333(14)	-0.0062(11)	0.0111(12)	-0.0046(12)
C(21)	0.081(3)	0.095(3)	0.068(3)	-0.005(2)	0.000(2)	0.030(3)
C(22)	0.079(3)	0.048(2)	0.046(2)	-0.0042(16)	-0.0092(18)	0.014(2)

17. Kristallstrukturanalyse von (*1R,2R*)-(-)-Bis[*N*²-(1,3-dimethylpropylenguanidinium)]cyclohexan – Bis(perchlorat) 17



17



Summenformel	$C_{18}H_{36}Cl_2N_6O_8$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	535.43
Kristallgröße/mm ³	0.54 × 0.45 × 0.30
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, farblos
Gitterkonstanten	a = 1139.0(1) pm b = 1413.6(1) pm c = 1506.1(1) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	2425.0(2) · 10 ⁻³⁰
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.467
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	2.24 ≤ T ≤ 24.96°
Zahl der gemessenen Reflexe	2418
Zahl der unabhängigen Reflexe	2418 [R _{int} = 0.0000]
Zahl der beobachteten Reflexe	2324 [I > 2σ(I)]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	312
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0446
wR2 (sämtliche Daten)	0.1244
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.603 \cdot 10^{30} / -0.386 \cdot 10^{30}$

Der Flack-Parameter beträgt 0.00(11) und bestätigt damit das Vorliegen der korrekten Absolutstruktur.

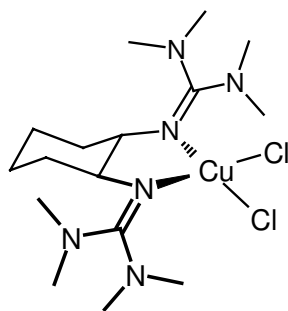
Tabelle 33: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **17**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
N (1)	0.8546 (3)	1.1943 (2)	0.2542 (2)	0.0299 (7)	1
N (2)	0.9971 (4)	1.0752 (3)	0.2581 (2)	0.0389 (8)	1
N (3)	0.9147 (3)	1.1317 (2)	0.3879 (2)	0.0317 (7)	1
N (4)	0.6409 (3)	1.0868 (2)	0.2138 (2)	0.0286 (7)	1
N (5)	0.5992 (3)	1.0295 (2)	0.3540 (2)	0.0304 (7)	1
N (6)	0.5080 (3)	1.1658 (2)	0.3055 (2)	0.0325 (7)	1
C (1)	0.8128 (3)	1.1818 (3)	0.1631 (2)	0.0260 (8)	1
C (2)	0.6789 (3)	1.1675 (3)	0.1594 (2)	0.0258 (8)	1
C (3)	0.6421 (4)	1.1510 (3)	0.0621 (2)	0.0351 (9)	1
C (4)	0.6765 (4)	1.2339 (4)	0.0035 (3)	0.0440 (11)	1
C (5)	0.8067 (4)	1.2564 (4)	0.0101 (3)	0.0429 (11)	1
C (6)	0.8441 (4)	1.2683 (3)	0.1067 (3)	0.0350 (9)	1
C (7)	0.9239 (3)	1.1347 (3)	0.2999 (3)	0.0281 (8)	1
C (8)	1.0490 (5)	0.9981 (3)	0.3115 (3)	0.0512 (12)	1
C (9)	1.0997 (6)	1.0396 (4)	0.3916 (4)	0.0676 (16)	1
C (10)	1.0081 (4)	1.0905 (3)	0.4442 (3)	0.0412 (10)	1
C (11)	1.0621 (4)	1.1021 (4)	0.1783 (3)	0.0435 (11)	1
C (12)	0.8219 (4)	1.1795 (3)	0.4354 (3)	0.0400 (10)	1
C (13)	0.5819 (3)	1.0929 (3)	0.2904 (2)	0.0262 (8)	1
C (14)	0.5186 (4)	1.0139 (3)	0.4283 (3)	0.0425 (10)	1
C (15)	0.4195 (4)	1.0850 (4)	0.4301 (3)	0.0447 (11)	1
C (16)	0.4668 (4)	1.1788 (3)	0.3975 (3)	0.0403 (10)	1
C (17)	0.6951 (4)	0.9616 (3)	0.3485 (3)	0.0371 (9)	1
C (18)	0.4332 (4)	1.2046 (3)	0.2348 (3)	0.0435 (11)	1
Cl (1)	0.86841 (9)	0.84515 (7)	0.15806 (7)	0.0360 (3)	1
Cl (2)	0.36674 (10)	0.92529 (8)	0.18095 (7)	0.0451 (3)	1
O (1)	0.8038 (3)	0.9304 (2)	0.1395 (2)	0.0552 (9)	1
O (2)	0.9879 (3)	0.8584 (3)	0.1330 (3)	0.0627 (10)	1
O (3)	0.8625 (4)	0.8233 (3)	0.2503 (2)	0.0613 (10)	1
O (4)	0.8202 (4)	0.7691 (3)	0.1079 (3)	0.0734 (12)	1
O (5)	0.3016 (5)	0.8472 (4)	0.1577 (5)	0.112 (2)	1
O (6)	0.4884 (3)	0.9064 (3)	0.1694 (3)	0.0658 (10)	1
O (7)	0.3455 (6)	0.9449 (8)	0.2692 (4)	0.197 (5)	1
O (8)	0.3379 (5)	1.0033 (4)	0.1301 (7)	0.158 (4)	1

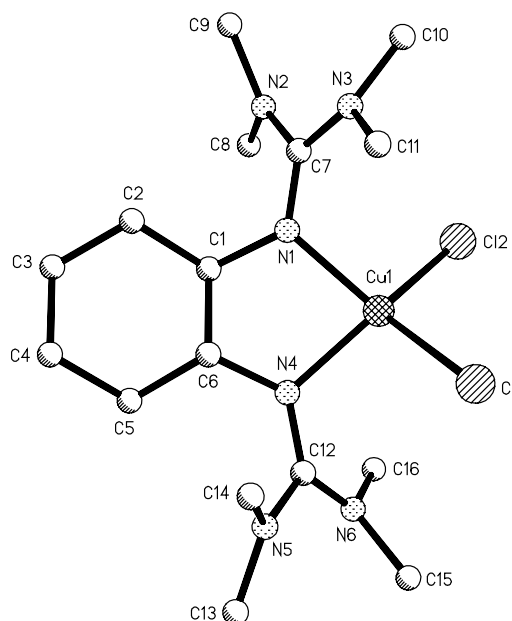
Tabelle 34: Anisotrope Temperaturfaktoren für **17**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	0.0346(17)	0.0270(15)	0.0281(15)	-0.0063(13)	-0.0056(15)	0.0027(15)
N(2)	0.0399(17)	0.0385(19)	0.0382(18)	0.0029(16)	0.0024(15)	0.0147(17)
N(3)	0.0329(16)	0.0311(17)	0.0311(17)	-0.0009(14)	-0.0061(14)	-0.0028(14)
N(4)	0.0329(16)	0.0202(13)	0.0327(16)	-0.0024(12)	0.0040(15)	0.0000(14)
N(5)	0.0309(16)	0.0283(15)	0.0319(17)	-0.0007(14)	0.0026(14)	-0.0024(13)
N(6)	0.0315(16)	0.0359(17)	0.0299(16)	-0.0014(14)	0.0001(14)	0.0072(15)
C(1)	0.0304(18)	0.0256(17)	0.0220(17)	-0.0010(15)	0.0003(16)	0.0016(15)
C(2)	0.0299(18)	0.0253(17)	0.0223(16)	0.0022(15)	-0.0013(15)	0.0005(15)
C(3)	0.034(2)	0.044(2)	0.0272(18)	0.0002(17)	-0.0076(17)	0.000(2)
C(4)	0.051(3)	0.053(3)	0.0285(19)	0.010(2)	-0.0055(19)	0.006(2)
C(5)	0.055(3)	0.041(2)	0.033(2)	0.0094(19)	0.003(2)	-0.001(2)
C(6)	0.037(2)	0.0303(19)	0.038(2)	0.0030(17)	0.0037(18)	-0.0035(18)
C(7)	0.0249(18)	0.0279(18)	0.0316(19)	0.0006(16)	-0.0047(16)	-0.0032(15)
C(8)	0.060(3)	0.042(2)	0.052(3)	-0.001(2)	-0.013(3)	0.018(2)
C(9)	0.071(4)	0.060(3)	0.072(4)	0.001(3)	-0.027(3)	0.017(3)
C(10)	0.049(2)	0.039(2)	0.035(2)	0.0077(18)	-0.017(2)	-0.005(2)
C(11)	0.034(2)	0.056(3)	0.041(2)	-0.004(2)	0.0045(19)	0.006(2)
C(12)	0.042(2)	0.046(2)	0.032(2)	-0.0089(19)	0.0000(18)	-0.004(2)
C(13)	0.0268(17)	0.0263(17)	0.0256(18)	-0.0030(15)	-0.0042(15)	-0.0039(15)
C(14)	0.050(3)	0.047(2)	0.031(2)	0.0055(19)	0.009(2)	-0.005(2)
C(15)	0.038(2)	0.059(3)	0.038(2)	-0.007(2)	0.0075(19)	-0.003(2)
C(16)	0.037(2)	0.046(2)	0.038(2)	-0.0114(19)	0.0078(19)	0.006(2)
C(17)	0.039(2)	0.0294(19)	0.043(2)	0.0073(18)	-0.001(2)	0.0019(17)
C(18)	0.035(2)	0.046(3)	0.049(3)	-0.001(2)	-0.009(2)	0.010(2)
Cl(1)	0.0377(5)	0.0330(5)	0.0371(5)	-0.0006(4)	0.0012(4)	0.0066(4)
Cl(2)	0.0466(6)	0.0387(5)	0.0500(6)	-0.0108(5)	0.0095(5)	-0.0103(5)
O(1)	0.068(2)	0.0428(18)	0.054(2)	0.0024(16)	0.0050(19)	0.0211(18)
O(2)	0.0421(17)	0.078(3)	0.068(2)	0.005(2)	0.0133(18)	0.0034(19)
O(3)	0.068(2)	0.071(2)	0.0448(18)	0.0143(17)	0.0089(18)	0.020(2)
O(4)	0.078(3)	0.043(2)	0.099(3)	-0.015(2)	-0.032(3)	0.0035(19)
O(5)	0.095(4)	0.077(3)	0.164(6)	-0.016(4)	-0.013(4)	-0.043(3)
O(6)	0.052(2)	0.066(2)	0.079(3)	0.001(2)	0.006(2)	0.005(2)
O(7)	0.121(5)	0.365(13)	0.106(5)	-0.135(7)	0.047(4)	-0.053(8)
O(8)	0.086(4)	0.084(3)	0.305(11)	0.091(5)	0.021(5)	0.022(3)

18. Kristallstrukturanalyse von $\{(1R,2R)\text{-}(-)\text{-}1,2\text{-Bis}[N^2\text{-}(1,1,3,3\text{-tetramethylguanidino})]\text{cyclohexane}\}\text{kupfer(II) - Dichlorid } 18$



18



Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{12}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	889.86
Kristallgröße/ mm^3	$0.45 \times 0.30 \times 0.20$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, grün
Gitterkonstanten	$a = 1921.3(2) \text{ pm}$ $b = 1206.2(1) \text{ pm}$ $c = 1904.6(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.874(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$4390.6(7) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.346
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	CuK_α
Meßtemperatur/K	213(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$4.33 \leq T \leq 69.92^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8578
Zahl der unabhängigen Reflexe	8305 [$R_{\text{int}} = 0.0976$]

Zahl der beobachteten Reflexe	6733 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	468
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.1004
wR2 (sämtliche Daten)	0.2811
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.964 \cdot 10^{30} / -1.172 \cdot 10^{30}$

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle.

Tabelle 35: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **18**

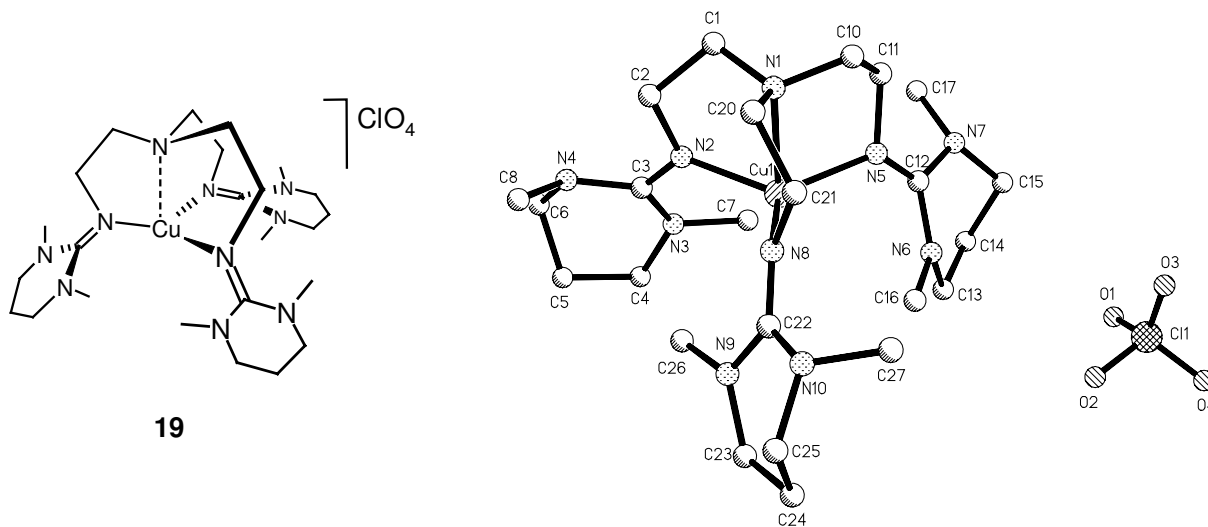
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu(1)	-0.41517(6)	0.76586(9)	0.09749(6)	0.0397(3)	1
Cu(2)	0.08667(5)	0.76024(8)	0.08203(5)	0.0335(3)	1
Cl(1)	-0.51999(12)	0.7931(2)	0.13663(16)	0.0696(7)	1
Cl(2)	-0.44359(13)	0.7425(2)	-0.01854(12)	0.0597(6)	1
Cl(3)	-0.03064(10)	0.74606(17)	0.07147(13)	0.0517(6)	1
Cl(4)	0.10750(14)	0.76938(18)	-0.03154(10)	0.0551(6)	1
N(1)	-0.3331(3)	0.6674(5)	0.1081(3)	0.0389(14)	1
N(2)	-0.2727(4)	0.5615(5)	0.0284(4)	0.0438(16)	1
N(3)	-0.3765(3)	0.4990(5)	0.0671(3)	0.0396(14)	1
N(4)	-0.3587(3)	0.8568(5)	0.1686(3)	0.0385(14)	1
N(5)	-0.3870(4)	0.9468(7)	0.2741(4)	0.058(2)	1
N(6)	-0.4178(4)	1.0232(6)	0.1633(4)	0.0541(19)	1
N(11)	0.1064(3)	0.6728(5)	0.1690(3)	0.0329(13)	1
N(12)	0.0389(3)	0.5859(5)	0.2521(3)	0.0355(13)	1
N(13)	0.0445(3)	0.5104(5)	0.1412(3)	0.0360(14)	1
N(14)	0.1667(3)	0.8496(5)	0.1217(3)	0.0351(13)	1
N(15)	0.2664(3)	0.9289(6)	0.0744(4)	0.0457(16)	1
N(16)	0.1574(4)	1.0075(5)	0.0512(4)	0.0429(15)	1
C(1)	-0.2720(4)	0.7232(6)	0.1439(4)	0.0389(17)	1
C(2)	-0.2164(4)	0.6450(7)	0.1771(5)	0.048(2)	1
C(3)	-0.1572(5)	0.7042(8)	0.2209(5)	0.056(2)	1
C(4)	-0.1847(5)	0.7789(9)	0.2762(5)	0.060(2)	1
C(5)	-0.2408(4)	0.8565(7)	0.2430(5)	0.0463(19)	1
C(6)	-0.3004(4)	0.7921(6)	0.2027(4)	0.0391(17)	1
C(7)	-0.3274(4)	0.5798(6)	0.0688(4)	0.0378(16)	1
C(8)	-0.2395(5)	0.6543(8)	-0.0023(6)	0.061(3)	1
C(9)	-0.2388(5)	0.4538(7)	0.0224(5)	0.053(2)	1
C(10)	-0.3983(5)	0.4351(9)	0.0041(5)	0.061(3)	1
C(11)	-0.4257(4)	0.4970(7)	0.1214(5)	0.049(2)	1
C(12)	-0.3879(4)	0.9388(7)	0.2010(4)	0.0430(18)	1
C(13)	-0.3756(6)	1.0498(9)	0.3123(6)	0.072(3)	1
C(14)	-0.3970(6)	0.8484(10)	0.3148(5)	0.068(3)	1
C(15)	-0.4801(6)	1.0788(10)	0.1846(7)	0.074(3)	1
C(16)	-0.4064(6)	1.0390(8)	0.0909(5)	0.063(3)	1
C(21)	0.1536(4)	0.7331(6)	0.2218(4)	0.0325(15)	1
C(22)	0.1929(4)	0.6600(7)	0.2785(4)	0.0435(19)	1
C(23)	0.2384(5)	0.7348(8)	0.3306(4)	0.053(2)	1
C(24)	0.2875(5)	0.8050(9)	0.2931(5)	0.061(3)	1

C (25)	0.2509 (5)	0.8694 (8)	0.2321 (5)	0.051 (2)	1
C (26)	0.2067 (4)	0.7908 (6)	0.1803 (4)	0.0381 (17)	1
C (27)	0.0643 (4)	0.5930 (6)	0.1875 (3)	0.0317 (15)	1
C (28)	0.0235 (4)	0.6880 (7)	0.2902 (4)	0.0416 (18)	1
C (29)	0.0320 (5)	0.4813 (7)	0.2886 (4)	0.049 (2)	1
C (30)	-0.0276 (5)	0.4708 (7)	0.1326 (4)	0.051 (2)	1
C (31)	0.0837 (5)	0.4928 (7)	0.0807 (4)	0.050 (2)	1
C (32)	0.1965 (4)	0.9269 (6)	0.0841 (4)	0.0373 (16)	1
C (33)	0.3056 (5)	0.8266 (8)	0.0682 (6)	0.062 (3)	1
C (34)	0.3062 (6)	1.0323 (8)	0.0768 (6)	0.068 (3)	1
C (35)	0.1693 (6)	1.0451 (8)	-0.0201 (5)	0.059 (2)	1
C (36)	0.0872 (5)	1.0304 (8)	0.0719 (5)	0.053 (2)	1

Tabelle 36: Anisotrope Temperaturfaktoren für **18**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu (1)	0.0353 (6)	0.0347 (6)	0.0470 (7)	0.0004 (5)	-0.0054 (5)	0.0044 (5)
Cu (2)	0.0380 (6)	0.0302 (6)	0.0301 (6)	0.0038 (4)	-0.0076 (4)	-0.0033 (4)
Cl (1)	0.0381 (11)	0.0696 (16)	0.102 (2)	-0.0001 (14)	0.0106 (11)	0.0062 (11)
Cl (2)	0.0696 (15)	0.0558 (13)	0.0493 (12)	-0.0006 (10)	-0.0147 (10)	0.0097 (11)
Cl (3)	0.0386 (10)	0.0426 (11)	0.0712 (14)	0.0102 (9)	-0.0077 (9)	-0.0012 (8)
Cl (4)	0.0838 (16)	0.0496 (12)	0.0313 (9)	0.0000 (8)	0.0023 (9)	-0.0111 (11)
N (1)	0.036 (3)	0.033 (3)	0.047 (4)	-0.001 (3)	-0.005 (3)	0.002 (3)
N (2)	0.048 (4)	0.031 (3)	0.054 (4)	0.000 (3)	0.011 (3)	0.007 (3)
N (3)	0.035 (3)	0.036 (3)	0.047 (4)	-0.005 (3)	-0.002 (3)	-0.005 (3)
N (4)	0.043 (4)	0.028 (3)	0.044 (4)	-0.004 (3)	0.001 (3)	0.007 (3)
N (5)	0.073 (5)	0.058 (5)	0.046 (4)	-0.002 (4)	0.017 (4)	0.009 (4)
N (6)	0.064 (5)	0.048 (4)	0.051 (4)	0.003 (3)	0.008 (3)	0.024 (4)
N (11)	0.040 (3)	0.029 (3)	0.029 (3)	0.001 (2)	-0.004 (2)	-0.009 (3)
N (12)	0.047 (4)	0.027 (3)	0.032 (3)	-0.002 (2)	0.002 (3)	-0.004 (3)
N (13)	0.046 (4)	0.032 (3)	0.030 (3)	-0.001 (2)	0.000 (3)	-0.008 (3)
N (14)	0.037 (3)	0.027 (3)	0.039 (3)	0.005 (2)	-0.005 (3)	-0.010 (2)
N (15)	0.037 (3)	0.037 (4)	0.063 (4)	0.002 (3)	0.006 (3)	-0.006 (3)
N (16)	0.049 (4)	0.035 (3)	0.046 (4)	0.007 (3)	0.010 (3)	0.001 (3)
C (1)	0.030 (4)	0.036 (4)	0.050 (4)	-0.003 (3)	-0.003 (3)	-0.001 (3)
C (2)	0.036 (4)	0.043 (5)	0.064 (5)	-0.005 (4)	-0.006 (4)	0.004 (4)
C (3)	0.037 (4)	0.054 (5)	0.073 (6)	-0.016 (5)	-0.016 (4)	0.006 (4)
C (4)	0.046 (5)	0.068 (6)	0.062 (6)	-0.010 (5)	-0.012 (4)	-0.001 (5)
C (5)	0.044 (4)	0.042 (5)	0.053 (5)	-0.007 (4)	0.005 (4)	-0.009 (4)
C (6)	0.038 (4)	0.034 (4)	0.046 (4)	-0.003 (3)	0.004 (3)	0.001 (3)
C (7)	0.036 (4)	0.033 (4)	0.042 (4)	0.005 (3)	-0.006 (3)	0.002 (3)
C (8)	0.069 (6)	0.045 (5)	0.074 (6)	0.011 (5)	0.029 (5)	-0.003 (5)
C (9)	0.057 (5)	0.043 (5)	0.061 (5)	-0.004 (4)	0.013 (4)	0.015 (4)
C (10)	0.060 (6)	0.059 (6)	0.062 (6)	-0.016 (5)	-0.009 (5)	-0.009 (5)
C (11)	0.039 (4)	0.045 (5)	0.061 (5)	0.002 (4)	0.004 (4)	-0.004 (4)
C (12)	0.048 (4)	0.035 (4)	0.047 (4)	0.000 (3)	0.008 (4)	0.001 (3)
C (13)	0.085 (8)	0.069 (7)	0.063 (6)	-0.018 (5)	0.012 (6)	0.010 (6)
C (14)	0.066 (6)	0.082 (8)	0.055 (6)	0.015 (5)	0.006 (5)	0.003 (6)
C (15)	0.064 (6)	0.066 (7)	0.094 (8)	-0.006 (6)	0.013 (6)	0.030 (5)
C (16)	0.085 (7)	0.052 (6)	0.051 (5)	0.012 (4)	0.012 (5)	0.022 (5)
C (21)	0.037 (4)	0.027 (3)	0.033 (4)	-0.002 (3)	-0.003 (3)	-0.006 (3)
C (22)	0.044 (4)	0.044 (4)	0.039 (4)	0.007 (3)	-0.011 (3)	-0.007 (4)
C (23)	0.051 (5)	0.068 (6)	0.038 (4)	0.003 (4)	-0.014 (4)	-0.016 (4)
C (24)	0.055 (5)	0.074 (7)	0.050 (5)	-0.010 (5)	-0.012 (4)	-0.026 (5)
C (25)	0.045 (5)	0.049 (5)	0.054 (5)	-0.008 (4)	-0.008 (4)	-0.012 (4)
C (26)	0.038 (4)	0.037 (4)	0.037 (4)	0.006 (3)	-0.004 (3)	-0.012 (3)
C (27)	0.039 (4)	0.027 (3)	0.028 (3)	0.003 (3)	-0.001 (3)	-0.005 (3)
C (28)	0.045 (4)	0.039 (4)	0.040 (4)	-0.013 (3)	-0.001 (3)	0.005 (3)
C (29)	0.069 (6)	0.039 (4)	0.041 (4)	0.011 (4)	0.010 (4)	-0.002 (4)
C (30)	0.062 (5)	0.043 (5)	0.045 (4)	-0.005 (4)	-0.006 (4)	-0.026 (4)
C (31)	0.074 (6)	0.041 (5)	0.037 (4)	-0.009 (3)	0.007 (4)	-0.009 (4)
C (32)	0.039 (4)	0.029 (4)	0.043 (4)	0.001 (3)	0.001 (3)	-0.007 (3)
C (33)	0.050 (5)	0.056 (6)	0.081 (7)	0.009 (5)	0.016 (5)	0.008 (4)
C (34)	0.063 (6)	0.049 (6)	0.092 (8)	0.007 (5)	0.008 (5)	-0.032 (5)
C (35)	0.082 (7)	0.044 (5)	0.052 (5)	0.015 (4)	0.014 (5)	0.004 (5)
C (36)	0.052 (5)	0.042 (5)	0.066 (6)	0.011 (4)	0.011 (4)	0.018 (4)

19. Kristallstrukturanalyse von {1,1,1-tris-[N²-(1,3-dimethylpropylenguanidino)ethyl]amin}kupfer(I) – Perchlorat 19



Summenformel	$C_{24}H_{48}ClCuN_{10}O_4$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	639.71
Kristallgröße/ mm^3	$0.54 \times 0.45 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1512.2(2)\text{ pm}$ $b = 1179.0(1)\text{ pm}$ $c = 1742.3(2)\text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104.548(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$3007.9(6) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.413
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.22 \leq T \leq 24.96^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	5477
Zahl der unabhängigen Reflexe	5265 [$R_{int} = 0.0303$]
Zahl der beobachteten Reflexe	4368 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	361
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0518
wR2 (sämtliche Daten)	0.1489
Restelektronendichte/ e/m^3	$1.217 \cdot 10^{30} / -0.548 \cdot 10^{30}$

Die hohe Restelektronendichte befindet sich ausschließlich bei den Sauerstoffatomen des ClO_4 -Gegenions. Eine Zuordnung von Splitlagen für die Sauerstoffatome, so daß ein zweites Tetraeder um das Chloratom gebildet wird, führt lediglich zu einer Erhöhung der kristallographischen R-Werte. Auch die Anwendung des Befehls SADI zur Erhaltung konstanter Abstände ergibt keine Verbesserung. Zur Verminderung der Restelektronendichte könnte nur ein Sauerstoffatom gesplittet werden, was allerdings im Fall des ClO_4 -Moleküls chemisch nicht sinnvoll wäre.

