

Vinamidin – Chelate
von
Bor, Aluminium und Gallium

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2003

vorgelegt von

Stefan Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 05.05.2003

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. A. Mayer

Meinen Großvater

Georg Gagalick

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie der Eberhard - Karls - Universität Tübingen
in der Zeit von Mai 1998 bis Dezember 2001
unter der Leitung von Prof. Dr. N. Kuhn angefertigt
und von August 2002 bis Februar 2003 im Arbeitskreis
von Prof. Dr. E. Lindner fertiggestellt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. N. Kuhn
danke ich für die Themenstellung,
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
für die wertvollen Anregungen und Diskussionen
sowie sein Interesse an dieser Arbeit.

Ferner gilt mein besonderer Dank

Herrn Prof. Dr. R. Boese (Institut für Anorganische Chemie der Universität–Gesamthochschule Essen), Herrn Manfred Steimann, Frau Elke Niquet und den Herren Dipl. Chem. Markus Richter und Dipl. Chem. Simon Schwarz für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen,

Frau Heike Dorn, Frau Angelika Ehmann und den anderen Messberechtigten am DRX 250 und AMX 400 für die Aufnahme von Kernresonanz–Spektren,

Herrn Dr. Klaus Eichele und Herrn Prof. Dr. H. A. Mayer für die Hilfe bei NMR–Problemen,

Herrn H. Bartholomä und Herrn Dr. R. Müller für die geduldige Durchführung zahlreicher Massenspektren,

Herrn Wolfgang Bock für die Durchführung von Elementaranalysen,

Frau Roswitha Conrad und Herrn Dr. H. D. Ebert für die Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten,

Frau Elli Oster für die Bereitstellung der H₂S–Anlage auch außerhalb den Praktikumszeiten,

Herrn Dr. Ilmari Krebs für Computer–Literaturrecherchen,

den Herren Dr. M. Henes, Dr. M. Grathwohl, Dipl. Chem. A. Rau und Dipl. Chem. S. Knobl für viele angeregte Diskussionen,

Frau Ute Jackert und Dipl. Chem. Michael Marzini für die Hilfe bei Formatierungsproblemen,

Herrn Dr. Jost C. Grimm und Frau Dr. Isabel Walker für fleißiges Korrekturlesen,

allen jetzigen und ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie,
die in irgendeiner Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung.....	5
3	Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1	Vorbemerkung.....	6
3.2	Vinamide und ihre Salze.....	6
3.2.1	Vinamide RVinH.....	6
3.2.2	Salze der Vinamide.....	10
3.2.2.1	Verbindungen mit Vinamidinium-Kationen [RVinH ₂][X].....	10
3.2.2.2	Verbindungen mit Vinamidat-Anionen RVinM.....	12
3.3	Dihalogen-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlX ₂	15
3.3.1	Einleitende Betrachtungen.....	15
3.3.2	Dichloro-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlCl ₂	15
3.3.2.1	Darstellung von Dichloro-Vinamidin-Aluminium-Chelaten RVinAlCl ₂	15
3.3.2.2	Kristallstrukturen der Dichloro-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlCl ₂	17
3.3.2.3	Spektroskopische Charakterisierung der Dichloro-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlCl ₂	20
3.3.2.4	Reaktionen der Dichloro-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlCl ₂	21
3.3.3	Darstellung von Dibromo-Vinamidin-Aluminium-Chelaten RVinAlBr ₂	24
3.3.4	Diiodo-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlI ₂	25
3.3.4.1	Darstellung von Diiodo-Vinamidin-Aluminium-Chelaten RVinAlI ₂	25
3.3.4.2	Kristallstrukturen der Diiodo-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlI ₂	26
3.3.4.2	Spektroskopische Charakterisierung der Diiodo-Vinamidin-Aluminium-Chelate RVinAlI ₂	28
3.4	Hydridische-Vinamidin-Aluminium-Chelate.....	30
3.4.1	Einleitende Betrachtungen.....	30
3.4.2	Darstellung von Vinamidin-Alanen RVinAlH ₂	30
3.4.3	Kristallstrukturen der Vinamidin-Alane RVinAlH ₂	31
3.4.4	Spektroskopische Charakterisierung der Vinamidin-Alane RVinAlH ₂	34
3.4.5	Synthese und Kristallstruktur des Dialans [CH ₂ (CHMe <i>n</i> iPr) ₂ (AlH ₂)AlH-μ ² -H].....	35

3.5	Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate $R\text{VinAlMe}_2$	40
3.5.1	Einleitende Betrachtungen	40
3.5.2	Darstellung von Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelaten $R\text{VinAlMe}_2$	41
3.5.3	Kristallstrukturen der Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate $R\text{VinAlMe}_2$	41
3.5.4	Spektroskopische Charakterisierung der Dimethyl–Vinamidin–Aluminium– Chelate $R\text{VinAlMe}_2$	44
3.5.5	Reaktionen der Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate $R\text{VinAlMe}_2$	45
3.6	Vinamidin–Aluminium–Chelate mit verschiedenen Substituenten am Aluminium– zentrum $R\text{VinAl(X)(Y)}$	47
3.6.1	Darstellung von Vinamidin–Aluminium–Chelaten $R\text{VinAl(X)(Y)}$	47
3.6.2	Kristallstrukturen von PhVinAl(Me)I und MeVinAl(Cl)I	49
3.6.3	Spektroskopische Charakterisierung der Vinamidin–Aluminium–Chelate $R\text{VinAl(X)(Y)}$	52
3.7	Spirozyklische Vinamidin–Aluminium–Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$	54
3.7.1	Einleitende Betrachtungen	54
3.7.2	Darstellung spirozyklischer Vinamidin–Aluminium–Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$	55
3.7.3	Kristallstrukturen spirozyklischer Vinamidin – Aluminium – Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$	58
3.7.4	Spektroskopische Charakterisierung spirozyklischer Vinamidin–Aluminium– Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$	61
3.8	Trizyklisches Vinamidin–Aluminium–Chelat $(\text{MeVin})_3\text{Al}$	63
3.8.1	Einleitende Betrachtungen	63
3.8.2	Darstellung des trizyklischen Vinamidin–Aluminium–Chelates $(\text{MeVin})_3\text{Al}$	63
3.8.3	Kristallstruktur des trizyklischen Vinamidin–Aluminium–Chelates $(\text{MeVin})_3\text{Al}$.	64
3.8.4	Spektroskopische Charakterisierung des trizyklischen Vinamidin–Aluminium– Chelates $(\text{MeVin})_3\text{Al}$	66
3.9	Amino–Aluminium–Vinamidin–Chelate	67
3.9.1	Einleitende Betrachtungen	67
3.9.2	Darstellung von Amino– und Imino–Aluminium–Vinamidin–Chelaten	68
3.9.3	Kristallstruktur von $i\text{PrVinAl(H)NHC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	71
3.9.4	Spektroskopische Charakterisierung der Amino–Aluminium–Vinamidin– Chelate	74

3.10	Sauerstoffhaltige–Aluminium–Vinamidin–Chelate.....	75
3.10.1	Einleitende Betrachtungen	75
3.10.2	Darstellung von sauerstoffhaltigen Aluminium–Vinamidin–Chelaten.....	76
3.10.3	Kristallstruktur von (MeVinAlCl) ₂ O.....	77
3.10.4	Spektroskopische Charakterisierung der sauerstoffhaltigen Aluminium– Vinamidin–Chelate.....	79
3.11	Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelate (RVinAlS) ₂	80
3.11.1	Einleitende Betrachtungen	80
3.11.2	Darstellung von Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelaten (RVinAlS) ₂	81
3.11.3	Kristallstruktur des Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelates (<i>i</i> PrVinAlS) ₂	82
3.11.4	Spektroskopische Charakterisierung der Schwefel–Aluminium–Vinamidin– Chelate (RVinAlS) ₂	85
3.12	Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelate RVinBCl ₂	86
3.12.1	Einleitende Betrachtungen	86
3.12.2	Darstellung von Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelaten RVinBCl ₂	87
3.12.3	Kristallstrukturen von [MeVinBCl] ⁺ [AlCl ₄] ⁻ und <i>i</i> PrVinBCl ₂	88
3.12.4	Spektroskopische Charakterisierung der Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelate RVinBCl ₂	91
3.13	Dichloro–Gallium–Vinamidin–Chelate RVinGaCl ₂	94
3.13.1	Darstellung von Dichloro–Gallium–Vinamidin–Chelaten RVinGaCl ₂	94
3.13.2	Kristallstruktur von <i>t</i> BuVinGaCl ₂	95
3.13.3	Spektroskopische Charakterisierung der Dichloro–Gallium–Vinamidin–Chelate RVinGaCl ₂	96
3.14	Al(I)– und Ga(I)–Vinamidin–Chelate.....	97
3.14.1	Einleitende Betrachtungen	97
3.14.2	Versuche zur Darstellung von Al(I)– und Ga(I)–Vinamidin–Chelaten.....	99
3.15	Verbindungen mit Hydrogendifluorid–Anionen.....	104
3.15.1	Collidinium–Hydrogendifluoride.....	104
3.15.1.1	Einleitende Betrachtungen.....	104
3.15.1.2	Darstellung von Collidinium–Hydrogendifluoriden	105
3.15.1.3	Kristallstrukturen der Collidinium–Hydrogendifluoride.....	106
3.15.1.4	Spektroskopische Charakterisierung der Collidinium–Hydrogendifluoride	110

3.15.2	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-hydrogendifluorid [<i>i</i> PrCarbenH] ⁺ [HF ₂] ⁻	111
3.15.2.1	Einleitende Betrachtungen.....	111
3.15.2.2	Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium- hydrogendifluorid [<i>i</i> PrCarbenH] ⁺ [HF ₂] ⁻	112
3.15.2.3	Kristallstruktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium- hydrogendifluorid [<i>i</i> PrCarbenH] ⁺ [HF ₂] ⁻	113
3.15.2.4	Spektroskopische Charakterisierung von 1,3-Diisopropyl-4,5- dimethylimidazolium-hydrogendifluorid [<i>i</i> PrCarbenH] ⁺ [HF ₂] ⁻	115
4	Experimenteller Teil.....	116
4.1	Analysemethoden	116
4.1.1	Massenspektrometrie	116
4.1.2	NMR-Spektroskopie.....	116
4.1.3	Elementaranalysen	117
4.1.4	Kristallstrukturanalysen	117
4.2	Bemerkungen zur Arbeitstechnik	117
4.3	Lösungsmittel	117
4.4	Ausgangsverbindungen.....	118
4.5	Versuchsdurchführungen.....	119
4.5.1	Vinamidine, Vinamidinate und Vinamidinium-Kationen	119
4.5.1.1	Enamino-Ketone	119
4.5.1.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Enamino-Ketonen	119
4.5.1.1.2	4-Isopropylamino-pent-3-en-2-on	119
4.5.1.2	Darstellung von Vinamidinen RVinH.....	120
4.5.1.2.1	Allgemeine Darstellung der Vinamidine RVinH.....	120
4.5.1.2.2	<i>N</i> -Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin MeVinH.....	120
4.5.1.2.3	<i>N</i> - <i>i</i> Propyl-4- <i>i</i> propylimino-2-penten-2-amin <i>i</i> PrVinH.....	121
4.5.1.2.4	<i>N</i> - <i>t</i> Butyl-4- <i>t</i> butylimino-2-penten-2-amin <i>t</i> BuVinH.....	121
4.5.1.2.5	<i>N</i> -Phenyl-4-phenylimino-2-penten-2-amin PhVinH.....	122
4.5.1.3	Verbindungen mit Vinamidinium-Kationen [RVinH ₂][X]	122

4.5.1.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinamidinium–Cloride [RVinH ₂][Cl]	122
4.5.1.3.2	2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–chlorid [MeVinH ₂][Cl].....	122
4.5.1.3.3	2,4–Bis(<i>i</i> propylamino)–2–pentenium–chlorid [<i>i</i> PrVinH ₂][Cl].....	123
4.5.1.3.4	2,4–Bis(phenylamino)–2–pentenium–chlorid [PhVinH ₂][Cl].....	123
4.5.1.3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinamidinium–Bromide und –Iodide [RVinH ₂][Br], [RVinH ₂][I].....	123
4.5.1.3.6	2,4–Bis(<i>i</i> propylamino)–2–pentenium–iodid [<i>i</i> PrVinH ₂][I]	124
4.5.1.3.7	Vinamidinium–Tetrafluoroborate [RVinH ₂][BF ₄].....	124
4.5.1.3.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinamidinium– Tetrafluoroborate.....	124
4.5.1.3.7.2	2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–tetrafluoroborat [MeVinH ₂][BF ₄].....	125
4.5.1.3.7.3	2,4–Bis(<i>i</i> propylamino)–2–pentenium–tetrafluoroborat [<i>i</i> PrVinH ₂][BF ₄].....	125
4.5.1.3.8	Vinamidinium–Tetraphenylborate und –Hexafluorophosphate.....	125
4.5.1.3.8.1	2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–tetraphenylborat [MeVinH ₂][B(C ₆ H ₅) ₄]	125
4.5.1.3.8.2	2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–hexafluorophosphat [MeVinH ₂][PF ₆]	126
4.5.1.3.8.3	2,4–Bis(<i>i</i> sopropylamino)–2–pentenium–tetraphenylborat [<i>i</i> PrVinH ₂][B(C ₆ H ₅) ₄].....	126
4.5.1.3.9	Vinamidinium–Hydrogendifluoride [RVinH ₂][HF ₂].....	127
4.5.1.3.9.1	2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–hydrogendifluorid [MeVinH ₂][HF ₂].....	127
4.5.1.4	Verbindungen mit Vinamidinat– Anionen RVinM	127
4.5.1.4.1	2,4–Bis(methylamino)–pentadienid–lithium MeVinLi	127
4.5.1.4.2	2,4–Bis(methylamino)–pentadienid–kalium MeVinK.....	128
4.5.1.4.3	2,4–Bis(<i>i</i> propylamino)–pentadienid–lithium <i>i</i> PrVinLi.....	128
4.5.1.4.4	2,4–Bis(phenylamino)–pentadienid–lithium PhVinLi.....	129
4.5.2	Dihalogen – Vinamidin – Aluminium – Chelate RVinAlX ₂	129
4.5.2.1	Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von Dihalogen – Aluminium – Chelaten.....	129

4.5.2.1.1	Variante 1: Edukte RVinH, AlX ₃ und N(Et) ₃ , R = Me, <i>i</i> Pr, <i>t</i> Bu, Ph.....	129
4.5.2.1.2	Variante 2: Edukte RVinLi und AlX ₃ , R = Me, <i>i</i> Pr, Ph.....	130
4.5.2.1.3	Variante 3: Edukte RVinH und AlCl ₂ Me, R = Me, <i>i</i> Pr, Ph.....	130
4.5.2.1.4	Variante 4: Edukte RVinAlH ₂ und [HNMe ₃]X, R = Me, Ph.....	130
4.5.2.2	2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlCl ₂	132
4.5.2.3	2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien-AlCl ₃ -Addukt MeVinAlCl ₂ •AlCl ₃	132
4.5.2.4	2,2-Dibromo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlBr ₂	132
4.5.2.5	2,2-Diiodo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlI ₂	133
4.5.2.6	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinAlCl ₂	133
4.5.2.7	2,2-Dibromo-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinAlBr ₂	134
4.5.2.8	2,2-Diiodo-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinAlI ₂	134
4.5.2.9	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>t</i> butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien <i>t</i> BuVinAlCl ₂	134
4.5.2.10	2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlCl ₂	135
4.5.2.11	2,2-Diiodo-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlI ₂	135
4.5.3	Hydridische – Vinamidin – Aluminium – Chelate RVinAlH ₂	136
4.5.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der Vinamidin-Alane.....	136
4.5.3.2	2,2-Dihydrido-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlH ₂	136
4.5.3.3	2,2-Dihydrido-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinAlH ₂	137
4.5.3.4	Bizyklisches-Alan CH ₂ (CHMeN <i>i</i> Pr) ₂ (AlH ₂)AlH-μ ² -H] ₂	137
4.5.3.5	2,2-Dihydrido-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlH ₂	138

4.5.4	Dimethyl – Vinamidin – Aluminium – Chelate – $R\text{VinAlMe}_2$	138
4.5.4.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dimethylalanen $R\text{VinAlMe}_2$	138
4.5.4.2	2,2-Dimethyl-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlMe_2	138
4.5.4.3	2,2-Dimethyl-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $i\text{PrVinAlMe}_2$	139
4.5.4.4	2,2-Dimethyl-1,3-di-(<i>t</i> butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $t\text{BuVinAlMe}_2$	139
4.5.5	Vinamidin – Aluminium – Chelate mit verschiedenen Substituenten am Aluminiumzentrum $R\text{VinAl}(X)(Y)$	140
4.5.5.1	2-Hydrido-2-iodo-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $i\text{PrVinAl}(\text{H})\text{I}$	140
4.5.5.2	2 – Halogen – 2 – Methyl – Vinamidin – Aluminium-Chelate $R\text{VinAl}(\text{Me})\text{X}$	140
4.5.5.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Halogen – Methyl – Vinamidin – Alanen	140
4.5.5.2.2	2-Iodo-1,3,4,5,6-pentamethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $\text{MeVinAl}(\text{Me})\text{I}$	141
4.5.5.2.3	2-Chloro-1,3-diphenyl-2,4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $\text{PhVinAl}(\text{Me})\text{Cl}$	141
4.5.5.2.4	2-Iodo-1,3-diphenyl-2,4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $\text{PhVinAl}(\text{Me})\text{I}$	141
4.5.5.3	2-Iodo-2-Chloro-1,3-diphenyl-4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien $\text{MeVinAl}(\text{Cl})\text{I}$	142
4.5.6	Spirozyklische Vinamidin – Aluminium – Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$	142
4.5.6.1	Bis-(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-tetraphenylborat $[(\text{MeVin})_2\text{Al}]^+ [\text{BPh}_4]^-$	142
4.5.6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der spirozyklischen Chloro – und Bromo – Aluminium – Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$	143
4.5.6.2.1	Bis-(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-chlorid $(\text{MeVin})_2\text{AlCl}$	143
4.5.6.2.2	Bis-(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-bromid $[(\text{MeVin})_2\text{Al}]^+ [\text{Br}]^-$	144

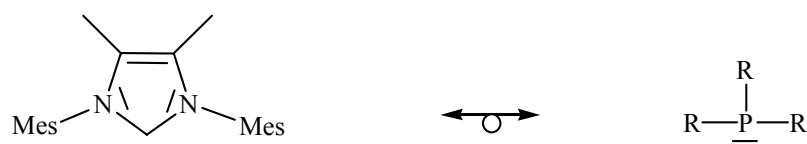
4.5.6.2.3	(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)(N- <i>i</i> propyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-methylaluminium-tetraphenylborat [<i>i</i> PrVinAlVinMe] ⁺ [BPh ₄] ⁻	144
4.5.6.4	Bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)- aluminiummonohydrid (MeVin) ₂ AlH	145
4.5.6.5	Bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-methylaluminium (MeVin) ₂ AlMe	145
4.5.7	Tris-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium (MeVin) ₃ Al	146
4.5.8	Amino – Vinamidin – Aluminium – Chelate	147
4.5.8.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Hydrido-Vinamidin- Aluminium-Chelate mit Aminen	147
4.5.8.2	2,2-Bis-diethylamino-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina- 4,6-cyclohexadien MeVinAl(NEt ₂) ₂	147
4.5.8.3	2,2-Bis- <i>t</i> butylamino-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina- 4,6-cyclohexadien MeVinAl(NH <i>t</i> Bu) ₂	147
4.5.8.4	2,2-Bis-anilido-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6- cyclohexadien MeVinAl(NHC ₆ H ₅) ₂	148
4.5.8.5	Bis-{(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-(μ ² -Anilido)- aluminium} [MeVinAlNC ₆ H ₅] ₂	148
4.5.8.6	2-Hydrido-2-trichloranilido-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1- azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinAlH(NHC ₆ H ₂ Cl ₃)	149
4.5.9	Sauerstoffhaltige Vinamidin – Aluminium – Chelate	149
4.5.9.1	(MeVinAlCl) ₂ O	149
4.5.9.2	(MeVinAl) ₃ O	150
4.5.9.3	Derivat 1	150
4.5.9.4	Derivat 2	150
4.5.10	Schwefel – Vinamidin – Aluminium – Chelate (RVinAlS) ₂	151
4.5.10.1	Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von Schwefel – Vinamidin – Aluminium – Chelaten (RVinAlS) ₂	151
4.5.10.2	Bis-{(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-(μ ² -Thio)- aluminium} (MeVinAlS) ₂	151

4.5.11	Dichloro – Bor – Vinamidin – Chelate RVinBCl ₂	152
4.5.11.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dichloro – Bor – Vinamidin – Chelaten RVinBCl ₂	152
4.5.11.2	2,2-Dichloro-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1,3-diaza-2-borin MeVinBCl ₂	153
4.5.11.3	2,2-Dichloro-1,3-(di- <i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-borata- 4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinBCl ₂	153
4.5.11.4	2-Chloro-2,3-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1H-1,3-diaza-2-borinium- tetrachloro- aluminat [MeVinBCl] ⁺ [AlCl ₄] ⁻	153
4.5.12	Dichloro – Vinamidin – Gallium – Chelate RVinGaCl ₂	154
4.5.12.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dichlor – Gallium – Chelaten	154
4.5.12.2	2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6- cyclohexadien MeVinGaCl ₂	154
4.5.12.3	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla- 4,6-cyclohexadien <i>i</i> PrVinGaCl ₂	155
4.5.12.4	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>t</i> butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6- cyclohexadien <i>t</i> BuVinGaCl ₂	155
4.5.12.5	2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6- cyclohexadien PhVinGaCl ₂	155
4.5.13	Verbindungen mit Hydrogendifluorid – Anionen	156
4.5.13.1	Collidinium-Hydrogendifluorid [CollH] ⁺ [HF ₂] ⁻	156
4.5.13.2	Biscollidinium-Hydrogendifluorid [CollHColl] ⁺ [HF ₂] ⁻	156
4.5.13.3	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumhydrogendifluorid [<i>i</i> PrCarbenH] ⁺ [HF ₂] ⁻	157
5	Zusammenfassung	158
6	Literaturverzeichnis	169
7	Anhang	183
7.1	Verzeichnis der Abkürzungen	183
7.1.1	Allgemeine Abkürzungen	183
7.1.2	Abkürzungen der synthetisierten Verbindungen	185
7.2	Tabellen zu den Kristallstrukturanalysen	190
7.2.1	Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAlCl ₂	190

7.2.2	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>i</i> PrVinAlCl ₂	193
7.2.3	Kristallstrukturdaten der Verbindung PhVinAlCl ₂	197
7.2.4	Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAlI ₂	202
7.2.5	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>i</i> PrVinAlI ₂	205
7.2.6	Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAlH ₂	209
7.2.7	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>i</i> PrVinAlH ₂	212
7.2.8	Kristallstrukturdaten der Verbindung [CH ₂ (CHMe <i>n</i> iPr) ₂ (AlH ₂)AlH-μ ² -H] ₂	216
7.2.9	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>i</i> PrVinAlMe ₂	220
7.2.10	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>t</i> BuVinAlMe ₂	229
7.2.11	Kristallstrukturdaten der Verbindung PhVinAl(Me)I.....	234
7.2.12	Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAl(Cl)I.....	239
7.2.13	Kristallstrukturdaten der Verbindung [(MeVin) ₂ Al][Cl] mit ionischem Aufbau	242
7.2.14	Kristallstrukturdaten der Verbindung (MeVin) ₂ AlCl mit kovalentem Aufbau	246
7.2.15	Kristallstrukturdaten der Verbindung (MeVin) ₃ Al.....	251
7.2.16	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>i</i> PrVinAl(H)NHC ₆ H ₂ Cl ₃	257
7.2.17	Kristallstrukturdaten der Verbindung (MeVinAlCl) ₂ O.....	262
7.2.18	Kristallstrukturdaten der Verbindung (<i>i</i> PrVinAlS) ₂	266
7.2.19	Kristallstrukturdaten der Verbindung [MeVinBCl] ⁺ [AlCl ₄] ⁻	270
7.2.20	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>i</i> PrVinBCl ₂	277
7.2.21	Kristallstrukturdaten der Verbindung <i>t</i> BuVinGaCl ₂	280
7.2.22	Kristallstrukturdaten der Verbindung [s-CollH ⁺] ₃ [BF ₄] ⁻ [SiF ₆] ²⁻ •H ₂ O.....	284
7.2.23	Kristallstrukturdaten der Verbindung [CollH] ⁺ [HF ₂] ⁻	295
7.2.24	Kristallstrukturdaten der Verbindung [<i>i</i> PrCarbenH] ⁺ [HF ₂] ⁻	298

1 Einleitung

Seit Ihrer Entdeckung durch Staudinger *et al.*¹ 1911 galten Carbene als kurzlebige Teilchen bis Arduengo *et al.*² 80 Jahre später die Imidazol-2-ylidene als erste stabile Vertreter dieser Verbindungsklasse entwickelten. Von Kuhn *et al.*³ wurde 1993 eine einfachere Synthese vorgestellt. Das Elektronensextett am Kohlenstoff wird thermodynamisch sowohl durch die Einbindung des p-Orbitals des Carben-Kohlenstoffs in das aromatische 6 π -Elektronensystem als auch durch den σ -Elektronegativitätseffekt der beiden N-Heteroatome stabilisiert. Im Fall der von Arduengo synthetisierten Carbene mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an beiden N-Atomen wird zusätzlich eine kinetische Stabilisierung wirksam, die allerdings für die Gesamtstabilität nicht maßgeblich ist. Durch diese elektronischen Verhältnisse zeigen Imidazol-2-ylidene ähnliche Eigenschaften wie die isolobalen Organophosphane:

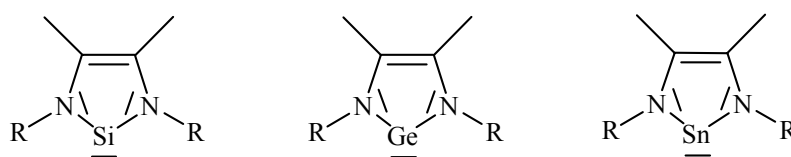


Bei beiden Liganden handelt es sich um starke, nukleophile Basen, die sowohl mit Brønstedsäuren, Lewis-aciden Hauptgruppenelementverbindungen MX_z mit $\text{M} = \text{Al}, \text{B}, \text{Si}, \text{Sn}$ und $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ und mit vielen Übergangsmetallen unter Bildung polarer Komplexe reagieren. Besonderes Interesse haben Imidazolcarbene mit sterisch anspruchsvollen Substituenten durch die Arbeiten von Grubbs *et al.*⁴ und Herrmann *et al.*⁵ gefunden, die durch den Austausch von einem bzw. beider Phosphanliganden durch isolobale Imidazol-2-ylidene bzw. Imidazolidin-2-ylidene katalytisch hoch aktive Ruthenium-Alkylidenkomplexe für ROMP und RCM Reaktionen entwickelten, die zudem noch die erwünschte Unabhängigkeit von anderen funktionellen Gruppen im Substrat aufweisen.

Ein anderes weitgefächertes Anwendungsgebiet zeigen dagegen Imidazolcarbene mit kleinen und unsymmetrischen Resten am Stickstoff als Edukte für Imidazoliumsalze, die mit Tetrafluoroboraten, Chloroaluminaten und Hexafluorophosphaten als häufigsten Gegenionen ionische Flüssigkeiten bilden⁶ und neue Möglichkeiten der Reaktionsführung in der organischen Chemie und Übergangsmetallkatalyse eröffnen.⁷



Das bei den Kohlenstoff–Carbenen erfolgreiche Stabilisierungsprinzip des formalen Elektronensextetts konnte in den folgenden Jahren zunächst auf die höheren Homologen der vierten Hauptgruppe übertragen werden. Die dabei gebildeten neutralen Si-,⁸ Ge-⁹ und Sn-¹⁰ Imidazol-2-yliden–Carbenanaloga können als quasi aromatische π -Systeme¹¹ aufgefasst werden.



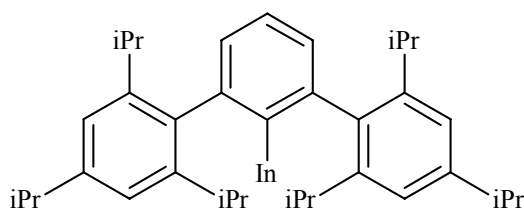
Auch mit Stickstoff, Phosphor und Arsen als elektronenreichere Elemente der fünften Hauptgruppe konnten in den folgenden Jahren die isoelektronischen, kationischen Hetero–Imidazoliden–Carbene zugänglich gemacht werden.¹²

Schwierigkeiten traten dagegen bei den elektronenärmeren und elektropositiveren Elementen der dritten Hauptgruppe auf, die isoelektronische, anionische Carbenanaloga bilden. Obwohl quantenmechanische Berechnungen¹³ die Stabilität dieser Verbindungen mit einer deutlichen Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulett-Zustand auswies, konnte erst 1999, nach

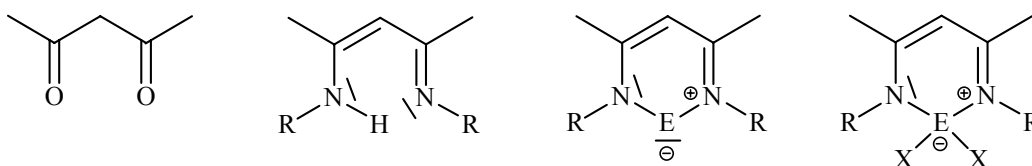
Beginn dieser Arbeit, von Schmidbaur *et al.*¹⁴ das entsprechende Gallium-Derivat als stabilste und bislang einzige Spezies der anionischen Vertreter vorgestellt werden.



Es sind zwar wenige andere neutrale und stabile niedervalente Al(I)¹⁵⁻¹⁹ und Ga(I)-Verbindungen²⁰⁻²² bekannt und vollständig charakterisiert worden, jedoch liegen diese nur in verdünnten Lösung oder in der Gasphase als Monomere vor.^{23,24} Im Festkörper findet stets koordinative Absättigung unter Ausbildung von Dimeren, Tetrameren oder Hexameren bzw. durch die Assoziation mit funktionellen Gruppen des Liganden statt.²⁵ Stabile, niedervalente In(I)- und Tl(I)-Verbindungen, die allerdings zur Stabilisierung den extrem sperrigen [Phenyl-2,6-bis-(2,4,6-Triisopropylphenyl)]-Rest benötigen, wurden von Power *et al.*^{26,27} vorgestellt.



Einen alternativen und neuen Zugang zu neutralen Carbenanaloga mit Elementen der dritten Hauptgruppe, der zusätzlich das bei den Heterocarbenen der vierten Hauptgruppe ausgenutzte Stabilisierungsprinzip aufweist, wird durch Vinamidine als Ligandensysteme ermöglicht.



E = B, Al, Ga; X = F, Cl, Br, I; R = Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph

Obwohl die Verbindungsklasse der Vinamidine bereits 1923 von Schiebe *et al.*²⁸ erschlossen wurde, haben sie nur als Edukte für die Darstellung höherer Heterozyklen in der organischen Chemie breite Verwendung gefunden.²⁹ In der metallorganischen Chemie waren bis 1997 im Gegensatz zum Acetylaceton als Sauerstoffhomologen, den aus Acetylaceton und Diaminen erhältlichen Tetraaza-Liganden und den verwandten Amidinaten nur wenige Halogen-Komplexe sterisch anspruchsloser Vinamidine mit späten Übergangsmetallen,^{43,44} den Seltenen Erden^{30,31} und den Hauptgruppenelementen Magnesium,³² Bor,^{33,34} Aluminium³⁵ und Gallium³⁶ bekannt. Lappert *et al.*³⁷ berichteten, bedingt durch ihre ungewöhnliche Ligandsynthese aus Nitrilen und Trimethylsilyl-methylen-lithium, nur von *N*-silylierten Vinamidin-Chelaten.

Bedeutendere Arbeiten wurden 1997 von Jordan *et al.*³⁸ und von Feldman *et al.*³⁹ bekannt, in denen erstmalig von kationischen niedervalenten Methylaluminiumkomplexen mit dem eng verwandten Amidinat-Liganden bzw. sterisch überfrachteten und niedervalenten Vinamidin-Komplexen mit Palladium und Nickel berichtet wurde, die in der homogenen Olefinpolymerisation katalytisch aktiv waren, ohne die bislang üblichen höher koordinierten L_nAlX_2 - bzw. Cp_2MR_2 - Spezies als katalytisch aktive Zentren aufzuweisen. Mair *et al.*⁴⁰ berichteten die Kristallstruktur eines sterisch überfrachteten Kalium-Vinamidinates ohne die sonst bei den analogen Pentadienyl-Komplexen beobachtete η^5 -Wechselwirkung zwischen dem anionischen Ligandengrundkörper und Kation,⁴¹ Theopold *et al.*⁴² von weiteren, in der Olefinpolymerisation katalytisch aktiven Titan-, Vanadium- und Chrom-Komplexen. Coates *et al.*⁴³ stellten in der Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 hoch aktive Zn-Vinamidin-Chelate vor.

Damit galt die Fähigkeit von Vinamidinen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an beiden Stickstoffatomen niedervalente Metallspezies zu stabilisieren als gesichert und es begann, zeitgleich mit dieser Arbeit, eine stürmische Entwicklung neuer Vinamidinkomplexe.

2 Zielsetzung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger Vinamidin–Chelate mit Elementen aus den ersten Perioden der dritten Hauptgruppe. Dazu wurden zwei prinzipiell verschiedene Syntheschemata verfolgt. In der ersten Variante sollten zunächst Dichlor–haltige Vinamidinchelate der dritten Hauptgruppe dargestellt werden, die durch anschließende Reduktion mit Kalium in die entsprechenden Heterocarbene übergeführt werden könnten. Dabei konnte zwar auf Ergebnisse der Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden, jedoch sollte die Synthese verifiziert und optimiert werden, um die gebildeten Substanzen vollständig zu charakterisieren, da bislang nur die Struktur eines Dichloro–Gallans gesichert war. Die eingesetzten Vinamidine sollten dabei, im Gegensatz zu den sich durch die Arbeiten von Feldman,³⁹ Mair,⁴⁰ Theopold⁴² und Coates⁴³ abzeichnenden Trends des Einsatzes sterisch überfrachteter Vinamidine, an beiden Stickstoffatomen nur kleine Reste tragen. Die so erzeugten Metalla–Carbene wären damit ausschließlich durch die Einbindung des carbenanalogen Metallzentrums in das heterozyklische 6π –Elektronensystem und des zusätzlichen induktiven Effektes der beiden benachbarten Heteroatome stabilisiert. Durch das Fehlen jeglicher kinetischer Stabilisierung wären die gebildeten Spezies einerseits instabiler und reaktiver, andererseits aber interessante Intermediate beim Aufbau neuartiger Verbindungen. Diese Methodik war bereits im Fall der 1,3–Dialkyl–imidazol–2–yliden–Carbene erfolgreich.^{36,44–46} In der zweiten Variante sollten auf neuen Synthesewegen reaktive Vinamidin–Chelate aufgebaut werden, die sowohl Zwischenprodukte für weitere Verbindungen darstellen, als auch reduktiv in entsprechende Al(I)–Verbindungen übergeführt werden könnten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorbemerkung

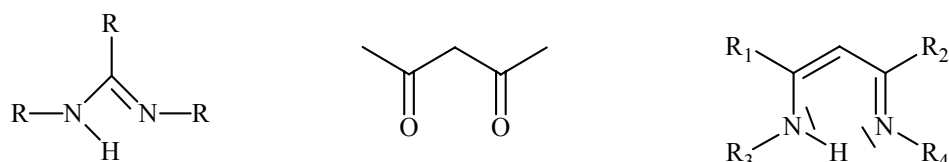
Die Bezeichnungen der hier besprochenen Verbindungen und die Kennzeichnung der Atome zur Auswertung der NMR-Spektren stützt sich auf die gängige IUPAC-Nomenklatur.⁴⁷ Bei der Beschreibung der Kristallstrukturanalysen wird dagegen auf die Bezifferung der einzelnen Atome, wie sie aus den jeweiligen Abbildungen zu erkennen ist, zurückgegriffen. Da alle dargestellten Verbindungen zur Substanzklasse der Vinamidin-Chelate mit unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen und dem Metallzentrum aus der dritten Hauptgruppe gehören, wurde für aussagekräftigere Abkürzungen ein Algorithmus gewählt, der im Verzeichnis der Abkürzungen ausführlich erläutert wird.

3.2 Vinamidine und ihre Salze

3.2.1 Vinamidine R_{Vin}H

Das Akronym Vinamidine (β -Diimine im angelsächsischen Sprachgebrauch) wird für substituierte 1,5-Diazapentadiene vorgeschlagen. Sie können als vinyloge Amidine und ebenso als push-pull-substituierte und damit auch stabilisierte Alkene betrachtet werden^{48,49} und treten als eigenständige Substanzklasse ebenso auf wie als Strukturelemente größerer Ringsysteme. Beispielhaft seien die *N,N*-Dialkylamino-troponimate und das Porphingerüst genannt. Im Gegensatz zu Pentadienyl- und Acetylaceton-Liganden können in Vinamidinen durch Variation der funktionellen Gruppen am Stickstoff die Basizität, Nukleophilie und der sterische Anspruch weitreichend verändert werden. Sie bieten sich damit auch als aussichtsreiche Liganden in der metallorganischen Katalyse an.^{39,42,50,107} In Metallkomplexen treten sie nur selten als neutrale

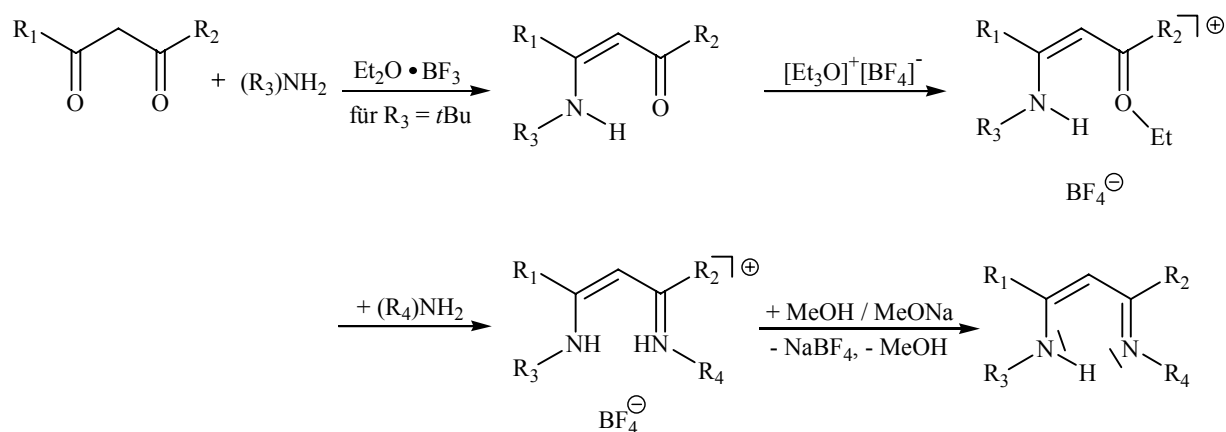
Donoren,⁵¹ sondern vorwiegend als harte, monoanionische, zweizählige Liganden auf. Eine zusätzliche η^5 - oder η^2 -Koordination wurde bislang nur bei wenigen Übergangsmetall- und Selten-Erd-Komplexen beobachtet.⁵²⁻⁵⁵



Für die Darstellung der Vinamidine wurde auf frühere Arbeiten zurückgegriffen, die je nach Anzahl und Basizität bzw. sterischem Anspruch der Substituenten Varianten von zwei verschiedenen Syntheserouten darstellen.

Variante 1: $R_1 = R_2 = \text{Me}$

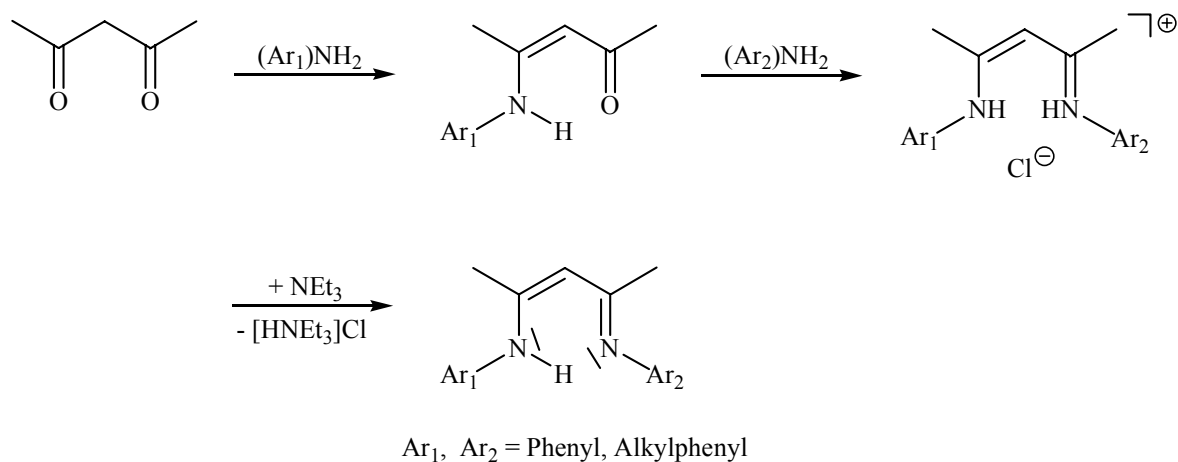
Die ursprünglich von McGeachin²⁷⁵ ausgearbeitete Synthese für $R_3 = R_4 = \text{Me, Et, Ph}$ erfolgt durch stufenweise Kondensation von Acetylaceton und den entsprechenden Aminen mit Meerweinsalz.²⁶¹ Die Vorschrift wurde auf die Umsetzung mit $t\text{BuNH}_2$ ^{273,276} und in der vorliegenden Arbeit auf $i\text{PrNH}_2$ übertragen und eignet sich durch den stufenweisen Aufbau auch zur Synthese von unsymmetrisch substituierten ($R_3 \neq R_4$) Vinamidinen (Schema 1).



$R_3, R_4 = \text{Me, Et, } i\text{Pr, } t\text{Bu, Ph}$

Schema 1

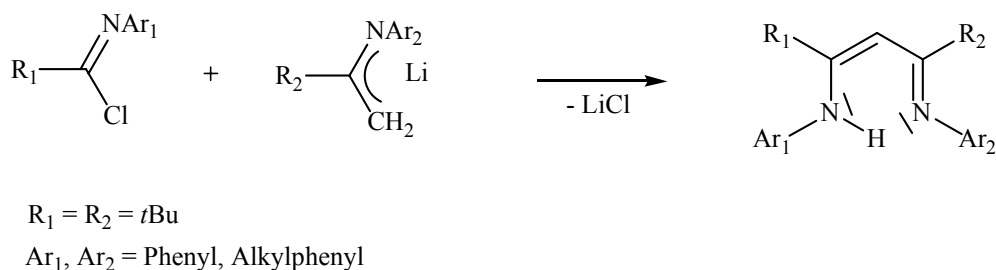
Die Umsetzung mit den weniger basischen Phenyl- oder Alkylphenyl-Aminen kann sowohl einstufig³⁹ als auch zweistufig²⁷⁴ für unsymmetrisch substituierte Vinamidine durchgeführt werden (Schema 2).



Schema 2

Variante 2: R₁ = R₂ = *t*Bu

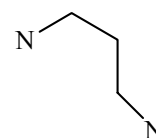
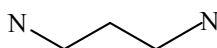
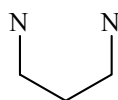
Besonders sperrige Vinamidine, die zudem noch an beiden *N*-Atomen unterschiedliche Substituenten aufweisen können, sind nach Knorr *et al.*⁴⁹ über eine Salzmetathese aus Iminchloriden und metallierten Iminen zugänglich (Schema 3).



Schema 3

Weitere Synthesevarianten für Vinamidine, die an beiden *N*-Atomen andere funktionelle Gruppen tragen, wurden von Lappert *et al.*³⁷ ($R_3 = R_4 = \text{SiMe}_3$, Umsetzung von Nitrilen mit Bis(trimethylsilyl)methylithium), Majoral *et al.*⁵⁶ ($R_3 = R_4 = \text{PPh}_2$, Umsetzung von Malodinitril mit Diphenylchlorphosphan und Schwartz' Reagenz $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_n$) und kürzlich von Roesky *et al.*⁵⁷ ($R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{NEt}_2$, durch Umsetzung mit *N,N*-Diethyl(ethylendiamin)) ausgearbeitet.

Vinamidine liegen prinzipiell in drei verschiedenen Konfigurationen vor: *all-cis* ("U"), *all-trans* ("W") und *cis-trans* ("Sichel").



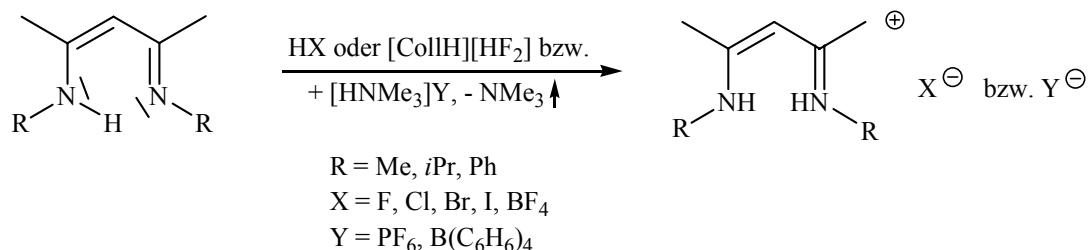
Neutrale, offenkettige Vinamidine mit einer NH-Gruppe liegen im Festkörper überwiegend in U-Form mit weitgehend lokalisierten Doppelbindungen und einer unsymmetrischen Wasserstoffbrücke vor.⁵⁸⁻⁶⁰ Die methylsubstituierte Verbindung MeVinH weist im Kristall infolge der Lage des Brückenwasserstoffatoms auf einer kristallographischen C_2 -Achse eine scheinbar symmetrische Wasserstoffbrücke auf. Damit kann ausgeschlossen werden, daß diese Basen ein nicht klassisches, zyklisch delocalisiertes π -Elektronensystem unter Einbeziehung der NH-Bindung aufweisen.⁶¹ Auch in Lösung liegt entweder eine symmetrische Wasserstoffbrücke²⁷⁶ oder ein schnelles Gleichgewicht⁵⁸ beider Tautomere im Sinn der NMR-Zeitskala vor, da bei Raumtemperatur nur ein Signalsatz der beiden gleichwertigen NR- und CMe-Gruppierungen beobachtet wird.

3.2.2 Salze der Vinamidine

Neutrale Vinamidine lassen sich als ambidente Substrate einerseits mit Brønstedsäuren an ihrer funktionellen Imin-Gruppe protonieren, andererseits mit starken Basen an ihrer Amin-Gruppe in die jeweiligen Alkali-Vinamidinate überführen. Die bereits erwähnte flexible Steuerbarkeit der Basizität bzw. Nukleophilie durch Variation der Substituenten an beiden *N*-Atomen wird an diesen Reaktionen besonders deutlich.