Tabelle 37: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **19**

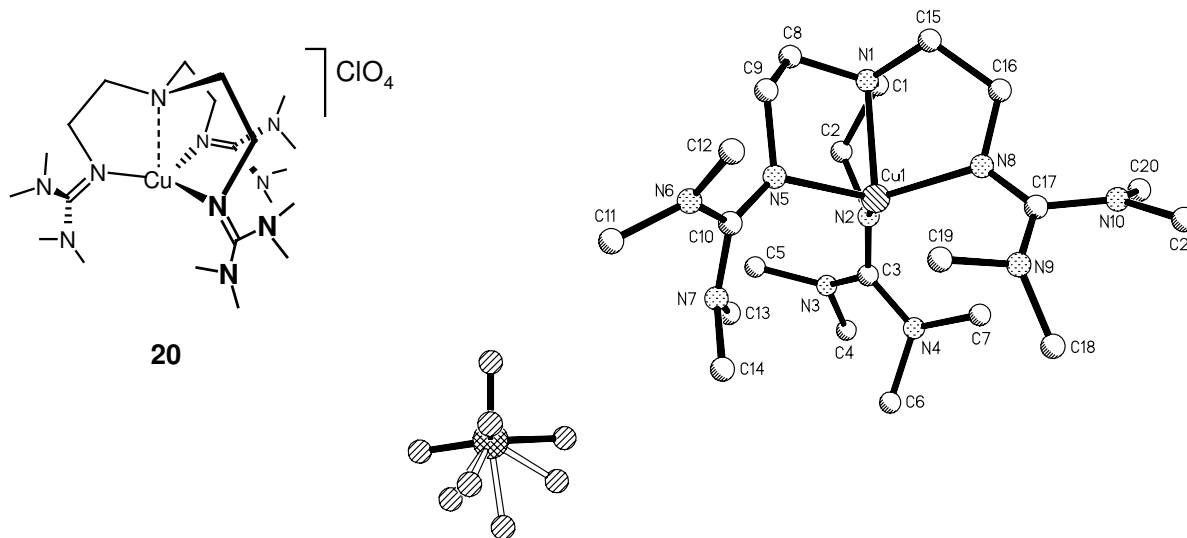
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu(1)	0.66143(3)	0.74259(3)	0.02162(2)	0.02649(15)	1
C(1)	0.5424(2)	0.6273(3)	0.1042(2)	0.0333(8)	1
C(2)	0.6141(3)	0.5411(3)	0.0943(2)	0.0359(8)	1
C(3)	0.6833(2)	0.4903(3)	-0.0107(2)	0.0289(7)	1
C(4)	0.7559(3)	0.4486(4)	-0.1219(3)	0.0465(10)	1
C(5)	0.7982(3)	0.3470(4)	-0.0742(3)	0.0481(10)	1
C(6)	0.7284(3)	0.2992(4)	-0.0343(3)	0.0453(10)	1
C(7)	0.6463(3)	0.6040(4)	-0.1306(2)	0.0430(10)	1
C(8)	0.7737(3)	0.3781(4)	0.0999(2)	0.0461(10)	1
C(10)	0.5094(2)	0.8314(3)	0.07695(19)	0.0292(7)	1
C(11)	0.4791(2)	0.8290(3)	-0.01368(19)	0.0299(8)	1
C(12)	0.5517(2)	0.8816(3)	-0.11637(19)	0.0265(7)	1
C(13)	0.6381(3)	0.9216(3)	-0.2183(2)	0.0370(8)	1
C(14)	0.5479(3)	0.9078(4)	-0.2787(2)	0.0396(9)	1
C(15)	0.4751(3)	0.9590(3)	-0.2438(2)	0.0372(8)	1
C(16)	0.7089(2)	0.9505(4)	-0.0767(2)	0.0408(9)	1
C(17)	0.4075(3)	0.7965(4)	-0.1897(2)	0.0383(9)	1
C(20)	0.6430(2)	0.7743(3)	0.1821(2)	0.0321(8)	1
C(21)	0.7122(2)	0.8604(3)	0.1686(2)	0.0334(8)	1
C(22)	0.8431(2)	0.8457(3)	0.11578(18)	0.0282(7)	1
C(23)	0.9751(3)	0.8283(4)	0.0549(2)	0.0426(9)	1
C(24)	1.0091(3)	0.9389(4)	0.0949(3)	0.0525(11)	1
C(25)	0.9852(3)	0.9421(4)	0.1740(2)	0.0419(9)	1
C(26)	0.8663(2)	0.6728(3)	0.0464(2)	0.0363(8)	1
C(27)	0.8413(3)	1.0480(4)	0.1453(3)	0.0522(11)	1

N(1)	0.57830 (19)	0.7437 (2)	0.10703 (17)	0.0277 (6)	1
N(2)	0.64789 (19)	0.5696 (2)	0.02469 (16)	0.0293 (6)	1
N(3)	0.6909 (2)	0.5074 (3)	-0.08586 (17)	0.0334 (7)	1
N(4)	0.7088 (2)	0.3830 (3)	0.02159 (18)	0.0358 (7)	1
N(5)	0.55986 (18)	0.8400 (2)	-0.04542 (16)	0.0277 (6)	1
N(6)	0.62624 (19)	0.9251 (3)	-0.13666 (16)	0.0310 (6)	1
N(7)	0.46981 (19)	0.8937 (3)	-0.17303 (16)	0.0300 (6)	1
N(8)	0.75958 (18)	0.8153 (2)	0.11093 (15)	0.0275 (6)	1
N(9)	0.89767 (19)	0.7818 (3)	0.08078 (17)	0.0315 (6)	1
N(10)	0.8856 (2)	0.9373 (3)	0.16102 (17)	0.0340 (7)	1
Cl(1)	0.60116 (8)	1.24351 (8)	-0.30409 (7)	0.0491 (3)	1
O(1)	0.5670 (6)	1.1624 (5)	-0.3590 (3)	0.157 (3)	1
O(2)	0.6835 (4)	1.1942 (5)	-0.2565 (4)	0.153 (3)	1
O(3)	0.5512 (5)	1.2658 (5)	-0.2513 (4)	0.148 (3)	1
O(4)	0.6253 (3)	1.3452 (3)	-0.3373 (3)	0.0824 (12)	1

Tabelle 38: Anisotrope Temperaturfaktoren für **19**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0240 (2)	0.0344 (3)	0.0220 (2)	-0.00065 (16)	0.00758 (16)	0.00060 (16)
C(1)	0.0374 (19)	0.036 (2)	0.0321 (18)	0.0003 (15)	0.0194 (15)	-0.0003 (15)
C(2)	0.042 (2)	0.037 (2)	0.0336 (19)	0.0031 (16)	0.0187 (16)	0.0017 (16)
C(3)	0.0224 (16)	0.0350 (19)	0.0297 (17)	-0.0032 (15)	0.0074 (13)	-0.0033 (14)
C(4)	0.044 (2)	0.056 (3)	0.048 (2)	-0.011 (2)	0.0270 (19)	0.0008 (19)
C(5)	0.039 (2)	0.054 (3)	0.056 (3)	-0.013 (2)	0.0205 (19)	0.0069 (19)
C(6)	0.044 (2)	0.035 (2)	0.060 (3)	-0.0131 (19)	0.018 (2)	0.0041 (17)
C(7)	0.046 (2)	0.059 (3)	0.0225 (17)	0.0004 (17)	0.0078 (16)	0.0087 (19)
C(8)	0.046 (2)	0.046 (2)	0.046 (2)	0.0075 (19)	0.0089 (19)	0.0075 (18)
C(10)	0.0264 (17)	0.0369 (19)	0.0264 (17)	-0.0013 (14)	0.0108 (14)	0.0036 (14)
C(11)	0.0231 (16)	0.038 (2)	0.0290 (18)	0.0009 (15)	0.0079 (14)	0.0002 (14)
C(12)	0.0260 (16)	0.0304 (18)	0.0238 (16)	-0.0029 (13)	0.0074 (13)	0.0029 (13)
C(13)	0.043 (2)	0.045 (2)	0.0277 (18)	0.0060 (16)	0.0176 (16)	0.0047 (17)
C(14)	0.048 (2)	0.044 (2)	0.0283 (19)	-0.0001 (16)	0.0133 (16)	0.0023 (18)
C(15)	0.040 (2)	0.045 (2)	0.0251 (17)	0.0051 (16)	0.0053 (15)	0.0069 (17)
C(16)	0.0319 (19)	0.054 (2)	0.036 (2)	0.0022 (18)	0.0072 (16)	-0.0086 (17)
C(17)	0.0325 (19)	0.050 (2)	0.0311 (19)	-0.0071 (17)	0.0045 (15)	-0.0058 (17)
C(20)	0.0332 (18)	0.044 (2)	0.0216 (16)	-0.0013 (15)	0.0110 (14)	0.0046 (15)
C(21)	0.0310 (18)	0.041 (2)	0.0272 (17)	-0.0094 (15)	0.0050 (14)	0.0011 (15)
C(22)	0.0309 (18)	0.0330 (18)	0.0192 (15)	0.0032 (13)	0.0037 (13)	0.0012 (14)
C(23)	0.035 (2)	0.052 (2)	0.046 (2)	0.0008 (19)	0.0178 (17)	-0.0077 (18)
C(24)	0.047 (2)	0.056 (3)	0.059 (3)	-0.004 (2)	0.023 (2)	-0.020 (2)
C(25)	0.036 (2)	0.045 (2)	0.041 (2)	-0.0043 (18)	0.0029 (17)	-0.0115 (17)
C(26)	0.0278 (18)	0.038 (2)	0.042 (2)	-0.0072 (17)	0.0074 (15)	0.0011 (15)
C(27)	0.060 (3)	0.038 (2)	0.053 (3)	-0.0066 (19)	0.003 (2)	0.000 (2)
N(1)	0.0264 (14)	0.0331 (16)	0.0249 (14)	-0.0015 (12)	0.0088 (11)	0.0009 (11)
N(2)	0.0282 (14)	0.0340 (16)	0.0278 (15)	-0.0028 (12)	0.0111 (12)	0.0006 (12)
N(3)	0.0305 (15)	0.0440 (18)	0.0276 (15)	-0.0079 (13)	0.0106 (12)	0.0034 (13)
N(4)	0.0350 (16)	0.0326 (16)	0.0413 (17)	-0.0032 (14)	0.0120 (13)	0.0022 (13)
N(5)	0.0239 (14)	0.0352 (16)	0.0248 (14)	-0.0002 (12)	0.0079 (11)	0.0000 (12)
N(6)	0.0289 (15)	0.0420 (17)	0.0232 (14)	0.0025 (12)	0.0085 (12)	-0.0014 (13)
N(7)	0.0293 (15)	0.0361 (16)	0.0237 (14)	0.0006 (12)	0.0052 (12)	0.0003 (12)
N(8)	0.0264 (14)	0.0351 (16)	0.0202 (13)	-0.0034 (12)	0.0042 (11)	-0.0003 (12)
N(9)	0.0253 (14)	0.0359 (16)	0.0326 (16)	-0.0041 (13)	0.0060 (12)	-0.0050 (12)
N(10)	0.0333 (16)	0.0348 (17)	0.0316 (16)	-0.0011 (13)	0.0036 (12)	-0.0044 (13)
Cl(1)	0.0617 (7)	0.0398 (6)	0.0554 (6)	0.0057 (5)	0.0327 (5)	0.0050 (5)
O(1)	0.296 (9)	0.091 (4)	0.082 (3)	-0.017 (3)	0.044 (5)	-0.051 (5)
O(2)	0.140 (5)	0.084 (4)	0.208 (7)	0.048 (4)	-0.006 (5)	0.019 (4)
O(3)	0.214 (7)	0.118 (4)	0.174 (6)	-0.013 (4)	0.166 (6)	-0.019 (4)
O(4)	0.074 (2)	0.063 (2)	0.121 (3)	0.039 (2)	0.044 (2)	0.0047 (19)

20. Kristallstrukturanalyse von {1,1,1-tris-[N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl]amin}kupfer(I) – Perchlorat 20



Summenformel	$C_{21}H_{48}ClCuN_{10}O_4$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	603.68
Kristallgröße/mm ³	$0.45 \times 0.33 \times 0.12$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, hellgelb
Gitterkonstanten	$a = 1182.3(3)$ pm $b = 1183.0(3)$ pm $c = 1362.9(2)$ pm $\alpha = 115.604(3)^\circ$ $\beta = 90.0510(12)^\circ$ $\gamma = 119.95(3)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	$1431.2(5) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.401
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK α
Meßtemperatur/K	213(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.29 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	2781
Zahl der unabhängigen Reflexe	2770 [$R_{\text{int}} = 0.0253$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2503 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR97)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	346
Verwendete Rechenprogramme	SIR97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $	0.0424
wR2 (sämtliche Daten)	0.1171
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.687 \cdot 10^{30}/-0.503 \cdot 10^{30}$

Das Perchlorat-Ion liegt fehlgeordnet vor. Aus diesem Grund wurden den vier Sauerstoffatomen jeweils Splitlagen zugeordnet. Dabei wurden den Atomen O(1), O(2), O(3) und O(4) Besetzungsfaktoren von 10.616(15) zugeordnet, die Atome O(1A), O(2A), O(3A) und O(4A) erhielten dementsprechend Besetzungsfaktoren von 10.384(15). Strukturlösungsversuche in einer höheren Symmetrie schlugen fehl.

Tabelle 39: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **20**

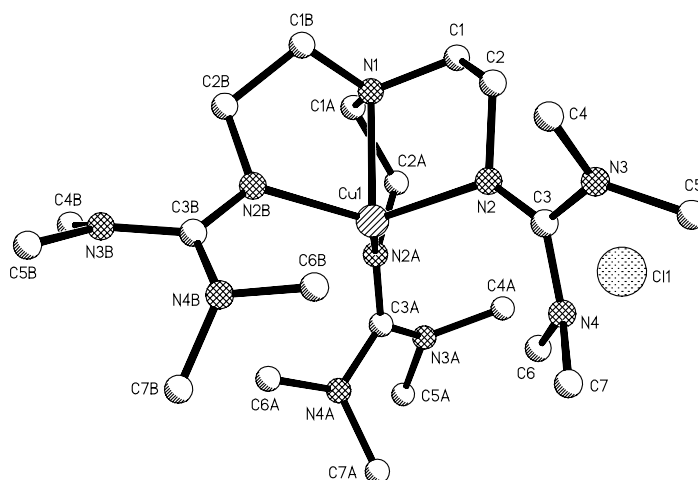
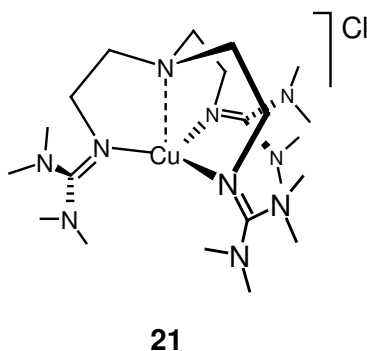
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu (1)	-0.38186 (6)	0.23621 (5)	0.35430 (5)	0.0163 (2)	1
Cl (1)	0.17368 (16)	0.34646 (15)	0.01989 (15)	0.0422 (6)	1
O (1)	0.2943 (12)	0.3604 (12)	0.0159 (10)	0.072 (3)	0.616 (15)
O (1A)	0.225 (2)	0.269 (2)	-0.053 (2)	0.090 (6)	0.384 (15)
O (2)	0.0583 (13)	0.2300 (11)	0.0277 (12)	0.077 (3)	0.616 (15)
O (2A)	0.051 (2)	0.2128 (18)	-0.037 (2)	0.085 (6)	0.384 (15)
O (3)	0.1632 (13)	0.4668 (13)	0.0247 (12)	0.094 (4)	0.616 (15)
O (3A)	0.175 (4)	0.404 (4)	-0.053 (3)	0.174 (12)	0.384 (15)
O (4)	0.2057 (16)	0.4317 (14)	0.1315 (13)	0.145 (6)	0.616 (15)
O (4A)	0.117 (5)	0.243 (4)	-0.103 (4)	0.127 (15)	0.384 (15)
N (1)	-0.3203 (4)	0.3588 (3)	0.5390 (3)	0.0159 (13)	1
N (2)	-0.3850 (4)	0.0707 (4)	0.3724 (3)	0.0180 (14)	1
N (3)	-0.3427 (4)	-0.1226 (4)	0.3033 (4)	0.0199 (15)	1
N (4)	-0.5204 (4)	-0.1491 (4)	0.2022 (4)	0.0186 (16)	1
N (5)	-0.1983 (4)	0.4159 (4)	0.3720 (3)	0.0168 (14)	1
N (6)	-0.0740 (4)	0.5828 (4)	0.3032 (3)	0.0193 (14)	1
N (7)	-0.1486 (4)	0.3300 (4)	0.2015 (4)	0.0195 (15)	1
N (8)	-0.5456 (5)	0.2572 (4)	0.3708 (4)	0.0156 (16)	1
N (9)	-0.6289 (5)	0.2220 (4)	0.2013 (4)	0.0194 (15)	1
N (10)	-0.7810 (4)	0.1455 (4)	0.3022 (4)	0.0196 (15)	1
C (1)	-0.3451 (5)	0.2469 (4)	0.5697 (4)	0.0191 (16)	1
C (2)	-0.3085 (5)	0.1390 (4)	0.4881 (4)	0.0216 (18)	1
C (3)	-0.4128 (5)	-0.0617 (4)	0.2950 (4)	0.0175 (16)	1
C (4)	-0.4057 (6)	-0.2852 (4)	0.2466 (5)	0.0234 (18)	1
C (5)	-0.1955 (5)	-0.0335 (5)	0.3411 (5)	0.0277 (19)	1
C (6)	-0.5077 (5)	-0.2236 (5)	0.0883 (4)	0.0277 (18)	1
C (7)	-0.6283 (5)	-0.1226 (5)	0.2028 (5)	0.025 (2)	1
C (8)	-0.1754 (5)	0.4792 (4)	0.5702 (4)	0.0188 (16)	1

C (9)	-0.1509 (5)	0.5411 (4)	0.4887 (4)	0.0187 (16)	1
C (10)	-0.1438 (5)	0.4431 (4)	0.2954 (4)	0.0153 (16)	1
C (11)	0.0322 (5)	0.6274 (5)	0.2466 (4)	0.0248 (18)	1
C (12)	-0.1266 (5)	0.6778 (5)	0.3406 (5)	0.0248 (18)	1
C (13)	-0.1727 (6)	0.1997 (5)	0.2041 (5)	0.0269 (18)	1
C (14)	-0.1877 (6)	0.3056 (5)	0.0890 (5)	0.0239 (19)	1
C (15)	-0.4101 (5)	0.4147 (4)	0.5689 (4)	0.0174 (16)	1
C (16)	-0.5510 (5)	0.2981 (5)	0.4899 (4)	0.0190 (17)	1
C (17)	-0.6467 (6)	0.2080 (5)	0.2964 (5)	0.0147 (19)	1
C (18)	-0.7162 (6)	0.0959 (5)	0.0891 (4)	0.0257 (18)	1
C (19)	-0.4951 (5)	0.3323 (5)	0.2038 (4)	0.0256 (18)	1
C (20)	-0.8369 (5)	0.0367 (5)	0.3414 (5)	0.0264 (18)	1
C (21)	-0.8792 (5)	0.1521 (5)	0.2477 (5)	0.0245 (19)	1

Tabelle 40: Anisotrope Temperaturfaktoren für **20**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu (1)	0.0165 (3)	0.0169 (3)	0.0173 (4)	0.0097 (2)	0.0044 (4)	0.0094 (2)
Cl (1)	0.0434 (10)	0.0407 (7)	0.0532 (11)	0.0290 (7)	0.0209 (11)	0.0255 (7)
N (1)	0.018 (2)	0.0136 (15)	0.018 (2)	0.0088 (17)	0.005 (3)	0.0093 (16)
N (2)	0.019 (2)	0.0194 (17)	0.019 (2)	0.0117 (17)	0.005 (3)	0.0113 (17)
N (3)	0.019 (2)	0.0198 (17)	0.025 (3)	0.0126 (19)	0.005 (3)	0.0120 (17)
N (4)	0.023 (3)	0.0195 (17)	0.015 (3)	0.0084 (19)	0.006 (3)	0.0129 (19)
N (5)	0.014 (2)	0.0140 (16)	0.018 (2)	0.0066 (16)	0.002 (3)	0.0059 (16)
N (6)	0.019 (2)	0.0196 (17)	0.027 (3)	0.0164 (18)	0.008 (3)	0.0116 (17)
N (7)	0.021 (2)	0.0200 (17)	0.017 (2)	0.0094 (17)	0.004 (3)	0.0111 (17)
N (8)	0.016 (3)	0.0223 (18)	0.016 (3)	0.0130 (19)	0.005 (3)	0.0128 (19)
N (9)	0.021 (3)	0.0201 (17)	0.017 (2)	0.0102 (17)	0.004 (3)	0.0098 (18)
N (10)	0.015 (2)	0.0225 (18)	0.027 (3)	0.0157 (19)	0.005 (3)	0.0108 (18)
C (1)	0.021 (3)	0.0197 (19)	0.020 (3)	0.012 (2)	0.004 (3)	0.012 (2)
C (2)	0.026 (3)	0.0167 (19)	0.024 (3)	0.011 (2)	0.005 (3)	0.012 (2)
C (3)	0.018 (3)	0.0175 (19)	0.021 (3)	0.013 (2)	0.010 (3)	0.010 (2)
C (4)	0.029 (3)	0.018 (2)	0.030 (3)	0.014 (2)	0.011 (3)	0.016 (2)
C (5)	0.021 (3)	0.030 (2)	0.037 (4)	0.019 (3)	0.009 (4)	0.015 (2)
C (6)	0.030 (3)	0.033 (2)	0.011 (3)	0.006 (2)	0.001 (3)	0.015 (2)
C (7)	0.021 (3)	0.031 (2)	0.020 (3)	0.010 (2)	-0.001 (4)	0.014 (2)
C (8)	0.017 (3)	0.0178 (19)	0.018 (3)	0.007 (2)	0.003 (3)	0.009 (2)
C (9)	0.020 (3)	0.0142 (18)	0.022 (3)	0.009 (2)	0.008 (3)	0.0098 (19)
C (10)	0.010 (3)	0.0181 (19)	0.018 (3)	0.010 (2)	-0.001 (3)	0.0079 (19)
C (11)	0.020 (3)	0.028 (2)	0.026 (3)	0.018 (2)	0.007 (3)	0.009 (2)
C (12)	0.026 (3)	0.021 (2)	0.034 (3)	0.018 (2)	0.005 (4)	0.014 (2)
C (13)	0.033 (3)	0.023 (2)	0.026 (3)	0.011 (2)	0.011 (3)	0.017 (2)
C (14)	0.030 (3)	0.032 (2)	0.013 (3)	0.013 (2)	-0.004 (4)	0.018 (2)
C (15)	0.023 (3)	0.0191 (19)	0.013 (3)	0.0070 (19)	0.007 (3)	0.014 (2)
C (16)	0.020 (3)	0.026 (2)	0.019 (3)	0.014 (2)	0.008 (3)	0.016 (2)
C (17)	0.014 (3)	0.015 (2)	0.018 (3)	0.008 (2)	0.002 (4)	0.010 (2)
C (18)	0.029 (3)	0.025 (2)	0.017 (3)	0.008 (2)	-0.003 (3)	0.014 (2)
C (19)	0.024 (3)	0.028 (2)	0.021 (3)	0.014 (2)	0.006 (3)	0.010 (2)
C (20)	0.021 (3)	0.026 (2)	0.039 (3)	0.023 (2)	0.010 (3)	0.012 (2)
C (21)	0.019 (3)	0.025 (2)	0.030 (4)	0.012 (2)	0.004 (3)	0.013 (2)

21. Kristallstrukturanalyse von {1,1,1-tris-[N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl]amin}kupfer(I) – Chlorid 21



Summenformel	$C_{21}H_{48}ClCuN_{10}$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	539.68
Kristallgröße/mm ³	$0.72 \times 0.51 \times 0.06$
Kristallhabitus/-farbe	Rombus, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1181.3(2)$ pm $b = 1181.3(2)$ pm $c = 3505.6(5)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	$4236.6(11) \times 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.307
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 3$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK $_{\alpha}$
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.31 \leq T \leq 25.00^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	1916
Zahl der unabhängigen Reflexe	1649 [$R_{\text{int}} = 0.0491$]
Zahl der beobachteten Reflexe	1544 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine

Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	167
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0432
wR2 (sämtliche Daten)	0.1206
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.894 \cdot 10^{30} / -0.788 \cdot 10^{30}$

Die kristallographische dreizählige Rotationssymmetrieachse liegt auf der Cu(1)-N(1)-Achse. Durch Symmetrieoperation wird das vollständige Molekül erzeugt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich zusätzlich ein Sauerstoffatom.

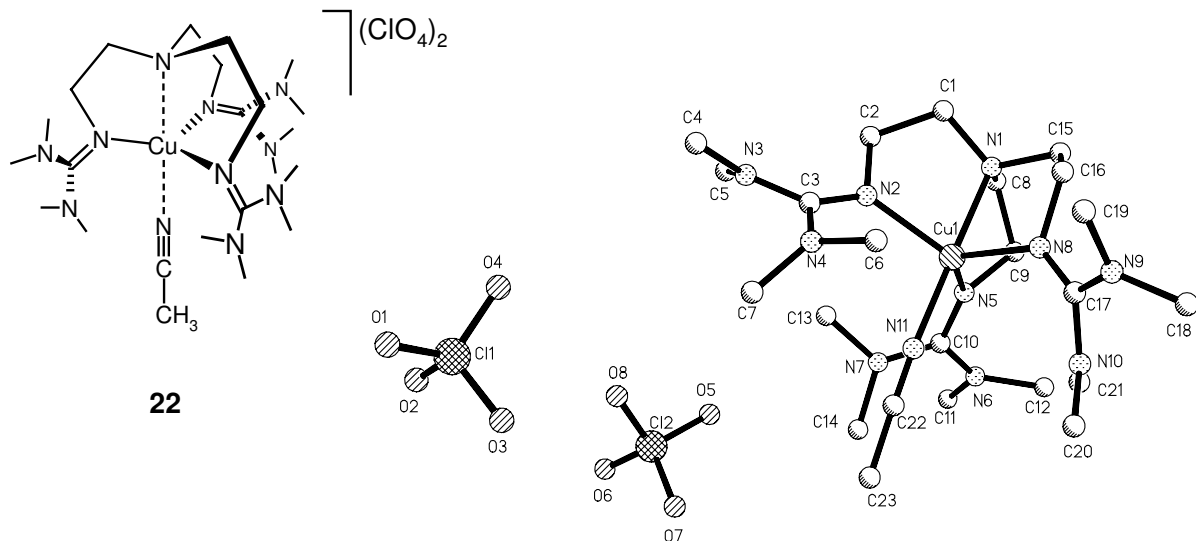
Tabelle 41: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **21**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu(1)	0.6667	0.3333	0.11616(1)	0.0229(2)	1
N(1)	0.6667	0.3333	0.17862(10)	0.0218(7)	1
N(2)	0.4898(2)	0.3249(2)	0.12200(6)	0.0261(5)	1
N(3)	0.3427(2)	0.3924(2)	0.10057(6)	0.0290(5)	1
N(4)	0.3903(2)	0.2585(2)	0.06322(6)	0.0323(5)	1
C(1)	0.5322(2)	0.2958(2)	0.18879(7)	0.0247(5)	1
C(2)	0.4786(2)	0.3588(3)	0.16157(7)	0.0266(5)	1
C(3)	0.4118(2)	0.3273(2)	0.09646(7)	0.0252(5)	1
C(4)	0.4058(3)	0.5252(3)	0.11471(9)	0.0350(6)	1
C(5)	0.2172(3)	0.3493(3)	0.08240(9)	0.0331(6)	1
C(6)	0.4242(4)	0.1564(4)	0.06119(10)	0.0438(8)	1
C(7)	0.3882(3)	0.3167(4)	0.02667(9)	0.0442(8)	1
Cl(1)	0.3333	0.6667	0.02829(4)	0.0425(3)	1
O(1)	0.0000	0.0000	0.0291(4)	0.200(7)	1