3.2.2.1 Verbindungen mit Vinamidinium-Kationen [RVinH₂]⁺[X]⁻

Die Vinamidinium-Halogenide und -Tetrafluoroborate bilden sich durch Umsetzung der Vinamidine mit den entsprechenden Säuren. Im Fall der Chloride und Tetrafluoroborate, die auch als isolierbare Intermediate bei der Vinamidinsynthese nach McGeachin²⁷⁵ auftreten, wurde auf etherische HCl- und HBF₄-Lösungen zurückgegriffen, um die bei der Darstellung der Bromide und Iodide aus den jeweiligen wässrigen Lösungen nötige, aufwendigere Trocknung zu umgehen. Um Arbeiten mit wässriger Fluorwasserstoffsäure zu vermeiden, können die Vinamidinium-Hydrogendifluoride mit R = Me, *i*Pr in analoger Weise durch Umsetzung mit Collidinium•Hydrogendifluorid gewonnen werden. Zur Darstellung der Vinamidinium-Salze mit den nichtkoordinierenden Hexafluorophosphat- und Tetraphenylborat-Anionen wurden die Vinamidine mit den entsprechenden Trimethylammoniumsalzen zur Reaktion gebracht (Schema 4).

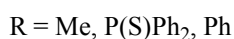
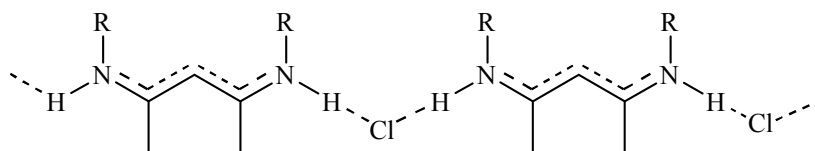


Schema 4

Die Umsetzung des stark basischen *i*PrVinH erfolgt innerhalb weniger Minuten, die schwächere Base MeVinH erfordert zur vollständigen Umsetzung neben einer längeren Reaktionsdauer auch ein geringes Vakuum zur Beschleunigung der Gasentwicklung. Mit PhVinH tritt dagegen keine Umsetzung ein.

N-substituierte Vinamidinium-Salze bevorzugen die *W*-Konfiguration,⁶² diese wird besonders durch *N*-Arylgruppen⁶³ sowie durch raumerfüllende Substituenten⁶⁴ favorisiert. Die Kristallstruktur⁶⁵ von MeVinH₂Cl zeigt das Vorliegen von Kationen der *W*-Form, die über Wasserstoffbrücken mit den Gegenionen zu polymeren Ketten verknüpft sind. Die Doppelbindungen sind über das Grundgerüst delokalisiert.

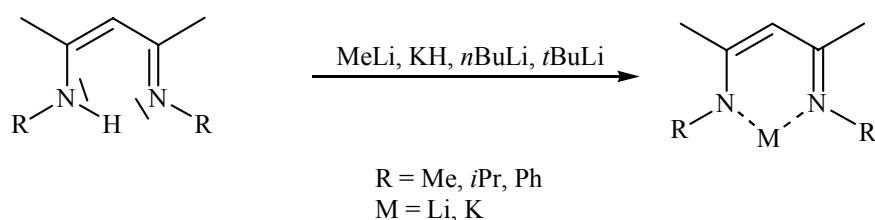
Eine identische Struktur zeigen auch Vinamidiniumhydrochloride mit P(S)Ph₂-Substituenten (Majoral *et al.*⁵⁶) oder Phenyl-Gruppen (Brownstein *et al.*⁶⁰) an den beiden *N*-Atomen.



Einen entsprechenden polymeren Aufbau weisen vermutlich auch die entsprechenden Chloride und Bromide auf. Sie zeigen dieselbe geringe Löslichkeit in polaren Solventien und Fragmente der Polymerketten in den FAB-Massenspektren. Die analogen Iodide bilden vermutlich keine Polymerstrukturen, da sie in polaren Lösungsmitteln wesentlich besser löslich sind und in den FAB-Massenspektren nur die jeweiligen Molekülonen beobachtet werden. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der abnehmenden Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen beim Übergang zu Elementen höherer Perioden und kann ebenso bei den Vinamidiniumkationen mit nichtkoordinierenden Anionen festgestellt werden.

3.2.2.2 Verbindungen mit Vinamidinat–Anionen RVinM

Durch Umsetzung der Vinamidine mit starken Basen entstehen die Alkali–Vinamidinate. Auch hier tritt die Abhängigkeit der Basizität von der Art der Substituenten an beiden *N*-Atomen auf und ist bei der Wahl des Deprotonierungsmittels und der Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen (Schema 5).



Schema 5

Sämtliche sauerstoff-, feuchtigkeits- und im Fall von MeVinK und *i*PrVinLi auch temperaturempfindlichen Verbindungen waren in guten Ausbeuten zugänglich. Ihre Löslichkeit in nichtkoordinierenden, unpolaren Solventien nimmt mit der Größe der *N*-Substituenten zu. Ihre Reaktivität folgt dagegen der Basizität und erschwert damit insbesondere die Analyse der Me- und *i*Pr-substituierten Komplexe erheblich, obwohl alle zur Analytik eingesetzten Substanzen und Solventien frisch getrocknet und entgast waren. Durch die Unlöslichkeit von MeVinK in aprotischen und inerten Solventien konnten weder NMR- noch FD-Massenspektren aufgenommen werden. Die Zugabe des Kronenethers 18Krone6 ermöglicht zwar die Auflösung in Benzol, jedoch trat innerhalb weniger Sekunden Zersetzung ein. Auch die Aufnahme von EI- und FAB-Massenspektren mißlang wegen des pyrophoren Verhaltens. Damit kann, als einziger Synthesebeweis, nur die Umsetzung zu einem Folgeprodukt herangezogen werden. MeVinLi als analoge Verbindung löst sich dagegen in THF als koordinierendem Lösungsmittel und ermöglicht die Aufnahme von Kernresonanz-Spektren, die keine Auffälligkeiten zeigten, aber

nicht im Einklang mit FD–Massenspektren in demselben Solvens stehen und neben MeVinLi als Molekülion die Spezies MeVinLi₂ als intensivitätsstärkstes Signal aufweisen. Ein überraschendes Verhalten zeigte *i*PrVinLi bei der Aufnahme der ¹H– und ¹³C{¹H}–NMR–Spektren: Im koordinierenden Lösungsmittel THF–d₆ war nur ein Signalsatz zu beobachten. Im nichtkoordinierenden Solvens C₆D₆ trat dagegen ein zusätzlicher, zweiter Signalsatz, jedoch ohne NH–Signal im Verhältnis 1:1 auf, dessen Signallage genau dem des freien Vinamidins in demselben Solvens entspricht. Das Intensitätsverhältnis der Signalsätze war dabei stets unabhängig vom Verhältnis Solvens : Substrat, andere Signale traten nicht auf. Die naheliegende Deprotonierung des Lösungsmittels scheidet als Erklärung aus, da dadurch zwar das im ¹H–NMR–Spektrum fehlende ND–Signal, nicht jedoch die fehlenden Resonanzen des deprotonierten bzw. lithiierten Lösungsmittels im ¹³C{¹H}–NMR–Spektrum begründet werden kann. Alternativ wäre auch eine Umsetzung zweier Moleküle zu einer neuen, im Sinne der NMR–Zeitkala symmetrischen Verbindung denkbar.

Obwohl Li–Vinamidinate ab 1999 häufig zur Synthese von Vinamidin–Metall–Chelaten eingesetzt werden, sind nur wenige Alkali–Vinamidinate spektroskopisch und strukturell untersucht: Li–Chelate mit kleineren Substituenten an beiden *N*–Atomen wurden von Lappert *et al.*^{37,66} (R = SiMe₃) und Mair *et al.*⁶⁷ (R = Ph) berichtet. Koordinative Absättigung am Lithiumzentrum wird entweder durch Anlagerung von Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften (Tetrahydrofuran, Ethylendiamin, Diethylether) oder unter Dimerisierung erreicht. In Vinamidinat–Ringsystemen mit gebundenen Solvensmolekülen sind π –Bindungen weitgehend delokalisiert, das Metallzentrum ist tetraedrisch von den Stickstoffatomen und dem Lösungsmittel umgeben. Ohne koordinierendes Solvens werden zentrosymmetrische Dimere gebildet. Dabei wird das Lithiumatom eines Ringes zusätzlich von einem Stickstoffatom des Dimerenpartners unter Bildung eines planaren Li₂N₂–Ringes koordiniert.

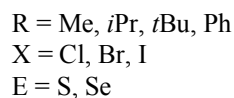
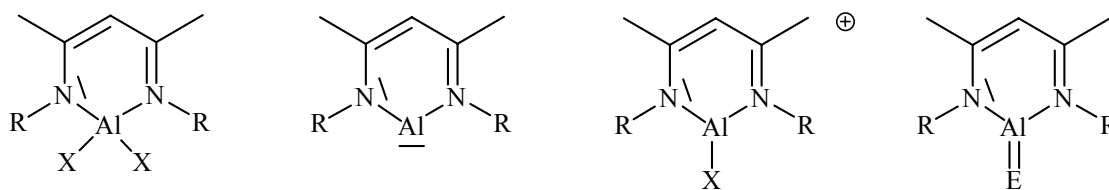
Im Gegensatz zu den solvenshaltigen Metallzyklen sind die Doppelbindungen in den Dimeren weitgehend lokalisiert, da die Paare der C–N- bzw. C–C-Bindungen jeweils deutlich unterschiedliche Bindungslängen aufweisen, und Lithium ist trigonal-planar von den Stickstoffatomen umgeben.

Alkali-Chelate mit sterisch besonders anspruchsvollen Diisopropylphenyl-Substituenten an den Stickstoffatomen wurden von Mair *et al.*⁴⁰ und Roesky *et al.*⁶⁸ vorgestellt. Auch bei diesen Systemen wurden strukturelle Unterschiede in Abhängigkeit von Koordinationspartnern deutlich: Mit zusätzlichem Lösungsmittel als Donor werden planare Sechsringe mit delokalisierten π -Elektronensystem gebildet, Lithium ist dabei trigonal-planar koordiniert. In solvensfreien Verbindungen tritt eine weitere koordinative Absättigung durch zusätzliche Wechselwirkungen mit den Phenylsubstituenten benachbarter Alkali-Vinamidinate unter Ausbildung von dimeren, hexameren oder polymeren Strukturen auf.

3.3 Dihalogen–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlX₂

3.3.1 Einleitende Betrachtungen

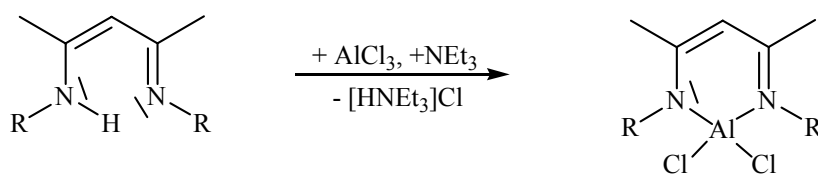
Ring- und Käfigverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden.⁶⁹ Für ringförmige Moleküle mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe und der Koordinationszahl drei^{70,71} sind die Bindungsverhältnisse Gegenstand ausführlicher Diskussionen.⁷² Dihalogen–Vinamidin–Komplexe des Aluminiums können als prinzipiell interessante Intermediate zum Aufbau neuartiger Strukturen betrachtet werden.



3.3.2 Dichloro–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlCl₂

3.3.2.1 Darstellung von Dichloro–Vinamidin–Aluminium–Chelaten RVinAlCl₂

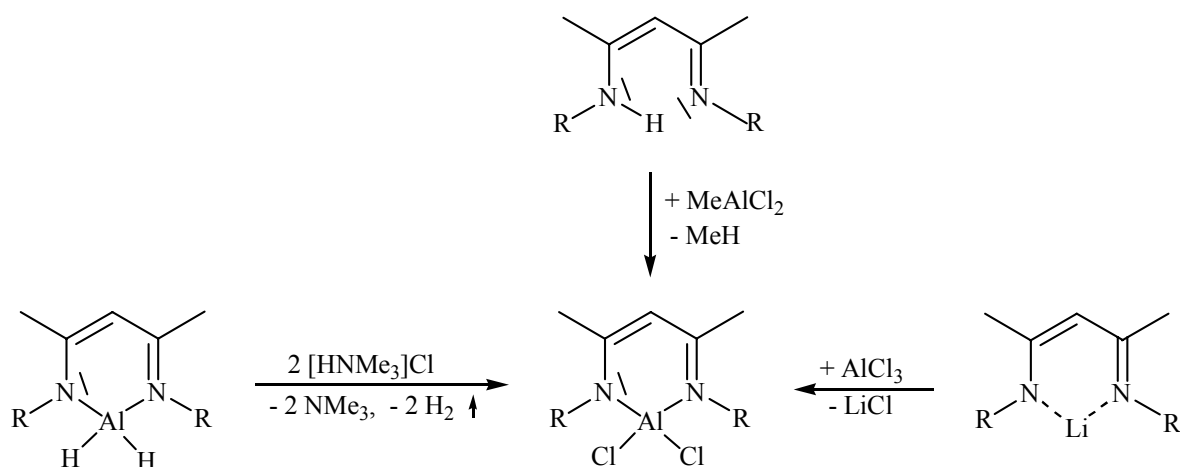
Zu Beginn dieser Arbeit berichtete die Literatur zwar über eine Syntheseroute zur Darstellung der Dichloroalane (R = Me, *t*Bu),^{33,36} jedoch blieb das Problem der weiteren Aufreinigung und vollständigen Charakterisierung ungelöst. Um die elektronischen und sterischen Auswirkungen der Stickstoff–Substituenten zu untersuchen, wurde die Synthese zusätzlich auf Systeme mit R = *i*Pr und Ph übertragen (Schema 6).



R = Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph

Schema 6

Die Dichloralane sind durch Umsetzung der jeweiligen Vinamidine mit AlCl₃ in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase problemlos zugänglich. Nachdem eine Aufreinigung durch Sublimation entgegen einer Literaturangabe³⁵ zu unbefriedigenden Ergebnissen führte, wurden die polymeren Nebenprodukte und Triethylammoniumchlorid durch Extraktion mit einer Solvensmischung aus Dichlormethan, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt. Nach Umkristallisieren bei - 30 °C entstanden die Dichloralane in mäßigen Ausbeuten in Form von hellgelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen. Neben der Umsetzung von Vinamidinen mit AlCl₃ und Triethylamin als Hilfsbase konnten drei weitere Synthesewege zur Darstellung von RVinAlCl₂ entwickelt werden (Schema 7). Diese zeichnen sich durch Vorteile in der Reaktionsführung und höhere Ausbeuten aus.



R = Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph

Schema 7

Die Umsetzungen der Lithiumvinamidinate mit AlCl₃ bzw. der hydridischen Aluminium–Chelate RVinAlH₂ mit Trimethylammoniumchlorid sind jedoch Abwandlungen der ursprünglich zur Synthese der labileren Dibrom– und vor allem Diiod–Aluminium–Vinamidin–Chelate ausgearbeiteten Reaktionswege und werden dort besprochen. In der letzten Variante werden die Vinamidine RVinH mit Dichlormethylaluminium unter Entwicklung von Methan umgesetzt.

3.3.2.2 Kristallstrukturen der Dichloro–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlCl₂

MeVinAlCl₂ (Abb. 1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmmn* (*Z* = 2). Durch die Lage des Sechsrings sowie des MCl₂–Fragments auf kristallographischen Spiegelebenen wird im Festkörper ein bezüglich der Verteilung der π –Elektronen symmetrischer Zustand abgebildet. Ein Vergleich der Mittelwerte von Bindungslängen und Bindungswinkeln des Vinamidin–Fragments [N(1)–C(1) 1.342, C(1)–C(2) 1.379 Å; Al(1)–N(1)–C(1) 121.8, N(1)–C(1)–C(2) 123.7, C(1)–C(2)–C(1A) 128.7°] mit entsprechenden Daten des Vinamidins,⁶⁰ den analogen Borverbindungen MeVinBF₂,³⁵ *i*PrVinBCl₂, [MeVinBCl]⁺[AlCl₄][–], den vergleichbaren Galliumverbindungen MeVinGaCl₂³⁶ bzw. *t*BuVinGaCl₂ und anderen Aluminium–Vinamidin–Chelaten (in dieser Arbeit) ergibt keine nennenswerte Einflussnahme des die Stickstoffatome verbrückenden Elements der dritten Hauptgruppe auf die Struktur des C₃N₂–Ringfragments. Beim Vergleich von MeVinAlCl₂ mit dem homologen MeVinGaCl₂ überrascht hingegen angesichts der sonst annähernd gleichen Kovalenzradien von Al³⁺ und Ga³⁺ die merkliche Differenzierung der vom Metallatom ausgehenden Abstände [Al(1)–N(1) 1.8465(14), Ga(1)–N(1) 1.882(19), Al(1)–Cl(1) 2.1267(7), Ga(1)–Cl(1) 2.169(7) Å]. Die zugehörigen Bindungswinkel zeigen diese Unterscheidung nicht in gleichem Maße [N(1)–Al(1)–N(1A) 99.95(9), N(1)–Ga(1)–N(1A) 100.6(1.1), Cl(1)–Al(1)–Cl(1A) 109.43, Cl(1)–Ga(1)–Cl(1A) 108.3(0.4) °].

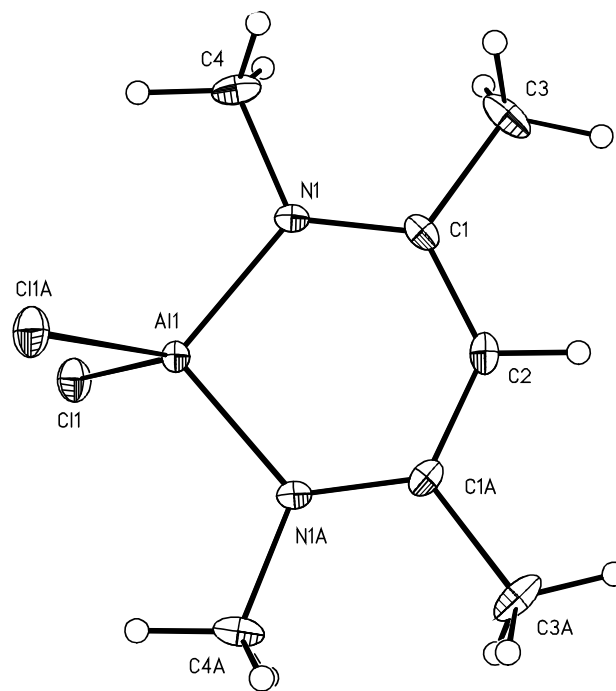
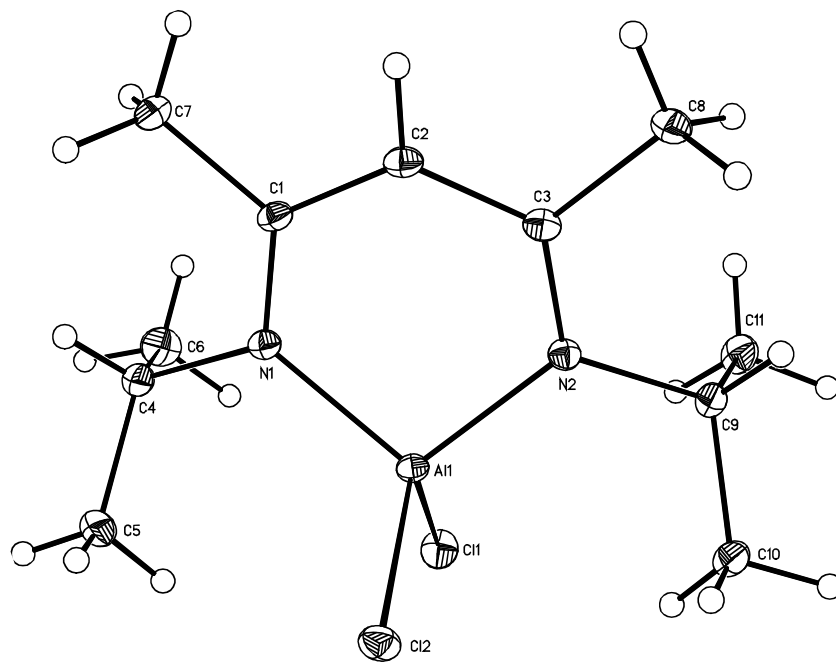


Abbildung 1. Kristallstruktur von MeVinAlCl₂

Der Übergang vom Methylderivat MeVinAlCl₂ zum sterisch aufwendiger substituierten Isopropylderivat *i*PrVinAlCl₂ (Abb. 2) erbringt als auffälligste Veränderung eine schwache, aber deutliche Abweichung der Ringatome von der Planarität. (Interplanarwinkel Al(1)N(1)C(1)C(2)/Al(1)N(2)C(3)C(2) 14.2°). In der triklin kristallisierenden Verbindung (*P*1, *Z* = 2) ist der Aufbau des Sechsrings, nun ohne kristallographische Determinierung, angenähert symmetrisch bezüglich einer die Fragmente AlCl₂ und C(2)H enthaltenden Spiegelebene. Die den Sechsring beschreibenden Bindungslängen und –winkel zeigen kaum Abweichungen von den bei MeVinAlCl₂ erwähnten Parametern, da die Isopropylgruppen durch eine geeignete Orientierung dem sterischen Anspruch der benachbarten Chlor– und Methylsubstituenten auszuweichen vermögen.

Abbildung 2. Kristallstruktur von *i*PrVinAlCl₂

Auch der Wechsel zu Phenyl–Gruppen an den beiden *N*–Atomen, die im Gegensatz zu den Alkylgruppen der übrigen Verbindungen neben induktiven auch mesomere Effekte aufweisen können, bewirkt keine wesentliche Änderungen der Strukturparameter. Die Kristallstruktur von PhVinAlCl₂ (Abb. 3) (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, zusätzlich 4 Solvensmoleküle in der Elementarzelle) zeigt auch hier einen an den beiden Stickstoffatomen geringfügig gefalteten, (Interplanarwinkel 11.6°) symmetrischen Sechsring, die beiden Phenylringe sind aus der durch die Heteroatome aufgespannten Ebene um 80.6° gedreht. Die weiteren Bindungslängen und –winkel sind nahezu mit denen von MeVinAlCl₂ identisch. Eine ähnliche Struktur mit Methylphenyl–Substituenten und vergleichbaren Strukturparametern wurde zeitgleich von Smith III *et al.*⁷³ berichtet.