Tabelle 42: Anisotrope Temperaturfaktoren für **21**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0227(3)	0.0227(3)	0.0233(3)	0.000	0.000	0.01136(13)
N(1)	0.0205(10)	0.0205(10)	0.0242(17)	0.000	0.000	0.0103(5)
N(2)	0.0253(10)	0.0282(11)	0.0275(11)	-0.0011(8)	-0.0015(8)	0.0153(9)
N(3)	0.0264(11)	0.0266(11)	0.0370(12)	-0.0007(9)	-0.0044(9)	0.0155(9)
N(4)	0.0369(12)	0.0402(13)	0.0268(12)	-0.0037(9)	-0.0059(9)	0.0244(11)
C(1)	0.0242(13)	0.0249(13)	0.0253(13)	0.0005(9)	0.0023(9)	0.0124(10)
C(2)	0.0254(13)	0.0284(14)	0.0285(13)	-0.0030(10)	-0.0025(10)	0.0153(11)
C(3)	0.0216(12)	0.0224(12)	0.0304(13)	0.0015(9)	0.0009(9)	0.0101(10)
C(4)	0.0351(16)	0.0271(14)	0.0449(17)	-0.0018(12)	-0.0058(12)	0.0171(12)
C(5)	0.0249(13)	0.0359(15)	0.0400(16)	0.0064(12)	-0.0015(11)	0.0164(12)
C(6)	0.052(2)	0.0514(19)	0.0414(18)	-0.0173(15)	-0.0150(15)	0.0361(16)
C(7)	0.0449(18)	0.065(2)	0.0272(15)	0.0046(14)	-0.0029(13)	0.0308(17)
Cl(1)	0.0462(5)	0.0462(5)	0.0350(6)	0.000	0.000	0.0231(2)
O(1)	0.088(3)	0.088(3)	0.42(2)	0.000	0.000	0.0439(15)

22. Kristallstrukturanalyse von Acetonitril(1,1,1-tris{2-[N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl}amin)kupfer(II) – Bis(perchlorat) 22



Summenformel	$C_{23}H_{51}Cl_2CuN_{11}O_8$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	744.19
Kristallgröße/mm ³	1.20 × 0.30 × 0.15
Kristallhabitus/-farbe	Quader, dunkelgrün
Gitterkonstanten	a = 1137.2(2) pm b = 1491.2(1) pm c = 1154.5(3) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.194(19)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	3476.7(9) · 10 ⁻³⁰
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.422
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	2.40 ≤ T ≤ 24.97°
Zahl der gemessenen Reflexe	6641
Zahl der unabhängigen Reflexe	6091 [R _{int} = 0.0298]
Zahl der beobachteten Reflexe	5019 [I > 2σ(I)]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	418
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0618
wR2 (sämtliche Daten)	0.2073
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.626 \cdot 10^{30} / -1.349 \cdot 10^{30}$

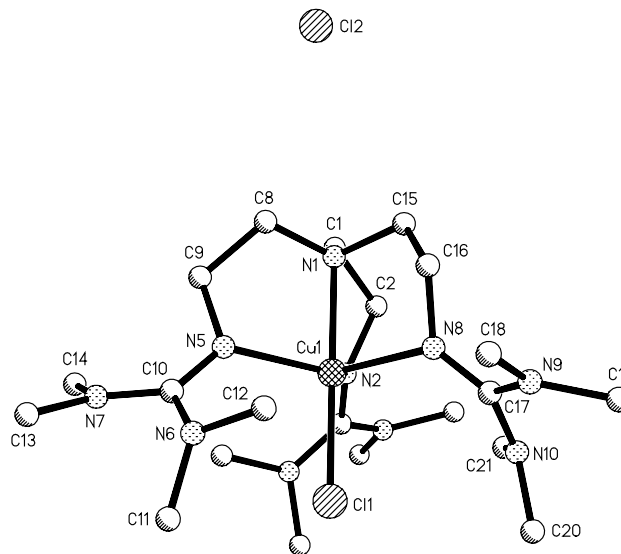
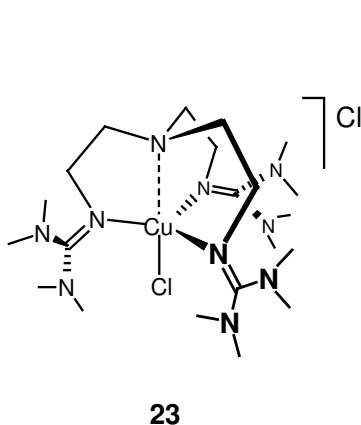
Tabelle 43: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **22**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cu (1)	0.23589 (4)	0.49359 (4)	0.22525 (3)	0.0243 (2)	1
Cl (1)	0.88135 (11)	0.60270 (13)	0.15625 (9)	0.0549 (4)	1
Cl (2)	0.57481 (8)	0.27420 (10)	0.06782 (8)	0.0387 (3)	1
O (1)	0.9577 (4)	0.6578 (7)	0.1674 (7)	0.151 (4)	1
O (2)	0.8987 (5)	0.4977 (4)	0.1495 (4)	0.103 (2)	1
O (3)	0.8422 (5)	0.6355 (6)	0.0827 (4)	0.113 (3)	1
O (4)	0.8321 (6)	0.6243 (7)	0.2190 (5)	0.145 (4)	1
O (5)	0.4934 (3)	0.2654 (4)	0.0977 (3)	0.0705 (15)	1
O (6)	0.6083 (3)	0.1758 (3)	0.0564 (3)	0.0623 (13)	1
O (7)	0.5689 (3)	0.3279 (3)	-0.0089 (3)	0.0570 (12)	1
O (8)	0.6285 (3)	0.3291 (4)	0.1259 (3)	0.0551 (12)	1
N (1)	0.1687 (3)	0.4990 (3)	0.3288 (3)	0.0315 (10)	1
N (2)	0.3361 (2)	0.4809 (3)	0.3100 (2)	0.0267 (9)	1
N (3)	0.4765 (3)	0.4434 (4)	0.3524 (3)	0.0426 (11)	1
N (4)	0.4450 (3)	0.5582 (4)	0.2484 (3)	0.0378 (11)	1
N (5)	0.1661 (2)	0.3659 (3)	0.1990 (2)	0.0264 (8)	1
N (6)	0.1091 (3)	0.2459 (3)	0.1053 (3)	0.0308 (9)	1
N (7)	0.2513 (3)	0.2526 (3)	0.1373 (2)	0.0284 (9)	1
N (8)	0.1844 (3)	0.6364 (3)	0.2051 (2)	0.0284 (9)	1
N (9)	0.1786 (3)	0.7986 (3)	0.1462 (3)	0.0371 (10)	1
N (10)	0.1608 (3)	0.6559 (3)	0.0652 (3)	0.0331 (10)	1
N (11)	0.2979 (3)	0.4834 (3)	0.1239 (3)	0.0316 (9)	1
C (1)	0.2296 (3)	0.5066 (4)	0.4008 (3)	0.0300 (11)	1
C (2)	0.3071 (3)	0.4462 (4)	0.3878 (3)	0.0321 (11)	1
C (3)	0.4164 (3)	0.4928 (4)	0.3044 (3)	0.0299 (11)	1
C (4)	0.5531 (4)	0.4950 (6)	0.3831 (4)	0.0597 (19)	1
C (5)	0.4657 (4)	0.3403 (5)	0.3798 (4)	0.0509 (16)	1
C (6)	0.4021 (4)	0.6519 (4)	0.2277 (3)	0.0384 (13)	1
C (7)	0.5159 (3)	0.5340 (6)	0.2013 (4)	0.0523 (17)	1
C (8)	0.1191 (3)	0.4050 (4)	0.3295 (3)	0.0343 (11)	1
C (9)	0.0902 (3)	0.3746 (4)	0.2426 (3)	0.0312 (11)	1
C (10)	0.1750 (3)	0.2907 (3)	0.1481 (3)	0.0262 (10)	1
C (11)	0.1055 (4)	0.1376 (4)	0.0904 (4)	0.0478 (15)	1
C (12)	0.0357 (3)	0.3023 (4)	0.0753 (4)	0.0411 (13)	1
C (13)	0.3174 (3)	0.2533 (4)	0.2031 (3)	0.0380 (12)	1
C (14)	0.2740 (4)	0.2127 (4)	0.0602 (3)	0.0378 (12)	1
C (15)	0.1153 (3)	0.5894 (4)	0.3224 (3)	0.0340 (11)	1
C (16)	0.1601 (4)	0.6749 (4)	0.2838 (3)	0.0351 (12)	1
C (17)	0.1756 (3)	0.6951 (4)	0.1415 (3)	0.0276 (10)	1
C (18)	0.1227 (4)	0.8612 (4)	0.0946 (4)	0.0497 (15)	1
C (19)	0.2331 (4)	0.8526 (4)	0.2062 (4)	0.0492 (15)	1
C (20)	0.1996 (4)	0.6952 (5)	-0.0055 (3)	0.0448 (14)	1
C (21)	0.1155 (3)	0.5613 (4)	0.0534 (3)	0.0337 (11)	1
C (22)	0.3262 (3)	0.4674 (4)	0.0623 (3)	0.0319 (11)	1
C (23)	0.3595 (5)	0.4471 (5)	-0.0149 (4)	0.0435 (14)	1

Tabelle 44: Anisotrope Temperaturfaktoren für **22**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0315(3)	0.0236(3)	0.0176(3)	-0.0006(2)	0.0009(2)	0.0012(2)
Cl(1)	0.0725(11)	0.0538(9)	0.0369(8)	-0.0152(7)	-0.0068(7)	0.0220(8)
Cl(2)	0.0423(7)	0.0366(7)	0.0360(7)	0.0055(5)	-0.0057(5)	-0.0028(6)
O(1)	0.075(4)	0.133(7)	0.237(10)	-0.104(7)	-0.036(5)	0.012(4)
O(2)	0.161(7)	0.060(4)	0.087(5)	-0.006(3)	0.007(5)	0.041(4)
O(3)	0.144(6)	0.104(5)	0.085(5)	0.025(4)	-0.039(4)	0.012(5)
O(4)	0.201(9)	0.139(7)	0.109(6)	-0.045(5)	0.102(6)	0.015(6)
O(5)	0.038(2)	0.095(4)	0.079(4)	0.015(3)	0.011(2)	-0.005(2)
O(6)	0.073(3)	0.041(2)	0.071(3)	0.001(2)	-0.005(3)	0.017(2)
O(7)	0.086(3)	0.049(3)	0.034(2)	0.0114(19)	-0.011(2)	-0.017(2)
O(8)	0.063(3)	0.060(3)	0.040(2)	-0.002(2)	-0.011(2)	-0.015(2)
N(1)	0.042(2)	0.026(2)	0.025(2)	-0.0002(17)	-0.0056(18)	0.0026(18)
N(2)	0.030(2)	0.031(2)	0.0187(19)	-0.0002(16)	-0.0009(16)	-0.0017(17)
N(3)	0.041(3)	0.048(3)	0.037(3)	-0.007(2)	-0.010(2)	0.009(2)
N(4)	0.034(2)	0.049(3)	0.031(2)	-0.003(2)	0.0055(19)	-0.009(2)
N(5)	0.028(2)	0.025(2)	0.027(2)	-0.0037(17)	0.0017(16)	0.0045(16)
N(6)	0.034(2)	0.022(2)	0.035(2)	-0.0026(17)	-0.0009(18)	-0.0036(17)
N(7)	0.033(2)	0.026(2)	0.025(2)	-0.0042(16)	-0.0028(17)	0.0029(17)
N(8)	0.037(2)	0.027(2)	0.022(2)	-0.0010(17)	0.0020(17)	0.0036(17)
N(9)	0.050(3)	0.022(2)	0.038(3)	0.0017(18)	-0.005(2)	0.0018(19)
N(10)	0.047(3)	0.029(2)	0.024(2)	0.0042(17)	-0.0005(18)	0.0029(19)
N(11)	0.036(2)	0.028(2)	0.030(2)	0.0001(17)	-0.0061(19)	-0.0005(18)
C(1)	0.040(3)	0.033(3)	0.018(2)	0.0014(19)	0.004(2)	0.002(2)
C(2)	0.045(3)	0.033(3)	0.018(2)	0.003(2)	-0.001(2)	0.000(2)
C(3)	0.034(3)	0.033(3)	0.022(2)	-0.005(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C(4)	0.043(4)	0.078(5)	0.055(4)	-0.018(3)	-0.014(3)	0.005(3)
C(5)	0.057(4)	0.046(4)	0.048(4)	-0.004(3)	-0.010(3)	0.023(3)
C(6)	0.046(3)	0.033(3)	0.037(3)	0.000(2)	0.008(2)	-0.016(2)
C(7)	0.028(3)	0.082(5)	0.050(4)	-0.016(3)	0.023(3)	-0.013(3)
C(8)	0.042(3)	0.030(3)	0.031(3)	-0.005(2)	0.001(2)	0.001(2)
C(9)	0.034(3)	0.032(3)	0.028(3)	-0.002(2)	0.008(2)	0.002(2)
C(10)	0.035(3)	0.020(2)	0.023(2)	0.0032(18)	-0.0008(19)	-0.0030(19)
C(11)	0.051(3)	0.026(3)	0.066(4)	-0.015(3)	0.001(3)	-0.008(3)
C(12)	0.039(3)	0.040(3)	0.043(3)	-0.004(3)	-0.009(2)	-0.006(2)
C(13)	0.040(3)	0.039(3)	0.034(3)	-0.003(2)	-0.007(2)	0.013(2)
C(14)	0.046(3)	0.036(3)	0.032(3)	-0.009(2)	0.006(2)	0.000(2)
C(15)	0.046(3)	0.030(3)	0.025(3)	0.001(2)	0.000(2)	0.003(2)
C(16)	0.053(3)	0.028(3)	0.024(3)	-0.002(2)	0.002(2)	0.001(2)
C(17)	0.029(2)	0.024(2)	0.030(3)	0.003(2)	0.0033(19)	0.0030(19)
C(18)	0.058(4)	0.030(3)	0.061(4)	0.010(3)	-0.001(3)	0.003(3)
C(19)	0.057(4)	0.032(3)	0.058(4)	-0.002(3)	-0.005(3)	-0.006(3)
C(20)	0.056(4)	0.049(3)	0.029(3)	0.012(3)	0.004(3)	0.004(3)
C(21)	0.042(3)	0.031(3)	0.027(3)	-0.003(2)	-0.005(2)	0.003(2)
C(22)	0.042(3)	0.025(2)	0.028(3)	0.000(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
C(23)	0.065(4)	0.038(3)	0.029(3)	-0.005(3)	0.014(3)	-0.001(3)

23. Kristallstrukturanalyse von Chloro{1,1,1-tris-[N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl]amin}kupfer(II) – Chlorid 23



Summenformel	$C_{63}H_{144}Cl_6Cu_3N_{30}$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	1725.39
Kristallgröße/mm ³	0.70 × 0.70 × 0.20
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, gelbgrün
Gitterkonstanten	a = 1310.4(1) pm b = 1310.7(1) pm c = 2921.0(2) pm α = 89.958(8)° β = 89.599(11)° γ = 60.428(7)°
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Zellvolumen V/m ³	4363.2(6) · 10 ⁻³⁰
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.321
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	1.91 ≤ T ≤ 25.95°
Zahl der gemessenen Reflexe	50906
Zahl der unabhängigen Reflexe	15843 [R _{int} = 0.0570]
Zahl der beobachteten Reflexe	9893 [I > 2σ(I)]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR97)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	965
Verwendete Rechenprogramme	SIR97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $	0.0434
wR2 (sämtliche Daten)	0.1198
Restelektronendichte/ e/m^3	$1.056 \cdot 10^{30}/-0.5607 \cdot 10^{30}$

In der asymmetrischen Einheit liegen drei symmetrieunabhängige Moleküle vor.
Die hohe Restelektronendichte befindet sich ausschließlich bei den Kupferatomen.
Strukturversuche in einer höheren Symmetrie schlugen fehl.

Tabelle 45: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **23**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cu (1)	0.60837 (4)	-0.34968 (4)	0.91184 (1)	0.02124 (11)	1
Cu (2)	0.99413 (3)	0.03665 (4)	0.78769 (1)	0.02073 (11)	1
Cu (3)	1.32643 (4)	0.33984 (4)	0.55974 (1)	0.03107 (12)	1
Cl (1)	0.69919 (8)	-0.24449 (8)	0.92984 (3)	0.0294 (2)	1
Cl (2)	0.30676 (14)	-0.58330 (13)	0.85392 (4)	0.0649 (4)	1
Cl (3)	0.99939 (8)	0.04995 (9)	0.70997 (3)	0.0309 (2)	1
Cl (4)	1.0000	0.0000	1.0000	0.0388 (3)	1
Cl (5)	1.32910 (9)	0.33815 (10)	0.63815 (3)	0.0379 (2)	1
Cl (6)	1.0000	0.0000	0.5000	0.0404 (3)	1
N (1)	0.5226 (2)	-0.4439 (2)	0.89358 (9)	0.0223 (6)	1
N (2)	0.6963 (2)	-0.4928 (2)	0.95642 (9)	0.0217 (6)	1
N (3)	0.8643 (3)	-0.6149 (3)	1.00077 (10)	0.0298 (7)	1
N (4)	0.7409 (2)	-0.4217 (3)	1.02115 (9)	0.0243 (7)	1
N (5)	0.4369 (2)	-0.2200 (3)	0.92787 (9)	0.0224 (6)	1
N (6)	0.4198 (3)	-0.0394 (3)	0.91193 (10)	0.0282 (7)	1
N (7)	0.3229 (2)	-0.0562 (3)	0.97549 (10)	0.0255 (7)	1
N (8)	0.6661 (2)	-0.3852 (3)	0.84315 (9)	0.0244 (7)	1
N (9)	0.7324 (3)	-0.3320 (3)	0.77666 (10)	0.0286 (7)	1
N (10)	0.8545 (3)	-0.4109 (3)	0.83922 (10)	0.0286 (7)	1
N (31)	0.9927 (2)	0.0244 (2)	0.85913 (9)	0.0212 (6)	1
N (32)	0.8138 (2)	0.1553 (3)	0.79896 (9)	0.0219 (6)	1
N (33)	0.7489 (3)	0.2951 (3)	0.74144 (10)	0.0303 (7)	1
N (34)	0.6217 (2)	0.2346 (3)	0.76913 (11)	0.0289 (7)	1
N (35)	1.1193 (2)	0.0869 (3)	0.80164 (9)	0.0237 (6)	1
N (36)	1.2067 (3)	0.1982 (3)	0.77737 (11)	0.0301 (7)	1
N (37)	1.2571 (3)	0.0206 (3)	0.74267 (10)	0.0288 (7)	1
N (38)	1.0476 (2)	-0.1447 (2)	0.79243 (9)	0.0220 (6)	1
N (39)	0.9797 (2)	-0.1976 (3)	0.72867 (10)	0.0260 (7)	1
N (40)	1.1598 (2)	-0.3322 (2)	0.75828 (10)	0.0250 (7)	1
N (61)	1.3251 (3)	0.3394 (3)	0.48763 (11)	0.0374 (8)	1
N (62)	1.4984 (3)	0.1962 (3)	0.54789 (10)	0.0330 (8)	1
N (63)	1.6940 (3)	0.0843 (4)	0.57317 (13)	0.0494 (10)	1
N (64)	1.5460 (3)	0.0598 (3)	0.60615 (11)	0.0449 (9)	1
N (65)	1.1850 (3)	0.3091 (3)	0.55132 (10)	0.0326 (8)	1

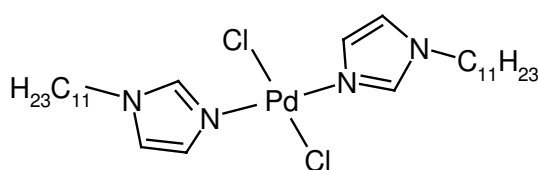
N(66)	1.0716(3)	0.2273(3)	0.57923(13)	0.0436(9)	1
N(67)	1.0511(3)	0.3993(3)	0.61068(11)	0.0370(8)	1
N(68)	1.2998(3)	0.5091(3)	0.54960(11)	0.0355(8)	1
N(69)	1.2234(3)	0.7029(3)	0.57716(12)	0.0445(9)	1
N(70)	1.3959(3)	0.5523(3)	0.60627(11)	0.0370(8)	1
C(1)	0.5603(3)	-0.5440(3)	0.92505(12)	0.0269(8)	1
C(2)	0.6873(3)	-0.5918(3)	0.93779(13)	0.0256(8)	1
C(3)	0.7666(3)	-0.5110(3)	0.99116(11)	0.0211(7)	1
C(4)	0.9039(4)	-0.6538(4)	1.04770(14)	0.0460(11)	1
C(5)	0.9380(3)	-0.6960(3)	0.96547(14)	0.0345(9)	1
C(6)	0.8306(3)	-0.3986(4)	1.03989(14)	0.0353(9)	1
C(7)	0.6210(3)	-0.3287(3)	1.02809(12)	0.0264(8)	1
C(8)	0.3941(3)	-0.3630(3)	0.89738(13)	0.0285(8)	1
C(9)	0.3689(3)	-0.2789(3)	0.93740(12)	0.0258(8)	1
C(10)	0.3953(3)	-0.1092(3)	0.93922(11)	0.0220(8)	1
C(11)	0.4522(4)	0.0442(4)	0.93057(15)	0.0395(10)	1
C(12)	0.4543(4)	-0.0708(4)	0.86438(13)	0.0371(10)	1
C(13)	0.2347(3)	0.0692(3)	0.97694(13)	0.0320(9)	1
C(14)	0.3221(3)	-0.1188(3)	1.01635(12)	0.0314(9)	1
C(15)	0.5565(3)	-0.4861(3)	0.84545(12)	0.0281(8)	1
C(16)	0.5772(3)	-0.4003(3)	0.81830(12)	0.0278(8)	1
C(17)	0.7462(3)	-0.3739(3)	0.82027(11)	0.0240(8)	1
C(18)	0.6224(3)	-0.2361(4)	0.75991(13)	0.0383(10)	1
C(19)	0.8290(3)	-0.3766(4)	0.74342(12)	0.0322(9)	1
C(20)	0.9112(4)	-0.3395(4)	0.83674(14)	0.0402(10)	1
C(21)	0.8948(3)	-0.4966(4)	0.87551(13)	0.0329(9)	1
C(31)	0.8759(3)	0.1152(3)	0.87645(12)	0.0283(8)	1
C(32)	0.7816(3)	0.1276(3)	0.84349(12)	0.0283(8)	1
C(33)	0.7311(3)	0.2240(3)	0.77049(12)	0.0233(8)	1
C(34)	0.7160(4)	0.3073(4)	0.69350(13)	0.0462(11)	1
C(35)	0.8353(4)	0.3304(4)	0.75235(15)	0.0397(10)	1
C(36)	0.5161(3)	0.3426(4)	0.75537(14)	0.0365(10)	1
C(37)	0.6013(3)	0.1385(4)	0.78030(14)	0.0354(9)	1
C(38)	1.0857(3)	0.0462(3)	0.87783(11)	0.0260(8)	1
C(39)	1.0964(3)	0.1348(3)	0.84815(12)	0.0281(8)	1
C(40)	1.1898(3)	0.1040(3)	0.77463(12)	0.0241(8)	1
C(41)	1.3182(3)	0.1933(4)	0.76700(16)	0.0436(11)	1
C(42)	1.1122(3)	0.3147(3)	0.78929(15)	0.0363(9)	1
C(43)	1.2743(4)	0.0510(4)	0.69670(14)	0.0450(11)	1
C(44)	1.2818(3)	-0.0994(3)	0.74812(13)	0.0336(9)	1
C(45)	1.0156(3)	-0.0952(3)	0.87197(12)	0.0273(8)	1
C(46)	1.1012(3)	-0.1831(3)	0.83769(11)	0.0258(8)	1
C(47)	1.0645(3)	-0.2229(3)	0.76111(12)	0.0230(8)	1
C(48)	1.0101(4)	-0.2231(4)	0.68054(13)	0.0398(10)	1
C(49)	0.8611(3)	-0.1043(3)	0.73720(14)	0.0313(9)	1
C(50)	1.2757(3)	-0.3588(3)	0.77407(13)	0.0295(8)	1
C(51)	1.1553(3)	-0.4360(3)	0.74197(14)	0.0329(9)	1
C(61)	1.4355(4)	0.2363(4)	0.47034(13)	0.0433(11)	1
C(62)	1.5348(4)	0.2129(4)	0.50224(13)	0.0418(10)	1
C(63)	1.5772(3)	0.1186(4)	0.57513(14)	0.0399(11)	1
C(64)	1.7862(4)	-0.0336(5)	0.58465(19)	0.0765(18)	1
C(65)	1.7346(4)	0.1685(5)	0.56515(18)	0.0615(15)	1
C(66)	1.5831(5)	0.0472(7)	0.65388(16)	0.088(2)	1
C(67)	1.4419(4)	0.0508(4)	0.59847(15)	0.0458(11)	1
C(68)	1.2204(4)	0.3330(4)	0.47283(13)	0.0465(12)	1
C(69)	1.1975(4)	0.2568(4)	0.50580(13)	0.0433(11)	1
C(70)	1.1066(3)	0.3095(4)	0.57981(13)	0.0333(9)	1
C(71)	0.9517(4)	0.2545(5)	0.59002(17)	0.0585(14)	1
C(72)	1.1527(5)	0.1047(4)	0.56975(18)	0.0567(13)	1
C(73)	1.0433(4)	0.5113(4)	0.60269(15)	0.0437(11)	1
C(74)	1.0252(4)	0.3792(5)	0.65717(15)	0.0539(13)	1
C(75)	1.3181(4)	0.4500(4)	0.47134(14)	0.0459(11)	1
C(76)	1.2453(4)	0.5478(4)	0.50446(14)	0.0438(11)	1
C(77)	1.3045(4)	0.5864(4)	0.57682(13)	0.0354(9)	1
C(78)	1.2530(5)	0.7948(4)	0.58631(18)	0.0623(15)	1
C(79)	1.0998(4)	0.7446(4)	0.56636(16)	0.0527(12)	1
C(80)	1.5070(4)	0.4463(4)	0.59708(14)	0.0409(10)	1
C(81)	1.3809(4)	0.5930(4)	0.65345(15)	0.0499(12)	1