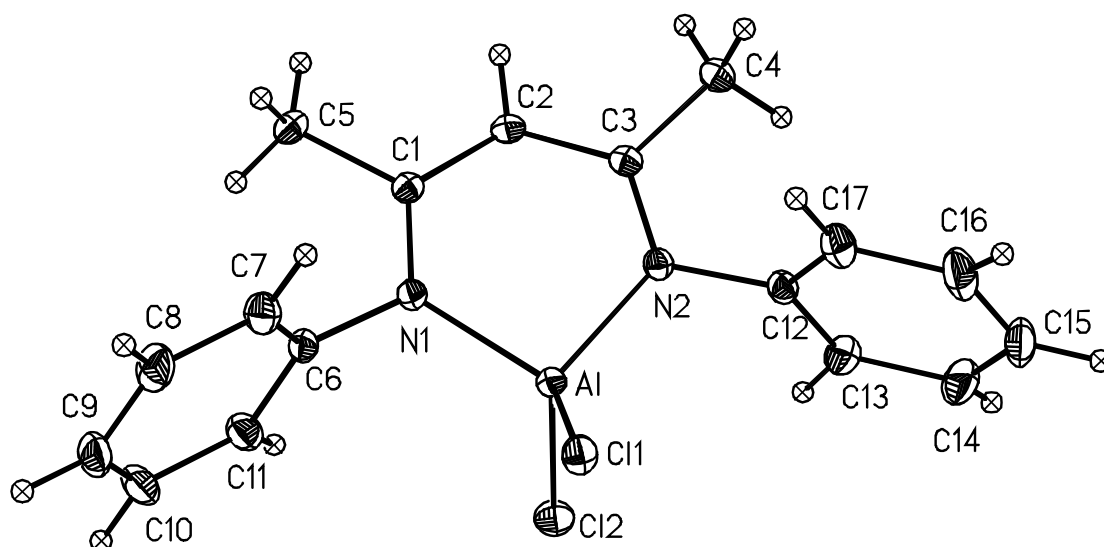


Abbildung 3. Kristallstruktur von PhVinAlCl₂

Ingesamt wird in den zuvor diskutierten Kristallstrukturen nur ein geringer Einfluß der Metallatome aus der dritten Hauptgruppe und der Substituenten auf die Struktur des Ringgerüsts wirksam. Die zugehörigen C–N–Bindungslängen sind im Erwartungsbereich π -bindungsverstärkter Einfachbindungen. Die Al–N–Bindungen lassen sich als klassische σ -Bindungen interpretieren. Auch *ab initio*-Berechnungen am Modellsystem ergaben keine wesentlichen π -Wechselwirkungen in den Al–N–Bindungen.⁷⁴

3.3.2.3 Spektroskopische Charakterisierung der Dichloro–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlCl₂

Die Derivate RVinAlCl₂ zeigen in den Massenspektren die Molekülpeaks und davon abgeleitete Fragmentierungsschemata. Die Ergebnisse der NMR–Spektren zeigen keine Besonderheiten. In den ¹³C {¹H}–NMR–Spektren ist die den ringständigen Kohlenstoffatomen zugehörige

Signallage gegenüber den Vinamidinen RVinH um ca. 10 (C₄) bzw. 5 (C₅) ppm zu tiefem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen der Signale in den ²⁷Al–NMR–Spektren sind von der Beschaffenheit der Stickstoff–ständigen Substituenten wenig beeinflusst und finden sich im Erwartungsbereich (97–99 ppm, Halbwertsbreite ca. 1400 Hz) der zugehörigen Oxidationsstufe und Koordinationszahl.⁷⁵⁻⁷⁷

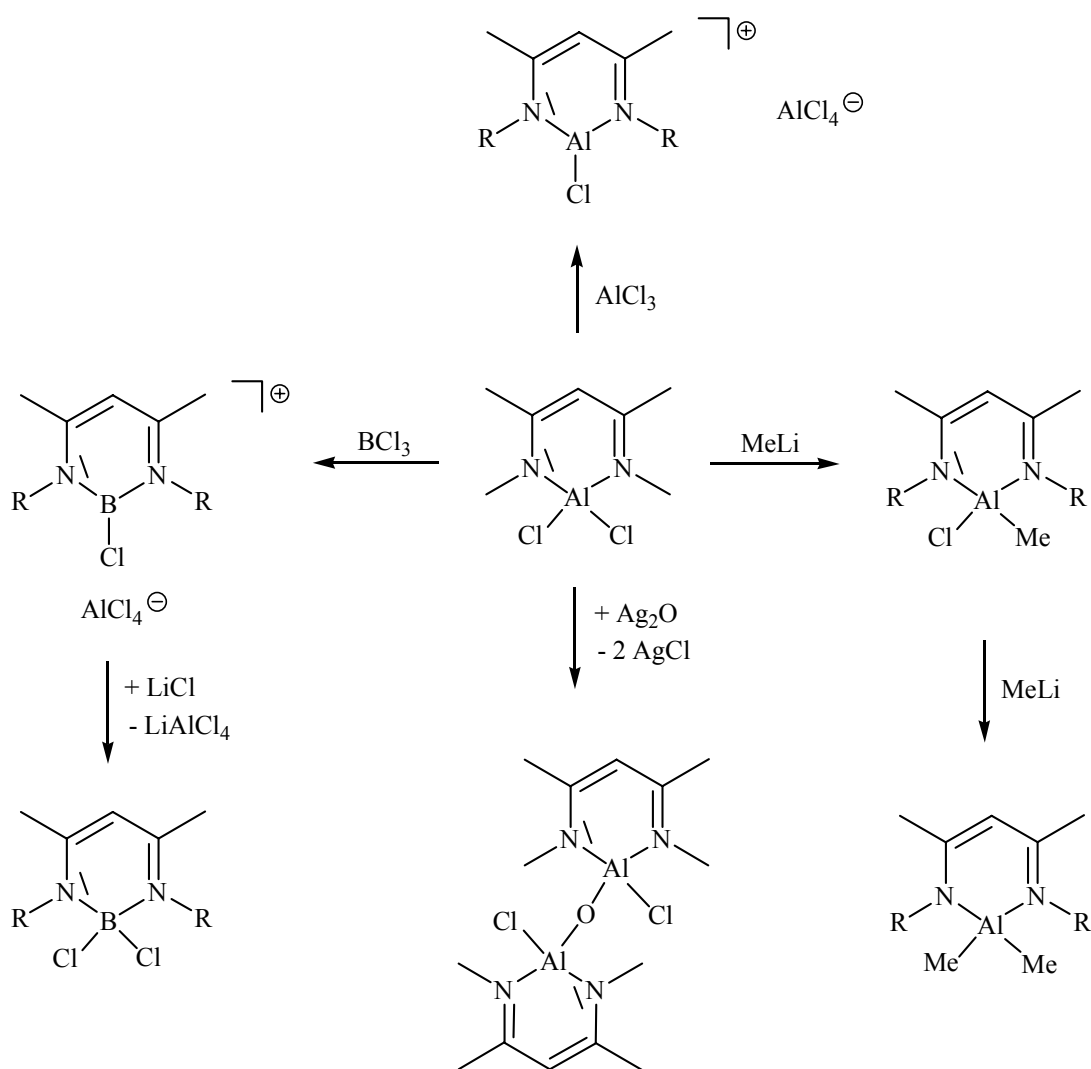
3.3.2.4 Reaktionen der Dichloro–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlCl₂

Nur wenige Versuche zur Substitution der Chloratome waren wegen der bevorzugt eintretenden Ringspaltung erfolgreich: Durch Umsetzung von MeVinAlCl₂ mit Aluminiumtrichlorid wird ein Addukt erhalten, dessen ¹H– und ¹³C{¹H}–NMR–Resonanzen in Dichlormethan bezüglich der Ausgangsverbindung zu tiefem Feld verschoben sind. Besonders auffällig ist die Signallage der CH–Gruppe im ¹H–NMR–Spektrum mit 5.1 ppm. Die Entschirmung kann einerseits durch die Ionenladung verursacht werden, andererseits wird auch ein einsetzender Ringstrom–Effekt nicht völlig ausgeschlossen, dieser wäre allerdings für Aluminium als Element der dritten Periode ungewöhnlich. Eine vergleichbare Verschiebung der Signallagen wird auch in den NMR–Spektren der analogen Bor–Chelate *i*PrVinBCl₂ und [MeVinBCl]⁺[AlCl₄][–] beobachtet, jedoch liegen in diesen Komplexen mit Bor als Element der zweiten Periode andere Bindungsverhältnisse vor, die in einem späteren Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

Die ²⁷Al–NMR–Spektren zeigen zwei Signale bei 98 und 104 ppm, die sich wenig von der Ausgangsverbindung (106 ppm), AlCl₃ (93 ppm) und [AlCl₄][–] (104 ppm)^{78,79} unterscheiden. Da die chemischen Verschiebungen vorwiegend durch die Koordinationszahl am Aluminiumzentrum bestimmt und mit abnehmender Koordination zu tiefem Feld verschoben werden,^{76,77} liegt die Verbindung in Lösung zumindest in Form eines erheblich assoziierten Ionenpaares vor.

Im Massenspektrum (EI) wird, im Gegensatz zum MeVinAlCl₂, als intensivster Massenpeak das Kation [MeVinAlCl]⁺ gefunden. Da auch die Röntgenstrukturanalyse nur das Vorliegen der Ausgangsverbindung MeVinAlCl₂ ergab,⁸⁰ bleibt die Strukturfrage ungelöst.

Aus MeVinAlCl₂ konnte ferner in weiteren Reaktionen mit BCl₃ ein analoger Dichlor–Bor–Komplex MeVinBCl₂,³⁵ mit MeLi unter Chloridabstraktion Dimethyl– bzw. Chlormethyl–aluminium–Chelate und mit Ag₂O eine zweikernige, sauerstoffverbrückte Verbindung erhalten werden (Schema 8).

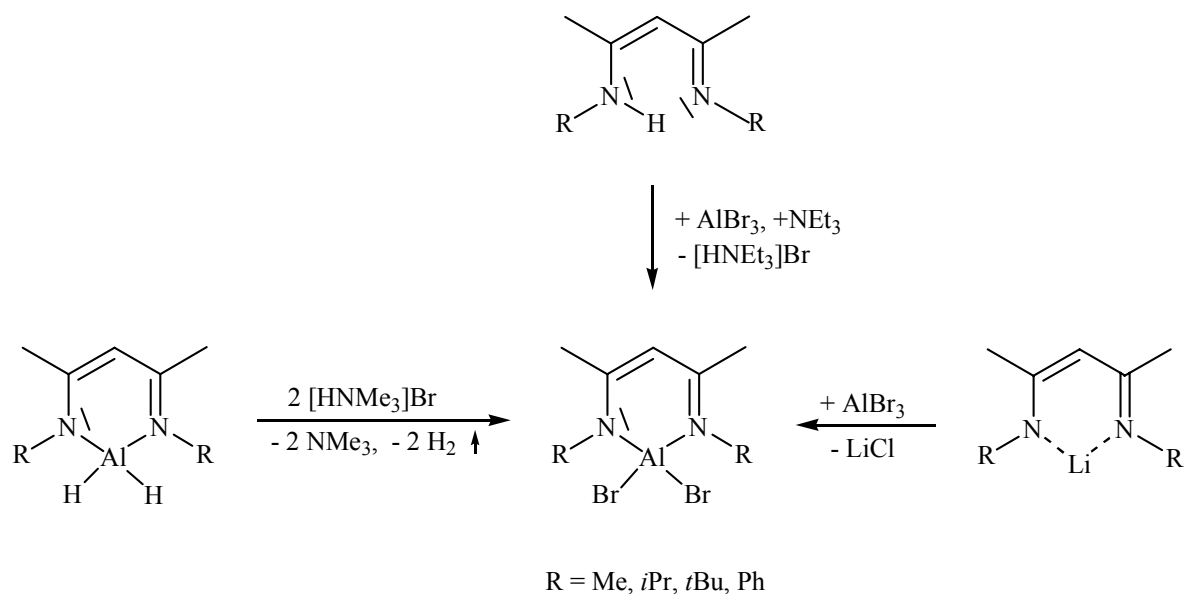


Schema 8

3.3.3 Darstellung von Dibromo–Vinamidin–Aluminium–Chelaten RVinAlBr₂

Dibrom–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlBr₂ erhält man auf drei verschiedene Arten: In der ersten Variante werden die Vinamidine mit frisch sublimiertem Aluminiumtribromid und einem tertiären Amin als Hilfsbase umgesetzt. In den beiden anderen Varianten werden entweder die Lithiumvinamidinate mit Aluminiumtribromid oder die hydridischen Alane mit Trimethylammoniumbromid umgesetzt (Schema 10). Die sinngemäße Umsetzung der Vinamidine mit Dibrommethylaluminium als vierte Variante wurde nicht geprüft.

Nach allen drei Varianten entstehen Dibromalane in guten Ausbeuten als sauerstoff– und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe. Die chemischen und spektroskopischen Daten entsprechen weitgehend denen der Dichloralane. Ihre Verwendung als Ausgangsstoffe bei der Synthese von heteroanalogen Aluminiumcarbenen wird in einem späteren Kapitel diskutiert.

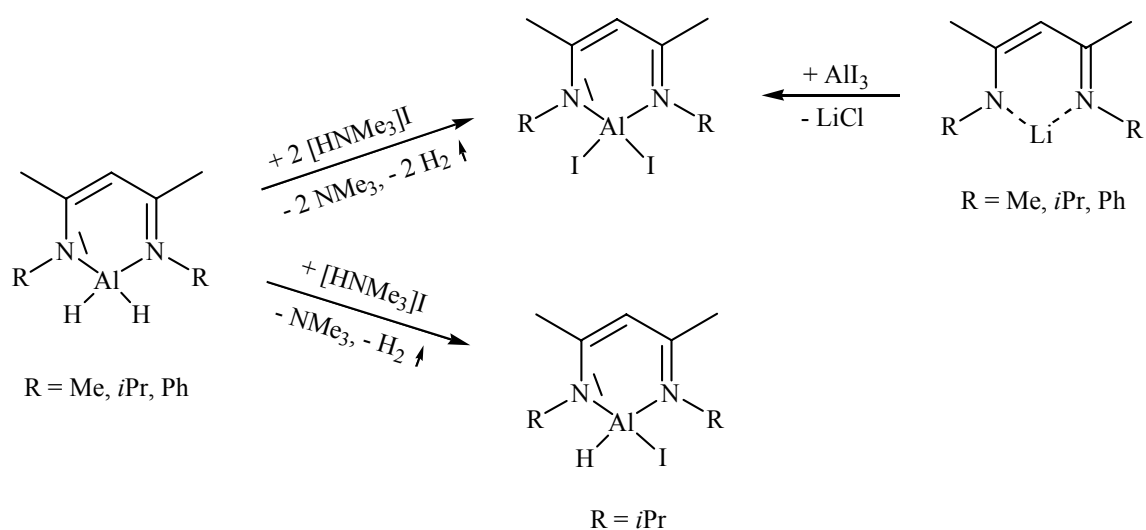


Schema 10

3.3.4 Diiodo–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlI₂

3.3.4.1 Darstellung von Diiodo–Vinamidin–Aluminium–Chelaten RVinAlI₂

Vinamidinatodiiodalane lassen sich, anders als ihre Dichlor- und Dibromanaloge nicht durch direkte Umsetzung der Vinamide mit Aluminiumtriiodid und einer Hilfsbase zugänglich machen. Die hohe Reaktivität der hydridischen Alane RVinAlH₂ gegenüber protischen Reagentien, als Beispiele seien die Umsetzungen mit Aminen, den Vinamidiniumsalzen und H₂S in dieser Arbeit genannt, läßt sich auch zur Darstellung der Dihalogenide ausnutzen. Dabei konnte nur mit R = Me, Ph eine vollständige Umsetzung zu den Diiodiden erreicht werden. Mit R = *i*Pr bildet sich unter milden Reaktionsbedingungen nur die monosubstituierte Verbindung *i*PrVinAl(H)I. Energischere Bedingungen und ein Überschuß von [HNMe₃]I führen nur zu Zersetzung. Auch über eine Salzmetathese durch Umsetzung der lithiierten Vinamide mit Aluminiumtriiodid und Extraktion mit einem Solvensgemisch aus Diethylether und Petrolether werden die Diiodalane als schwach gelbe, sehr hydrolyseempfindliche und thermolabile Feststoffe in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 11). Die beobachtete hohe Labilität steht im Einklang mit dem HSAB-Konzept von Pearson,¹⁹⁵ das eine schwache Koordination des weichen Iod- mit dem harten Al(III)-Zentrum postuliert. Ein alternativer Zugang durch Umsetzung der Dimethylaluminium–Vinamidin–Chelate TripVinAlMe₂ mit elementarem Iod wurde von Roesky und Power *et al.*⁸¹ entwickelt, da bei deren sperrigeren N-Substituenten die Variante der Salzmetathese zu geringen Ausbeuten und unlösbaren Reinigungsproblemen führte.



Schema 11

3.3.4.2 Kristallstrukturen der Diiodo–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlI₂

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von MeVinAlI₂ (Abb. 4) und *i*PrVinAlI₂ (Abb. 5) dokumentiert den auch schon für die Verbindungspaare MeVinAlCl₂ und *i*PrVinAlCl₂ beobachteten geringen Einfluß der Stickstoff–Substituenten auf die Ringstruktur. Auch das Ausmaß der Faltung entlang der Ringdiagonalen Al(1)–C(2) ist ähnlich, der Interplanarwinkel Al(1)N(1)C(1)/Al(1)N(2)C(3) von MeVinAlI₂ beträgt 11°, von *i*PrVinAlI₂ 13°. Die Bindungsabstände Al(1)–I(1) und Al(1)–I(2) finden sich sowohl bei MeVinAlI₂ [2.554(5), 2.522(6) Å] als auch bei *i*PrVinAlI₂ [2.547(2), 2.549(2) Å] im Normbereich von Aluminiumverbindungen der Koordinationszahl vier. Auffällig ist jedoch die in allen Dihalogen–Aluminium–Vinamidin–Chelaten beobachtete Konstanz der Bindungswinkel X–Al–X, die im deutlichen Widerspruch zum VSEPR–Konzept⁸² steht und vermutlich durch den Einbau der Aluminium–Atome in das vergleichsweise starre Sechsringsystem gesteuert wird. Die hohe Reaktionsbereitschaft der Diiodalane kann auch in Zusammenhang mit der hierdurch

erzwungenen Annäherung der Iodatome gesehen werden, deren Abstände mit 4.12 Å (MeVinAlI₂) bzw. 4.05 Å (*i*PrVinAlI₂) knapp unterhalb des doppelten Van der Waals Radius (4.3 Å) liegen.

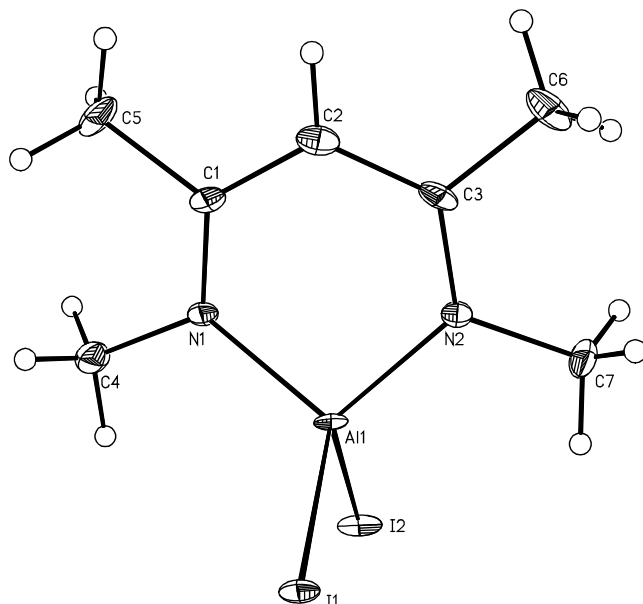


Abbildung 4. Kristallstruktur von MeVinAlI₂

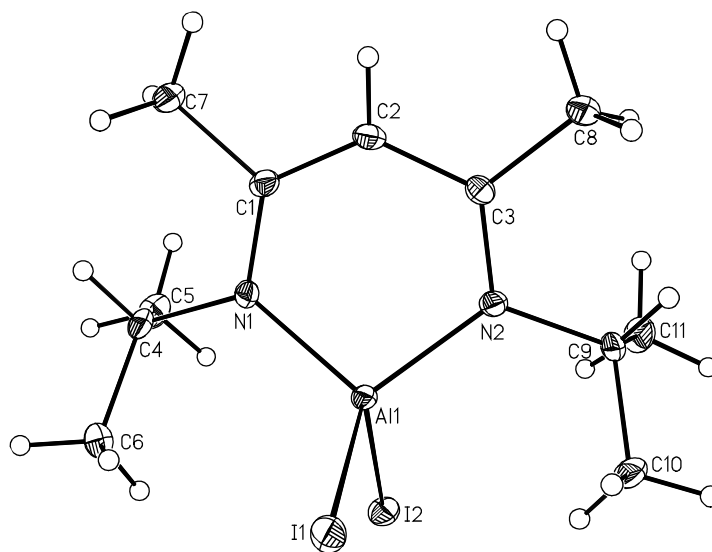
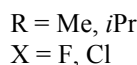
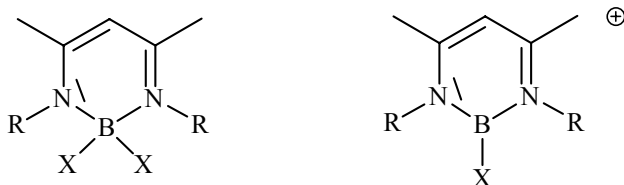


Abbildung 5. Kristallstruktur von *i*PrVinAlI₂

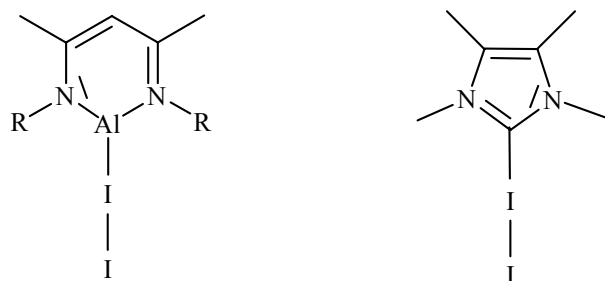
3.3.4.2 Spektroskopische Charakterisierung der Diiodo–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlI₂

Ein Vergleich der NMR–Daten zeigt, wie im Fall der Dichloride und Dibromide, nur einen geringen Einfluß der Substituenten an den beiden *N*–Atomen. Auch die Gegenüberstellung der Diiodide mit den analogen Dibromiden und Dichloriden ergibt keine nennenswerten Differenzen hinsichtlich der ¹H– und ¹³C {¹H} – NMR–Resonanzen. Auffällig ist dagegen die für RVinAlI₂ deutliche Verschiebung der Signallagen in den ¹H–NMR–Spektren zu tiefem Feld beim Übergang von C₆D₆ auf CD₂Cl₂ als Lösungsmittel. Ähnliche Effekte können beim Vergleich der ¹H–NMR–Signale in CD₂Cl₂ der Verbindungen MeVinBF₂ und [MeVinBF]⁺, MeVinAlCl₂ bzw. etwas weniger ausgeprägt bei MeVinBCl₂ und [MeVinBCl]⁺[AlCl₄][–] (in dieser Arbeit) beobachtet werden.^{33,34}



Diese Eigenschaft könnte auf eine in polaren Lösungsmitteln eintretende Dissoziation des Diiodids unter Bildung der entsprechenden Kationen [RVinAlI]⁺ hinweisen, jedoch zeigen Aluminiumverbindungen nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung der Koordinationszahl drei.⁶⁹ Die Relevanz dieser Kationen wird durch die Fragmentierungsschemata in den Massenspektren (EI) bestätigt. Hingegen entspricht die gegenüber den entsprechenden Dichloriden und Dibromiden deutliche Hochfeldverschiebung der Signallagen in den ²⁷Al–NMR–Spektren dem beim Wechsel der Halogensubstituenten bekannten Trend,⁶⁹ der allerdings generell von der im Gleichgewicht erfolgenden Spaltung der Al–I–Bindung beeinflusst sein kann.

Bislang ist nur [DippVinAlMe]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ als kationisches Aluminium–Vinamidin–Chelat strukturell bekannt, jedoch tritt auch hier, trotz der starken Abschirmung des Metallzentrums, eine schwache Wechselwirkung mit dem Gegenion auf.¹⁰⁸ Für den Aufbau der Diiod–Aluminium–Vinamidin–Chelate im festen Zustand besteht neben dem Typ des Neutramoleküls RVinAlI₂ oder des Salzes [RVinAlI]₂I prinzipiell die Möglichkeit der Koordination eines Alandiyl–Liganden an das Iod–Molekül, die sinngemäß in den bekannten Carben–Addukten realisiert wird.⁸³



R = Me, *i*Pr, Ph

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalysen zeigt jedoch auch für die Diiod–Alane den molekularen Aufbau im Festkörper.