Tabelle 46: Anisotrope Temperaturfaktoren für **23**

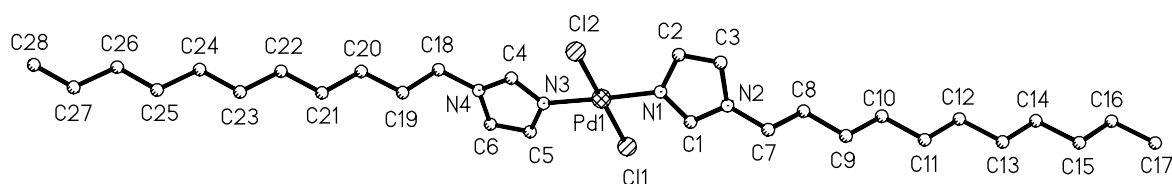
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0196(2)	0.0213(2)	0.0241(2)	-0.00340(18)	-0.00186(16)	-0.01108(18)
Cu(2)	0.0192(2)	0.0233(2)	0.0191(2)	-0.00012(18)	-0.00133(16)	-0.00998(18)
Cu(3)	0.0302(3)	0.0411(3)	0.0202(2)	-0.0019(2)	-0.00046(18)	-0.0162(2)
Cl(1)	0.0310(5)	0.0310(5)	0.0335(5)	-0.0035(4)	-0.0028(4)	-0.0209(4)
Cl(2)	0.1116(11)	0.0901(10)	0.0281(5)	0.0017(6)	-0.0018(6)	-0.0767(10)
Cl(3)	0.0317(5)	0.0389(6)	0.0208(4)	0.0025(4)	-0.0021(4)	-0.0165(4)
Cl(4)	0.0362(8)	0.0480(9)	0.0395(7)	0.0105(7)	-0.0072(6)	-0.0263(7)
Cl(5)	0.0396(5)	0.0525(7)	0.0218(4)	-0.0027(4)	0.0001(4)	-0.0228(5)
Cl(6)	0.0363(8)	0.0386(8)	0.0427(8)	-0.0004(7)	-0.0008(6)	-0.0156(7)
N(1)	0.0186(14)	0.0222(16)	0.0229(14)	-0.0049(13)	0.0012(12)	-0.0075(13)
N(2)	0.0217(15)	0.0186(16)	0.0246(15)	-0.0046(13)	-0.0001(12)	-0.0099(13)
N(3)	0.0275(17)	0.0213(17)	0.0306(16)	0.0050(14)	-0.0073(13)	-0.0042(14)
N(4)	0.0222(15)	0.0260(17)	0.0245(15)	-0.0013(13)	-0.0065(12)	-0.0117(13)
N(5)	0.0204(15)	0.0211(16)	0.0257(15)	-0.0016(13)	-0.0002(12)	-0.0103(13)
N(6)	0.0319(17)	0.0228(17)	0.0291(16)	-0.0019(14)	-0.0012(13)	-0.0128(14)
N(7)	0.0188(15)	0.0195(16)	0.0292(16)	-0.0037(14)	-0.0016(12)	-0.0025(13)
N(8)	0.0219(15)	0.0312(18)	0.0233(14)	-0.0027(13)	-0.0037(12)	-0.0156(14)
N(9)	0.0238(16)	0.0348(19)	0.0232(15)	-0.0002(14)	0.0011(12)	-0.0114(14)
N(10)	0.0241(16)	0.0376(19)	0.0257(15)	0.0030(15)	-0.0049(13)	-0.0165(15)
N(31)	0.0195(14)	0.0211(16)	0.0220(14)	-0.0002(13)	-0.0011(11)	-0.0092(13)
N(32)	0.0172(14)	0.0230(16)	0.0233(14)	-0.0004(13)	-0.0009(12)	-0.0082(13)
N(33)	0.0225(16)	0.0340(19)	0.0342(17)	0.0054(15)	-0.0048(13)	-0.0138(15)
N(34)	0.0126(14)	0.0249(17)	0.0438(18)	-0.0008(15)	-0.0037(13)	-0.0050(13)
N(35)	0.0239(15)	0.0283(17)	0.0210(14)	-0.0010(13)	-0.0009(12)	-0.0146(14)
N(36)	0.0186(15)	0.0315(18)	0.0449(18)	0.0010(16)	0.0003(14)	-0.0160(14)
N(37)	0.0255(16)	0.0338(19)	0.0293(16)	-0.0017(15)	0.0044(13)	-0.0164(15)
N(38)	0.0216(15)	0.0199(16)	0.0223(14)	-0.0014(13)	-0.0037(12)	-0.0084(13)
N(39)	0.0198(15)	0.0258(17)	0.0282(15)	-0.0058(14)	-0.0047(12)	-0.0080(13)
N(40)	0.0199(15)	0.0183(16)	0.0350(16)	-0.0027(14)	-0.0064(13)	-0.0078(13)
N(61)	0.0324(18)	0.048(2)	0.0262(16)	-0.0038(16)	-0.0020(14)	-0.0149(17)
N(62)	0.0244(16)	0.044(2)	0.0249(16)	-0.0020(16)	0.0058(13)	-0.0131(16)
N(63)	0.0176(17)	0.064(3)	0.051(2)	-0.002(2)	0.0013(15)	-0.0082(18)
N(64)	0.0319(19)	0.057(3)	0.0316(18)	0.0092(18)	0.0003(15)	-0.0112(18)
N(65)	0.0299(17)	0.043(2)	0.0253(16)	-0.0079(15)	-0.0007(13)	-0.0181(16)
N(66)	0.0357(19)	0.051(2)	0.053(2)	-0.0077(19)	0.0008(17)	-0.0281(19)
N(67)	0.0311(18)	0.042(2)	0.0367(18)	-0.0058(17)	0.0046(15)	-0.0168(17)
N(68)	0.0348(18)	0.037(2)	0.0285(17)	0.0033(16)	-0.0028(14)	-0.0130(16)
N(69)	0.053(2)	0.030(2)	0.045(2)	0.0037(18)	0.0003(18)	-0.0159(18)
N(70)	0.0390(19)	0.041(2)	0.0313(17)	-0.0038(16)	0.0017(15)	-0.0197(17)
C(1)	0.0295(19)	0.026(2)	0.0315(19)	-0.0052(17)	-0.0001(16)	-0.0180(17)
C(2)	0.0279(19)	0.0166(18)	0.0317(19)	-0.0021(16)	-0.0026(15)	-0.0105(16)
C(3)	0.0217(17)	0.0180(18)	0.0215(17)	0.0023(15)	-0.0007(14)	-0.0081(15)
C(4)	0.049(3)	0.040(3)	0.041(2)	0.019(2)	-0.019(2)	-0.016(2)
C(5)	0.026(2)	0.023(2)	0.044(2)	0.0013(19)	-0.0034(17)	-0.0044(17)
C(6)	0.032(2)	0.042(2)	0.038(2)	-0.0006(19)	-0.0094(17)	-0.023(2)
C(7)	0.0256(19)	0.026(2)	0.0253(18)	-0.0034(16)	0.0010(15)	-0.0105(16)
C(8)	0.0191(18)	0.030(2)	0.037(2)	-0.0044(18)	-0.0018(15)	-0.0124(16)
C(9)	0.0214(18)	0.0228(19)	0.0331(19)	-0.0049(17)	0.0029(15)	-0.0109(16)
C(10)	0.0159(16)	0.0226(19)	0.0229(17)	-0.0016(16)	-0.0044(14)	-0.0058(15)
C(11)	0.047(3)	0.030(2)	0.046(2)	-0.006(2)	0.003(2)	-0.023(2)
C(12)	0.046(2)	0.037(2)	0.0263(19)	0.0025(18)	-0.0018(18)	-0.019(2)
C(13)	0.027(2)	0.021(2)	0.037(2)	-0.0083(18)	-0.0044(16)	-0.0033(16)
C(14)	0.027(2)	0.031(2)	0.0288(19)	-0.0049(18)	-0.0001(16)	-0.0082(17)
C(15)	0.0234(18)	0.033(2)	0.0280(18)	-0.0100(17)	0.0004(15)	-0.0142(17)
C(16)	0.0251(19)	0.038(2)	0.0221(17)	-0.0044(17)	-0.0055(15)	-0.0165(18)
C(17)	0.0254(18)	0.026(2)	0.0185(17)	-0.0024(15)	-0.0028(14)	-0.0109(16)
C(18)	0.034(2)	0.041(3)	0.030(2)	0.0028(19)	-0.0006(17)	-0.010(2)
C(19)	0.035(2)	0.041(2)	0.0221(18)	-0.0025(18)	0.0035(16)	-0.0200(19)
C(20)	0.043(2)	0.060(3)	0.035(2)	0.000(2)	-0.0039(18)	-0.039(2)
C(21)	0.0224(19)	0.037(2)	0.0294(19)	0.0025(18)	-0.0031(15)	-0.0074(18)
C(31)	0.0260(19)	0.032(2)	0.0228(17)	-0.0044(17)	0.0053(15)	-0.0112(17)
C(32)	0.0198(18)	0.030(2)	0.0306(19)	0.0001(17)	0.0044(15)	-0.0087(16)
C(33)	0.0176(17)	0.0224(19)	0.0261(18)	-0.0062(16)	0.0014(14)	-0.0070(15)
C(34)	0.041(2)	0.058(3)	0.032(2)	0.014(2)	-0.0082(19)	-0.018(2)

C (35)	0.037 (2)	0.029 (2)	0.057 (3)	0.006 (2)	-0.005 (2)	-0.019 (2)
C (36)	0.0185 (18)	0.034 (2)	0.044 (2)	-0.003 (2)	-0.0063 (16)	-0.0030 (17)
C (37)	0.0213 (19)	0.037 (2)	0.050 (2)	-0.002 (2)	-0.0023 (17)	-0.0158 (18)
C (38)	0.0260 (19)	0.029 (2)	0.0208 (17)	-0.0003 (16)	-0.0054 (14)	-0.0120 (17)
C (39)	0.029 (2)	0.034 (2)	0.0266 (18)	-0.0060 (17)	0.0001 (15)	-0.0200 (18)
C (40)	0.0166 (17)	0.032 (2)	0.0280 (18)	0.0013 (17)	-0.0022 (14)	-0.0148 (16)
C (41)	0.026 (2)	0.050 (3)	0.066 (3)	0.001 (2)	0.004 (2)	-0.027 (2)
C (42)	0.030 (2)	0.029 (2)	0.051 (2)	0.000 (2)	0.0011 (18)	-0.0160 (18)
C (43)	0.048 (3)	0.054 (3)	0.035 (2)	0.001 (2)	0.0101 (19)	-0.027 (2)
C (44)	0.027 (2)	0.035 (2)	0.036 (2)	-0.0036 (19)	0.0048 (17)	-0.0131 (18)
C (45)	0.032 (2)	0.026 (2)	0.0234 (17)	0.0029 (16)	-0.0021 (15)	-0.0138 (17)
C (46)	0.0267 (19)	0.0209 (19)	0.0250 (18)	0.0040 (16)	-0.0076 (15)	-0.0081 (16)
C (47)	0.0218 (18)	0.0183 (19)	0.0275 (18)	0.0031 (16)	-0.0033 (14)	-0.0087 (15)
C (48)	0.037 (2)	0.039 (3)	0.032 (2)	-0.0045 (19)	-0.0055 (18)	-0.010 (2)
C (49)	0.0194 (18)	0.029 (2)	0.042 (2)	0.0000 (19)	-0.0063 (16)	-0.0094 (17)
C (50)	0.0197 (18)	0.024 (2)	0.037 (2)	-0.0026 (17)	-0.0036 (15)	-0.0043 (16)
C (51)	0.030 (2)	0.0185 (19)	0.046 (2)	-0.0056 (18)	-0.0032 (17)	-0.0095 (17)
C (61)	0.045 (3)	0.052 (3)	0.025 (2)	-0.009 (2)	0.0084 (18)	-0.018 (2)
C (62)	0.037 (2)	0.052 (3)	0.032 (2)	-0.002 (2)	0.0100 (18)	-0.018 (2)
C (63)	0.025 (2)	0.051 (3)	0.031 (2)	-0.007 (2)	0.0029 (17)	-0.010 (2)
C (64)	0.028 (3)	0.089 (5)	0.066 (3)	0.012 (3)	0.000 (2)	0.007 (3)
C (65)	0.028 (2)	0.086 (4)	0.067 (3)	-0.018 (3)	0.005 (2)	-0.026 (3)
C (66)	0.047 (3)	0.152 (7)	0.033 (3)	0.024 (3)	-0.009 (2)	-0.024 (4)
C (67)	0.042 (3)	0.049 (3)	0.041 (2)	0.000 (2)	0.009 (2)	-0.018 (2)
C (68)	0.043 (3)	0.063 (3)	0.026 (2)	-0.007 (2)	-0.0058 (18)	-0.021 (2)
C (69)	0.042 (2)	0.061 (3)	0.031 (2)	-0.015 (2)	-0.0008 (18)	-0.029 (2)
C (70)	0.0240 (19)	0.040 (2)	0.034 (2)	-0.0035 (19)	-0.0042 (16)	-0.0140 (18)
C (71)	0.048 (3)	0.087 (4)	0.058 (3)	0.003 (3)	-0.001 (2)	-0.048 (3)
C (72)	0.068 (3)	0.049 (3)	0.063 (3)	-0.009 (3)	-0.012 (3)	-0.036 (3)
C (73)	0.035 (2)	0.038 (3)	0.048 (3)	-0.006 (2)	0.0001 (19)	-0.010 (2)
C (74)	0.056 (3)	0.064 (3)	0.038 (2)	-0.008 (2)	0.009 (2)	-0.027 (3)
C (75)	0.052 (3)	0.052 (3)	0.028 (2)	0.008 (2)	-0.0039 (19)	-0.022 (2)
C (76)	0.048 (3)	0.041 (3)	0.033 (2)	0.010 (2)	-0.0086 (19)	-0.014 (2)
C (77)	0.038 (2)	0.036 (2)	0.028 (2)	0.0038 (19)	0.0045 (17)	-0.015 (2)
C (78)	0.089 (4)	0.041 (3)	0.054 (3)	-0.008 (3)	0.016 (3)	-0.030 (3)
C (79)	0.051 (3)	0.039 (3)	0.044 (3)	0.006 (2)	0.000 (2)	-0.005 (2)
C (80)	0.034 (2)	0.046 (3)	0.041 (2)	-0.001 (2)	0.0009 (18)	-0.018 (2)
C (81)	0.056 (3)	0.054 (3)	0.037 (2)	-0.005 (2)	-0.002 (2)	-0.025 (3)

24. Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-palladium-dichlorid 24

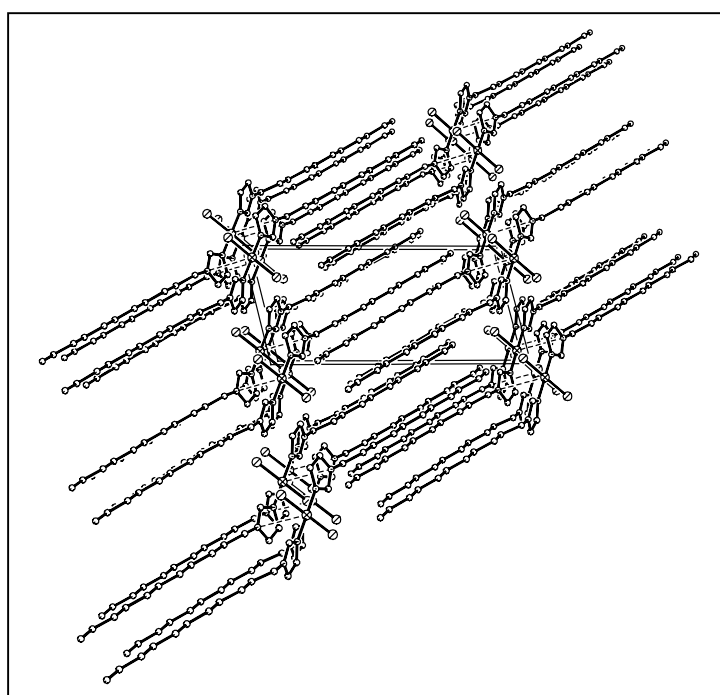


24



Summenformel	$C_{28}H_{52}Cl_2N_4Pd$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	622.04
Kristallgröße/ mm^3	$0.30 \times 0.30 \times 0.20$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, gelb
Gitterkonstanten	$a = 848.1(1)\text{ pm}$ $b = 1065.3(1)\text{ pm}$ $c = 1801.8(1)\text{ pm}$ $\alpha = 97.608(9)^\circ$ $\beta = 102.995(10)^\circ$ $\gamma = 96.822(10)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	8000
Zellvolumen V/m^3	$1553.6(2) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.330
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	153(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$1.95 \leq T \leq 25.94^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	15343
Zahl der unabhängigen Reflexe	5665 [$R_{int} = 0.0332$]
Zahl der beobachteten Reflexe	4647 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR97)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	318
Verwendete Rechenprogramme	SIR97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0327
wR2 (sämtliche Daten)	0.0889
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.868 \cdot 10^{-30} / -0.852 \cdot 10^{-30}$

Abbildung 3: Packungsbild von **24**Tabelle 47: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **24**

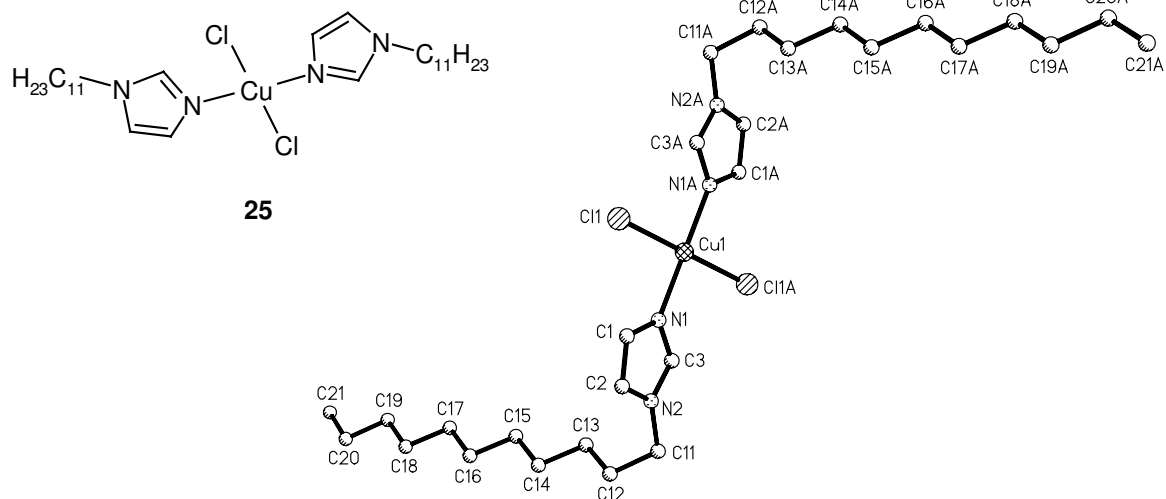
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Pd(1)	-0.10751 (2)	0.19529 (2)	0.03482 (1)	0.02243 (8)	1
Cl(1)	0.05460 (8)	0.29848 (7)	-0.03330 (4)	0.03074 (17)	1
Cl(2)	-0.27037 (9)	0.10466 (8)	0.10596 (5)	0.03573 (19)	1
N(1)	-0.2991 (3)	0.2735 (2)	-0.01816 (13)	0.0242 (5)	1
N(2)	-0.4423 (3)	0.4053 (2)	-0.07730 (13)	0.0271 (5)	1
N(3)	0.0811 (3)	0.1110 (2)	0.08627 (13)	0.0244 (5)	1
N(4)	0.2179 (3)	-0.0158 (2)	0.15366 (14)	0.0275 (5)	1
C(1)	-0.2923 (3)	0.3875 (3)	-0.04171 (16)	0.0270 (6)	1
C(2)	-0.4617 (3)	0.2179 (3)	-0.03985 (17)	0.0285 (6)	1
C(3)	-0.5508 (3)	0.2977 (3)	-0.07704 (17)	0.0298 (6)	1
C(4)	0.0698 (3)	0.0169 (3)	0.12745 (16)	0.0271 (6)	1
C(5)	0.2443 (3)	0.1368 (3)	0.08552 (18)	0.0304 (7)	1

C(6)	0.3293(4)	0.0602(3)	0.12796(19)	0.0338(7)	1
C(7)	-0.4822(4)	0.5200(3)	-0.11087(17)	0.0338(7)	1
C(8)	-0.5589(4)	0.4882(3)	-0.19694(17)	0.0333(7)	1
C(9)	-0.6019(4)	0.6082(3)	-0.23056(18)	0.0355(7)	1
C(10)	-0.6908(4)	0.5775(3)	-0.31575(18)	0.0371(7)	1
C(11)	-0.7371(4)	0.6954(3)	-0.35063(19)	0.0372(7)	1
C(12)	-0.8301(4)	0.6623(3)	-0.43507(18)	0.0374(7)	1
C(13)	-0.8780(4)	0.7784(3)	-0.47153(18)	0.0373(7)	1
C(14)	-0.9703(4)	0.7436(3)	-0.55595(18)	0.0380(7)	1
C(15)	-1.0199(4)	0.8578(3)	-0.59350(18)	0.0365(7)	1
C(16)	-1.1146(5)	0.8218(4)	-0.67704(19)	0.0429(8)	1
C(17)	-1.1647(5)	0.9360(4)	-0.7147(2)	0.0515(10)	1
C(18)	0.2527(4)	-0.1185(3)	0.19862(17)	0.0320(7)	1
C(19)	0.3414(4)	-0.0707(3)	0.28234(17)	0.0335(7)	1
C(20)	0.3888(4)	-0.1815(3)	0.32330(17)	0.0360(7)	1
C(21)	0.4802(4)	-0.1420(3)	0.40797(18)	0.0365(7)	1
C(22)	0.5301(4)	-0.2558(3)	0.44615(18)	0.0367(7)	1
C(23)	0.6222(4)	-0.2200(3)	0.53067(18)	0.0361(7)	1
C(24)	0.6712(4)	-0.3358(3)	0.56719(18)	0.0366(7)	1
C(25)	0.7631(4)	-0.3021(3)	0.65176(18)	0.0358(7)	1
C(26)	0.8118(4)	-0.4185(3)	0.68753(17)	0.0355(7)	1
C(27)	0.9017(4)	-0.3848(3)	0.77223(18)	0.0384(8)	1
C(28)	0.9517(5)	-0.5004(4)	0.8077(2)	0.0492(9)	1

Tabelle 48: Anisotrope Temperaturfaktoren für **24**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	0.02037(12)	0.02267(13)	0.02450(12)	0.00527(9)	0.00597(8)	0.00172(7)
Cl(1)	0.0248(3)	0.0347(4)	0.0361(4)	0.0148(3)	0.0107(3)	0.0018(3)
Cl(2)	0.0269(4)	0.0456(5)	0.0420(4)	0.0205(4)	0.0158(3)	0.0055(3)
N(1)	0.0237(12)	0.0218(12)	0.0254(11)	0.0021(11)	0.0056(9)	0.0000(9)
N(2)	0.0274(12)	0.0281(13)	0.0241(12)	0.0046(11)	0.0023(9)	0.0046(10)
N(3)	0.0236(12)	0.0247(12)	0.0233(11)	0.0039(11)	0.0043(9)	0.0003(9)
N(4)	0.0279(12)	0.0281(13)	0.0262(12)	0.0063(11)	0.0039(10)	0.0059(10)
C(1)	0.0241(14)	0.0288(15)	0.0277(14)	0.0078(13)	0.0033(11)	0.0043(11)
C(2)	0.0217(14)	0.0298(16)	0.0322(15)	0.0051(14)	0.0057(11)	-0.0011(11)
C(3)	0.0217(14)	0.0346(17)	0.0298(15)	0.0010(14)	0.0036(11)	0.0007(12)
C(4)	0.0247(14)	0.0297(16)	0.0276(14)	0.0092(13)	0.0051(11)	0.0045(11)
C(5)	0.0222(14)	0.0329(17)	0.0389(16)	0.0104(15)	0.0101(12)	0.0046(12)
C(6)	0.0252(15)	0.0382(18)	0.0405(17)	0.0113(15)	0.0092(12)	0.0077(12)
C(7)	0.0383(17)	0.0304(17)	0.0324(16)	0.0069(14)	0.0032(13)	0.0123(13)
C(8)	0.0413(18)	0.0297(17)	0.0287(15)	0.0050(14)	0.0051(13)	0.0109(13)
C(9)	0.0396(17)	0.0328(17)	0.0328(16)	0.0060(15)	0.0028(13)	0.0109(13)
C(10)	0.0420(18)	0.0349(18)	0.0322(16)	0.0081(15)	0.0016(13)	0.0086(14)
C(11)	0.0401(18)	0.0362(18)	0.0359(17)	0.0112(15)	0.0060(14)	0.0092(14)
C(12)	0.0438(19)	0.0339(18)	0.0335(16)	0.0077(15)	0.0041(14)	0.0101(14)
C(13)	0.0387(17)	0.0385(19)	0.0355(16)	0.0114(16)	0.0057(13)	0.0094(14)
C(14)	0.0455(19)	0.0335(18)	0.0322(16)	0.0043(15)	0.0040(14)	0.0074(14)
C(15)	0.0372(17)	0.0384(19)	0.0352(16)	0.0115(15)	0.0070(13)	0.0080(14)
C(16)	0.050(2)	0.043(2)	0.0328(17)	0.0067(16)	0.0045(15)	0.0073(16)
C(17)	0.054(2)	0.062(3)	0.0393(19)	0.0222(19)	0.0039(16)	0.0127(19)
C(18)	0.0383(17)	0.0292(16)	0.0276(15)	0.0076(14)	0.0029(12)	0.0084(12)
C(19)	0.0361(16)	0.0345(17)	0.0275(15)	0.0048(14)	0.0008(12)	0.0097(13)
C(20)	0.0440(18)	0.0334(18)	0.0279(15)	0.0033(14)	0.0014(13)	0.0109(14)
C(21)	0.0408(18)	0.0369(18)	0.0306(16)	0.0097(15)	0.0019(13)	0.0101(14)
C(22)	0.0445(19)	0.0346(18)	0.0306(16)	0.0073(15)	0.0044(13)	0.0112(14)
C(23)	0.0383(17)	0.0362(18)	0.0333(16)	0.0111(15)	0.0035(13)	0.0082(13)
C(24)	0.0420(18)	0.0380(18)	0.0300(15)	0.0090(15)	0.0052(13)	0.0101(14)
C(25)	0.0380(17)	0.0351(18)	0.0326(16)	0.0079(15)	0.0023(13)	0.0078(13)
C(26)	0.0411(18)	0.0344(18)	0.0298(15)	0.0066(15)	0.0038(13)	0.0082(14)
C(27)	0.0412(18)	0.0396(19)	0.0317(16)	0.0079(15)	0.0017(13)	0.0076(14)
C(28)	0.059(2)	0.050(2)	0.0373(18)	0.0152(18)	0.0011(16)	0.0118(18)

25. Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-kupferdichlorid 25



Summenformel	$C_{28}H_{52}Cl_2CuN_4$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	579.18
Kristallgröße/ mm^3	$0.30 \times 0.30 \times 0.03$
Kristallhabitus/-farbe	dreieckiges Plättchen, hellblau
Gitterkonstanten	$a = 537.0(1)\ \text{pm}$ $b = 777.9(2)\ \text{pm}$ $c = 1867.4(4)\ \text{pm}$ $\alpha = 79.215(17)^\circ$ $\beta = 82.071(17)^\circ$ $\gamma = 85.429(18)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	8000
Zellvolumen V/m^3	$289.59(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte ($\rho\ \text{ber.}$)/ mg/m^3	1.269
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.24 \leq T \leq 24.98^\circ$

Zahl der gemessenen Reflexe	5728
Zahl der unabhängigen Reflexe	2576 [$R_{\text{int}} = 0.0657$]
Zahl der beobachteten Reflexe	1922 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR97)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	161
Verwendete Rechenprogramme	SIR97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0376
wR2 (sämtliche Daten)	0.0862
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.419 \cdot 10^{30} / -0.577 \cdot 10^{30}$

Die Verbindung besitzt eine zweizählige Drehachse, die durch das Kupferatom verläuft. Durch Anwenden der Symmetrieoperation wird die zweite Molekülhälfte erzeugt.