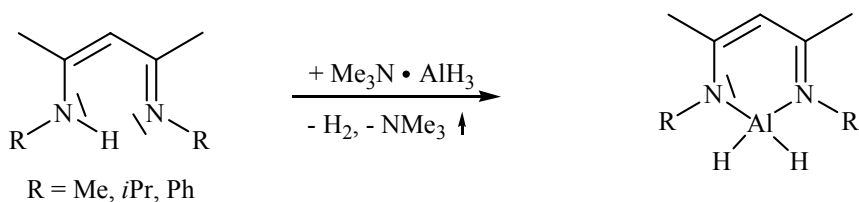
3.4 Hydridische–Vinamidin–Aluminium–Chelate

3.4.1 Einleitende Betrachtungen

Base–stabilisierte Derivate des Alans^{69,84} sind im Gegensatz zur Stammverbindung in organischen Solventien löslich und haben deshalb in den letzten Jahren steigende Bedeutung bei der homogenen Reaktionsführung in der Hydroaluminierung sowie im Rahmen der Anwendung von CVD–Verfahren⁸⁵ erlangt.⁸⁶

3.4.2 Darstellung von Vinamidin–Alanen $R\text{VinAlH}_2$

Versuche zum Austausch der Chlor–Substituenten gegen Wasserstoffatome in chlorhaltigen Vinamidin–Derivaten des Aluminiums haben sich als erfolglos erwiesen. Auch die naheliegende Umsetzung von LiAlH_4 mit Vinamidinen ergibt nur unübersichtliche Substanzgemische. Hingegen führt die Reaktion von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ mit den *N*–substituierten Vinamidinen $R\text{VinH}$ zu den Zielverbindungen $R\text{VinAlH}_2$, die dabei in guten Ausbeuten als sauerstoff– und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Feststoffe anfallen (Schema 12). Gegenüber den *N*–Alkylderivaten MeVinAlH_2 und $i\text{PrVinAlH}_2$ ist die Phenylverbindung PhVinAlH_2 in ihrer Reaktivität gegenüber protischen Agentien deutlich abgeschwächt. Dies kann, neben sterischen Effekten, vor allem auf die geringere Basizität des *N*–Donorliganden zurückgeführt werden.



Schema 12

3.4.3 Kristallstrukturen der Vinamidin–Alane $R\text{VinAlH}_2$

Die Kristallstrukturanalyse der methylsubstituierten Verbindung (Abb. 6) bestätigt mit dem Nachweis des monomeren Aufbaus die enge strukturelle Verwandtschaft mit dem analogen Dichlorderivat (Abb. 1). Die ringständigen C–C– und C–N–Bindungslängen [C(1)–C(2) 1.4045(18), C(2)–C(3) 1.4066(19), N(1)–C(1) 1.3294(16), N(2)–C(3) 1.3291(16) Å] sowie die zugehörigen Bindungswinkel [Al(1)–N(1)–C(1) 124.73(8), N(1)–C(1)–C(2) 122.81(11), C(1)–C(2)–C(3) 127.33(11), C(2)–C(3)–N(2) 123.08(11), C(3)–N(2)–Al(1) 124.60(9)°] stimmen in guter Näherung überein. In der Koordinationssphäre des Aluminiums bewirkt der Austausch der Chlor– gegen die weniger elektronegativen Wasserstoffatome die erwartete Zunahme der Al–N–Bindungslängen [Al(1)–N(1) 1.8822(14), Al(1)–N(2) 1.8775(13) Å] sowie die zugehörige Verengung des Innenwinkels am Metallzentrum [N(1)–Al(1)–N(2) 97.44(5)°]. Ein entgegengesetztes Verhalten wird bei dem Austausch der Chlor– gegen elektropositivere Iodsubstituenten beobachtet und kann auf die wesentlich größeren sterischen Ansprüche der Iodatome zurückgeführt werden. Die Struktur des AlH_2 –Fragments [Al(1)–H(1A) 1.50(3), Al(1)–H(1B) 1.51(3) Å, H(1A)–Al(1)–H(1B) 109.4(1.6)°] entspricht Literaturangaben Base-stabilisierter Amidoalane.^{69,84}

Der Wechsel der Methyl– gegen die sperrigere und basischere Isopropylgruppe an den beiden N–Atomen erbringt im $i\text{PrVinAlH}_2$ (Abb. 7) eine Verengung der ringständigen Bindungswinkel an den Stickstoffatomen [Al(1)–N(1)–C(1) 1.2088(19), Al(1)–N(2)–C(3) 1.2071(18)°] und eine Aufweitung der Al–N–Bindungen [Al(1)–N(1) 1.898(2), Al(1)–N(2) 1.900(2) Å]. Der restliche strukturelle Aufbau ist bezüglich der Ringgestalt [N(1)–C(1) 1.332(3), C(1)–C(2) 1.407(4), C(2)–C(3) 1.400(4), C(3)–N(2) 1.330(3) Å, N(1)–C(1)–C(2) 122.6(2), C(1)–C(2)–C(3) 127.8(2), C(2)–C(3)–N(2) 123.3(2)°] und dem Aufbau des AlH_2 –Fragments [Al(1)–H(1) 1.54(4), Al(1)–H(2) 1.52(6) Å, H(1)–Al(1)–H(2) 110.3(2.8)°] im Vergleich zum MeVinAlH_2 kaum verändert.

Auch die Faltung entlang der Ringdiagonalen Al(1)–C(2), gegeben durch den Interplanarwinkel N(1)C(1)C(2)/C(2)C(3)N(2) 11.7° , kann in vergleichbarer Größenordnung bei den ähnlichen Verbindungen *i*PrVinAlCl₂ [14.2°], PhVinAlCl₂ [11.6°], MeVinAlI₂ [11.0°] und *i*PrVinAlI₂ [13.0°] beobachtet werden.

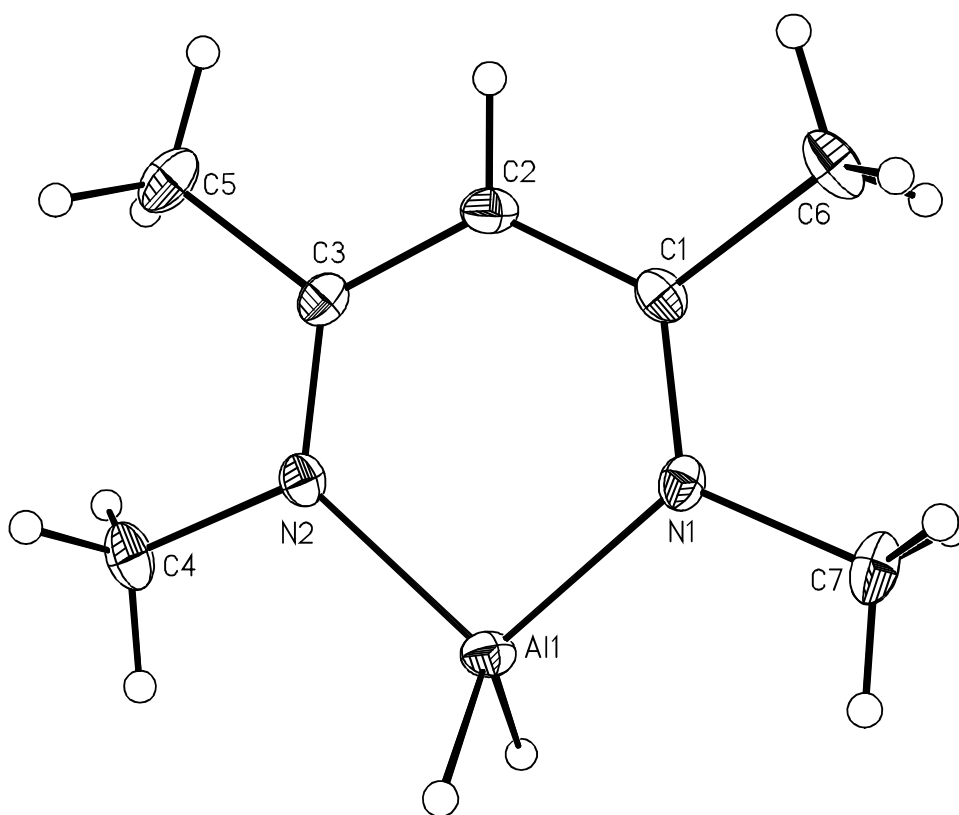
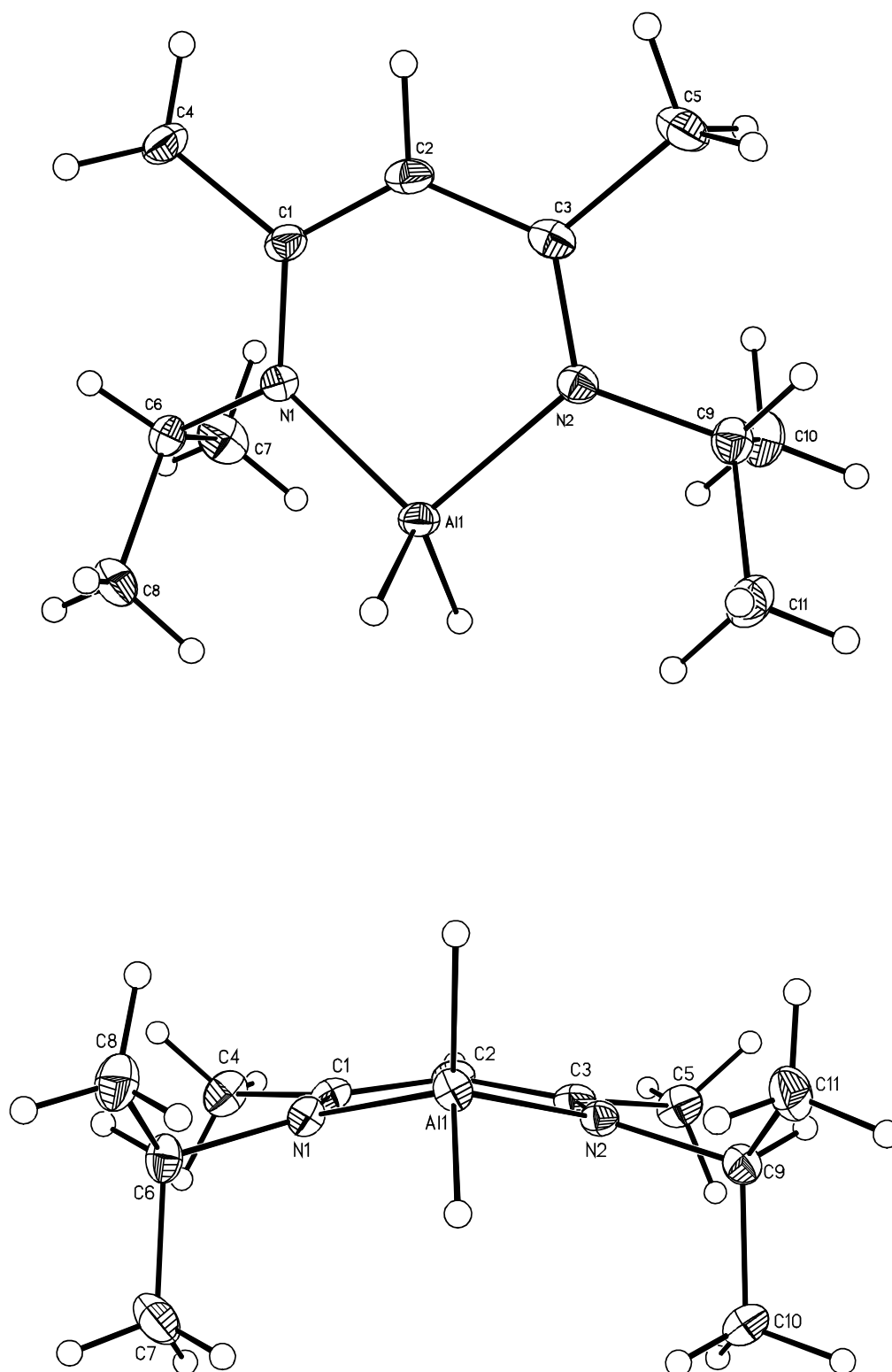


Abbildung 6. Kristallstruktur von MeVinAlH₂

Abbildung 7. Kristallstruktur von *iPrVinAlH*₂

3.4.4 Spektroskopische Charakterisierung der Vinamidin–Alane $R\text{VinAlH}_2$

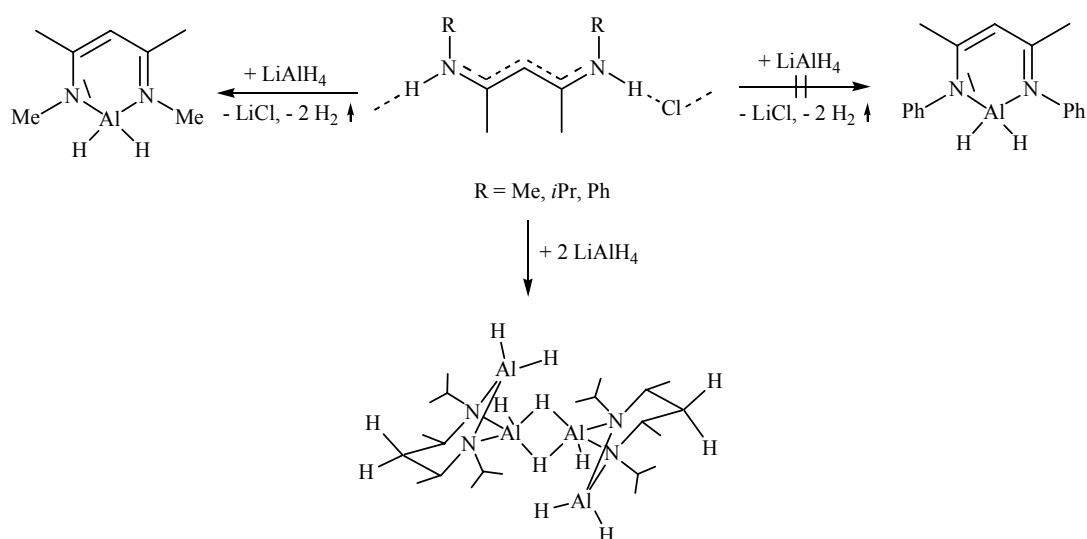
Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen der hydridischen Alane entsprechen weitgehend den Signallagen der analogen Dihalogen–Komplexe $R\text{VinAlX}_2$ und Dimethylalane $R\text{VinAlMe}_2$. Für die an das Metallzentrum gebundenen Wasserstoffatome konnte nur bei MeVinAlH_2 im ^1H -NMR–Spektrum ein breites Signal bei 4.8 ppm beobachtet werden. In den ^{27}Al -NMR–Spektren sind die Resonanzen im Vergleich zu den Dihalogen–Alanen um ca. 20 ppm bei einer Halbwertsbreite von ca. 2600 Hz zu tiefem Feld verschoben und finden sich im Erwartungsbereich von Aluminium der Koordinationszahl vier.^{75,120} Bei den analogen Dimethylalanen $R\text{VinAlMe}_2$ und der Stammverbindung $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ sind die Signale zu tieferem Feld (ca. 140 ppm) verschoben. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von den Substituenten an den Stickstoffatomen ist wie bei den Dihalogen– und Dimethyl–Chelaten wenig ausgeprägt: MeVinAlH_2 (121 ppm), $i\text{PrVinAlH}_2$ (113 ppm) und PhVinAlH_2 (115 ppm).

In den Massenspektren (EI) werden neben den Signalen der Molekülionen in geringer Intensität stärkere Peaks der durch Hydridabspaltung gebildeten Kationen $[\text{RVinAlH}]^+$ beobachtet, die auf eine erhöhte Stabilität der ionischen Spezies hinweisen.

3.4.5 Synthese und Kristallstruktur des Dialans $[\text{CH}_2(\text{CHMeN}i\text{Pr})_2(\text{AlH}_2)\text{AlH}-\mu^2-\text{H}]$

Ein alternativer Zugang zu hydridischen Aluminium–Chelaten, der jedoch von der Art der Substituenten an den beiden *N*-Atomen abhängt, wurde mit der Umsetzung der Vinamidinium–Chloride mit Lithiumaluminiumhydrid gefunden (Schema 13).

Die Reaktion der Methyl–substituierten Verbindung verläuft bei ca. - 100 °C kontrolliert und in guten Ausbeuten zu der erwarteten Verbindung MeVinAlH_2 . Mit stärker basischen Isopropylsubstituenten wird jedoch unter identischen Reaktionsbedingungen ein labiler, zweikerniger Alan–Komplex in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Interpretation seiner Bildung wirft Probleme auf. Die Hydroaluminierung des zuerst als Vorstufe gebildeten $i\text{PrVinAlH}_2$ mit nachfolgender Hydrolyse durch im Solvens vorhandene Feuchtigkeitsspuren erscheint wenig plausibel, da weder die Anwesenheit der zur Hydrolyse nötigen äquimolaren Menge Wasser noch das Verbleiben der bei der Spaltung der Al–C–Bindung entstehenden Aluminium–Komponente erklärt werden konnte. Bei der Umsetzung der Phenyl–substituierten Verbindung entstanden nur Substanzgemische, wobei die Auftrennung und Charakterisierung der jeweiligen Komponenten, insbesondere durch weitere Folgereaktionen, nicht möglich war.



Schema 13

Versuche zur Ermittlung des Assoziationsgrades in Lösung ergaben kein zufriedenstellendes Resultat. Im Massenspektrum (EI) wird als massenhöchstes Signal das halbierte, einkernige Fragment gefunden. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen ist die Hydrierung des Sechsrings an der Verschiebung der den ringständigen Kohlenstoffatomen zugehörigen Signale im Erwartungsbereich gesättigter Carbozyklen sichtbar. Die Faltung des Ringes ergibt sich auch aus der Aufspaltung der zur Isopropyl-Gruppe zugehörigen Signale. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale des Zweikernkomplexes im erwarteten Verschiebungsbereich bei 144 und 126 ppm. Die Verschiebungsdifferenz von 18 ppm erscheint hoch für die durch die relative Orientierung von C1-Me und C3-Me sowie die möglicherweise im Sinne der NMR-Zeitskala langsam verlaufende Ringinversion bewirkte magnetische Inäquivalenz der Aluminiumkerne. Dies könnte als Hinweis für das Vorliegen der Zweikernstruktur in Lösung aufgefaßt werden.

Im festen Zustand liegt eindeutig der Zweikernkomplex vor, in dem zwei Moleküle über H-Brücken miteinander verbunden sind. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 8) zeigt eine nur mäßig gewinkelte Al_4 -Kette [$\text{Al}(1\text{A})\text{--Al}(1)\text{--Al}(2)$ $159.76(2)^\circ$], die ein kristallographisches Inversionszentrum enthält. Die Abstände [$\text{Al}(1)\text{--Al}(1\text{A})$ 2.7288(10), $\text{Al}(1)\text{--Al}(2)$ 2.7863(9) Å] liegen im Bereich schwacher Metallkontakte, worauf nachfolgend eingegangen wird. In Folge der durch die Hydrierung geänderten Hybridisierung sind die Bindungen im Sechsring deutlich aufgeweitet: [$\text{Al}(1)\text{--N}(1)$ 2.0098(13), $\text{Al}(1)\text{--N}(2)$ 2.0033(15), $\text{Al}(2)\text{--N}(1)$ 1.9562(13), $\text{Al}(2)\text{--N}(2)$ 1.9539(12), $\text{N}(1)\text{--C}(1)$ 1.5161(15), $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ 1.5375(19), $\text{C}(2)\text{--C}(3)$ 1.534(2), $\text{C}(3)\text{--N}(2)$ 1.5178(15) Å]. Im nunmehr gefalteten Ringsystem sind die Atome $\text{Al}(1)$ [-1.393(12) Å], $\text{Al}(2)$ [1.385(12) Å] und $\text{C}(2)$ [-0.569(12) Å] aus der durch $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{C}(1)$ und $\text{C}(3)$ definierten Ebene deutlich herausgehoben. Der Al_2N_2 -Vierring weist eine "butterfly"-Geometrie auf [$\text{Al}(1)\text{N}(1)\text{Al}(2)/\text{Al}(1)\text{N}(2)\text{Al}(2)$ 45.4°]. Die terminalen Al-H-Bindungslängen [$\text{Al}(1)\text{--H}(1\text{B})$ 1.52(3), $\text{Al}(2)\text{--H}(2\text{C})$ 1.51(3), $\text{Al}(2)\text{--H}(2\text{D})$ 1.50(3) Å] entsprechen wie auch der

Bindungswinkel $\text{H}(2\text{C})\text{--Al}(2)\text{--H}(2\text{D})$ [$117.3(1.6)^\circ$] denen der oben erwähnten ungesättigten hydridischen Chelate. Im zentralen, planar gebauten Al_2H_2 –Fragment [$\text{H}(1\text{C})\text{--Al}(1)\text{--H}(1\text{CA})$ $74.9(1.1)$, $\text{Al}(1)\text{--H}(1\text{C})\text{--Al}(1\text{A})$, $105.1(1.1)^\circ$] sind die gegenüber den terminalen Al–H–Bindungen deutlich aufgeweiteten Al–H–Brücken nahezu symmetrisch angeordnet. [$\text{Al}(1)\text{--H}(1\text{C})$ $1.71(1)$, $\text{Al}(1)\text{--H}(1\text{CA})$ $1.73(1)$ Å]. Der Abstand zwischen dem inneren Aluminiumatom und dem diesem zugewandten, an C(2) gebundenen Wasserstoffatom liegt mit 2.52 Å innerhalb des Van der Waals–Abstandes.

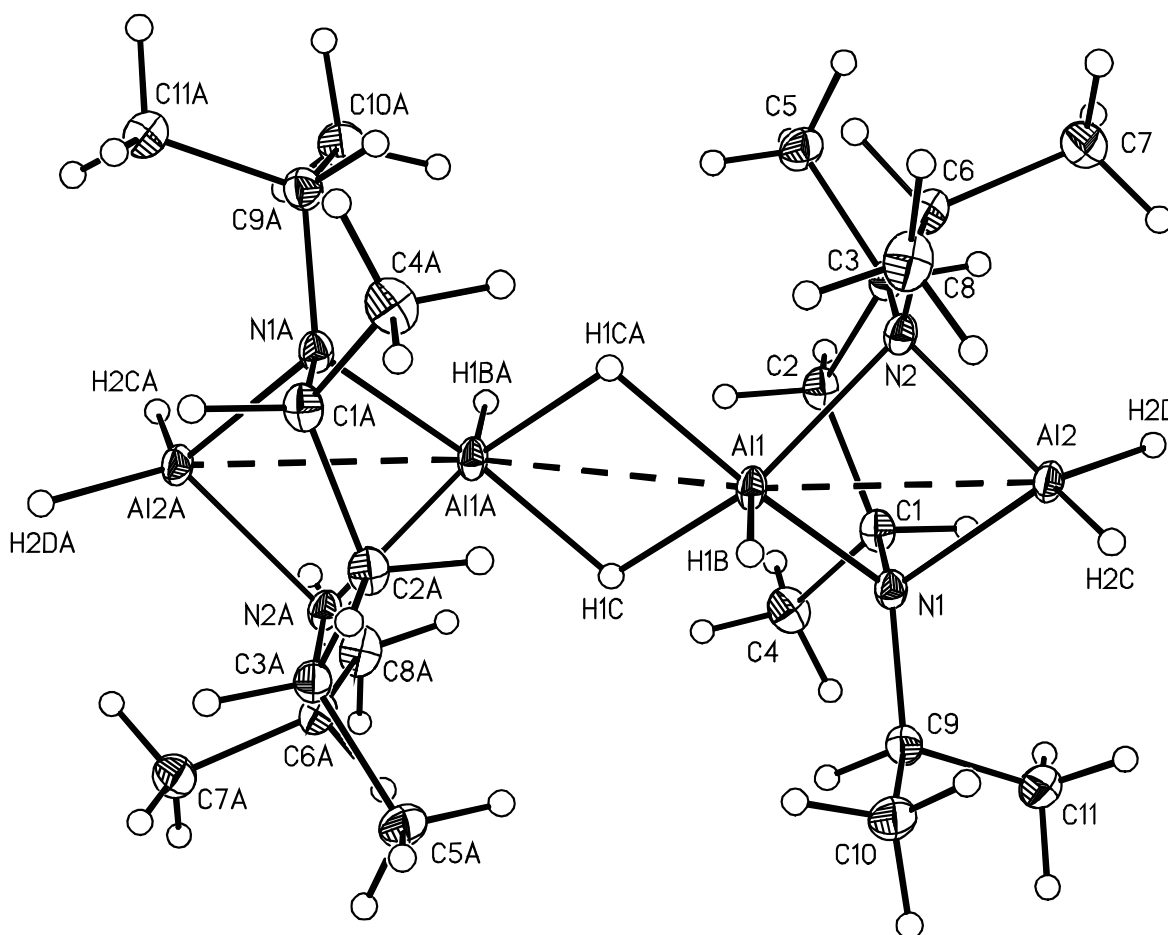


Abbildung 8. Kristallstruktur von $[\text{CH}_2\{\text{CHMeN}(i\text{Pr})\}_2(\text{AlH}_2)\text{AlH}-\mu^2\text{--H}]_2$

Alane finden häufig Verwendung als Hydrierungsreagentien ungesättigter organischer Substrate⁸⁶. Mit der Synthese der Vinamidin–Alane $R\text{VinAlH}_2$ ist die Isolierung einer Zwischenstufe dieses Prozesses gelungen. Der als klassisch anzusehende Aufbau der hydridischen Vinamidin–Aluminium–Chelate entspricht in der Detailgeometrie weitgehend der Erwartung. Die Al–N–Bindungslängen liegen mit ca. 1.85 Å im unteren Bereich des Bindungstyps. Auch die Struktur des AlH_2 –Fragments folgt Literaturangaben. Ein Vergleich mit den analogen Chlor– und Iod–Komplexen bestätigt die Funktion des Metallzentrums als Konjugationssperre. Die abgestufte, aber insgesamt hohe Reaktionsbereitschaft der Al–H–Bindungen macht Verbindungen des Typs $R\text{VinAlH}_2$ damit zu einer auch unter präparativen Aspekten interessanten Substanzklasse. Über ihr Reaktionsverhalten gegenüber Trimethylammonium–Halogeniden wurde bereits bei den Verfahren zur Synthese der Dihalogen–Vinamidin–Aluminium–Chelate berichtet, die Umsetzungen mit anderen protischen Reagentien, als Beispiele seien Amine, Vinamidiniumsalze und H_2S genannt, werden in späteren Abschnitten dieser Arbeit behandelt.