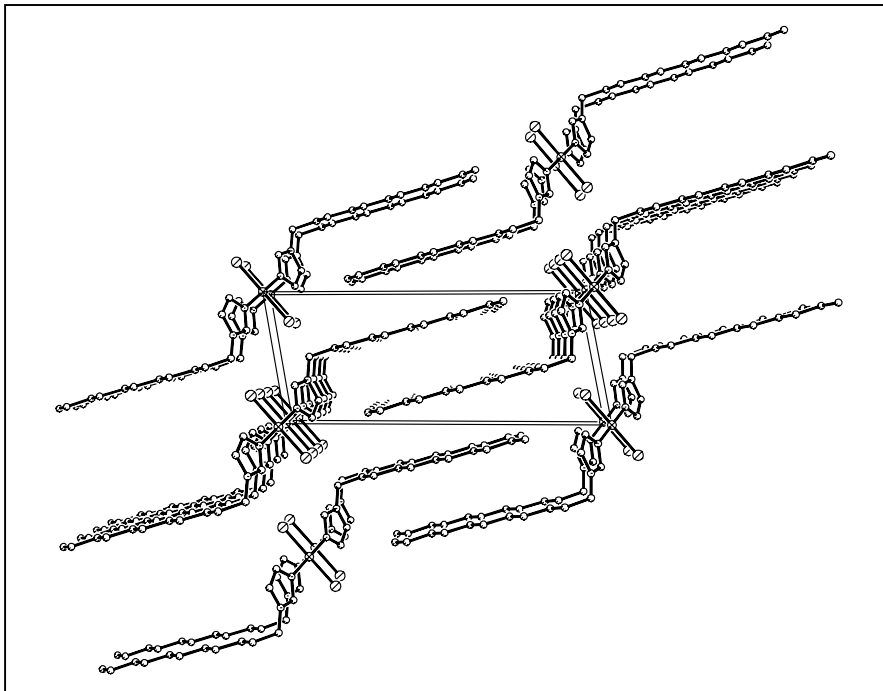


Abbildung 4: Packungsbild von **25**

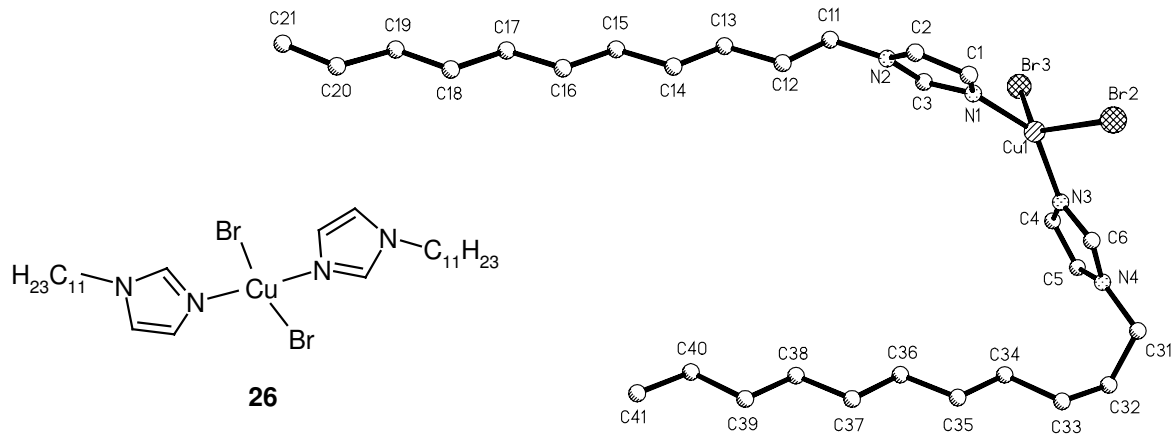
Tabelle 49: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **25**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cu(1)	-1.0000	1.0000	0.0000	0.02517(16)	1
Cl(1)	-0.90389(13)	0.77550(9)	-0.06388(4)	0.0357(2)	1
N(1)	-0.7075(4)	1.1283(3)	-0.05850(13)	0.0263(5)	1
N(2)	-0.4372(4)	1.3336(3)	-0.10089(13)	0.0254(5)	1
C(1)	-0.4943(5)	1.0569(4)	-0.09493(16)	0.0278(6)	1
C(2)	-0.3271(5)	1.1811(3)	-0.12094(17)	0.0291(6)	1
C(3)	-0.6623(5)	1.2959(3)	-0.06364(16)	0.0255(6)	1
C(11)	-0.3273(5)	1.5061(4)	-0.11660(17)	0.0301(6)	1
C(12)	-0.2687(5)	1.5718(4)	-0.19885(17)	0.0317(7)	1
C(13)	-0.4991(6)	1.5920(4)	-0.23951(18)	0.0355(7)	1
C(14)	-0.4388(6)	1.6472(4)	-0.32200(18)	0.0361(7)	1
C(15)	-0.6697(6)	1.6634(4)	-0.36253(18)	0.0379(7)	1
C(16)	-0.6145(6)	1.7201(4)	-0.44534(17)	0.0380(7)	1
C(17)	-0.8466(6)	1.7379(4)	-0.48533(18)	0.0386(7)	1
C(18)	-0.7932(6)	1.7955(4)	-0.56765(18)	0.0402(8)	1
C(19)	-1.0272(6)	1.8156(4)	-0.60735(18)	0.0407(8)	1
C(20)	-0.9756(7)	1.8781(5)	-0.68919(19)	0.0446(8)	1
C(21)	-1.2118(7)	1.8971(5)	-0.7276(2)	0.0497(9)	1

Tabelle 50: Anisotrope Temperaturfaktoren für **25**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0260(3)	0.0218(3)	0.0276(3)	-0.0048(2)	-0.0019(2)	-0.0014(2)
Cl(1)	0.0355(4)	0.0310(4)	0.0422(5)	-0.0158(3)	0.0055(4)	-0.0067(3)
N(1)	0.0247(12)	0.0247(12)	0.0304(14)	-0.0056(10)	-0.0065(10)	0.0003(9)
N(2)	0.0272(12)	0.0250(11)	0.0251(13)	-0.0031(10)	-0.0076(10)	-0.0041(9)
C(1)	0.0306(15)	0.0265(14)	0.0267(16)	-0.0049(11)	-0.0058(12)	0.0006(11)
C(2)	0.0255(14)	0.0312(15)	0.0291(17)	-0.0043(12)	-0.0012(12)	0.0007(11)
C(3)	0.0259(14)	0.0261(13)	0.0253(16)	-0.0045(11)	-0.0047(12)	-0.0036(11)
C(11)	0.0305(15)	0.0283(14)	0.0328(18)	-0.0032(12)	-0.0077(13)	-0.0087(11)
C(12)	0.0341(15)	0.0317(15)	0.0289(17)	-0.0007(12)	-0.0056(13)	-0.0087(12)
C(13)	0.0341(16)	0.0402(16)	0.0310(18)	-0.0001(13)	-0.0056(13)	-0.0065(13)
C(14)	0.0425(17)	0.0371(16)	0.0292(18)	-0.0031(13)	-0.0093(14)	-0.0039(13)
C(15)	0.0462(18)	0.0374(16)	0.0305(18)	-0.0022(13)	-0.0096(15)	-0.0060(13)
C(16)	0.0467(19)	0.0400(17)	0.0286(18)	-0.0050(14)	-0.0118(15)	-0.0006(14)
C(17)	0.0476(19)	0.0407(17)	0.0290(19)	-0.0049(13)	-0.0107(15)	-0.0047(14)
C(18)	0.0491(19)	0.0435(17)	0.0291(18)	-0.0063(14)	-0.0115(15)	0.0009(14)
C(19)	0.0516(19)	0.0406(17)	0.0314(19)	-0.0062(14)	-0.0113(15)	-0.0021(14)
C(20)	0.0468(19)	0.055(2)	0.0319(19)	-0.0091(15)	-0.0109(15)	0.0089(15)
C(21)	0.056(2)	0.060(2)	0.034(2)	-0.0082(16)	-0.0168(17)	0.0083(17)

26. Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-kupferdibromid 26



Summenformel	$C_{28}H_{52}Br_2CuN_4$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	668.10
Kristallgröße/ mm^3	$0.70 \times 0.70 \times 0.25$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, gelb
Gitterkonstanten	$a = 760.5(2)\text{ pm}$ $b = 1357.6(2)\text{ pm}$ $c = 1640.5(7)\text{ pm}$ $\alpha = 69.106(13)^\circ$ $\beta = 85.16(5)^\circ$ $\gamma = 89.86(2)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$1576.0(8) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.408
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.58 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	5786
Zahl der unabhängigen Reflexe	5531 [$R_{int} = 0.0331$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3636 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	empirisch

Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	318
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0.0639
wR2 (sämtliche Daten)	0.1952
Restelektronendichte/ e/m^3	$1.638 \cdot 10^{-30} / -1.060 \cdot 10^{-30}$

Die hohe Restelektronendichte ist ausschließlich um das Bromatom Br(3) lokalisiert, die weder durch eine empirische Absorptionskorrektur noch durch Zuordnung von Splitlagen reduziert werden konnte.

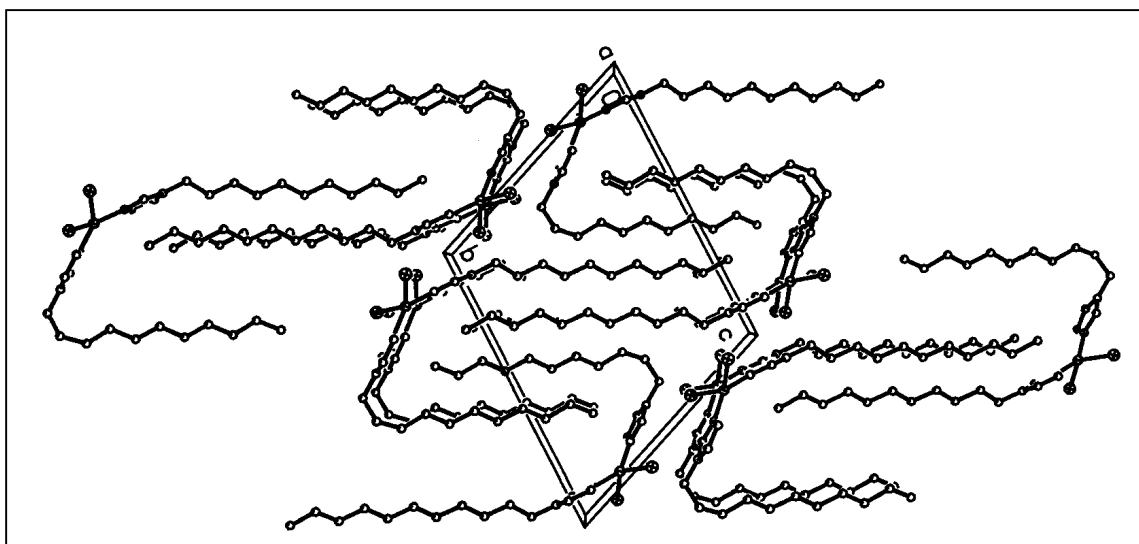


Abbildung 5: Packungsbild von **26**

Tabelle 51: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **26**

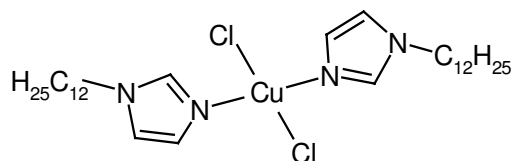
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu (1)	0.24498 (11)	0.23312 (6)	0.03254 (6)	0.0297 (2)	1
Br (2)	0.03056 (10)	0.36107 (6)	-0.03375 (6)	0.0402 (3)	1
Br (3)	0.48632 (10)	0.16377 (6)	-0.03336 (6)	0.0394 (3)	1
N (1)	0.0954 (7)	0.1059 (5)	0.0684 (4)	0.0299 (13)	1
N (2)	0.0181 (8)	-0.0619 (5)	0.1245 (4)	0.0351 (15)	1
N (3)	0.3815 (8)	0.3263 (4)	0.0731 (4)	0.0294 (13)	1
N (4)	0.4475 (8)	0.4566 (4)	0.1163 (4)	0.0307 (13)	1
C (1)	-0.0859 (9)	0.0959 (6)	0.0722 (5)	0.0331 (17)	1
C (2)	-0.1336 (11)	-0.0058 (6)	0.1055 (5)	0.0412 (19)	1
C (3)	0.1523 (10)	0.0087 (5)	0.0997 (5)	0.0326 (17)	1
C (4)	0.5583 (10)	0.3236 (6)	0.0863 (5)	0.0352 (17)	1
C (5)	0.5999 (10)	0.4029 (6)	0.1117 (5)	0.0358 (17)	1

C (6)	0.3186 (10)	0.4079 (5)	0.0919 (4)	0.0282 (15)	1
C (11)	0.0323 (11)	-0.1762 (5)	0.1600 (5)	0.041 (2)	1
C (12)	-0.0799 (11)	-0.2287 (5)	0.2452 (5)	0.0404 (19)	1
C (13)	-0.0536 (11)	-0.3465 (6)	0.2842 (5)	0.0419 (19)	1
C (14)	-0.1705 (11)	-0.4028 (6)	0.3673 (5)	0.0407 (19)	1
C (15)	-0.1464 (11)	-0.5206 (6)	0.4064 (5)	0.0407 (19)	1
C (16)	-0.2661 (11)	-0.5775 (6)	0.4876 (5)	0.0425 (19)	1
C (17)	-0.2429 (11)	-0.6955 (6)	0.5265 (5)	0.043 (2)	1
C (18)	-0.3646 (11)	-0.7519 (6)	0.6075 (5)	0.045 (2)	1
C (19)	-0.3395 (11)	-0.8713 (6)	0.6439 (6)	0.043 (2)	1
C (20)	-0.4639 (12)	-0.9294 (7)	0.7226 (5)	0.048 (2)	1
C (21)	-0.4446 (13)	-1.0494 (7)	0.7564 (6)	0.056 (2)	1
C (31)	0.4285 (11)	0.5514 (6)	0.1377 (5)	0.0393 (19)	1
C (32)	0.4846 (12)	0.5409 (6)	0.2268 (5)	0.043 (2)	1
C (33)	0.3662 (13)	0.4704 (7)	0.3036 (6)	0.053 (2)	1
C (34)	0.3982 (11)	0.3531 (6)	0.3328 (5)	0.044 (2)	1
C (35)	0.2845 (12)	0.2899 (7)	0.4147 (6)	0.050 (2)	1
C (36)	0.3128 (12)	0.1737 (7)	0.4494 (6)	0.047 (2)	1
C (37)	0.1981 (12)	0.1128 (7)	0.5323 (5)	0.048 (2)	1
C (38)	0.2272 (12)	-0.0036 (7)	0.5664 (6)	0.048 (2)	1
C (39)	0.1120 (11)	-0.0658 (7)	0.6484 (6)	0.048 (2)	1
C (40)	0.1405 (12)	-0.1836 (7)	0.6778 (6)	0.054 (2)	1
C (41)	0.0225 (13)	-0.2483 (8)	0.7583 (6)	0.061 (3)	1

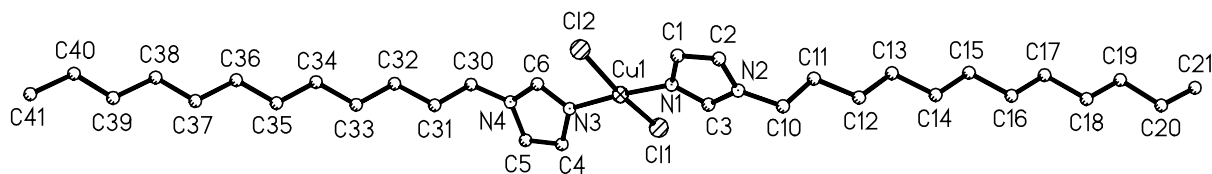
Tabelle 52: Anisotrope Temperaturfaktoren für **26**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu (1)	0.0297 (5)	0.0235 (4)	0.0382 (5)	-0.0140 (4)	-0.0017 (4)	-0.0007 (3)
Br (2)	0.0417 (5)	0.0292 (4)	0.0538 (5)	-0.0175 (4)	-0.0151 (4)	0.0066 (3)
Br (3)	0.0347 (4)	0.0323 (4)	0.0565 (6)	-0.0243 (4)	0.0053 (4)	-0.0003 (3)
N (1)	0.030 (3)	0.029 (3)	0.035 (3)	-0.016 (3)	-0.004 (3)	0.000 (3)
N (2)	0.042 (4)	0.028 (3)	0.033 (3)	-0.009 (3)	0.005 (3)	-0.001 (3)
N (3)	0.031 (3)	0.024 (3)	0.032 (3)	-0.009 (3)	0.000 (3)	-0.003 (2)
N (4)	0.043 (4)	0.025 (3)	0.025 (3)	-0.011 (3)	-0.002 (3)	-0.002 (3)
C (1)	0.025 (4)	0.029 (4)	0.044 (5)	-0.012 (3)	-0.001 (3)	0.002 (3)
C (2)	0.033 (4)	0.043 (5)	0.047 (5)	-0.016 (4)	0.002 (4)	-0.005 (4)
C (3)	0.032 (4)	0.026 (4)	0.041 (4)	-0.014 (3)	-0.001 (3)	-0.004 (3)
C (4)	0.033 (4)	0.037 (4)	0.038 (4)	-0.017 (4)	-0.003 (3)	0.004 (3)
C (5)	0.036 (4)	0.032 (4)	0.043 (5)	-0.017 (4)	-0.004 (3)	-0.006 (3)
C (6)	0.036 (4)	0.023 (3)	0.025 (4)	-0.007 (3)	-0.003 (3)	-0.005 (3)
C (11)	0.054 (5)	0.020 (4)	0.046 (5)	-0.013 (3)	0.013 (4)	-0.009 (3)
C (12)	0.056 (5)	0.019 (4)	0.039 (5)	-0.003 (3)	0.007 (4)	-0.003 (3)
C (13)	0.051 (5)	0.027 (4)	0.042 (5)	-0.007 (4)	0.005 (4)	-0.001 (3)
C (14)	0.047 (5)	0.033 (4)	0.039 (5)	-0.012 (4)	0.004 (4)	-0.001 (4)
C (15)	0.048 (5)	0.035 (4)	0.035 (4)	-0.008 (4)	-0.002 (4)	0.001 (4)
C (16)	0.044 (5)	0.043 (5)	0.037 (5)	-0.012 (4)	0.006 (4)	-0.003 (4)
C (17)	0.049 (5)	0.033 (4)	0.044 (5)	-0.013 (4)	0.007 (4)	0.000 (4)
C (18)	0.048 (5)	0.047 (5)	0.036 (5)	-0.012 (4)	0.003 (4)	0.001 (4)
C (19)	0.048 (5)	0.034 (4)	0.046 (5)	-0.013 (4)	0.003 (4)	0.001 (4)
C (20)	0.056 (5)	0.045 (5)	0.033 (5)	-0.004 (4)	0.005 (4)	-0.003 (4)
C (21)	0.070 (6)	0.052 (6)	0.037 (5)	-0.007 (4)	-0.004 (4)	-0.005 (5)
C (31)	0.060 (5)	0.021 (4)	0.042 (5)	-0.017 (3)	-0.006 (4)	-0.004 (3)
C (32)	0.062 (5)	0.036 (4)	0.036 (5)	-0.019 (4)	-0.007 (4)	-0.005 (4)
C (33)	0.070 (6)	0.047 (5)	0.042 (5)	-0.017 (4)	0.005 (4)	0.010 (5)
C (34)	0.049 (5)	0.044 (5)	0.038 (5)	-0.013 (4)	-0.003 (4)	0.003 (4)
C (35)	0.061 (6)	0.049 (5)	0.039 (5)	-0.017 (4)	-0.005 (4)	0.009 (4)
C (36)	0.052 (5)	0.048 (5)	0.039 (5)	-0.013 (4)	-0.001 (4)	0.003 (4)
C (37)	0.049 (5)	0.056 (6)	0.036 (5)	-0.016 (4)	0.001 (4)	0.005 (4)
C (38)	0.051 (5)	0.047 (5)	0.045 (5)	-0.017 (4)	0.004 (4)	0.003 (4)
C (39)	0.046 (5)	0.052 (5)	0.041 (5)	-0.011 (4)	-0.002 (4)	0.000 (4)
C (40)	0.053 (5)	0.059 (6)	0.051 (6)	-0.023 (5)	-0.001 (4)	-0.001 (4)
C (41)	0.065 (6)	0.063 (6)	0.047 (6)	-0.009 (5)	-0.003 (5)	-0.005 (5)

27. Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-dodecyl-imidazol)-kupferdichlorid 27

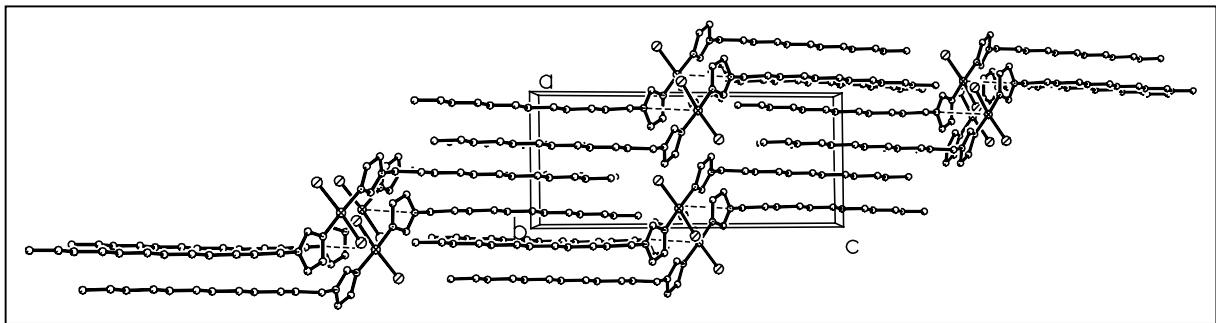


27



Summenformel	$C_{30}H_{56}Cl_2CuN_4$
Molekulargewicht/ $g\ mol^{-1}$	607.23
Kristallgröße/ mm^3	$0.60 \times 0.60 \times 0.25$
Kristallhabitus/-farbe	Rhombus, blau
Gitterkonstanten	$a = 815.0(1)\ pm$ $b = 1068.8(1)\ pm$ $c = 1939.7(2)\ pm$ $\alpha = 102.691(8)^\circ$ $\beta = 90.121(9)^\circ$ $\gamma = 92.648(8)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$1646.5(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.225
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.50 \leq T \leq 24.97^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	6209
Zahl der unabhängigen Reflexe	5768 [$R_{int} = 0.0244$]
Zahl der beobachteten Reflexe	4643 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	536
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0377
wR2 (sämtliche Daten)	0.0997
Restelektronendichte/e/m ³	$0.659 \cdot 10^{30} / -0.512 \cdot 10^{30}$

Abbildung 6: Packungsbild von **27**Tabelle 53: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **27**

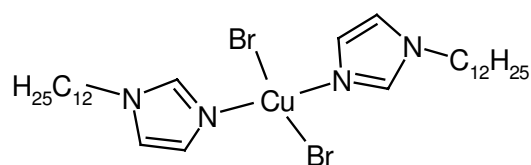
Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Cu (1)	0.13817 (4)	0.79904 (3)	0.46749 (2)	0.02752 (11)	1
Cl (1)	0.34743 (8)	0.85788 (7)	0.40258 (4)	0.04436 (18)	1
Cl (2)	-0.07095 (8)	0.70441 (6)	0.51918 (3)	0.03592 (16)	1
N (1)	-0.0205 (2)	0.89001 (18)	0.42091 (10)	0.0295 (4)	1
N (2)	-0.1181 (3)	1.02044 (18)	0.35952 (10)	0.0316 (5)	1
N (3)	0.2980 (2)	0.72179 (18)	0.52101 (10)	0.0297 (4)	1
N (4)	0.4083 (3)	0.58486 (19)	0.57456 (10)	0.0315 (5)	1
C (1)	-0.1900 (3)	0.8780 (3)	0.41949 (15)	0.0381 (6)	1
C (2)	-0.2506 (4)	0.9576 (3)	0.38156 (15)	0.0391 (6)	1
C (3)	0.0164 (3)	0.9775 (2)	0.38429 (13)	0.0327 (6)	1
C (4)	0.4569 (3)	0.7650 (3)	0.54124 (13)	0.0348 (6)	1
C (5)	0.5248 (3)	0.6819 (3)	0.57459 (13)	0.0359 (6)	1
C (6)	0.2743 (3)	0.6129 (2)	0.54225 (13)	0.0302 (5)	1
C (10)	-0.1213 (4)	1.1183 (2)	0.31715 (14)	0.0369 (6)	1
C (11)	-0.1310 (4)	1.0622 (2)	0.23867 (14)	0.0364 (6)	1
C (12)	-0.1261 (4)	1.1679 (3)	0.19774 (14)	0.0372 (6)	1
C (13)	-0.1327 (4)	1.1239 (3)	0.11832 (14)	0.0395 (6)	1
C (14)	-0.1192 (4)	1.2346 (3)	0.08095 (14)	0.0398 (6)	1
C (15)	-0.1230 (4)	1.1971 (3)	0.00089 (15)	0.0409 (6)	1

C (16)	-0.1067 (4)	1.3102 (3)	-0.03383 (14)	0.0400 (6)	1
C (17)	-0.1087 (4)	1.2776 (3)	-0.11361 (14)	0.0401 (6)	1
C (18)	-0.0930 (4)	1.3941 (3)	-0.14600 (15)	0.0410 (7)	1
C (19)	-0.0939 (4)	1.3671 (3)	-0.22605 (14)	0.0406 (6)	1
C (20)	-0.0794 (5)	1.4891 (3)	-0.25371 (16)	0.0477 (7)	1
C (21)	-0.0795 (4)	1.4670 (3)	-0.33347 (15)	0.0568 (8)	1
C (30)	0.4207 (4)	0.4751 (3)	0.60798 (13)	0.0353 (6)	1
C (31)	0.4153 (4)	0.5149 (3)	0.68787 (14)	0.0376 (6)	1
C (32)	0.4085 (4)	0.3999 (3)	0.72197 (14)	0.0384 (6)	1
C (33)	0.4111 (4)	0.4357 (3)	0.80187 (14)	0.0399 (6)	1
C (34)	0.3995 (4)	0.3557 (3)	0.91608 (14)	0.0406 (7)	1
C (35)	0.3966 (4)	0.3210 (3)	0.83609 (15)	0.0415 (7)	1
C (36)	0.3833 (4)	0.2414 (3)	0.95033 (15)	0.0411 (7)	1
C (37)	0.3873 (4)	0.2743 (3)	1.03030 (14)	0.0395 (6)	1
C (38)	0.3723 (4)	0.1587 (3)	1.06327 (15)	0.0412 (7)	1
C (39)	0.3777 (4)	0.1882 (3)	1.14328 (14)	0.0392 (6)	1
C (40)	0.3626 (5)	0.0711 (3)	1.17463 (16)	0.0488 (8)	1
C (41)	0.3680 (5)	0.1000 (3)	1.25467 (16)	0.0611 (9)	1