Mehrkernige Verbindungen des Aluminiums neigen zur Bildung von Ring–, Käfig– und Clusterstrukturen.^{69,84} Die für Alane ungewöhnliche Ausbildung der Kettenstruktur ist bereits bei einigen Alkoxyalanen⁸⁷ und anderen, durch konventionelle Vierelektronen–Donorenliganden verbrückten Al_4 –Ketten bekannt⁸⁸ und vermutlich auf den stark basischen Diamid–Liganden zurückzuführen, der neben dem engen Zusammenrücken von Al(1) und Al(2) eine starke, der Ausbildung von Hydridbrücken förderliche Polarisierung der Al–H–Bindungen bewirkt. Hierzu trägt vermutlich auch die durch eine chelatartige Anbindung des Organoliganden erzwungene und für dieses Ringsystem untypische Faltung des Al_2N –Ringes bei. Für mehrkernige, hydridverbrückte Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums sind an der Obergrenze der kovalenten Einfachbindung (ca. 2.70–2.95 Å) liegende Al–Al–Abstände charakteristisch: $(\text{Me}_2\text{AlH})_2$,⁸⁹ $(\text{Trip}_2\text{AlH})_2$ ⁹² und $(\text{TMP}_2\text{AlH})_2$.⁹⁰

Neben Verbindungen mit verbrückenden Wasserstoffatomen sind ferner Chelate mit verbrückenden Imino-, Sauerstoff- und Schwefelatomen bekannt, auf die in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit ausführlicher eingegangen wird.

MO-Berechnungen⁹¹ für Al_2H_6 ergeben trotz des kurzen Al–Al–Abstandes von ca. 2.60 Å keinen Hinweis auf eine bindende Metall–Metall–Wechselwirkung. Im Gegensatz zum üblicherweise “unsymmetrischen” Aufbau der H–Brücken,⁹² sind die verbrückenden Wasserstoffatome im Zweikernkomplex symmetrisch angeordnet. Dies kann im Zusammenhang mit dem in dieser Substanzklasse unüblichen kurzen Al–Al–Kontakt gesehen werden, der denjenigen der Amido–verbrückten Aluminiumatome in derselben Verbindung wesentlich unterschreitet und vermutlich entscheidend zur Stabilität der ungewöhnlichen Al_4 –Kette, auch in Lösung, beiträgt.

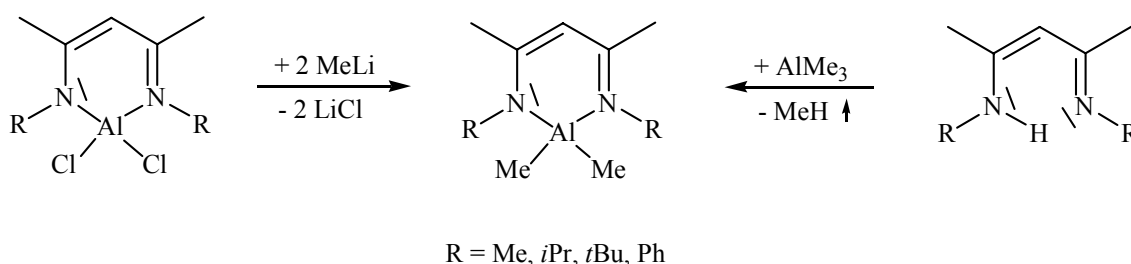
3.5 Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlMe₂

3.5.1 Einleitende Betrachtungen

Dialkylaluminium–Vinamidin–Chelate können sowohl aus den Vinamidinen und Trialkyl–Verbindungen mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe^{73,93,94} oder durch Umsetzung der analogen Dihalogenverbindungen mit metallorganischen Verbindungen^{73,95} dargestellt werden und weckten als Edukte für kationische Olefinpolymerisations–Katalysatoren großes Interesse. Weitere Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von Dialkylaluminium–Vinamidin–Derivaten wurden von Huang *et al.*⁹⁶ (Umsetzung von AlMe₃ im 2.5–fachen Überschuß mit Benzanilid und Umlagerung), Maraval *et al.*⁵⁶ (Dimethylaluminium–Vinamidin–Komplexe mit PPh₂–Liganden an den *N*–Atomen), Neumüller *et al.*⁹⁷ (Trimerisierung von Acetonitril mit GaMe₃ bzw. mit AlMe₃ und Cäsiumhalogeniden) und Chakraborty *et al.*⁹⁸ (gesättigte Dimethylaluminium–Vinamidin–Chelate) vorgestellt. Von Dialkylvinamidin–Chelaten mit den Übergangsmetallen Titan und Vanadium berichteten sowohl Budzelaar *et al.*⁹⁹ (Umsetzung der Dihalogenide mit metallorganischen Verbindungen) als auch Doxsee *et al.*¹⁰⁰ (Reaktion von Cp₂TiMe₂ und verwandten Verbindungen mit Nitrilen zu VinTiCp₂–Derivaten). Bei der Umsetzung von Dimethylmagnesium mit Vinamidinen, die Phenylgruppen an den *N*–Atomen aufwiesen, wurden von Gibson *et al.*¹⁰¹ und Bailey *et al.*¹⁰² Methylmagnesium–Vinamidin–Chelate erhalten. Koordinative Absättigung des Magnesium–Zentrums wurde entweder durch Anlagerung von Solventien mit Donoren–Charakter oder unter Dimerisierung erreicht. Dagegen entstehen aus sterisch wenig gehinderten Methyl–Vinamidinen spirozyklische Chelate des Typs (MeVin)₂Mg,³² auf die in einem späteren Abschnitt näher eingegangen wird.

3.5.2 Darstellung von Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelaten RVinAlMe₂

Auf beiden bereits erwähnten Reaktionspfaden (Schema 14) konnten die Dimethylalane mit den Substituenten R = Me, *i*Pr und *t*Bu an den beiden *N*-Atomen in guten Ausbeuten als farblose, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe erhalten werden. Die leichte Hydrolysierbarkeit ist überraschend, da analoge Verbindungen, die an den beiden *N*-Atomen *p*-Tolyl- oder Diisopropylphenylgruppen aufweisen, nicht nur vollkommen luftstabil sind, sondern auch über eine hohe kinetische Stabilität verfügen. Nur unter drastischen Bedingungen tritt Hydrolyse zu den Vinamidinen ein.⁷³



Schema 14

3.5.3 Kristallstrukturen der Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlMe₂

Auch beim strukturellen Vergleich der Dimethylaluminium–Chelate mit den entsprechenden Dihalogen- und Dihydrogen–Verbindungen zeigen sich nur geringe Unterschiede. Die isopropylsubstituierte Verbindung *i*PrVinAlMe₂ (Abb. 9) kristallisiert triklin (Raumgruppe *P*1) mit drei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Aluminiumatome liegen jeweils um 0,3, 0,4 und 0,5 Å außerhalb der C₃N₂–Ringebeine. Die zugehörigen Interplanarwinkel Al(1)N(1)N(2)/N(1)C(1)C(2)C(3)N(2) betragen 14,6, 19,6 und 22,3°. Der Austausch der Halogen- bzw. Wasserstoffatome gegen Methylgruppen bewirkt eine deutliche Verlängerung der Al–N Bindungen [Al(1)–N(1) 1,918(3), Al(1)–N(2) 1,929(4) Å], der

Innenwinkel am Metallzentrum bleibt im Vergleich zum Dihydrogen–Komplex unverändert [N(1)–Al(1)–N(2) 97.80(10)°]. Auch die Bindungslängen im AlMe₂–Fragment [Al(1)–C(12) 1.958(3), Al(1)–C(13) 1.980(4) Å] liegen im Erwartungsbereich ähnlicher Verbindungen.^{73,88,96,103} Der Bindungswinkel [C(12)–Al(1)–C(13) 116.31(15)°] ist jedoch entgegen der bei den entsprechenden Dihalogen–Verbindungen beobachteten Winkelkonstanz (X–Al–X ≈ 109°) merklich aufgeweitet.

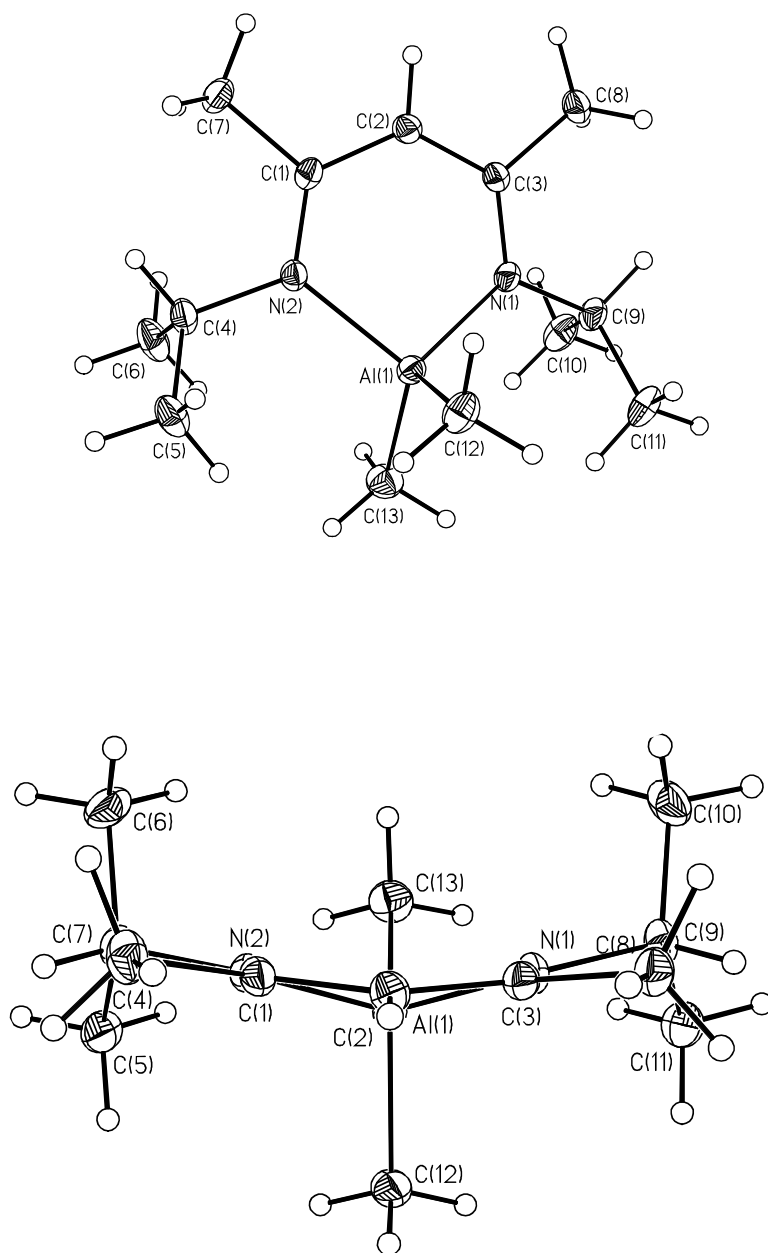


Abbildung 9. Kristallstruktur von *iPrVinAlMe*₂

Der Wechsel zum sperrigeren *t*Bu–Substituenten in *t*BuVinAlMe₂ (Abb. 10) bewirkt die Planarität des C₃N₂Al–Grundgerüsts [Interplanarwinkel Al(1)N(1)N(2)/N(1)C(1)C(2)C(3)N(2) 1.1°] und eine weitere Aufweitung der Al–N–Abstände [Al(1)–N(1) 1.9408(15), Al(1)–N(2) 1.9429(16) Å]. Gleiche Bindungslängen einander entsprechender Bindungen [C(1)–C(2) 1.404(2), C(2)–C(3) 1.401(2), N(1)–C(1) 1.336(2), N(2)–C(3) 1.335(2) Å] weisen auf eine Delokalisation der Doppelbindungen hin. Die anderen Strukturparameter [Al(1)–C(14) 1.9931(19), Al(1)–C(15) 2.000(2) Å, N(1)–Al(1)–N(2) 101.81(7), C(14)–Al(1)–C(15) 118.45(8)°] sind in Relation zu *i*PrVinAlMe₂ nur geringfügig aufgeweitet.

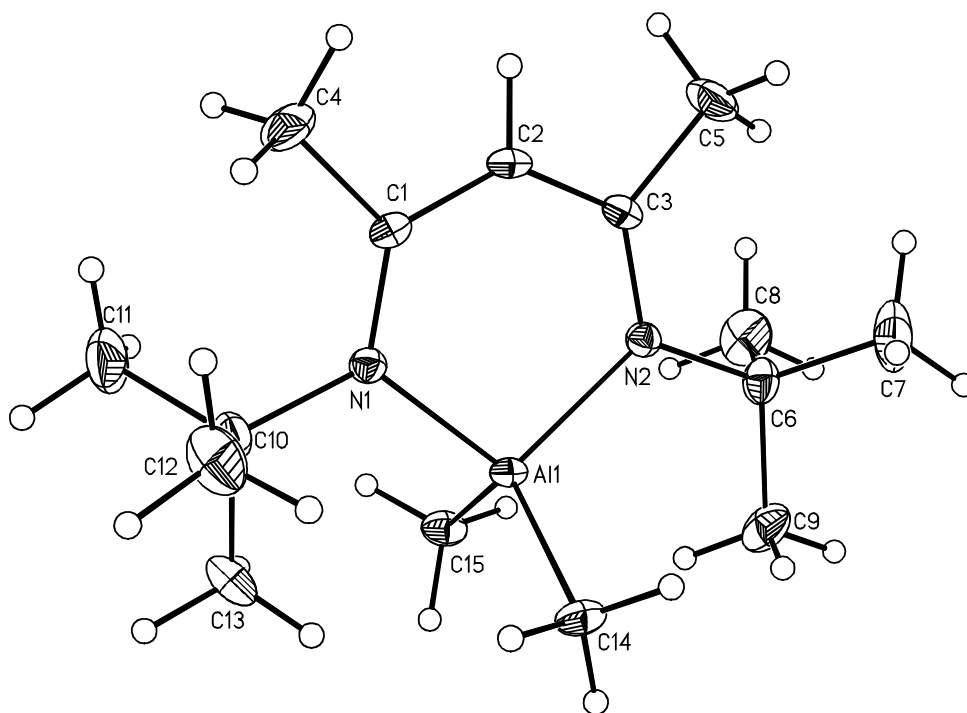


Abbildung 10. Kristallstruktur von *t*BuVinAlMe₂

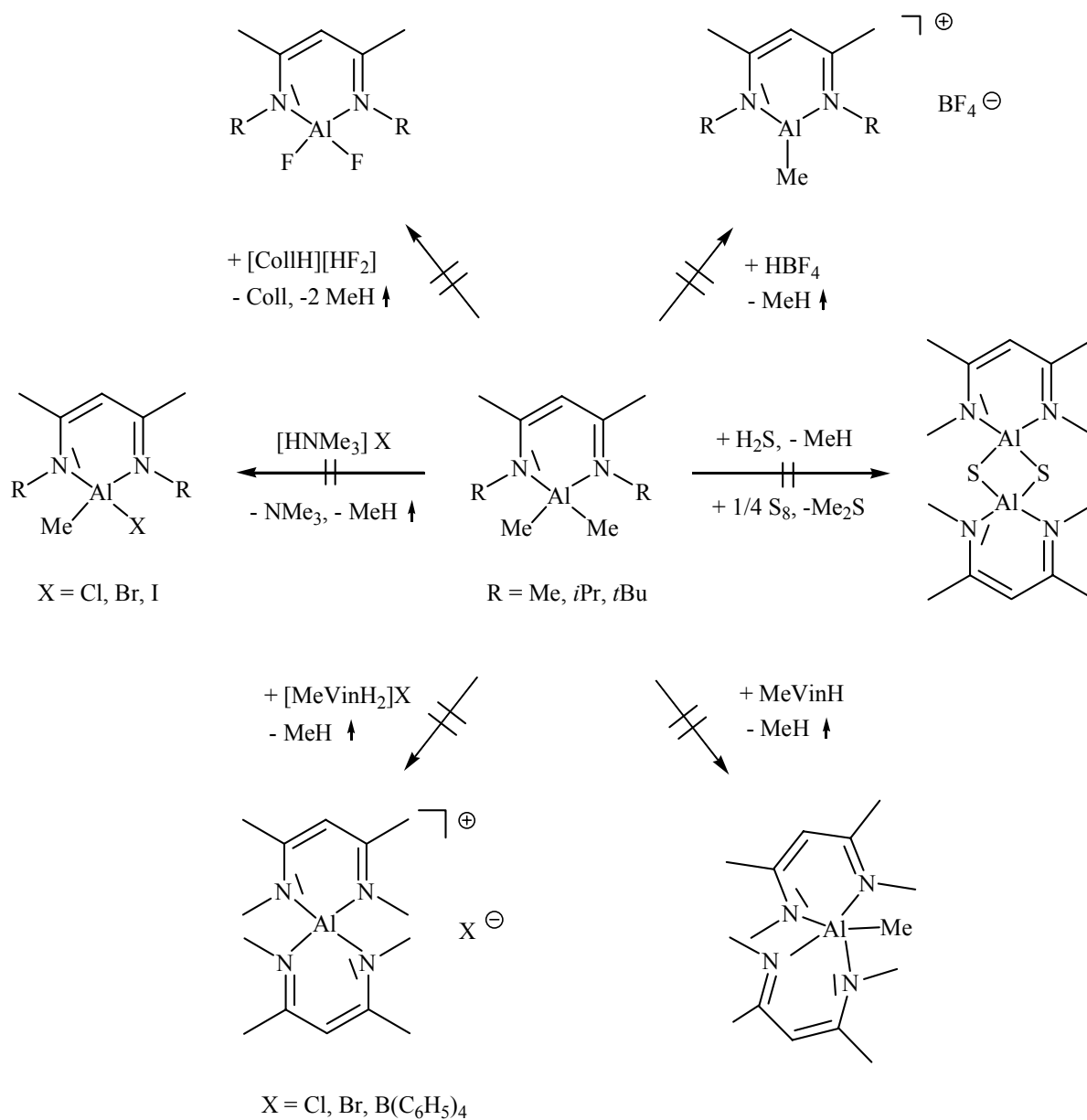
3.5.4 Spektroskopische Charakterisierung der Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlMe₂

Die ¹H– und ¹³C{¹H}–Resonanzen der Dimethylalane RVinAlMe₂ entsprechen weitgehend den Signallagen der analogen Dihalogen–Komplexe RVinAlX₂ und hydridischen Alane RVinAlH₂. Die Methylgruppen des AlMe₂–Fragments zeigen in den ¹H–Spektren jeweils ein Signal bei hohem Feld ($\delta \approx -0.4$). In den ¹³C{¹H}–NMR–Spektren konnte, durch das Kernquadrupolmoment des Aluminiumzentrums bedingt, nur im Fall der methylsubstituierten Verbindung MeVinAlMe₂ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan ein Signal bei -11.4 ppm erhalten werden. In den ²⁷Al–NMR Spektren sind die Signallagen nur wenig von den Substituenten an den N–Atomen beeinflusst und gegenüber den Resonanzen der Dibrom– und Dichlor– aber auch Dihydrid–Verbindungen mit 146 ppm (Me), 143 ppm (*i*Pr) und 139 ppm (*t*Bu) bei einer Halbwertsbreite von ca. 3000 Hz stark zu tiefem Feld verschoben. Ähnliche chemische Verschiebungen zeigen andere Dimethylaluminium–Verbindungen.^{73,96,97,104}

In den Massenspektren (EI) werden als Base–Peaks die durch Methyl–Abstraktion gebildeten Kationen [RVinAlMe]⁺ beobachtet, bei den hydridischen Alanen treten dagegen die analogen, instabileren Kationen [RVinAlH]⁺ nur in geringerer Intensität auf. Weitere Signale können den Molekülionen und den durch Fragmentierung der Substituenten an den Stickstoffatomen entstehenden Ionen zugeordnet werden.

3.5.5 Reaktionen der Dimethyl–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlMe₂

Mit den Dimethylalanen RVinAlMe₂ konnte keine Folgechemie aufgebaut werden (Schema 15), da diese zwar thermodynamisch labil sind, aber eine hohe kinetische Stabilität aufweisen. Obwohl die Alkoholyse sogar mit *n*BuOH innerhalb kürzester Zeit stattfindet und Reaktionen gefunden wurden, bei denen gasförmige Nebenprodukte entstehen und dadurch die Ausbildung eines Gleichgewichtes verhindert wird, waren weder die Umsetzungen mit Schwefelwasserstoff oder elementarem Schwefel zu den dimeren Sulfiden, noch die Reaktion mit Vinamidinen RVinH oder Vinamidiniumsalzen [RVinH₂][X] unter Bildung spirozyklischer Chelat–Komplexe erfolgreich. Auch mit Ammoniumhalogeniden [HNMe₃][X] konnten keine gemischtsubstituierten Verbindungen RVinAl(Me)X erhalten werden. Bei den Reaktionen mit Collidinium–Hydrogendifluorid und KF•HF wurden als Reaktionsendprodukte der freie Vinamidin–Ligand und unlösliches AlF₃ nachgewiesen. Dagegen wurde mit wasserfreier HBF₄ in Diethylether zwar eine Umsetzung beobachtet, jedoch traten auch hier – wie bei dem spirozyklischen Alan [(MeVin)₂Al][BF₄] – Folgereaktionen mit dem Tetrafluoroborat–Anion unter Bildung untrennbarer Produktgemische auf. Vor allem niedrig–koordinierte, kationische Aluminium–Komplexe weckten großes Interesse als Katalysatoren^{38,105-107} sowohl für die Olefinpolymerisation als auch andere, durch Lewis–Säuren katalysierte Reaktionen. Lappert *et al.*⁹⁴ konnten mit tetrasubstituierten, elektronenreichen Vinamidin–Chelaten und B(C₆F₅)₃ oder [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] zwar kationische Spezies isolieren, jedoch war die Koordinationszahl am Aluminium durch die Koordination von Solvens oder Aminkomponente stets vier. Radzewich *et al.*¹⁰⁸ berichteten über die Umsetzung eines mit sterisch anspruchsvollen Diisopropyl–phenylgruppen an den *N*–Atomen substituierten Dimethylalans mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] zur solvensfreien Zielverbindung, jedoch tritt auch hier, trotz der starken Abschirmung des Metallzentrums, eine schwache Wechselwirkung mit einem Fluor–Atom des Liganden auf.

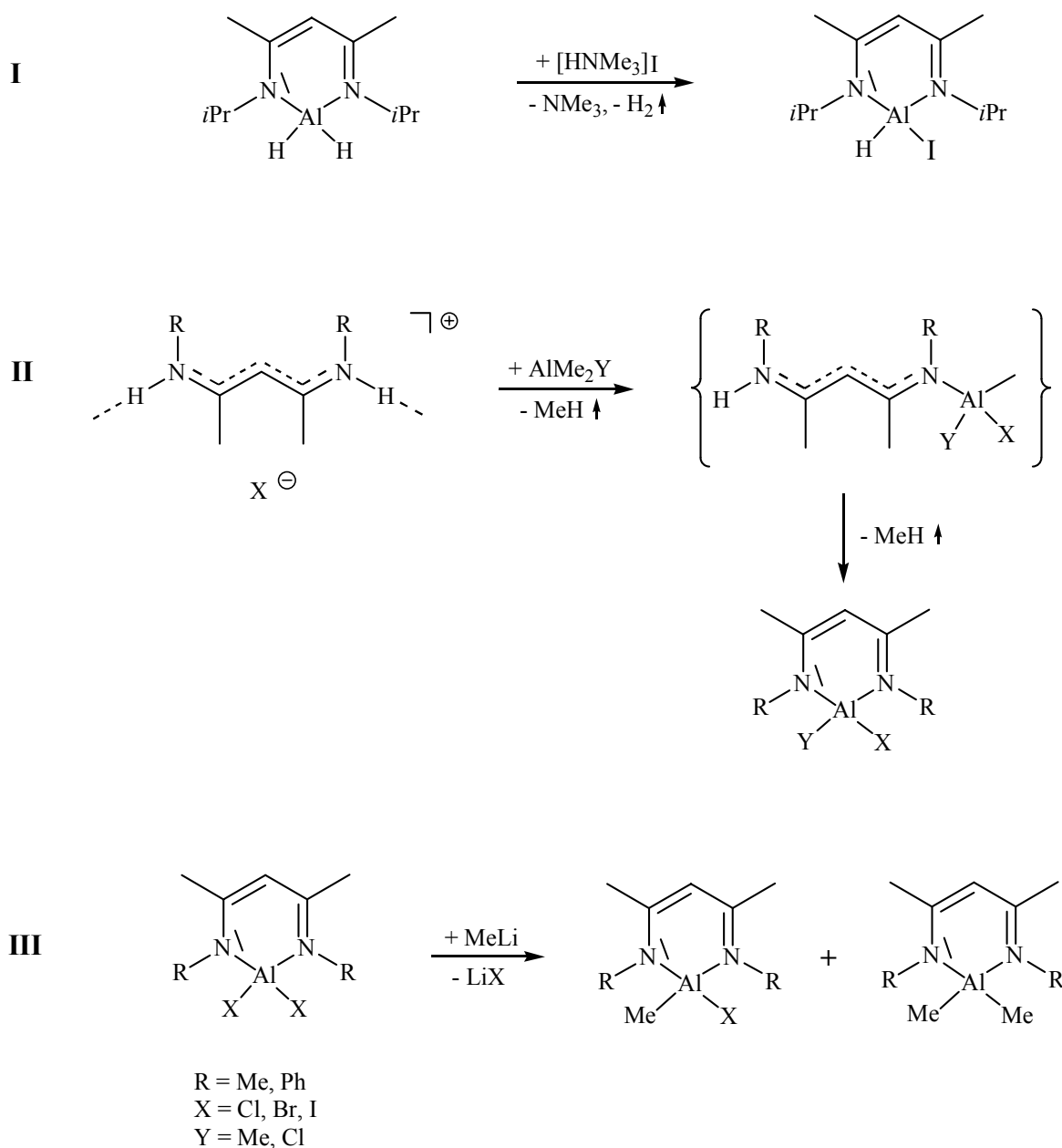


Schema 15

3.6 Vinamidin–Aluminium–Chelate mit verschiedenen Substituenten am Aluminiumzentrum RVinAl(X)(Y)

3.6.1 Darstellung von Vinamidin–Aluminium–Chelaten RVinAl(X)(Y)

Vinamidin–Aluminium–Chelate, die am Metallzentrum zwei verschiedene Substituenten tragen, lassen sich auf drei verschiedenen Synthesewegen erhalten (Schema 16):

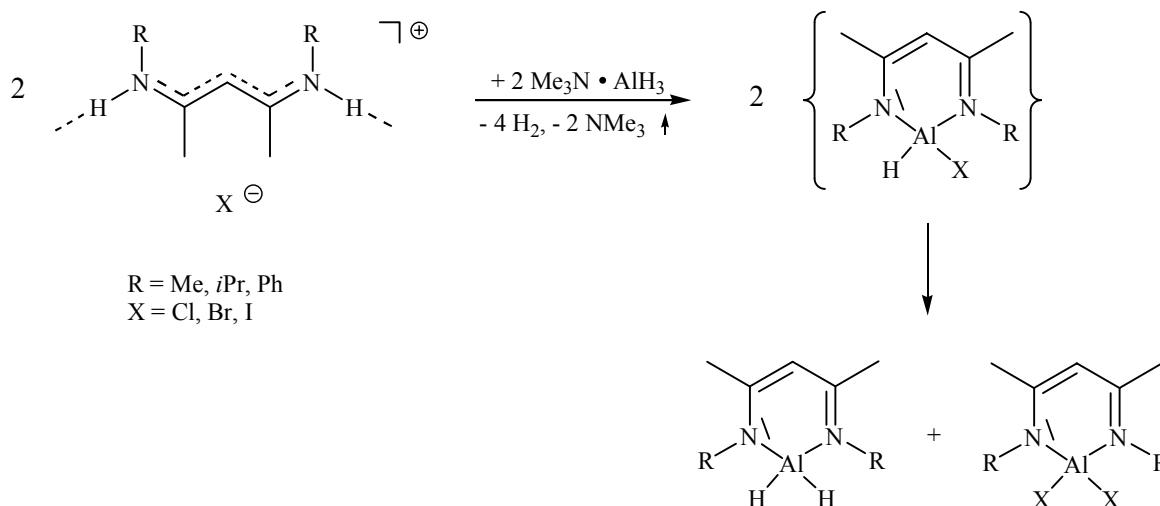


Schema 16

In der ersten Variante wurde das Vinamidin–Alan $i\text{PrVinAlH}_2$ mit Isopropylgruppen an den N -Atomen mit Trimethylammoniumiodid zum entsprechenden $i\text{PrVinAl}(\text{H})\text{I}$ umgesetzt. Auch unter energischeren Bedingungen und einem dreifachen Überschuß der Ammoniumkomponente konnte ein vollständiger Austausch der Hydridatome nicht erreicht werden, es trat ausschließlich Zersetzung auf. Nur mit den schwächer basischen N -Phenyl- und N -Methyl-Alanen konnten Diod-Alane $R\text{VinAlI}_2$ erhalten werden. In der zweiten Variante werden Vinamidinium–Salze $[\text{RVinH}_2][\text{X}]$ mit Trimethylaluminium oder Dimethylaluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, sofern diese weder Isopropylgruppen an den N -Atomen, noch nichtkoordinierende Anionen wie Tetrafluorborat oder Tetraphenylborat aufweisen. Die Reaktion findet augenscheinlich in zwei Teilschritten statt. Im ersten, schnellen Schritt bilden die eingesetzten Komponenten ein im Reaktionsmedium unlösliches, öliges Zwischenprodukt, das dann langsam unter Freisetzung von Methan zur löslichen Zielverbindung weiterreagiert. Das Ausbleiben der Reaktion sowohl mit Isopropylgruppen an den N -Atomen, deren sterische Ansprüche mit denen von Phenyl-Substituenten vergleichbar sind aber eine wesentlich höhere Basizität aufweisen, als auch mit nichtkoordinierenden Anionen kann nicht eindeutig interpretiert werden. Leider konnte auch die spektroskopische Untersuchung des reaktiven, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Intermediats durch die langsame Freisetzung von Methan nicht durchgeführt werden. In der dritten Variante werden die Dihalogenalane $R\text{VinAlX}_2$ mit Methyllithium zu den monosubstituierten Derivaten umgesetzt. Diese Reaktion besitzt jedoch durch die Bildung schwierig zu trennender Produktgemische aus Edukten und dimethylierten Nebenprodukten keine präparative Bedeutung.

Durch die analoge Umsetzung der Vinamidinium–Salze mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ sollten die entsprechenden Aluminium–Chelate mit Wasserstoff- und Halogen–Substituenten am Metallzentrum dargestellt werden können (Schema 17). Es wurde jedoch ausschließlich die

Bildung von Dihydrido– und Dihalogen–Chelaten beobachtet, die nicht eindeutig erklärt werden kann, da weder das als Intermediat denkbare Zielprodukt noch andere Zwischenprodukte nachgewiesen werden konnten. Bei den analogen Methyl–Halogen–Alanen konnte eine vergleichbare Dismutierung, auch über Tage hinweg, nicht beobachtet werden.



Schema 17

Weitere, am Aluminium–Zentrum gemischtsubstituierte Verbindungen, sind sowohl das bei der Umsetzung von MeVinAlCl₂ mit Silber(I)oxid erhaltene, sauerstoffverbrückte Dimer als auch ein Aminoalan, welches bei der Umsetzung eines Vinamidin–Alans mit Trichloranilin gebildet wurde. Diese werden in anderen Abschnitten dieser Arbeit diskutiert.

3.6.2 Kristallstrukturen von PhVinAl(Me)I und MeVinAl(Cl)I

Die Kristallstruktur von PhVinAl(Me)I (Abb. 11) zeigt im Vergleich zum Dichlor–Alan PhVinAlCl₂ nur geringfügige Änderungen der Strukturparameter. Im gewinkelten Molekül, [Interplanarwinkel N(1)Al(1)N(2)/N(1)C(1)C(2)C(3)N(2) 10.4°] sind die beiden Phenylringe um 93.9 bzw. 94.4° aus der C₃N₂–Ebene gedreht, Konjugationseffekte zwischen den π–

Elektronensystemen der Phenyl–Substituenten und dem Vinamidin–Fragment lassen sich damit ausschließen. Die weiteren Bindungslängen und –winkel im C₃N₂–Fragment sind nahezu mit denen von PhVinAlCl₂ identisch. Der Austausch der beiden Chloratome gegen die elektropositiveren Methyl– und Iod–Substituenten bewirkt eine Verringerung des Innenwinkels [N(1)–Al(1)–N(2) 96.7(7)°] und Aufweitung des Außenwinkels [C(6)–Al(1)–I(1) 113.8(6)°]. Dabei bleiben die Abstände N(1)–Al(1) 1.896(15), N(2)–Al(1) 1.905(15) Å, entgegen der Erwartung, unverändert. Vergleichbare Bindungslängen der Substituenten zum Metallzentrum [C(6)–Al(1) 1.954(17), I(1)–Al(1) 2.561(6) Å] werden auch bei den Derivaten *i*PrVinAlI₂ und *i*PrVinAlMe₂ gefunden.

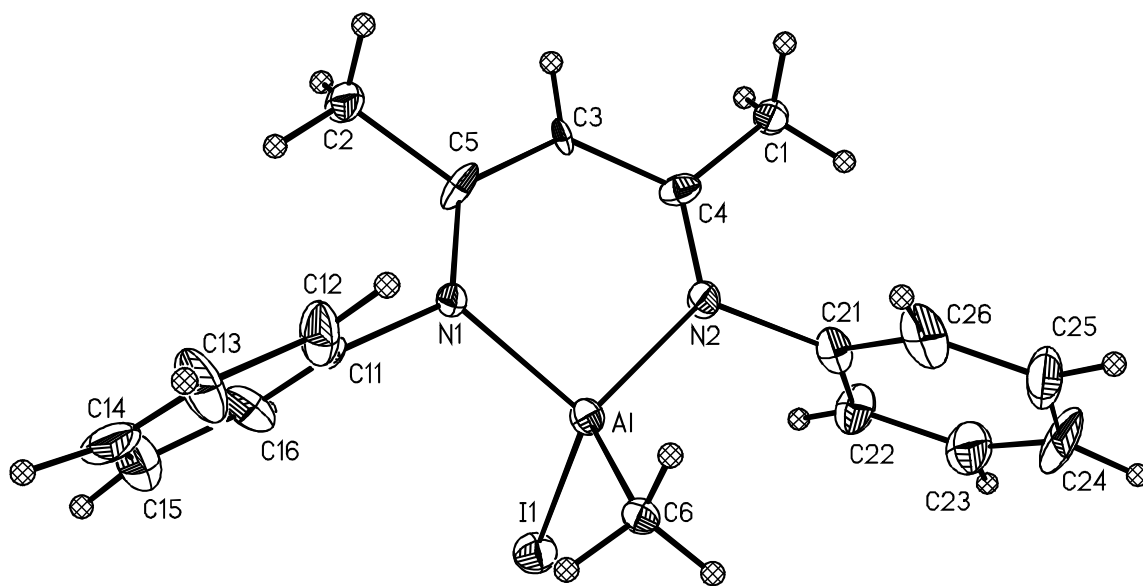


Abbildung 11. Kristallstruktur von PhVinAl(Me)I

MeVinAl(Cl)I (Abb. 12) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$. Ein Vergleich von Mittelwerten der Bindungsparameter des Vinamidin–Fragments mit entsprechenden Daten von MeVinAlCl₂ bzw. MeVinAlI₂ ergibt eine geringe Verkürzung der Bindungslängen bei gleichbleibenden

Bindungswinkeln [N(1)–C(1) 1.325(6), C(1)–C(2) 1.377(8), C(2)–C(3) 1.390(7), N(2)–C(3) 1.325(6) Å]. Der Übergang zur gemischten Substitution mit Halogenatomen, die sich in Größe und Elektronegativität deutlich unterscheiden, bewirkt neben einer geringfügigen Abnahme des Ringinnenwinkels [N(1)–Al(1)–N(2) 97.86(19)°] eine deutlichere Abnahme des Außenwinkels [Cl(1)–Al(1)–I(1) 105.25(8)°] am Metallzentrum. Auch die Al–X–Bindungen [Al(1)–I(1) 253.51(15), Al(1)–Cl(1) 210.4(2) Å] sind nur wenig verkürzt. In den bislang strukturell charakterisierten Dichloro– und Diiodo–Vinamidin–Aluminium–Chelaten RVinAlX₂ wurde ein weitgehend konstanter Außenwinkel X–Al–X ≈ 109° gefunden, der nahezu unabhängig von den Substituenten an den beiden Stickstoffatomen und am Aluminiumzentrum war. Die Abstände der jeweiligen Halogenatome lagen knapp unterhalb der Summe der Van der Waals–Radien. Der Mittelpunkt der Verbindungslinie beider Halogenatome befand sich auf einer durch die weitgehend planaren C₃N₂Al–Ringe bzw. N₂Al–Fragmente definierten Ebene. Auch im MeVinAl(Cl)I liegt der Abstand beider Halogenatome (3.7 Å) unterhalb der Summe der Van der Waals–Radien (3.95 Å), jedoch befindet sich der Mittelpunkt der Halogen–Halogen–Verbindungslinie um 0.45 Å außerhalb der Ringebene. Das Chloratom ist um 0.35 Å in Richtung zur Bezugsebene verschoben, das Iodatome ist dagegen um 0.25 Å von dieser Ebene weggerichtet. Die Versetzung der Halogenatome wird indirekt in den zugehörigen, projizierten N–Al–X–Winkeln sichtbar, die dadurch signifikant aufgeweitet [N(2)–Al(1)–Cl(1) 118.52(19), N(1)–Al(1)–Cl(1) 119.00(19)°] bzw. verengt [N(2)–Al(1)–I(1) 107.6(2), N(1)–Al(1)–I(1) 107.8(2)°] werden und auf den beginnenden Übergang zur ionischen Strukturvariante [MeVinAlCl]^{δ+} I^{δ-} hindeuten.

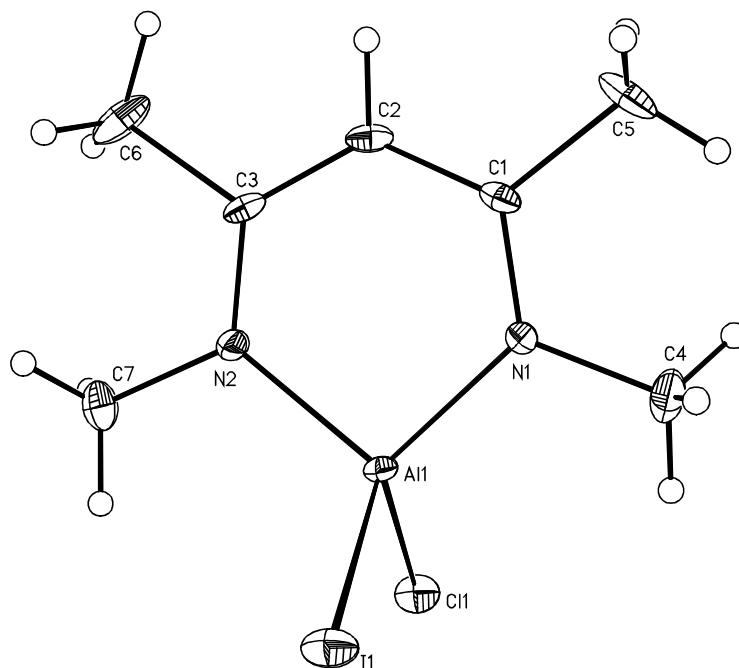


Abbildung 12. Kristallstruktur von MeVinAl(Cl)I

3.6.3 Spektroskopische Charakterisierung der Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAl(X)(Y)

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen der gemischtsubstituierten Alane RVinAl(X)Y unterscheiden sich insgesamt nur wenig und liegen meistens zwischen den jeweiligen Verschiebungen der entsprechenden symmetrischen Verbindungen RVinAlX₂ bzw. RVinAlY₂.

Die Methyl–Halogen–Alane RVinAl(Me)X zeigen in den ^1H -NMR-Spektren jeweils ein Signal des AlMeX-Fragments bei hohem Feld (- 0.30, - 0.49, - 0.84 ppm). In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnte nur im Falle von MeVinAlMeI ein Signal bei - 6.75 ppm beobachtet werden, das in Relation zur dimethylsubstituierten Verbindung MeVinAlMe₂ (- 11.4 ppm) zu tiefem Feld verschoben ist. Auch im Hydrido–Iod–Alan *i*PrVinAl(H)I und ebenso bei der Stammverbindung

*i*PrVinAlH₂ traten die Resonanzen der an das Metallzentrum gebundenen Wasserstoffatome nicht auf. Im Gegensatz zu den symmetrisch substituierten Verbindungen *i*PrVinAlX₂ werden bei Alanen, die verschiedene Substituenten an dem jetzt prochiralen Aluminium–Zentrum aufweisen, die Methylgruppen der prochiralen Isopropylreste jeweils paarweise diastereotop, da sie durch keine auf das gesamte Molekül anwendbare Symmetrieoperation (C₂–Achse durch das Aluminium– und C3–Atom bei den Alanen *i*PrVinAlX₂) ineinander übergeführt werden können. Das Ausmaß der Lagedifferenzen beider im ¹H–NMR–Spektrum beobachteten Dubletts befindet sich mit 0.48 ppm in der Größenordnung vergleichbarer Verbindungen. Im ¹³C{¹H}–NMR–Spektrum können zwei Signale bei 23.5 und 24.6 ppm beobachtet werden. In den ²⁷Al–NMR–Spektren befinden sich die Resonanzen (Halbwertsbreite ≈ 3000 Hz) in guter Näherung beim arithmetischen Mittel, gebildet aus den Signalen der jeweiligen Alane mit denselben Substituenten an den Stickstoff– und Aluminiumatomen. Die chemischen Verschiebungen sind wie bei den symmetrisch substituierten Stammverbindungen RVinAlX₂ von der Art der Substituenten weitgehend unabhängig MeVinAl(Me)I (125 ppm), PhVinAl(Me)I (128 ppm), PhVinAl(Me)Cl (131 ppm) und liegen im Erwartungsbereich vergleichbarer Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Aluminium.^{73,95,120} MeVinAl(Cl)I zeigt dagegen eine Resonanz bei hohem Feld (87 ppm), die sich nur wenig von MeVinAlI₂ (84 ppm) unterscheidet.

In den Massenspektren (EI) der Methyl–Halogen–Alane RVinAl(Me)X treten mit geringer Intensität die Moleküllionen auf. Als Base–Peaks werden die durch Halogenidabstraktion gebildeten Fragmente [RVinAlMe]⁺ detektiert. Die Bildung der Ionen [RVinAlX]⁺ wird dagegen nur in geringem Ausmaß beobachtet. Das Massenspektrum von MeVinAl(Cl)I zeigt ein anderes Fragmentierungsmuster: Neben den Kationen [MeVinAlCl]⁺ und [MeVinAlI]⁺ in vergleichbarer Intensität treten die Fragmentionen des Vinamidin–Liganden als Base–Peaks auf.