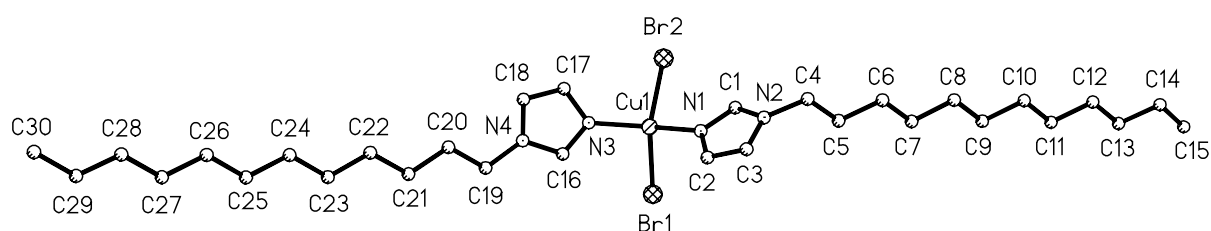
Tabelle 54: Anisotrope Temperaturfaktoren für **27**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu (1)	0.02954 (18)	0.02595 (16)	0.02795 (17)	0.00813 (11)	0.00131 (12)	0.00004 (11)
Cl (1)	0.0339 (4)	0.0567 (4)	0.0506 (4)	0.0288 (3)	0.0100 (3)	0.0043 (3)
Cl (2)	0.0307 (3)	0.0399 (3)	0.0418 (4)	0.0197 (3)	0.0013 (3)	-0.0023 (3)
N (1)	0.0314 (11)	0.0271 (10)	0.0301 (11)	0.0067 (8)	-0.0002 (9)	-0.0009 (8)
N (2)	0.0388 (12)	0.0265 (10)	0.0307 (11)	0.0090 (8)	-0.0019 (9)	0.0026 (9)
N (3)	0.0299 (11)	0.0298 (11)	0.0291 (10)	0.0061 (8)	0.0016 (9)	0.0001 (8)
N (4)	0.0342 (12)	0.0353 (11)	0.0252 (10)	0.0063 (9)	-0.0010 (9)	0.0057 (9)
C (1)	0.0349 (15)	0.0394 (15)	0.0437 (15)	0.0168 (12)	0.0067 (12)	0.0028 (12)
C (2)	0.0331 (15)	0.0411 (15)	0.0457 (16)	0.0152 (12)	0.0016 (12)	0.0038 (12)
C (3)	0.0330 (15)	0.0317 (13)	0.0349 (14)	0.0118 (11)	0.0005 (12)	-0.0034 (11)
C (4)	0.0349 (15)	0.0378 (15)	0.0304 (13)	0.0059 (11)	0.0031 (11)	-0.0050 (12)
C (5)	0.0285 (14)	0.0484 (16)	0.0302 (13)	0.0078 (12)	-0.0005 (11)	0.0008 (12)
C (6)	0.0310 (14)	0.0295 (13)	0.0292 (13)	0.0049 (10)	-0.0011 (11)	-0.0010 (11)
C (10)	0.0496 (18)	0.0275 (13)	0.0350 (14)	0.0101 (11)	-0.0036 (13)	0.0017 (13)
C (11)	0.0458 (17)	0.0291 (13)	0.0349 (14)	0.0082 (11)	-0.0003 (12)	0.0025 (13)
C (12)	0.0503 (18)	0.0293 (13)	0.0325 (14)	0.0081 (11)	-0.0010 (13)	0.0014 (13)
C (13)	0.0558 (19)	0.0306 (14)	0.0317 (14)	0.0055 (11)	0.0017 (13)	0.0044 (14)
C (14)	0.0545 (19)	0.0307 (14)	0.0339 (15)	0.0064 (11)	0.0000 (13)	0.0019 (13)
C (15)	0.0582 (19)	0.0321 (14)	0.0322 (14)	0.0069 (11)	-0.0012 (13)	0.0014 (14)
C (16)	0.0550 (19)	0.0313 (14)	0.0331 (14)	0.0059 (11)	-0.0001 (13)	0.0017 (14)
C (17)	0.0534 (19)	0.0326 (14)	0.0343 (15)	0.0079 (11)	-0.0026 (13)	0.0000 (13)
C (18)	0.0545 (19)	0.0331 (14)	0.0357 (15)	0.0086 (12)	-0.0026 (14)	-0.0009 (14)
C (19)	0.0542 (19)	0.0340 (14)	0.0329 (14)	0.0067 (11)	-0.0033 (13)	-0.0028 (13)
C (20)	0.065 (2)	0.0375 (16)	0.0403 (16)	0.0096 (13)	-0.0018 (16)	-0.0025 (15)
C (21)	0.079 (2)	0.0522 (19)	0.0417 (17)	0.0180 (14)	-0.0019 (16)	-0.0026 (17)
C (30)	0.0421 (16)	0.0346 (14)	0.0300 (13)	0.0070 (11)	-0.0009 (12)	0.0107 (13)
C (31)	0.0481 (17)	0.0362 (14)	0.0291 (13)	0.0074 (11)	0.0009 (12)	0.0077 (13)
C (32)	0.0502 (18)	0.0326 (14)	0.0326 (14)	0.0069 (11)	-0.0002 (13)	0.0058 (13)
C (33)	0.0522 (19)	0.0353 (15)	0.0325 (14)	0.0080 (11)	-0.0015 (13)	0.0041 (14)
C (34)	0.0553 (19)	0.0340 (15)	0.0326 (15)	0.0074 (11)	-0.0029 (14)	0.0024 (14)
C (35)	0.0547 (19)	0.0358 (15)	0.0344 (15)	0.0082 (12)	-0.0005 (14)	0.0043 (14)
C (36)	0.0557 (19)	0.0324 (14)	0.0348 (15)	0.0062 (11)	-0.0006 (14)	0.0037 (14)
C (37)	0.0522 (19)	0.0308 (14)	0.0351 (15)	0.0062 (11)	-0.0019 (14)	0.0016 (13)
C (38)	0.057 (2)	0.0319 (14)	0.0347 (15)	0.0064 (12)	0.0012 (14)	0.0023 (14)
C (39)	0.0484 (18)	0.0349 (14)	0.0338 (14)	0.0063 (11)	-0.0005 (13)	0.0021 (13)
C (40)	0.067 (2)	0.0409 (17)	0.0393 (16)	0.0115 (13)	-0.0005 (16)	-0.0012 (16)
C (41)	0.073 (2)	0.073 (2)	0.0418 (18)	0.0243 (16)	-0.0010 (16)	0.0006 (18)

28. Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-dodecyl-imidazol)-kupferdibromid 28

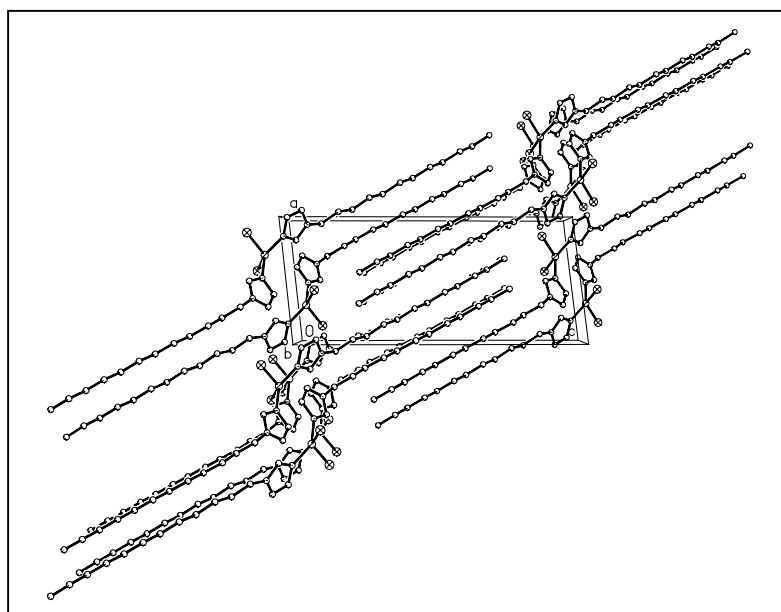


28



Summenformel	$C_{30}H_{56}Br_2CuN_4$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	696.15
Kristallgröße/mm ³	$0.36 \times 0.24 \times 0.12$
Kristallhabitus/-farbe	Plättchen, bernsteinfarben
Gitterkonstanten	$a = 899.5(1)$ pm $b = 940.8(1)$ pm $c = 2049.6(1)$ pm $\alpha = 92.488(8)^\circ$ $\beta = 96.411(6)^\circ$ $\gamma = 96.330(7)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	$1710.4(2) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.352
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	CuK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.29 \leq T \leq 60.01^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	6494
Zahl der unabhängigen Reflexe	6030 [$R_{int} = 0.0200$]
Zahl der beobachteten Reflexe	4736 [$I > 2\sigma(I)$]

Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	336
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0478
wR2 (sämtliche Daten)	0.1299
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.731 \cdot 10^{-30} / -1.208 \cdot 10^{30}$

Abbildung 7: Packungsbild von **28**Tabelle 55: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **28**

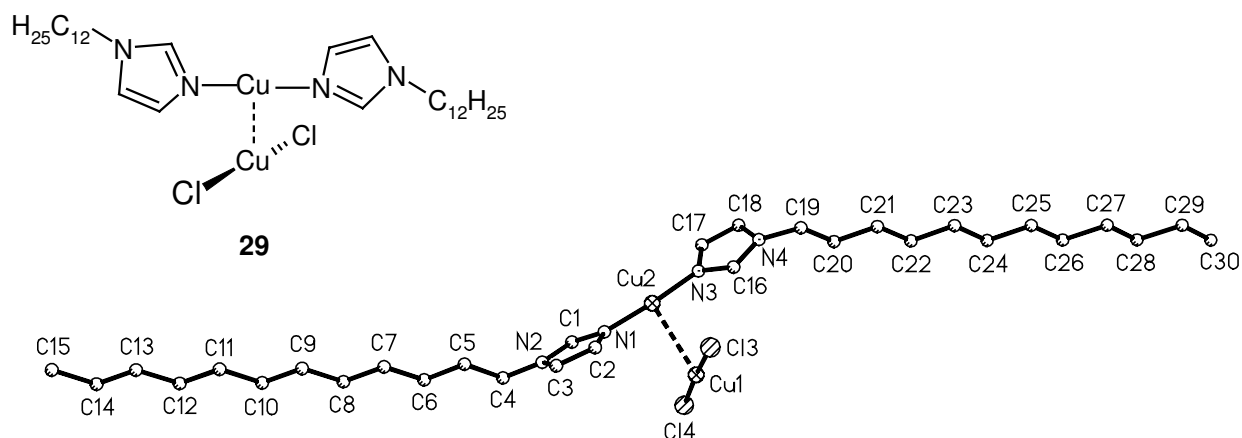
Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu(1)	0.30493(5)	-0.22682(5)	0.05257(2)	0.04005(15)	1
Br(1)	0.42557(5)	0.00634(5)	0.09241(2)	0.04949(15)	1
Br(2)	0.13736(5)	-0.40694(5)	0.09611(2)	0.05125(15)	1
N(1)	0.4823(3)	-0.3299(4)	0.06551(15)	0.0407(7)	1
N(2)	0.6343(3)	-0.4866(3)	0.09695(16)	0.0392(7)	1
N(3)	0.1587(3)	-0.1612(4)	-0.01387(15)	0.0389(7)	1
N(4)	0.0647(4)	-0.0385(4)	-0.09399(16)	0.0438(8)	1
C(1)	0.5038(4)	-0.4373(5)	0.1038(2)	0.0448(10)	1
C(2)	0.6064(4)	-0.3114(4)	0.0329(2)	0.0446(10)	1
C(3)	0.6993(4)	-0.4080(5)	0.0520(2)	0.0471(10)	1
C(4)	0.6979(5)	-0.6011(4)	0.1341(2)	0.0468(10)	1
C(5)	0.7802(5)	-0.5459(4)	0.1997(2)	0.0466(10)	1
C(6)	0.8367(5)	-0.6639(5)	0.2403(2)	0.0506(10)	1

C(7)	0.9152(6)	-0.6067(5)	0.3069(2)	0.0554(11)	1
C(8)	0.9624(6)	-0.7223(5)	0.3516(2)	0.0531(11)	1
C(9)	1.0418(6)	-0.6651(5)	0.4181(2)	0.0529(11)	1
C(10)	1.0893(6)	-0.7781(5)	0.4636(2)	0.0515(11)	1
C(11)	1.1714(6)	-0.7192(5)	0.5291(2)	0.0536(11)	1
C(12)	1.2197(5)	-0.8326(5)	0.5747(2)	0.0550(12)	1
C(13)	1.3022(6)	-0.7737(5)	0.6399(2)	0.0567(12)	1
C(14)	1.3534(7)	-0.8834(6)	0.6862(2)	0.0696(14)	1
C(15)	1.4349(8)	-0.8200(7)	0.7511(3)	0.096(2)	1
C(16)	0.1852(5)	-0.0518(5)	-0.0508(2)	0.0456(10)	1
C(17)	0.0143(5)	-0.2192(6)	-0.0348(2)	0.0595(13)	1
C(18)	-0.0438(5)	-0.1439(6)	-0.0840(2)	0.0600(13)	1
C(19)	0.0532(6)	0.0778(5)	-0.1393(2)	0.0587(12)	1
C(20)	-0.0401(6)	0.0318(5)	-0.2033(2)	0.0522(11)	1
C(21)	-0.0614(5)	0.1515(5)	-0.2487(2)	0.0535(11)	1
C(22)	-0.1547(6)	0.1035(5)	-0.3132(2)	0.0556(12)	1
C(23)	-0.1897(6)	0.2205(5)	-0.3589(2)	0.0532(11)	1
C(24)	-0.2781(6)	0.1667(5)	-0.4239(2)	0.0559(12)	1
C(25)	-0.3213(6)	0.2803(5)	-0.4692(2)	0.0549(11)	1
C(26)	-0.4071(6)	0.2235(5)	-0.5345(2)	0.0561(12)	1
C(27)	-0.4529(5)	0.3370(5)	-0.5803(2)	0.0532(11)	1
C(28)	-0.5378(6)	0.2800(5)	-0.6455(2)	0.0541(11)	1
C(29)	-0.5871(6)	0.3915(5)	-0.6905(2)	0.0606(12)	1
C(30)	-0.6748(6)	0.3331(7)	-0.7554(3)	0.0762(16)	1

Tabelle 56: Anisotrope Temperaturfaktoren für **28**

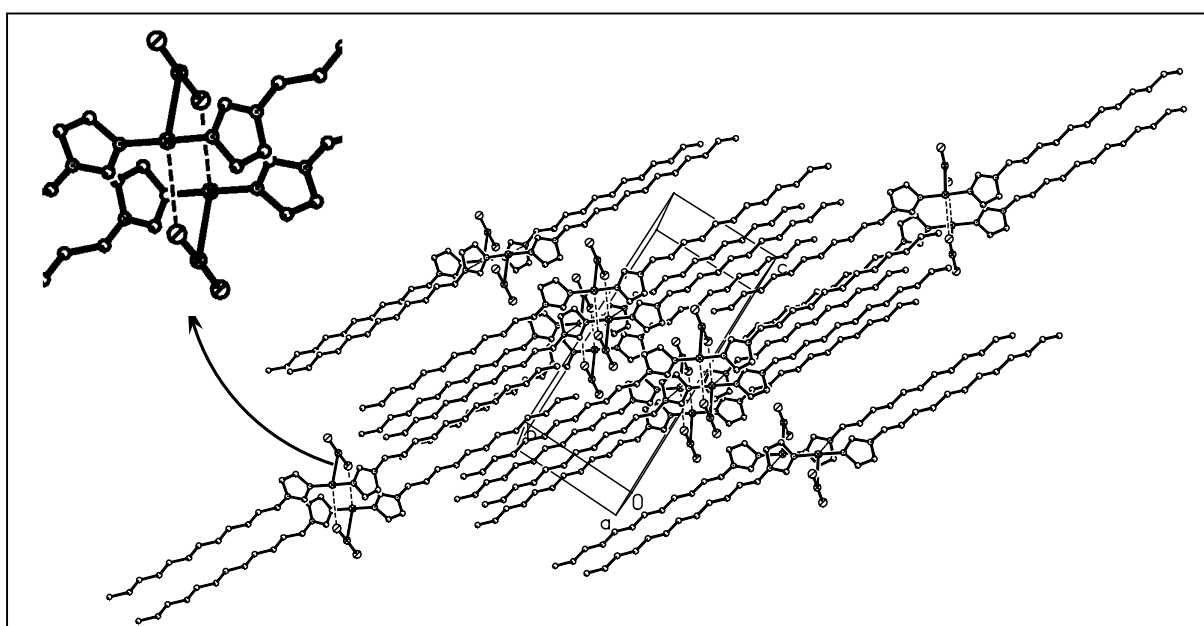
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0346(3)	0.0451(3)	0.0408(3)	0.0070(2)	-0.0039(2)	0.0125(2)
Br(1)	0.0519(3)	0.0478(3)	0.0457(3)	0.00275(18)	-0.01134(19)	0.00949(19)
Br(2)	0.0400(2)	0.0600(3)	0.0571(3)	0.0179(2)	0.00761(19)	0.01296(19)
N(1)	0.0356(17)	0.0469(19)	0.0385(18)	0.0056(15)	-0.0032(14)	0.0065(14)
N(2)	0.0345(17)	0.0415(18)	0.0407(18)	0.0004(14)	-0.0064(14)	0.0119(14)
N(3)	0.0347(17)	0.0470(19)	0.0349(17)	0.0011(15)	-0.0004(13)	0.0093(14)
N(4)	0.0439(19)	0.050(2)	0.0377(19)	0.0022(15)	-0.0052(15)	0.0152(16)
C(1)	0.040(2)	0.054(3)	0.042(2)	0.0133(19)	0.0022(18)	0.0138(19)
C(2)	0.040(2)	0.048(2)	0.045(2)	0.0079(19)	0.0004(18)	0.0045(18)
C(3)	0.035(2)	0.056(3)	0.053(3)	0.007(2)	0.0081(19)	0.0107(19)
C(4)	0.050(2)	0.045(2)	0.045(2)	0.0038(18)	-0.0093(19)	0.0198(19)
C(5)	0.053(2)	0.043(2)	0.044(2)	0.0036(18)	-0.0025(19)	0.0161(19)
C(6)	0.058(3)	0.050(3)	0.044(2)	0.0034(19)	-0.005(2)	0.018(2)
C(7)	0.070(3)	0.051(3)	0.045(2)	0.006(2)	-0.008(2)	0.020(2)
C(8)	0.070(3)	0.048(3)	0.043(2)	0.0044(19)	-0.006(2)	0.023(2)
C(9)	0.071(3)	0.044(2)	0.043(2)	0.0011(19)	-0.008(2)	0.018(2)
C(10)	0.069(3)	0.045(2)	0.039(2)	0.0016(19)	-0.008(2)	0.016(2)
C(11)	0.073(3)	0.048(3)	0.037(2)	0.0004(19)	-0.010(2)	0.015(2)
C(12)	0.074(3)	0.045(3)	0.043(2)	0.000(2)	-0.011(2)	0.017(2)
C(13)	0.073(3)	0.053(3)	0.043(2)	0.003(2)	-0.006(2)	0.016(2)
C(14)	0.097(4)	0.063(3)	0.049(3)	0.007(2)	-0.011(3)	0.030(3)
C(15)	0.125(5)	0.107(5)	0.054(3)	0.006(3)	-0.030(3)	0.042(4)
C(16)	0.044(2)	0.047(2)	0.043(2)	0.0028(19)	-0.0101(18)	0.0050(18)
C(17)	0.034(2)	0.091(4)	0.053(3)	0.027(3)	-0.0007(19)	0.002(2)
C(18)	0.033(2)	0.095(4)	0.052(3)	0.023(3)	-0.0051(19)	0.010(2)
C(19)	0.076(3)	0.050(3)	0.046(3)	0.006(2)	-0.019(2)	0.018(2)
C(20)	0.071(3)	0.046(2)	0.037(2)	0.0014(18)	-0.009(2)	0.013(2)
C(21)	0.067(3)	0.047(2)	0.043(2)	0.0018(19)	-0.012(2)	0.013(2)
C(22)	0.080(3)	0.043(2)	0.041(2)	0.0021(19)	-0.011(2)	0.015(2)
C(23)	0.068(3)	0.049(3)	0.041(2)	0.0018(19)	-0.009(2)	0.014(2)
C(24)	0.082(3)	0.041(2)	0.042(2)	0.0027(19)	-0.009(2)	0.012(2)
C(25)	0.070(3)	0.054(3)	0.040(2)	0.002(2)	-0.007(2)	0.016(2)
C(26)	0.076(3)	0.047(3)	0.042(2)	0.004(2)	-0.010(2)	0.011(2)
C(27)	0.063(3)	0.048(3)	0.047(3)	0.007(2)	-0.008(2)	0.011(2)
C(28)	0.065(3)	0.051(3)	0.044(2)	0.007(2)	-0.008(2)	0.009(2)
C(29)	0.068(3)	0.061(3)	0.051(3)	0.013(2)	-0.007(2)	0.006(2)
C(30)	0.071(3)	0.102(4)	0.051(3)	0.019(3)	-0.013(3)	0.002(3)

29. Kristallstrukturanalyse von Bis(1-n-undecyl-imidazol)-kupfer × Kupferdichlorid 29



Summenformel	$C_{15}H_{28}ClCuN_2$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	335.38
Kristallgröße/mm ³	$0.27 \times 0.24 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, farblos
Gitterkonstanten	$a = 901.3(3)$ pm $b = 914.1(3)$ pm $c = 2100.2(7)$ pm $\alpha = 84.71(3)^\circ$ $\beta = 86.59(3)^\circ$ $\gamma = 78.44(2)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	$1686.6(10) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.321
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.28 \leq T \leq 35.14^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	6357
Zahl der unabhängigen Reflexe	5484 [$R_{\text{int}} = 0.0440$]
Zahl der beobachteten Reflexe	4908 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine

Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	346
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0411
wR2 (sämtliche Daten)	0.1475
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.885 \cdot 10^{-30} / -0.666 \cdot 10^{-30}$

Abbildung 8: Packungsbild mit Ausschnittvergrößerung von **29**Tabelle 57: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **29**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Cu(1)	0.16173 (4)	0.77972 (4)	0.39063 (2)	0.03413 (15)	1
Cu(2)	0.23238 (5)	0.89774 (4)	0.50077 (2)	0.03505 (16)	1
Cl(3)	0.38874 (10)	0.66282 (8)	0.38400 (4)	0.0401 (2)	1
Cl(4)	-0.06957 (10)	0.88550 (8)	0.39212 (4)	0.0389 (2)	1
N(1)	0.1565 (3)	0.7400 (3)	0.54534 (12)	0.0314 (6)	1
N(2)	0.0175 (3)	0.6138 (3)	0.61090 (13)	0.0302 (6)	1
N(3)	0.3296 (3)	1.0459 (3)	0.45952 (13)	0.0308 (6)	1
N(4)	-0.5133 (3)	1.1523 (3)	0.39546 (12)	0.0284 (5)	1
C(1)	0.0390 (4)	0.7496 (3)	0.58739 (16)	0.0319 (7)	1
C(2)	0.2091 (5)	0.5887 (4)	0.54148 (19)	0.0492 (10)	1
C(3)	0.1268 (5)	0.5106 (4)	0.5820 (2)	0.0531 (11)	1
C(4)	-0.1009 (4)	0.5817 (3)	0.65772 (16)	0.0332 (7)	1
C(5)	-0.0384 (3)	0.4769 (3)	0.71360 (14)	0.0283 (6)	1
C(6)	-0.1623 (3)	0.4476 (3)	0.76279 (15)	0.0292 (6)	1
C(7)	-0.1005 (3)	0.3387 (3)	0.81875 (15)	0.0300 (6)	1

C (8)	-0.2227 (3)	0.3102 (3)	0.86938 (15)	0.0302 (6)	1
C (9)	-0.1610 (3)	0.2020 (3)	0.92551 (15)	0.0299 (6)	1
C (10)	-0.2826 (3)	0.1751 (3)	0.97626 (15)	0.0299 (6)	1
C (11)	-0.2199 (3)	0.0674 (3)	1.03254 (15)	0.0307 (6)	1
C (12)	-0.3408 (3)	0.0399 (3)	1.08398 (15)	0.0303 (6)	1
C (13)	-0.2790 (3)	-0.0675 (3)	1.13995 (15)	0.0308 (6)	1
C (14)	-0.3991 (4)	-0.0954 (4)	1.19142 (16)	0.0342 (7)	1
C (15)	-0.3346 (4)	-0.2024 (4)	1.24736 (18)	0.0444 (8)	1
C (16)	0.4309 (4)	1.0284 (3)	0.41077 (14)	0.0284 (6)	1
C (17)	0.3210 (4)	1.1888 (3)	0.47592 (15)	0.0325 (7)	1
C (18)	0.4191 (4)	1.2559 (3)	0.43668 (16)	0.0326 (7)	1
C (19)	-0.4013 (3)	1.1739 (3)	0.34381 (15)	0.0299 (6)	1
C (20)	-0.4652 (3)	1.2853 (3)	0.29024 (14)	0.0270 (6)	1
C (21)	-0.3428 (3)	1.3107 (3)	0.23937 (15)	0.0296 (6)	1
C (22)	-0.4025 (3)	1.4185 (3)	0.18319 (15)	0.0299 (6)	1
C (23)	-0.2802 (3)	1.4443 (3)	0.13260 (15)	0.0289 (6)	1
C (24)	-0.3415 (3)	1.5513 (3)	0.07601 (15)	0.0289 (6)	1
C (25)	-0.2193 (3)	1.5780 (3)	0.02507 (15)	0.0291 (6)	1
C (26)	-0.2812 (3)	1.6867 (3)	-0.03126 (14)	0.0284 (6)	1
C (27)	-0.1601 (3)	1.7137 (3)	-0.08228 (15)	0.0295 (6)	1
C (28)	-0.2231 (3)	1.8220 (3)	-0.13820 (15)	0.0297 (6)	1
C (29)	-0.1029 (4)	1.8503 (4)	-0.18955 (16)	0.0360 (7)	1
C (30)	-0.1662 (5)	1.9571 (4)	-0.24555 (18)	0.0458 (8)	1

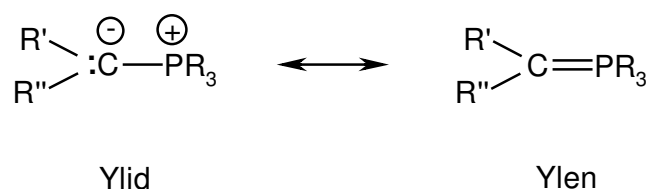
Tabelle 58: Anisotrope Temperaturfaktoren für **29**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu (1)	0.0424 (3)	0.0273 (2)	0.0347 (3)	-0.00165 (15)	0.00345 (19)	-0.01360 (16)
Cu (2)	0.0444 (3)	0.0330 (2)	0.0318 (3)	0.01135 (16)	-0.00370 (19)	-0.02310 (18)
Cl (3)	0.0438 (5)	0.0292 (4)	0.0484 (5)	-0.0038 (3)	0.0109 (4)	-0.0130 (3)
Cl (4)	0.0434 (5)	0.0287 (4)	0.0447 (5)	0.0028 (3)	0.0029 (4)	-0.0113 (3)
N (1)	0.0409 (15)	0.0307 (13)	0.0265 (14)	0.0031 (10)	-0.0014 (11)	-0.0188 (11)
N (2)	0.0369 (14)	0.0242 (12)	0.0324 (15)	0.0007 (10)	0.0030 (12)	-0.0154 (10)
N (3)	0.0359 (14)	0.0261 (12)	0.0307 (15)	0.0065 (10)	0.0044 (11)	-0.0125 (10)
N (4)	0.0314 (13)	0.0268 (12)	0.0254 (14)	0.0064 (9)	0.0009 (10)	-0.0059 (10)
C (1)	0.0377 (17)	0.0217 (14)	0.0368 (18)	0.0049 (12)	-0.0013 (14)	-0.0104 (12)
C (2)	0.071 (3)	0.0318 (17)	0.043 (2)	-0.0033 (14)	0.027 (2)	-0.0133 (17)
C (3)	0.081 (3)	0.0219 (16)	0.057 (2)	-0.0066 (15)	0.035 (2)	-0.0197 (17)
C (4)	0.0291 (16)	0.0322 (15)	0.0372 (18)	0.0049 (12)	0.0066 (13)	-0.0091 (12)
C (5)	0.0275 (15)	0.0312 (14)	0.0266 (16)	0.0006 (11)	0.0031 (12)	-0.0093 (11)
C (6)	0.0241 (14)	0.0353 (15)	0.0280 (16)	0.0019 (11)	0.0010 (12)	-0.0081 (11)
C (7)	0.0243 (14)	0.0351 (15)	0.0299 (17)	0.0004 (12)	0.0049 (12)	-0.0077 (11)
C (8)	0.0247 (15)	0.0371 (16)	0.0290 (17)	-0.0004 (12)	0.0035 (12)	-0.0086 (12)
C (9)	0.0235 (14)	0.0370 (16)	0.0290 (16)	0.0001 (12)	0.0021 (12)	-0.0077 (12)
C (10)	0.0250 (15)	0.0351 (15)	0.0294 (17)	0.0012 (12)	0.0020 (12)	-0.0082 (11)
C (11)	0.0234 (14)	0.0352 (15)	0.0341 (18)	-0.0013 (12)	0.0059 (13)	-0.0098 (12)
C (12)	0.0240 (14)	0.0376 (16)	0.0294 (17)	-0.0011 (12)	0.0032 (12)	-0.0079 (12)
C (13)	0.0240 (15)	0.0385 (16)	0.0302 (17)	0.0003 (12)	0.0012 (12)	-0.0086 (12)
C (14)	0.0305 (16)	0.0377 (16)	0.0347 (18)	-0.0010 (13)	0.0062 (14)	-0.0110 (12)
C (15)	0.045 (2)	0.050 (2)	0.036 (2)	0.0056 (15)	0.0045 (16)	-0.0101 (16)
C (16)	0.0384 (16)	0.0229 (13)	0.0253 (16)	0.0036 (10)	-0.0032 (13)	-0.0113 (11)
C (17)	0.0389 (17)	0.0269 (14)	0.0301 (17)	0.0012 (11)	0.0085 (14)	-0.0069 (12)
C (18)	0.0383 (17)	0.0229 (14)	0.0385 (18)	0.0017 (12)	0.0031 (14)	-0.0143 (12)
C (19)	0.0217 (14)	0.0388 (16)	0.0285 (16)	0.0066 (12)	0.0001 (12)	-0.0085 (11)
C (20)	0.0253 (14)	0.0310 (14)	0.0247 (15)	0.0040 (11)	0.0029 (12)	-0.0097 (11)
C (21)	0.0222 (14)	0.0358 (15)	0.0303 (17)	0.0052 (12)	0.0017 (12)	-0.0089 (11)
C (22)	0.0243 (14)	0.0367 (16)	0.0286 (17)	0.0033 (12)	0.0038 (12)	-0.0097 (11)
C (23)	0.0244 (14)	0.0356 (15)	0.0268 (16)	0.0025 (11)	0.0022 (12)	-0.0097 (11)
C (24)	0.0242 (14)	0.0362 (15)	0.0273 (16)	0.0005 (11)	0.0031 (12)	-0.0109 (11)
C (25)	0.0244 (14)	0.0364 (15)	0.0261 (16)	0.0016 (11)	0.0051 (12)	-0.0085 (11)
C (26)	0.0232 (14)	0.0355 (15)	0.0267 (16)	-0.0006 (11)	0.0047 (12)	-0.0092 (11)
C (27)	0.0256 (15)	0.0371 (16)	0.0264 (16)	0.0001 (11)	0.0031 (12)	-0.0097 (12)
C (28)	0.0262 (15)	0.0349 (15)	0.0286 (17)	0.0000 (12)	0.0044 (12)	-0.0101 (12)
C (29)	0.0357 (17)	0.0436 (18)	0.0306 (18)	-0.0020 (13)	0.0096 (14)	-0.0162 (13)
C (30)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0318 (19)	0.0054 (15)	0.0051 (16)	-0.0193 (17)

V Verbindungen durch C-C-Knüpfungsreaktionen an Phosponioalkylidin-Komplexen des Rheniums

Ein Ylid ist eine Verbindung, in der ein Carbanion direkt mit einem Heteroatom verknüpft ist. Dabei ist das Heteroatom zu einem gewissen Grad positiviert, wobei die positive Ladung durch die σ -Bindung zwischen Kohlenstoff- und Heteroatom bedingt wird^[35]. Die Bezeichnung Ylid geht auf *G. Wittig* zurück, der mit der Silbe „yl“ die offene Valenz des Heteroatoms und mit der Silbe „id“ die Anionizität der Verbindung zum Ausdruck bringen wollte.

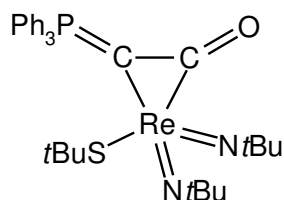
Die beiden wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen von Phosphoyliden sind in der folgenden Abbildung dargestellt^[36]:



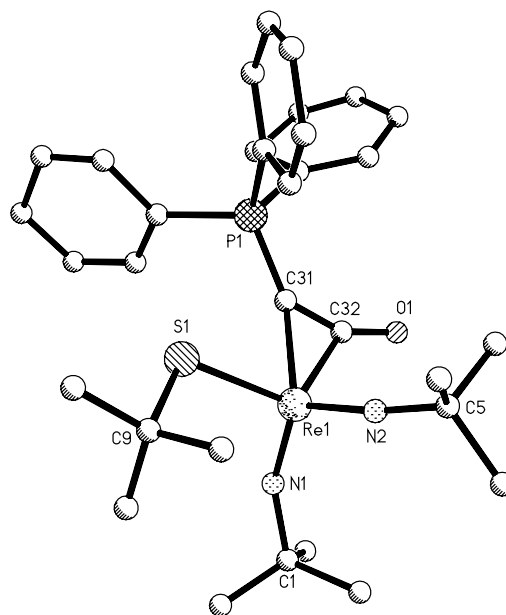
Inzwischen wurde durch zahlreiche experimentelle Befunde und „ab initio“-Rechnungen bewiesen, daß die ionische Grenzstruktur ein stärkeres Gewicht besitzt als die Ylen-Form³⁷. Die Brønsted- und Lewis-Basizität, sowie die Nucleophilie des α -Kohlenstoffatoms sind die Gründe für die guten σ -Donoreigenschaften der Ylide. Letzterer macht Alkylidinphosphorane auch als Komplexliganden in der metallorganischen Chemie interessant. Ein weiterer wichtiger Punkt für die Koordinationschemie ist die Blockierung der β -H-Eliminierung. In Ylidkomplexen ist dieser wichtige kinetische Zerfallsprozeß nicht möglich.

In den Arbeiten von *Dr. X. Li* wurden C-C-Kupplungsreaktionen in die Metall-Kohlenstoffbindung von Phosponiomethylidin-Komplexen des Rheniums untersucht.

30. Kristallstrukturanalyse von
 $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\{\eta^2\text{-C-C}\}\text{-O=C=C=PPh}_3](\text{StBu})$ 30



30



Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OPReS}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	719.94
Kristallgröße/ mm^3	$0.50 \times 0.40 \times 0.30$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, rot
Gitterkonstanten	$a = 1005.3(10) \text{ pm}$ $b = 1037.9(9) \text{ pm}$ $c = 1663.0(3) \text{ pm}$ $\alpha = 88.524(11)^\circ$ $\beta = 74.948(10)^\circ$ $\gamma = 70.969(6)^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$1581.0(2) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.509
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.49 \leq T \leq 24.96^\circ$

Zahl der gemessenen Reflexe	11743
Zahl der unabhängigen Reflexe	11055 [$R_{\text{int}} = 0.0218$]
Zahl der beobachteten Reflexe	10571 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	642
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0432
wR2 (sämtliche Daten)	0.1108
Restelektronendichte/e/m ³	$3.416 \cdot 10^{30} / -4.013 \cdot 10^{30}$

Die hohe Restelektronendichte ist ausschließlich um das Rheniumzentrum lokalisiert. Eine Absorptionskorrektur ergab keine Besserung dieser Werte.

Tabelle 59: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **30**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Re (1)	0.49650 (2)	0.37751 (2)	0.31888 (1)	0.02186 (13)	1
Re (2)	0.91557 (2)	0.75261 (2)	-0.24325 (1)	0.02210 (13)	1
S (1)	0.6600 (5)	0.5019 (5)	0.2904 (3)	0.0288 (10)	1
S (2)	0.7511 (5)	0.6281 (5)	-0.2154 (3)	0.0326 (11)	1
P (1)	0.8466 (4)	0.1836 (4)	0.1748 (3)	0.0216 (9)	1
P (2)	0.5624 (4)	0.9478 (5)	-0.0976 (3)	0.0226 (9)	1
O (1)	0.5258 (17)	0.0873 (16)	0.2551 (10)	0.043 (4)	1
O (2)	0.8952 (14)	1.0466 (14)	-0.1778 (10)	0.041 (3)	1
N (1)	0.3352 (15)	0.4683 (16)	0.2886 (10)	0.032 (4)	1
N (2)	0.4764 (8)	0.3210 (7)	0.4232 (4)	0.0141 (17)	1
N (3)	0.9492 (13)	0.8078 (12)	-0.3357 (7)	0.047 (3)	1
N (4)	1.0705 (15)	0.6668 (15)	-0.2130 (8)	0.026 (3)	1
C (1)	0.1745 (17)	0.530 (2)	0.3098 (12)	0.036 (4)	1
C (2)	0.130 (2)	0.454 (2)	0.2455 (12)	0.037 (4)	1
C (3)	0.1371 (19)	0.6795 (18)	0.3021 (14)	0.044 (5)	1
C (4)	0.1034 (18)	0.4902 (18)	0.3976 (10)	0.040 (4)	1
C (5)	0.468 (2)	0.249 (2)	0.4915 (10)	0.040 (5)	1
C (6)	0.533 (2)	0.094 (2)	0.4639 (14)	0.057 (6)	1
C (7)	0.558 (2)	0.285 (3)	0.5459 (14)	0.050 (5)	1
C (8)	0.302 (2)	0.260 (2)	0.5403 (14)	0.072 (7)	1
C (9)	0.587 (2)	0.657 (2)	0.3682 (11)	0.030 (4)	1
C (10)	0.710 (2)	0.720 (3)	0.351 (2)	0.093 (11)	1
C (11)	0.4489 (14)	0.7521 (13)	0.3502 (8)	0.048 (3)	1
C (12)	0.545 (2)	0.6137 (19)	0.4566 (9)	0.078 (5)	1
C (13)	0.8912 (19)	0.2940 (18)	0.0961 (11)	0.023 (4)	1
C (14)	0.796 (2)	0.351 (2)	0.0510 (11)	0.039 (5)	1
C (15)	0.8232 (18)	0.4209 (17)	-0.0164 (10)	0.036 (4)	1
C (16)	0.954 (2)	0.4472 (19)	-0.0427 (12)	0.037 (5)	1

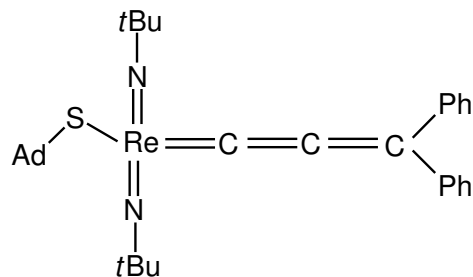
C(17)	1.0637(17)	0.3808(18)	0.0051(9)	0.025(3)	1
C(18)	1.0285(15)	0.3192(15)	0.0710(11)	0.030(4)	1
C(19)	0.8865(19)	0.0202(19)	0.1247(9)	0.028(4)	1
C(20)	0.9337(17)	0.0098(17)	0.0283(11)	0.036(4)	1
C(21)	0.977(2)	-0.1356(18)	-0.0032(11)	0.040(4)	1
C(22)	0.979(2)	-0.228(2)	0.0395(14)	0.041(4)	1
C(23)	0.928(2)	-0.2186(18)	0.1254(11)	0.043(5)	1
C(24)	0.8781(19)	-0.0884(17)	0.1680(10)	0.035(4)	1
C(25)	0.9811(18)	0.1464(15)	0.2358(9)	0.025(4)	1
C(26)	1.1252(17)	0.0743(19)	0.2018(13)	0.027(3)	1
C(27)	1.214(2)	0.0472(19)	0.2551(11)	0.035(4)	1
C(28)	1.1675(18)	0.0959(18)	0.3356(9)	0.034(4)	1
C(29)	1.0182(18)	0.171(2)	0.3703(12)	0.039(4)	1
C(30)	0.927(2)	0.199(2)	0.3250(12)	0.039(4)	1
C(31)	0.6694(18)	0.2381(18)	0.2289(10)	0.023(4)	1
C(32)	0.5713(17)	0.1839(15)	0.2513(9)	0.029(4)	1
C(101)	0.9463(19)	0.8919(18)	-0.4164(11)	0.038(4)	1
C(102)	1.095(2)	0.846(2)	-0.4665(9)	0.042(4)	1
C(103)	0.873(3)	1.038(2)	-0.3864(13)	0.082(9)	1
C(104)	0.871(3)	0.847(3)	-0.4688(14)	0.071(7)	1
C(105)	1.2341(16)	0.6164(14)	-0.2304(8)	0.019(3)	1
C(106)	1.282(2)	0.677(2)	-0.1669(14)	0.044(5)	1
C(107)	1.2857(17)	0.4584(17)	-0.2242(11)	0.030(4)	1
C(108)	1.2931(16)	0.6490(19)	-0.3170(12)	0.037(4)	1
C(109)	0.817(2)	0.4803(18)	-0.2871(12)	0.037(4)	1
C(110)	0.7957(17)	0.5222(17)	-0.3735(11)	0.064(4)	1
C(111)	0.724(2)	0.396(2)	-0.2557(17)	0.064(5)	1
C(112)	0.987(3)	0.396(3)	-0.3058(15)	0.047(8)	1
C(113)	0.518(2)	0.833(2)	-0.0192(11)	0.028(4)	1
C(114)	0.389(2)	0.8154(19)	0.0020(12)	0.036(5)	1
C(115)	0.360(2)	0.729(2)	0.0738(14)	0.044(5)	1
C(116)	0.4490(18)	0.693(2)	0.1165(11)	0.035(4)	1
C(117)	0.586(2)	0.703(2)	0.0969(13)	0.054(6)	1
C(118)	0.6250(17)	0.7801(19)	0.0262(12)	0.039(5)	1
C(119)	0.5161(13)	1.1099(12)	-0.0370(9)	0.019(3)	1
C(120)	0.5215(19)	1.2235(18)	-0.0893(11)	0.040(5)	1
C(121)	0.4884(18)	1.3494(19)	-0.0494(15)	0.046(5)	1
C(122)	0.448(2)	1.371(2)	0.0354(14)	0.039(4)	1
C(123)	0.4417(19)	1.2416(18)	0.0850(11)	0.034(4)	1
C(124)	0.4783(19)	1.1279(18)	0.0406(9)	0.028(4)	1
C(125)	0.4443(15)	0.9821(15)	-0.1659(11)	0.026(4)	1
C(126)	0.296(2)	1.068(2)	-0.1325(13)	0.037(4)	1
C(127)	0.1920(19)	1.095(2)	-0.1735(14)	0.045(5)	1
C(128)	0.2363(19)	1.0490(17)	-0.2581(13)	0.052(6)	1
C(129)	0.377(2)	0.974(2)	-0.2942(9)	0.039(5)	1
C(130)	0.4818(18)	0.9411(17)	-0.2431(11)	0.025(4)	1
C(131)	0.7468(15)	0.8897(18)	-0.1556(11)	0.026(4)	1
C(132)	0.8432(13)	0.9583(12)	-0.1799(7)	0.021(3)	1

Tabelle 60: Anisotrope Temperaturfaktoren für 30

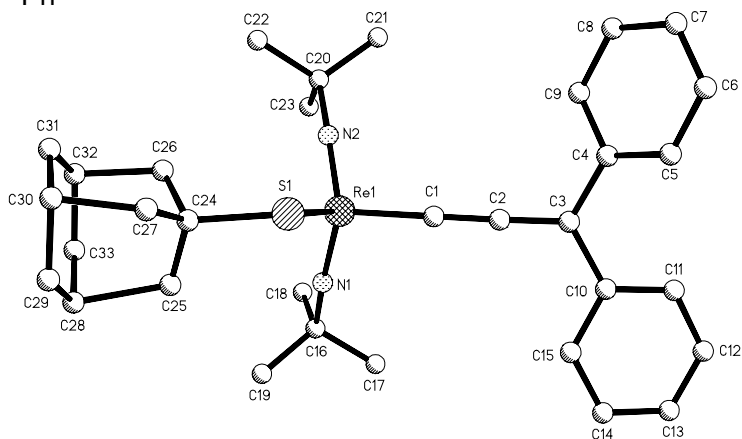
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	0.0167(3)	0.0193(3)	0.0254(3)	0.0027(2)	-0.0037(2)	-0.0019(2)
Re(2)	0.0147(3)	0.0197(3)	0.0291(3)	0.0037(2)	-0.0052(2)	-0.0027(2)
S(1)	0.017(2)	0.020(3)	0.045(3)	0.000(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
S(2)	0.024(2)	0.025(3)	0.045(3)	0.000(2)	-0.001(2)	-0.009(2)
P(1)	0.017(2)	0.012(2)	0.029(2)	0.0036(15)	-0.0029(17)	0.0021(16)
P(2)	0.016(2)	0.027(2)	0.028(2)	0.0001(17)	-0.0060(17)	-0.0115(18)
O(1)	0.043(8)	0.042(8)	0.047(8)	-0.011(6)	0.002(6)	-0.030(6)
O(2)	0.028(6)	0.021(6)	0.074(9)	-0.001(5)	-0.012(6)	-0.008(5)
N(1)	0.009(6)	0.024(7)	0.049(8)	0.008(6)	-0.002(6)	0.007(5)
N(4)	0.029(7)	0.029(7)	0.024(6)	-0.004(5)	-0.010(5)	-0.012(6)

C(1)	0.014 (7)	0.045 (10)	0.056 (9)	0.002 (7)	-0.016 (6)	-0.015 (6)
C(3)	0.028 (7)	0.027 (8)	0.076 (11)	0.012 (7)	-0.029 (7)	0.003 (6)
C(4)	0.040 (8)	0.038 (8)	0.026 (6)	0.010 (6)	-0.004 (5)	0.003 (6)
C(5)	0.039 (10)	0.045 (10)	0.024 (8)	-0.009 (6)	-0.005 (7)	-0.001 (8)
C(6)	0.068 (12)	0.039 (11)	0.070 (13)	0.016 (9)	-0.028 (10)	-0.017 (10)
C(7)	0.039 (8)	0.065 (12)	0.049 (10)	0.003 (8)	-0.028 (7)	-0.008 (7)
C(8)	0.035 (7)	0.069 (12)	0.088 (12)	0.044 (9)	0.012 (7)	-0.013 (7)
C(10)	0.028 (8)	0.078 (14)	0.17 (2)	-0.073 (15)	0.000 (10)	-0.027 (8)
C(12)	0.141 (17)	0.072 (10)	0.036 (6)	0.001 (6)	-0.022 (9)	-0.056 (12)
C(13)	0.014 (4)	0.014 (4)	0.036 (6)	0.001 (3)	-0.001 (3)	-0.002 (3)
C(15)	0.022 (7)	0.037 (9)	0.043 (8)	-0.004 (6)	-0.006 (6)	-0.005 (6)
C(16)	0.062 (12)	0.008 (8)	0.040 (9)	0.011 (7)	-0.023 (8)	-0.005 (7)
C(17)	0.023 (6)	0.029 (7)	0.026 (6)	0.006 (5)	-0.004 (5)	-0.015 (5)
C(18)	0.014 (7)	0.024 (7)	0.046 (9)	-0.015 (6)	-0.008 (6)	0.001 (5)
C(19)	0.027 (7)	0.041 (9)	0.009 (4)	-0.009 (4)	0.004 (4)	-0.009 (6)
C(20)	0.016 (7)	0.031 (8)	0.046 (9)	-0.018 (7)	-0.001 (6)	0.007 (6)
C(21)	0.044 (7)	0.019 (6)	0.043 (8)	-0.020 (6)	-0.011 (6)	0.013 (5)
C(22)	0.034 (8)	0.020 (7)	0.066 (10)	-0.022 (6)	-0.010 (7)	-0.005 (6)
C(23)	0.071 (12)	0.023 (9)	0.039 (9)	-0.006 (7)	-0.018 (8)	-0.015 (8)
C(24)	0.052 (9)	0.021 (8)	0.041 (8)	-0.006 (6)	-0.024 (7)	-0.016 (6)
C(25)	0.040 (9)	0.025 (8)	0.026 (7)	0.005 (5)	-0.019 (6)	-0.023 (7)
C(26)	0.009 (5)	0.019 (6)	0.052 (8)	0.013 (5)	-0.010 (5)	-0.001 (5)
C(29)	0.016 (6)	0.034 (7)	0.059 (10)	0.012 (6)	-0.009 (6)	-0.001 (5)
C(101)	0.030 (8)	0.031 (7)	0.048 (9)	0.029 (6)	-0.011 (7)	-0.006 (6)
C(102)	0.045 (8)	0.060 (8)	0.030 (6)	0.027 (5)	-0.015 (5)	-0.030 (6)
C(103)	0.13 (2)	0.029 (12)	0.041 (11)	0.013 (9)	0.005 (11)	0.006 (11)
C(104)	0.084 (15)	0.093 (17)	0.045 (10)	0.028 (10)	-0.030 (10)	-0.031 (12)
C(105)	0.020 (6)	0.005 (4)	0.018 (5)	0.003 (3)	0.000 (4)	0.009 (4)
C(106)	0.023 (5)	0.046 (7)	0.060 (8)	-0.015 (4)	-0.018 (4)	0.001 (4)
C(107)	0.021 (7)	0.022 (7)	0.042 (7)	-0.006 (5)	0.001 (5)	-0.009 (5)
C(108)	0.005 (5)	0.045 (9)	0.061 (10)	-0.004 (7)	-0.001 (5)	-0.015 (5)
C(109)	0.034 (6)	0.022 (5)	0.050 (7)	-0.012 (4)	-0.001 (4)	-0.013 (4)
C(110)	0.085 (10)	0.053 (7)	0.090 (10)	0.006 (6)	-0.046 (9)	-0.055 (8)
C(111)	0.038 (9)	0.045 (8)	0.109 (12)	-0.028 (8)	0.005 (8)	-0.028 (7)
C(114)	0.037 (10)	0.046 (10)	0.036 (9)	0.024 (7)	-0.011 (7)	-0.032 (8)
C(115)	0.037 (9)	0.028 (7)	0.067 (11)	0.017 (7)	-0.008 (8)	-0.016 (6)
C(116)	0.023 (7)	0.051 (10)	0.030 (9)	0.005 (7)	0.004 (6)	-0.020 (6)
C(117)	0.055 (11)	0.052 (10)	0.066 (10)	0.050 (8)	-0.033 (8)	-0.022 (9)
C(118)	0.017 (5)	0.047 (7)	0.059 (8)	0.037 (5)	-0.020 (4)	-0.014 (4)
C(119)	0.009 (5)	0.003 (5)	0.044 (9)	0.008 (5)	-0.009 (5)	-0.002 (4)
C(120)	0.031 (7)	0.030 (8)	0.043 (8)	0.018 (6)	0.006 (6)	-0.004 (6)
C(121)	0.025 (7)	0.017 (10)	0.094 (15)	0.009 (9)	-0.014 (8)	-0.006 (7)
C(122)	0.031 (7)	0.035 (8)	0.060 (9)	0.000 (6)	-0.026 (6)	-0.015 (6)
C(123)	0.035 (7)	0.035 (8)	0.038 (6)	0.004 (5)	-0.018 (5)	-0.013 (6)
C(124)	0.044 (8)	0.032 (7)	0.013 (5)	0.012 (5)	-0.012 (5)	-0.018 (6)
C(125)	0.008 (5)	0.016 (7)	0.039 (8)	0.008 (5)	0.003 (5)	0.007 (5)
C(126)	0.039 (9)	0.028 (7)	0.039 (8)	-0.003 (6)	-0.004 (6)	-0.010 (6)
C(127)	0.019 (5)	0.039 (7)	0.070 (10)	0.005 (6)	-0.023 (5)	0.008 (4)
C(128)	0.036 (7)	0.031 (6)	0.109 (13)	0.031 (6)	-0.055 (7)	-0.008 (5)
C(129)	0.065 (12)	0.039 (8)	0.024 (7)	0.008 (5)	-0.029 (7)	-0.019 (8)
C(130)	0.010 (5)	0.022 (5)	0.034 (7)	-0.001 (4)	0.001 (4)	0.003 (3)
C(131)	0.003 (4)	0.023 (5)	0.043 (6)	-0.004 (3)	0.003 (3)	0.001 (3)

31. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{StBu})]$ 31



31



Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OReS}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	698.93
Kristallgröße/ mm^3	$0.42 \times 0.26 \times 0.22$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, rot
Gitterkonstanten	$a = 2236.5(2) \text{ pm}$ $b = 1425.9(1) \text{ pm}$ $c = 3172.8(6) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.787(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Zellvolumen V/m^3	$3172.8(6) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.463
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.24 \leq T \leq 25.85^\circ$

Zahl der gemessenen Reflexe	22797
Zahl der unabhängigen Reflexe	6040 [$R_{\text{int}} = 0.1224$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2803 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	345
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0531
wR2 (sämtliche Daten)	0.1472
Restelektronendichte/e/m ³	$2.365 \cdot 10^{30} / -2.325 \cdot 10^{30}$

Tabelle 61: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **31**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Re (1)	0.44330 (4)	0.25278 (2)	0.34642 (3)	0.03057 (17)	1
S (1)	0.3600 (3)	0.24246 (16)	0.49620 (19)	0.0441 (8)	1
N (1)	0.5594 (10)	0.1976 (3)	0.3216 (7)	0.036 (2)	1
N (2)	0.3168 (9)	0.2695 (4)	0.2691 (7)	0.041 (2)	1
C (1)	0.5418 (13)	0.3246 (5)	0.3695 (9)	0.043 (3)	1
C (2)	0.6125 (11)	0.3720 (5)	0.3722 (8)	0.031 (2)	1
C (3)	0.6826 (12)	0.4227 (5)	0.3786 (8)	0.036 (3)	1
C (4)	0.6083 (13)	0.4798 (5)	0.3744 (8)	0.040 (3)	1
C (5)	0.6467 (13)	0.5285 (5)	0.4293 (9)	0.043 (3)	1
C (6)	0.5699 (17)	0.5799 (6)	0.4308 (10)	0.059 (4)	1
C (7)	0.4539 (16)	0.5847 (7)	0.3786 (11)	0.059 (4)	1
C (8)	0.4140 (14)	0.5363 (7)	0.3243 (10)	0.060 (4)	1
C (9)	0.4897 (15)	0.4837 (6)	0.3205 (9)	0.052 (4)	1
C (10)	0.8329 (11)	0.4194 (5)	0.3893 (8)	0.035 (3)	1
C (11)	0.9152 (13)	0.4664 (6)	0.3621 (10)	0.049 (3)	1
C (12)	1.0527 (16)	0.4604 (8)	0.3675 (13)	0.075 (5)	1
C (13)	1.1136 (17)	0.4097 (9)	0.3966 (13)	0.074 (5)	1
C (14)	1.0361 (15)	0.3628 (7)	0.4259 (10)	0.059 (4)	1
C (15)	0.8966 (14)	0.3675 (6)	0.4216 (9)	0.048 (3)	1
C (16)	0.6512 (13)	0.1568 (5)	0.2752 (10)	0.047 (3)	1
C (17)	0.7857 (15)	0.1848 (8)	0.2709 (16)	0.095 (7)	1
C (18)	0.6002 (19)	0.1452 (8)	0.1765 (11)	0.077 (5)	1
C (19)	0.6592 (17)	0.1015 (6)	0.3317 (11)	0.063 (4)	1
C (20)	0.2220 (11)	0.2777 (6)	0.1873 (8)	0.042 (3)	1
C (21)	0.2161 (14)	0.3421 (7)	0.1606 (11)	0.063 (4)	1
C (22)	0.0841 (10)	0.2546 (8)	0.2150 (8)	0.055 (3)	1
C (23)	0.2727 (13)	0.2413 (8)	0.1030 (9)	0.062 (4)	1
C (24)	0.2716 (12)	0.1697 (5)	0.5052 (8)	0.036 (3)	1
C (25)	0.360 (3)	0.1224 (8)	0.498 (4)	0.31 (3)	1
C (26)	0.180 (2)	0.1573 (9)	0.423 (2)	0.142 (12)	1
C (27)	0.200 (4)	0.1679 (12)	0.5933 (15)	0.20 (2)	1
C (28)	0.286 (2)	0.0533 (10)	0.5358 (13)	0.107 (8)	1
C (29)	0.2118 (16)	0.0716 (9)	0.6154 (10)	0.074 (5)	1
C (30)	0.093 (2)	0.1103 (8)	0.6013 (10)	0.083 (6)	1
C (31)	0.0253 (15)	0.1085 (10)	0.5111 (12)	0.099 (8)	1
C (32)	0.096 (2)	0.0918 (8)	0.4295 (11)	0.071 (5)	1
C (33)	0.2179 (17)	0.0544 (8)	0.4431 (12)	0.076 (5)	1

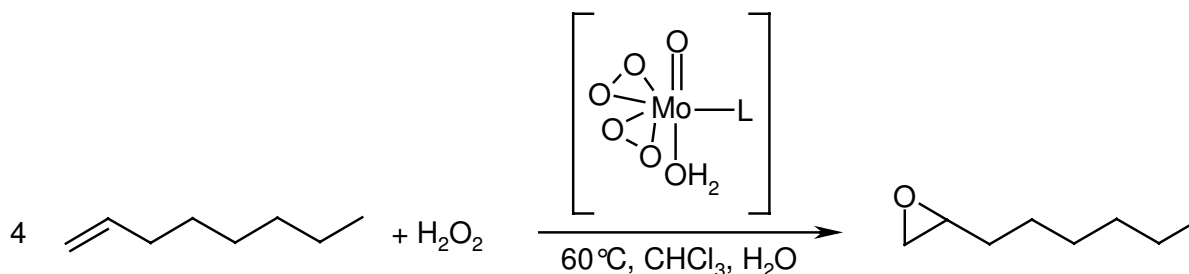
Tabelle 62: Anisotrope Temperaturfaktoren für **31**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re (1)	0.0253 (2)	0.0339 (2)	0.0327 (2)	-0.0012 (3)	0.00506 (13)	-0.0041 (3)
S (1)	0.0513 (16)	0.050 (2)	0.0315 (13)	-0.0074 (16)	0.0105 (11)	-0.0205 (17)
N (1)	0.055 (7)	0.012 (4)	0.041 (6)	-0.002 (4)	0.007 (5)	-0.014 (4)
N (2)	0.028 (5)	0.051 (6)	0.045 (6)	0.008 (4)	0.002 (4)	0.001 (4)
C (1)	0.043 (7)	0.043 (7)	0.045 (7)	0.010 (6)	0.015 (6)	0.003 (6)
C (2)	0.029 (6)	0.032 (6)	0.033 (6)	-0.008 (5)	0.002 (5)	-0.012 (5)
C (3)	0.047 (8)	0.038 (6)	0.023 (6)	0.002 (5)	0.007 (5)	-0.008 (5)
C (4)	0.047 (8)	0.049 (7)	0.024 (6)	-0.002 (5)	0.014 (5)	-0.008 (6)
C (5)	0.043 (7)	0.039 (7)	0.048 (8)	-0.008 (6)	0.016 (6)	-0.011 (6)
C (6)	0.081 (12)	0.037 (7)	0.060 (9)	-0.010 (7)	0.040 (9)	-0.019 (7)
C (7)	0.055 (10)	0.060 (9)	0.061 (9)	0.012 (8)	0.025 (8)	0.004 (7)
C (8)	0.037 (8)	0.091 (12)	0.051 (9)	0.023 (8)	0.008 (6)	0.002 (7)
C (9)	0.061 (9)	0.063 (9)	0.033 (7)	0.010 (6)	0.016 (7)	-0.002 (7)
C (10)	0.034 (7)	0.037 (6)	0.035 (6)	-0.012 (5)	0.004 (5)	-0.012 (5)
C (11)	0.041 (8)	0.041 (7)	0.065 (9)	0.004 (6)	0.014 (7)	-0.001 (6)
C (12)	0.053 (10)	0.070 (11)	0.104 (14)	-0.024 (10)	0.022 (9)	-0.024 (9)
C (13)	0.039 (9)	0.099 (14)	0.084 (13)	-0.033 (11)	0.018 (9)	-0.007 (9)
C (14)	0.052 (9)	0.075 (11)	0.050 (9)	-0.010 (8)	-0.003 (7)	0.021 (8)
C (15)	0.061 (9)	0.039 (7)	0.043 (8)	0.005 (6)	-0.003 (7)	-0.001 (6)
C (16)	0.044 (8)	0.037 (7)	0.062 (9)	-0.005 (6)	0.025 (7)	0.017 (5)
C (17)	0.040 (9)	0.086 (12)	0.16 (2)	-0.016 (13)	0.052 (11)	0.007 (8)
C (18)	0.097 (14)	0.081 (12)	0.053 (10)	-0.005 (9)	-0.003 (9)	0.027 (10)
C (19)	0.081 (12)	0.048 (8)	0.061 (10)	0.005 (7)	0.013 (9)	0.031 (8)
C (20)	0.022 (6)	0.080 (9)	0.024 (6)	-0.003 (5)	-0.003 (5)	0.005 (5)
C (21)	0.033 (8)	0.094 (12)	0.063 (10)	0.030 (9)	0.006 (7)	0.019 (7)
C (22)	0.024 (5)	0.102 (11)	0.040 (6)	-0.004 (10)	-0.001 (4)	-0.012 (9)
C (23)	0.040 (7)	0.101 (12)	0.048 (7)	-0.018 (9)	0.010 (5)	0.000 (9)
C (24)	0.034 (7)	0.043 (7)	0.032 (6)	0.001 (5)	0.000 (5)	-0.013 (5)
C (25)	0.19 (3)	0.028 (10)	0.72 (9)	0.00 (2)	0.31 (5)	0.004 (13)
C (26)	0.120 (19)	0.075 (13)	0.22 (3)	0.083 (16)	-0.08 (2)	-0.045 (13)
C (27)	0.36 (5)	0.17 (2)	0.077 (15)	-0.059 (15)	0.11 (2)	-0.20 (3)
C (28)	0.14 (2)	0.109 (16)	0.068 (12)	-0.004 (11)	-0.016 (13)	0.068 (15)
C (29)	0.064 (11)	0.117 (15)	0.040 (9)	0.010 (9)	0.007 (8)	-0.005 (10)
C (30)	0.134 (18)	0.084 (12)	0.034 (8)	0.009 (8)	0.035 (10)	0.030 (12)
C (31)	0.026 (8)	0.20 (2)	0.068 (11)	-0.070 (13)	0.004 (8)	-0.004 (10)
C (32)	0.091 (15)	0.083 (12)	0.040 (9)	-0.003 (8)	0.010 (9)	0.004 (10)
C (33)	0.067 (11)	0.097 (13)	0.066 (11)	-0.012 (10)	0.028 (9)	-0.014 (10)

VI Oxo- und Peroxoverbindungen des Molybdäns

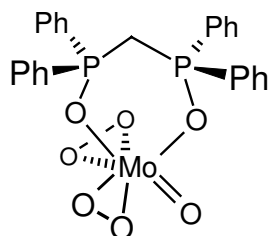
Die Oxidation ungesättigter Substrate findet in den meisten Fällen erst unter Einfluß katalytischer Systeme in zufriedenstellenden Ausbeuten statt. Neben Luftsauerstoff gewinnt in der Oxidationskatalyse Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle immer mehr an Bedeutung. Die verbreitetste Anwendung bei der Aktivierung von H_2O_2 besteht in dessen elektrophiler Aktivierung durch d^0 - Mono- und Diperoxo sowie von Polyoxometallaten abgeleitete Peroxokomplexe der d-elektronenarmen Übergangsmetalle (4.-6. Gruppe)^[38]. Diese Komplexe vermögen in stöchiometrischen Oxidationen eines der beiden Peroxosauerstoffatome zu übertragen^[39]. Ob in der Katalyse die Oxygenierung auch aus einer $[\eta^2\text{-O}_2]$ -Funktion heraus stattfindet, wird durch zahlreiche mechanistische Untersuchungen in Frage gestellt, wobei der entscheidende Beweis für die Struktur der aktiven Spezies bis heute nicht erbracht werden konnte.

D. Kleinhenz befaßte sich im Rahmen seiner Dissertation mit der d^0 -Metallkomplex-katalysierten Aktivierung von Wasserstoffperoxid für die Oxidationskatalyse unter Phasentransferbedingungen^[40].

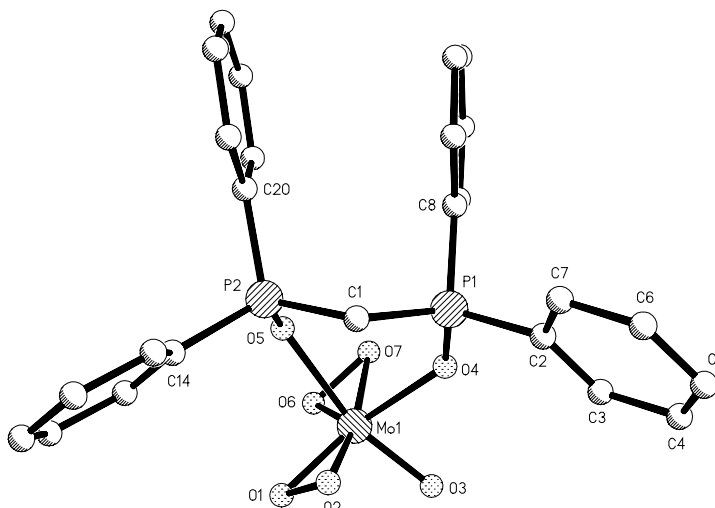


Der Schwerpunkt der Arbeiten auf diesem Gebiet lag auf der Klärung der katalytisch aktiven Spezies. Dazu wurden insbesondere Molybdänkomplexe mit tensidartigen bzw. chelatisierenden Liganden in der katalytischen Epoxidation von Olefinen untersucht.

32. Kristallstrukturanalyse von $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ 32



32



Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{MoO}_7\text{P}_2$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	592.30
Kristallgröße/ mm^3	$0.35 \times 0.32 \times 0.18$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1342.4(1) \text{ pm}$ $b = 1093.8(1) \text{ pm}$ $c = 1708.0(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.251(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2493.0(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.682
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	213(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.40 \leq T \leq 24.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4574

Zahl der unabhängigen Reflexe	4377 [$R_{\text{int}} = 0.0327$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2378 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	291
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0369
wR2 (sämtliche Daten)	0.1282
Restelektronendichte/e/m ³	$1.138 \cdot 10^{30} / -1.270 \cdot 10^{30}$

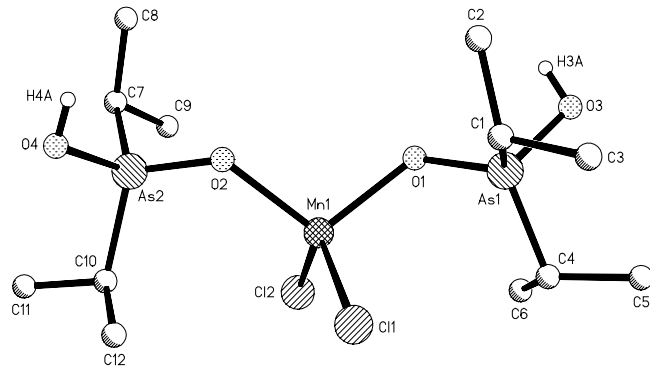
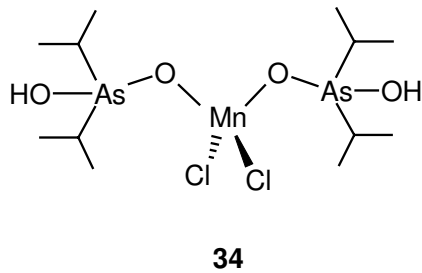
Tabelle 63: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **32**

Atom	x	y	z	U (eq)	Besetzung
Mo (1)	0.01802 (10)	0.50116 (12)	0.19399 (11)	0.0664 (7)	1
P (1)	0.0811 (3)	0.2638 (3)	0.31598 (19)	0.0291 (9)	1
C (1)	0.1776 (9)	0.2281 (11)	0.2540 (6)	0.025 (3)	1
P (2)	0.1238 (3)	0.2283 (3)	0.1504 (2)	0.0263 (9)	1
C (2)	0.1403 (11)	0.2718 (14)	0.4153 (8)	0.039 (4)	1
C (3)	0.1166 (11)	0.3717 (15)	0.4610 (9)	0.045 (4)	1
C (4)	0.1621 (16)	0.380 (2)	0.5387 (10)	0.080 (7)	1
O (4)	0.0322 (7)	0.3855 (9)	0.2954 (5)	0.043 (3)	1
O (5)	0.0405 (7)	0.3214 (8)	0.1372 (5)	0.034 (2)	1
C (5)	0.2252 (15)	0.292 (2)	0.5689 (10)	0.065 (5)	1
C (6)	0.2494 (13)	0.1935 (19)	0.5224 (10)	0.069 (6)	1
C (7)	0.2064 (12)	0.1809 (15)	0.4452 (9)	0.053 (4)	1
C (8)	-0.0094 (11)	0.1426 (13)	0.3061 (8)	0.038 (4)	1
C (9)	0.0189 (12)	0.0226 (14)	0.3162 (8)	0.047 (4)	1
C (10)	-0.0565 (15)	-0.0697 (17)	0.3048 (10)	0.063 (5)	1
C (11)	-0.1522 (14)	-0.0386 (18)	0.2873 (10)	0.067 (6)	1
C (12)	-0.1816 (12)	0.0871 (16)	0.2784 (9)	0.049 (4)	1
C (13)	-0.1101 (11)	0.1779 (16)	0.2862 (8)	0.047 (4)	1
C (14)	0.2249 (10)	0.2595 (11)	0.0916 (8)	0.035 (3)	1
C (15)	0.2054 (11)	0.3376 (13)	0.0309 (10)	0.046 (4)	1
C (16)	0.2811 (15)	0.3584 (16)	-0.0170 (9)	0.060 (5)	1
C (17)	0.3771 (14)	0.3048 (18)	0.0013 (10)	0.063 (5)	1
C (18)	0.3948 (11)	0.2266 (15)	0.0645 (9)	0.050 (4)	1
C (19)	0.3199 (12)	0.2048 (14)	0.1118 (10)	0.051 (4)	1
C (20)	0.0724 (10)	0.0785 (11)	0.1260 (7)	0.029 (3)	1
C (21)	0.1321 (11)	-0.0254 (12)	0.1368 (8)	0.041 (4)	1
C (22)	0.0914 (13)	-0.1408 (13)	0.1200 (9)	0.052 (5)	1
C (23)	-0.0111 (12)	-0.1467 (13)	0.0937 (8)	0.042 (4)	1
C (24)	-0.0681 (12)	-0.0439 (13)	0.0863 (9)	0.042 (4)	1
C (25)	-0.0279 (11)	0.0728 (13)	0.1027 (7)	0.033 (4)	1
O (2)	0.1651 (7)	0.5029 (9)	0.2073 (6)	0.043 (2)	1
O (7)	-0.1186 (7)	0.4504 (9)	0.1760 (6)	0.044 (3)	1
O (6)	-0.0854 (10)	0.5268 (12)	0.1199 (8)	0.091 (4)	1
O (3)	-0.0047 (11)	0.6197 (13)	0.2626 (9)	0.095 (4)	1
O (1)	0.1114 (13)	0.5655 (16)	0.1408 (10)	0.120 (5)	1

Tabelle 64: Anisotrope Temperaturfaktoren für **32**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	0.0368 (8)	0.0189 (7)	0.1344 (16)	0.0099 (9)	-0.0317 (8)	0.0001 (7)
P (1)	0.032 (2)	0.032 (2)	0.0230 (19)	0.0005 (16)	0.0001 (15)	-0.0023 (16)
C (1)	0.032 (7)	0.037 (8)	0.007 (6)	-0.005 (6)	0.004 (5)	0.000 (6)
P (2)	0.0289 (19)	0.0215 (18)	0.0268 (19)	0.0014 (15)	-0.0044 (15)	0.0028 (15)
C (2)	0.041 (9)	0.055 (10)	0.021 (7)	0.005 (7)	-0.002 (6)	-0.017 (8)
C (3)	0.038 (9)	0.064 (11)	0.036 (9)	-0.015 (8)	0.011 (7)	-0.013 (8)
C (4)	0.084 (15)	0.121 (19)	0.036 (11)	-0.040 (12)	0.013 (11)	-0.047 (14)
O (4)	0.047 (6)	0.041 (6)	0.040 (6)	0.003 (5)	0.005 (5)	0.015 (5)
O (5)	0.043 (6)	0.026 (5)	0.029 (5)	0.010 (4)	-0.015 (4)	0.006 (4)
C (5)	0.072 (13)	0.095 (16)	0.027 (9)	-0.001 (10)	-0.005 (9)	-0.024 (12)
C (6)	0.065 (12)	0.094 (15)	0.039 (10)	0.025 (10)	-0.029 (9)	-0.019 (11)
C (7)	0.059 (11)	0.058 (10)	0.037 (9)	0.011 (8)	-0.018 (8)	-0.008 (9)
C (8)	0.047 (9)	0.044 (9)	0.023 (8)	0.005 (7)	0.009 (7)	-0.019 (8)
C (9)	0.062 (10)	0.048 (11)	0.032 (9)	0.007 (7)	0.012 (8)	-0.012 (8)
C (10)	0.068 (13)	0.062 (12)	0.062 (12)	-0.005 (10)	0.015 (10)	-0.030 (10)
C (11)	0.057 (12)	0.083 (14)	0.060 (12)	0.006 (10)	-0.001 (10)	-0.037 (11)
C (12)	0.046 (10)	0.062 (11)	0.039 (9)	0.008 (8)	0.008 (8)	-0.013 (9)
C (13)	0.031 (9)	0.070 (11)	0.038 (9)	-0.008 (8)	0.000 (7)	-0.008 (8)
C (14)	0.035 (8)	0.020 (7)	0.050 (9)	-0.005 (7)	0.005 (7)	-0.003 (6)
C (15)	0.048 (10)	0.029 (8)	0.061 (11)	0.013 (8)	0.007 (9)	-0.005 (7)
C (16)	0.089 (15)	0.054 (11)	0.036 (10)	-0.001 (8)	0.002 (10)	-0.011 (11)
C (17)	0.075 (13)	0.073 (13)	0.047 (11)	-0.029 (10)	0.037 (10)	-0.002 (11)
C (18)	0.041 (9)	0.061 (11)	0.053 (10)	0.018 (9)	0.023 (8)	-0.008 (8)
C (19)	0.042 (9)	0.041 (9)	0.069 (12)	0.007 (8)	-0.004 (8)	0.002 (8)
C (20)	0.042 (8)	0.015 (7)	0.028 (8)	0.001 (6)	-0.005 (6)	0.003 (6)
C (21)	0.052 (9)	0.032 (9)	0.035 (9)	-0.008 (7)	-0.013 (7)	0.006 (7)
C (22)	0.071 (12)	0.019 (8)	0.060 (11)	-0.003 (7)	-0.024 (9)	-0.007 (8)
C (23)	0.066 (11)	0.038 (9)	0.020 (8)	0.001 (7)	-0.001 (7)	-0.003 (8)
C (24)	0.050 (10)	0.035 (8)	0.040 (9)	0.010 (7)	0.004 (8)	-0.007 (8)
C (25)	0.054 (10)	0.040 (9)	0.006 (6)	-0.004 (6)	0.004 (6)	-0.011 (7)

33. Kristallstrukturanalyse von $[\text{MnCl}_2\{(\text{HO})\text{OAs}i\text{Pr}_3\}_2]$ 33



Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{MnO}_4$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	514.04
Kristallgröße/ mm^3	$0.15 \times 0.10 \times 0.08$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, hellgrün
Gitterkonstanten	$a = 1111.5(1) \text{ pm}$ $b = 1631.7(1) \text{ pm}$ $c = 1139.3(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.521(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$2056.3(3) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.660
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	203(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.50 \leq T \leq 26.01^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4235
Zahl der unabhängigen Reflexe	4025 [$R_{\text{int}} = 0.0449$]
Zahl der beobachteten Reflexe	3349 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	198

Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0658
wR2 (sämtliche Daten)	0.1887
Restelektronendichte/e/m ³	$0.865 \cdot 10^{30} / -0.5780 \cdot 10^{30}$

Tabelle 67: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für **33**

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
Mn (1)	0.73435 (12)	-0.00072 (8)	0.26553 (11)	0.0240 (3)	1
As (1)	0.98196 (8)	-0.10053 (6)	0.36554 (8)	0.0254 (3)	1
As (2)	0.48099 (8)	0.08562 (6)	0.35298 (7)	0.0234 (2)	1
Cl (1)	0.70454 (18)	-0.13224 (12)	0.17360 (17)	0.0214 (4)	1
Cl (2)	0.75288 (18)	0.11239 (12)	0.13819 (18)	0.0228 (4)	1
O (1)	0.8896 (5)	-0.0193 (4)	0.3723 (5)	0.0287 (14)	1
O (2)	0.6023 (6)	0.0243 (4)	0.3765 (5)	0.0285 (14)	1
O (3)	1.1140 (6)	-0.0802 (5)	0.4486 (6)	0.0381 (17)	1
O (4)	0.3570 (6)	0.0375 (4)	0.4065 (6)	0.0334 (15)	1
C (1)	0.9077 (10)	-0.1935 (6)	0.4354 (9)	0.035 (2)	1
C (2)	0.8954 (12)	-0.1746 (8)	0.5654 (10)	0.052 (3)	1
C (3)	0.9792 (12)	-0.2711 (7)	0.4206 (10)	0.047 (3)	1
C (4)	1.0359 (9)	-0.1127 (7)	0.2091 (9)	0.036 (2)	1
C (5)	1.1525 (10)	-0.1628 (8)	0.2132 (11)	0.050 (3)	1
C (6)	1.0543 (13)	-0.0271 (9)	0.1601 (12)	0.067 (4)	1
C (7)	0.5070 (10)	0.1889 (6)	0.4382 (9)	0.034 (2)	1
C (8)	0.5304 (18)	0.1715 (8)	0.5683 (10)	0.074 (5)	1
C (9)	0.6081 (15)	0.2340 (9)	0.3877 (12)	0.072 (5)	1
C (10)	0.4306 (9)	0.0969 (6)	0.1874 (8)	0.031 (2)	1
C (11)	0.3197 (10)	0.1514 (7)	0.1714 (9)	0.043 (3)	1
C (12)	0.4066 (10)	0.0106 (7)	0.1368 (9)	0.042 (3)	1

Tabelle 68: Anisotrope Temperaturfaktoren für **33**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn (1)	0.0238 (7)	0.0293 (7)	0.0193 (6)	0.0006 (5)	0.0048 (5)	0.0014 (5)
As (1)	0.0251 (5)	0.0311 (5)	0.0202 (5)	-0.0045 (4)	0.0034 (3)	0.0025 (4)
As (2)	0.0248 (5)	0.0274 (5)	0.0186 (4)	0.0026 (3)	0.0051 (3)	0.0012 (4)
Cl (1)	0.0276 (10)	0.0180 (9)	0.0183 (9)	-0.0039 (7)	0.0004 (7)	0.0003 (8)
Cl (2)	0.0236 (10)	0.0222 (10)	0.0237 (10)	0.0106 (8)	0.0095 (8)	-0.0006 (8)
O (1)	0.022 (3)	0.040 (4)	0.023 (3)	-0.009 (3)	-0.002 (2)	0.002 (3)
O (2)	0.028 (3)	0.036 (4)	0.022 (3)	0.004 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
O (3)	0.029 (4)	0.049 (4)	0.035 (4)	-0.018 (3)	0.001 (3)	0.004 (3)
O (4)	0.026 (3)	0.045 (4)	0.031 (3)	0.013 (3)	0.010 (3)	-0.001 (3)
C (1)	0.037 (5)	0.035 (5)	0.033 (5)	0.008 (4)	0.007 (4)	-0.003 (4)
C (2)	0.066 (8)	0.055 (7)	0.040 (6)	0.004 (5)	0.032 (6)	0.013 (6)
C (3)	0.066 (8)	0.038 (6)	0.036 (6)	0.004 (5)	0.002 (5)	0.002 (6)
C (4)	0.027 (5)	0.047 (6)	0.036 (5)	-0.006 (5)	0.009 (4)	0.007 (4)
C (5)	0.042 (6)	0.063 (8)	0.047 (7)	-0.014 (6)	0.014 (5)	0.012 (6)
C (6)	0.061 (8)	0.089 (10)	0.056 (8)	0.028 (8)	0.035 (7)	0.025 (8)
C (7)	0.044 (6)	0.027 (5)	0.032 (5)	-0.008 (4)	0.004 (4)	0.000 (4)
C (8)	0.153 (16)	0.045 (7)	0.026 (6)	-0.011 (5)	0.011 (7)	-0.023 (9)
C (9)	0.107 (12)	0.057 (8)	0.057 (8)	-0.022 (7)	0.040 (8)	-0.043 (8)
C (10)	0.033 (5)	0.040 (5)	0.020 (4)	0.007 (4)	0.006 (4)	0.009 (4)
C (11)	0.046 (6)	0.054 (7)	0.029 (5)	0.006 (5)	0.001 (4)	0.019 (5)
C (12)	0.044 (6)	0.052 (7)	0.029 (5)	-0.011 (5)	0.001 (4)	0.006 (5)

VII Literaturverzeichnis

- [1] XPW, SHELXTL-PLUS-Paket, *Program for the Graphic Presentation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Göttingen **1996**.
- [2] *International Tables for X-Ray Crystallography*, (eds.: C.H. McGillavry, G.D. Rieck, K. Lonsdale) Vol. III, 3. Auflage, Kynoch Press, Birmingham **1969**, S. 270-276.
- [3] CAD4-EXPRESS, *Steuerungsprogramm für CAD4-Diffraktometer*, Enraf-Nonius, Delft **1992**.
- [4] XSCANS, *Steuerungsprogramm für Siemens-Diffraktometer*.
- [5] Stoe-Programmpaket
- [6] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [7] K. Harms, HITHETA, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem θ -Winkel zur Zellverfeinerung*, Marburg **1991**.
- [8] S. Wocadlo, XHITH, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem θ -Winkel zur Zellverfeinerung*, Marburg **1991**.
- [9] CELL, *Programm im Programmpaket des Stoe-IPDS-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [10] CELDIM, *Programm zur Verfeinerung von Zellkonstante, Teil des CAD4-Steuerungsprogramms*, Marburg **1991**.
- [11] K. Harms, CHI90, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem χ -Winkel für die empirische Absorptionskorrektur*, Marburg **1991**.
- [12] S. Wocadlo, XCHI90, *Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem χ -Winkel für die empirische Absorptionskorrektur*, Marburg **1990**.
- [13] FACEIT, *Programm im Programmpaket des Stoe-IPDS-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [14] G.M. Sheldrick, K. Harms, XCAD4, *Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten*, Göttingen, **1993**.
- [15] INTEGRATE, *Programm im Programmpaket des Stoe-IPDS-Flächendetektorsystems*, **1997**.
- [16] XPREP, *Programm u. a. zur Raumgruppenbestimmung und Darstellung der Reflexe im reziproken Raum*, Teil des SHELXTL-PLUS-Paketes.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Kristallstrukturlösung*, Göttingen **1997**.
- [18] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, *Programm zur Kristallstrukturlösung*, Bari **1997**.
- [19] *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton) Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**, S. 71-147.

- [20] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen **1997**.
- [21] J.A. Ibers, W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *171*, 781-782.
- [22] D.T. Cromer, *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton), Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**, S.148-151.
- [23] H.D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876-881.
- [24] W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 609-610.
- [25] M. Lemke, *Dissertation*, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [26] K. Kreisler, *Diplomarbeit*, Universität Marburg **2000**.
- [27] E. Kretschmar, *Dissertation*, Universität Marburg **2000**.
- [28] K. Tellmann, *Master's Thesis*, Imperial College London **1999**.
- [29] A. Khvorost, *Dissertation*, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [30] a) P.A.S. Smith, "The Chemistry of Open-Chain-Organic Nitrogen Compounds" Vol. 1, W.A. Benjamin, New York **1965**, 277-290.
b) Y. Yamamoto, S. Kojima in "The Chemistry of Amidines and Imidates" Vol. 2, eds.: S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, Chichester **1991**, 485-526.
- [31] a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 723-724.
b) R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215-1223.
c) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895-909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865-879.
- [32] V. Raab, *Dissertation*, Universität Marburg **2001**.
- [33] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47-64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43-60.
b) R.R. Jacobson, Z. Tyeklár, A. Farooq, K.D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690-3692.
c) W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227-237.
d) S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2311-2326.
e) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737-757.
f) Z. Tyeklár, R.R. Jacobson, N. Wei, N.N. Murthy, J. Zubieta, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677-2689
- [34] M. Merz, *Diplomarbeit*, Universität Marburg **1999**.
- [35] A.W. Johnson, „*Ylides and Imines of Phosphorus*“, John Wiley, New York **1993**.
- [36] a) G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907-927.

- [37] a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62-70.
b) H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 205-243.
c) K.A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486-8494.
d) M.A. Vincent, H.F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3806-3811.
e) M.M. Francl, R.C. Pellow, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3723-3728.
- [38] H.H. Szmant, *Organic Building Blocks of the Chemical Industry*, John Wiley & Sons, New York **1989**.
- [39] a) O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, L. Scardellato, *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 107-118.
b) H. Mimoun, I. Sere de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37-50.
- [40] D. Kleinhenz, *Dissertation*, Universität Marburg **2000**.