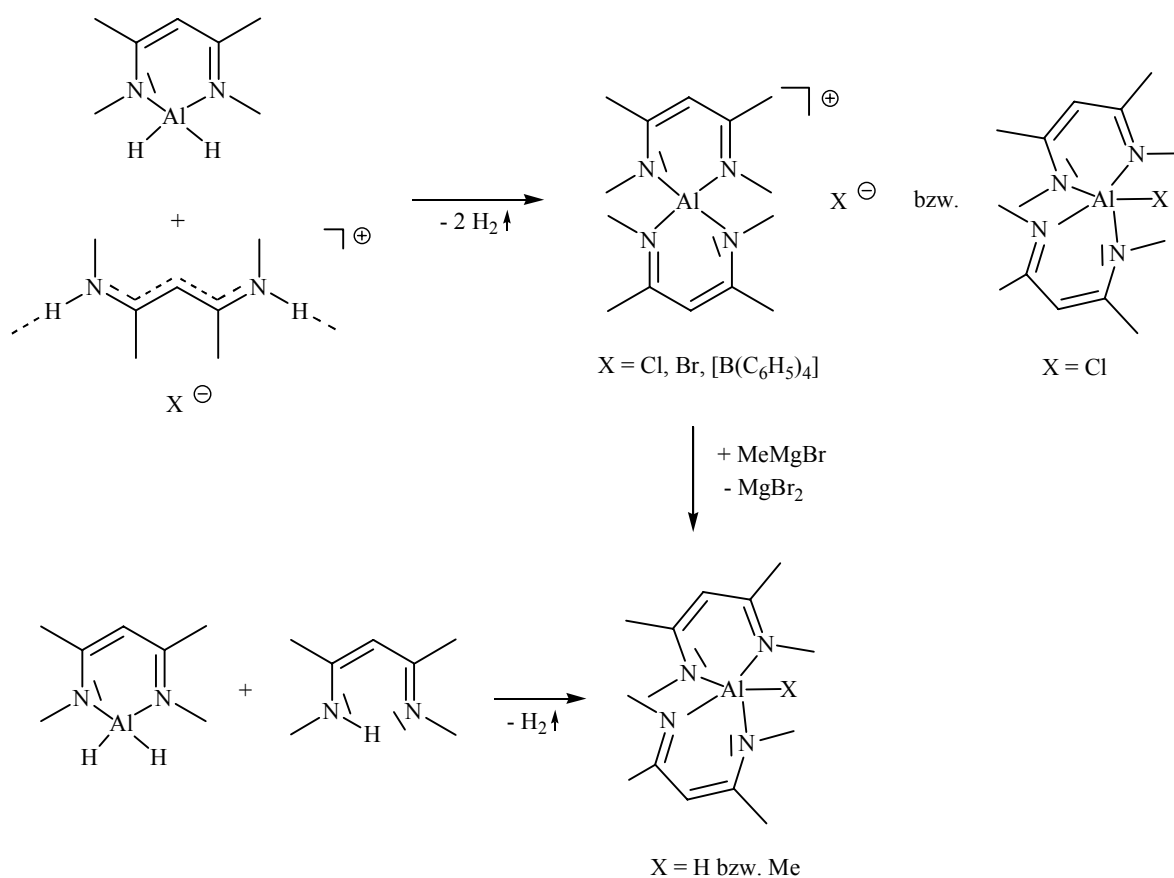
3.7 Spirozyklische Vinamidin–Aluminium–Chelate (MeVin)₂AlX

3.7.1 Einleitende Betrachtungen

Über spirozyklische Vinamidin–Chelate mit den Übergangsmetallen Co(II), Cu(II) und Ni(II) wurde bereits 1968 von McGeachin *et al.*²⁷⁵ berichtet. Knorr *et al.*¹⁰⁹ bestimmten mit chiralen Vinamidin–Liganden die bei der Konfigurationsumkehr am Nickelatom über eine planare Zwischenstufe auftretende Energiebarriere. Bicyklische–Vinamidin–Chelate mit Magnesium konnten bei den Umsetzungen von methylsubstituierten Vinamidinen MeVinH mit Dimethylmagnesium³² oder MeMgBr³⁶ erhalten werden. Lappert *et al.*¹¹⁰ befaßten sich mit einem *N*-Trimethylsilyl–substituierten Vertreter dieser spirozyklischen Verbindungsklasse, der aus Magnesiumbromid mit dem entsprechenden, metallierten Vinamidinat zugänglich ist. Bailey *et al.*¹¹¹ konnten dagegen ein Lithium–Vinamidinat mit sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenylgruppen an den *N*-Atomen mit Magnesiumbromid nur noch zur monozyklischen Verbindung umsetzen. Bei der Reaktion des freien Liganden DippVinH mit Methylmagnesium erhielten dagegen Gibson *et al.*¹¹² neben dem Monomeren auch das methylverbrückte Dimere. Bei der analogen Umsetzung mit einem den Vinamidinen ähnlichen *N,N*-Diisopropylamino–troponiminat–Liganden, der jedoch kleinere sterische Hinderungen aufweist, wird die bicyklische Verbindung erhalten. Über Vinamidin–Chrom–Chelate (RVin)₂Cr, die mit 1,1,2,2–Tetrachlorethan zum halogenhaltigen Komplex (RVin)₂CrCl oxidiert werden konnten und weitere Verbindungen des Typs (PhVin)₂ZrX₂ berichteten Theopold *et al.*⁵² sowie Vollmerhaus und Rahim.^{55,113} Von den Seltenen Erden sind analoge, kationische Komplexe des Typs [(RVin)₂SE]⁺ beschrieben worden.³¹

3.7.2 Darstellung spirozyklischer Vinamidin–Aluminium–Chelate (MeVin)₂AlX

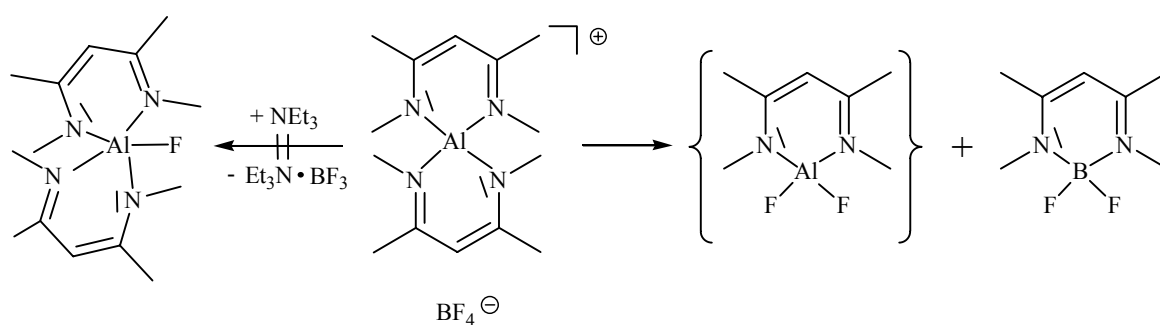
Bereits bekannte Synthesewege ließen sich nicht auf die Bildung spirozyklischer Aluminium–Chelate übertragen: Umsetzungen von Aluminiumtrichlorid oder von Dihalogen–Vinamidin–Chelaten MeVinAlX₂ mit metallierten Vinamidinaten RVinM blieben ohne greifbaren Erfolg. Auch konnten weder die Dimethylalane MeVinAlMe₂ mit den Vinamidiniumsalzen, noch Trimethylaluminium mit den Vinamidinen zur Reaktion gebracht werden. Hingegen führte die Umsetzung des hydridischen Alans MeVinAlH₂ mit Vinamidiniumsalzen [MeVinH₂][X] oder Vinamidin MeVinH (Schema 18) in guten Ausbeuten zu den spirozyklischen, farblosen, feuchtigkeits– und sauerstoffempfindlichen Zielverbindungen [(MeVin)₂Al][X]. Auch mit *i*PrVinAlH₂ und [MeVinH₂][B(C₆H₅)₄] ist ein spirozyklisches System mit unterschiedlich substituierten Vinamidinat–Liganden zugänglich.



Schema 18

Die geringe Ausbeute und Haltbarkeit dieser Verbindung zeigt jedoch, daß mit Isopropylresten an einem Vinamidin–Liganden die sterische Belastbarkeit des Alans erreicht wird. Bei der Reaktion von halogenidhaltigen Aluminium–Chelaten mit Grignard–Reagentien bildet sich ein weiterer, neutraler Aluminium–Komplex, in dem das Zentralatom entweder die Koordinationszahl fünf aufweist, oder durch Oligomerisierung über Methylgruppen die bevorzugte oktaedrische Umgebung erhält.

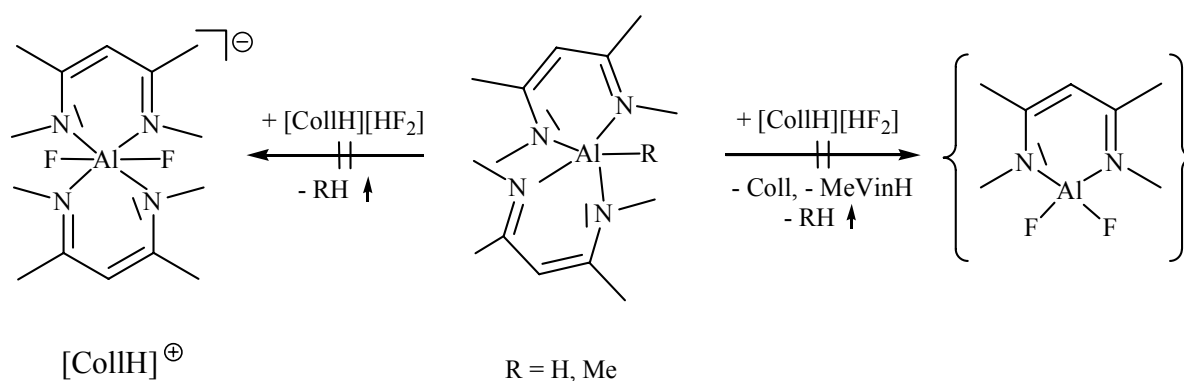
Weitere Versuche, fluorhaltige Chelat–Komplexe, in denen das Metallzentrum ebenfalls die Koordinationszahl fünf aufweisen könnte, entweder auf analogem Wege aus Hydriden und Vinamidiniumfluoriden oder durch Halogenaustausch aus den ionisch aufgebauten Aluminium–Verbindungen zu erhalten, blieben durch Bildung des stabilen und unlöslichen Aluminiumtrifluorids ohne Erfolg. Ein vergleichbares Verhalten wurde bei der Reaktion von Vinamidiniumtetrafluoroborat [MeVinH₂][BF₄] mit dem Dihydrido–Alan MeVinAlH₂ zu dem entsprechenden, kationischen Komplex [(MeVin)₂Al][BF₄] beobachtet. Das ionogen aufgebaute Tetrafluoroborat ist in Lösung nur unterhalb - 35 °C im koordinierenden Solvens Tetrahydrofuran über wenige Tage stabil. Bei höheren Temperaturen können weitere Zersetzungsreaktionen unter Beteiligung des [BF₄]⁻–Anions beobachtet werden. Als Endprodukte bildeten sich schließlich das stabile Bor–Vinamidin–Chelat MeVinBF₂ neben Vinamidin MeVinH und AlF₃ (Schema 19). Dabei konnte MeVinAlF₂ als instabiles Intermediat in den Massenspektren nachgewiesen werden. Bei der Zersetzung könnte das Anion zuerst über eine Fluor–Brücke an das harte, kationische Aluminiumzentrum koordinieren und damit den elektrophilen Angriff des Boratoms an einem Vinamidin–Liganden ermöglichen. Daher wurden nach Reaktionsende zur Unterdrückung der Nebenreaktion die Hilfsbasen Triethylamin oder 2,4,6–Trimethylanilin zugesetzt, die bevorzugt an das entstehende, Lewis–azide Borzentrum koordinieren.



Schema 19

Dadurch ließ sich zwar die beschriebene Folgereaktion verhindern, jedoch konnte in der entstandenen Produktmischung nur noch das freie Vinamidin nachgewiesen werden. Analoge Reaktionsendprodukte wurden bei der Umsetzung von Vinamidiniumhexafluorophosphat [MeVinH₂][PF₆] mit MeVinAlH₂ unter Elimination von Wasserstoff und PF₅ nachgewiesen.

Auch aus den spirozyklischen Verbindungen (MeVin)₂AlH bzw. (MeVin)₂AlMe und [CollH][HF₂] oder KF·HF waren keine fluorhaltigen Aminoalane zugänglich (Schema 20).



Schema 20

Über anionische Difluoro–dialkyl–metallate des Typs [R₂MF₂][−] mit Elementen der dritten Hauptgruppe und Alkalimetall– bzw. Tetrabutylammonium–Gegenionen wurde bereits von Neumüller *et al.*¹¹⁴ bzw. Roesky *et al.*¹¹⁵ berichtet.

Aminoalan–difluoride, die in Abhängigkeit von dem sterischen Anspruch der *N*-Substituenten als Monomer $\text{DippN}(\text{SiMe}_2t\text{Bu})\text{AlF}_2$ oder fluorverbrücktes Trimer $\{\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{AlF}_2\}_3$ mit weitgehend planarem Al_3F_3 -Ring vorliegen, wurden bei der Fluorierung der Amino–dimethylalane mit Me_3SnF erhalten.¹³⁷

3.7.3 Kristallstrukturen spirozyklischer Vinamidin – Aluminium – Chelate (MeVin)₂AlX

Zur Klärung der Koordination des Anions am Metallzentrum wurden von den Verbindungen $[(\text{MeVin})_2\text{Al}][\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ Kristallstrukturanalysen angefertigt. Diese belegen für $\text{X} = \text{Br}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ den ionischen Aufbau. Dagegen konnten für $\text{X} = \text{Cl}$ in Abhängigkeit von der Polarität des zur Kristallisation eingesetzten Solvens, zwei Strukturen mit ionischem bzw. molekularem Aufbau des Alans erhalten werden. Die Strukturparameter der ionischen Variante entsprechen weitgehend denen mit Bromid und Tetraphenylborat als Gegenionen und werden daher als Vergleichswerte herangezogen.

Die Kristallstrukturanalysen der ionogen aufgebauten, spirozyklischen Alane (Abb. 13) zeigen für das Kation die erwartete, verzerrt–tetraedrische Koordinationsgeometrie am Metallzentrum (idealisierte D_{2d} -Symmetrie). Die $\text{C}_3\text{N}_2\text{Al}$ -Ringe sind planar und bilden einen Interplanarwinkel von 89.2° . Die einheitlichen Abstände sich entsprechender C–C- und C–N-Bindungen [$\text{C}(1)\text{--}\text{C}(2)$, $\text{C}(2)\text{--}\text{C}(1\text{A})$ 1.395(3); $\text{C}(5)\text{--}\text{C}(6)$, $\text{C}(6)\text{--}\text{C}(5\text{A})$ 1.386(4); $\text{C}(1)\text{--}\text{N}(1)$, 1.336(3), $\text{C}(5\text{A})\text{--}\text{N}(2)$ 1.342(4) Å] weisen auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem hin und entsprechen wie die Al–N-Bindungslängen [$\text{Al}(1)\text{--}\text{N}(1)$ 1.834(4), $\text{Al}(1)\text{--}\text{N}(2)$ 1.839(2) Å] und Ringinnenwinkel [$\text{N}(1)\text{--}\text{Al}(1)\text{--}\text{N}(1\text{A})$ $99.99(13)$, $\text{N}(2)\text{--}\text{Al}(1)\text{--}\text{N}(2\text{A})$ $99.72(16)$, $\text{Al}(1)\text{--}\text{N}(1)\text{--}\text{C}(1)$ $123.54(17)$, $\text{Al}(1)\text{--}\text{N}(2)\text{--}\text{C}(5)$ $123.3(2)^\circ$] den bei MeVinAlCl_2 beobachteten Werten.

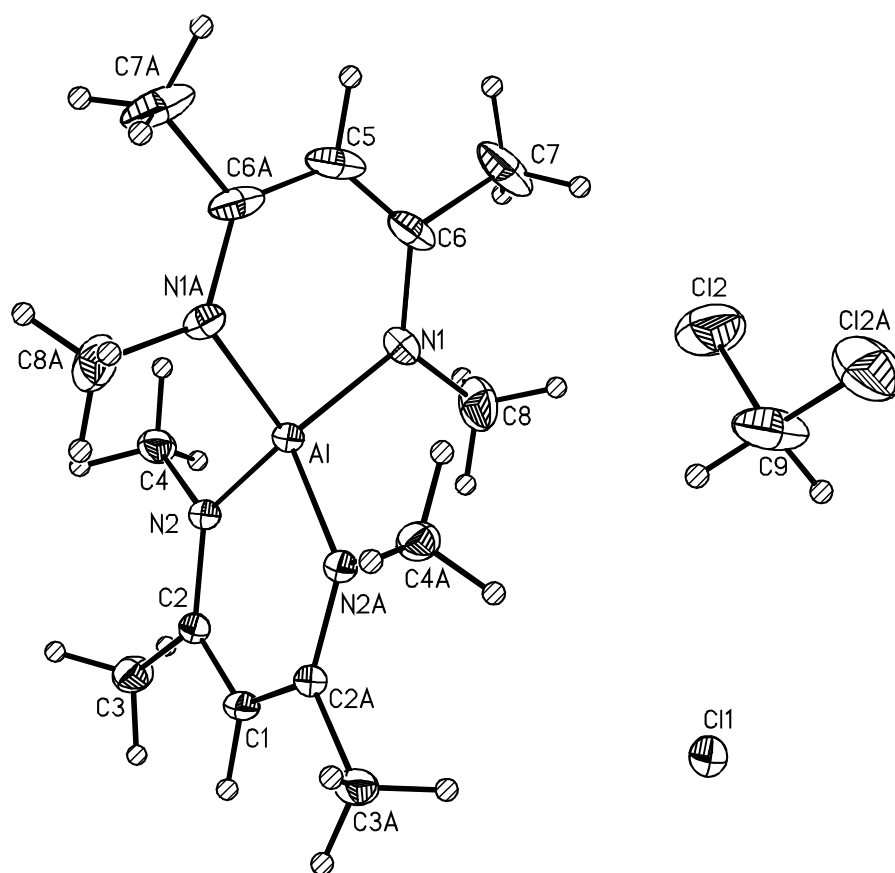


Abbildung 13. Kristallstruktur von [(MeVin)₂Al][Cl] mit ionischem Aufbau

Neben dem ionischen Aufbau konnten von (MeVin)₂AlCl durch Einsatz einer Solvensmischung (Toluen und Dichlormethan im Verhältnis 95 : 5) mit geringerer Polarität bei - 30 °C Einkristalle erhalten werden, die einen kovalenten Aufbau der Moleküle aufwiesen. Diese waren, vermutlich durch den molekularen Aufbau bedingt, kristallographisch extrem labil und zerfielen beim Stehenlassen oder während der Vermessung bei der Kristallstrukturanalyse. Dadurch wurde die Qualität der Strukturlösung beeinträchtigt ($R_1 = 13\%$). Bei trigonal bipyramidalen Komplexen besetzen die zweizähligen Liganden jeweils äquatoriale und axiale Positionen, der Halogenligand entsprechend dem VSEPR-Konzept⁸² die verbleibende äquatoriale Position. Das Molekül hat idealisierte C_2 -Symmetrie und liegt durch das Fehlen von Drehsymmetrieachsen S_n in Form von zwei Enantiomeren vor (axiale Chiralität). Die Kristallstruktur von (MeVin)₂AlCl mit

kovalentem Aufbau der Molekel (Abb. 14) zeigt den erwarteten Aufbau: Das Aluminiumatom ist verzerrt trigonal–bipyramidal koordiniert, die Atome N(2) und N(3) besetzen die axialen, Cl(1), N(1) und N(4) die äquatorialen Positionen. Die N(2)–Al(1)–N(3)–Achse ist mit 171.0(4)° weitgehend linear, die Summe der Bindungswinkel in den äquatorialen Positionen beträgt 360° [N(1)–Al(1)–N(4) 109.6(4), N(1)–Al(1)–Cl(1) 120.1(3), N(4)–Al(1)–Cl(1) 130.4(3)°]. Die Bindungswinkel zwischen den äquatorialen und axialen Liganden betragen annähernd 90° [N(1)–Al(1)–N(3) 95.8(4), N(4)–Al(1)–N(3) 90.0(3), N(1)–Al(1)–N(2) 91.5(4), N(4)–Al(1)–N(2) 92.4(3), N(3)–Al(1)–Cl(1) 86.2(3), N(2)–Al(1)–Cl(1) 85.6(7)°]. Der Al–Cl–Abstand [Al(1)–Cl(1) 2.274(4) Å] liegt wesentlich über dem bei MeVinAlCl₂ beobachteten Wert [Al(1)–Cl(1) 2.1267(7) Å]. Die C₃N₂Al–Ringe bevorzugen eine “envelope”–Konformation, die zugehörigen Interplanarwinkel der aus den Atomen N(1)Al(1)N(2)/N(2)C(3)C(2)C(1)N(1) und N(4)Al(1)N(3)/N(3)C(8)C(9)C(10)N(4) gebildeten Ebenen betragen 26.7(4) bzw 30.8(3)°. Das Aluminiumatom liegt dadurch um 0.6 bzw. 0.7 Å außerhalb der jeweiligen Ringebenen. Die Bindungslängen in den Ringen unterscheiden sich deutlich, bedingt durch den Aufbau als Neutramolekül mit sterischen Hinderungen, von der ionischen Strukturvariante. Die Doppelbindungen im planaren C₃N₂–Ringgerüst sind weitgehend delokalisiert, da Paare sich entsprechender C–C– und C–N–Bindungen vergleichbare Bindungslängen aufweisen [C(1)–N(1) 1.337(12), C(1)–C(2) 1.404(13), C(2)–C(3) 1.417(13), C(3)–N(2) 1.302(12), N(3)–C(8) 1.371(12), C(8)–C(9) 1.404(13), C(9)–C(10) 1.39(6), C(10)–N(4) 1.339(12) Å]. Die Al–N–Abstände [Al(1)–N(1) 1.884(9), Al(1)–N(2) 1.986(8), Al(1)–N(3) 1.94(8), Al(1)–N(4) 1.915(8) Å] sind signifikant länger als bei der ionisch aufgebauten Varianten [Al(1)–N(1) 1.834 Å] oder MeVinAlCl₂ [Al(1)–N(1) 1.887 Å]. Auch in der Literatur sind Beispiele für Aluminium–Komplexe mit der Koordinationszahl fünf bekannt. Dabei tritt die trigonal–bipyramidale Konfiguration am häufigsten auf,^{95,96,116,117} nur wenige Verbindungen liegen in der quadratisch–pyramidalen Form vor.^{88,118,119}

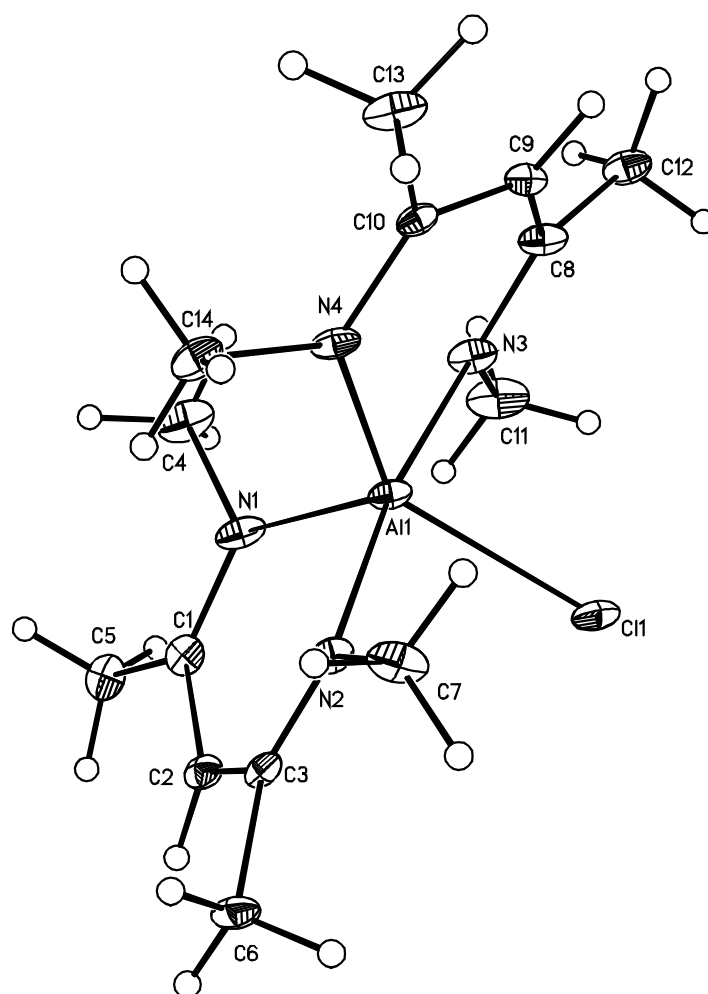


Abbildung 14. Kristallstruktur von (MeVin)₂AlCl mit kovalentem Aufbau

3.7.4 Spektroskopische Charakterisierung spirozyklischer Vinamidin–Aluminium–Chelate (MeVin)₂AlX

Die ¹H– und ¹³C{¹H}–Resonanzen der spirozyklischen Alane [(MeVin)₂Al][X] entsprechen in Dichlormethan als polarem Lösungsmittel weitgehend denen der kovalenten Spezies MeVinAlX₂ und sind in einem nur geringen Ausmaß zu tiefem Feld verschoben. Ein ähnliches Verhalten wird für (MeVin)₂AlCl im unpolaren Solvens C₆D₆ beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen in den ²⁷Al–NMR–Spektren werden maßgeblich von der Koordinationszahl am Aluminium–Zentrum determiniert. Dabei nimmt mit zunehmender Koordinationszahl die chemische Verschiebung ab.^{76,77} Obwohl ²⁷Al und ¹⁴N ein Kernquadrupolmoment aufweisen, können die in den NMR–Spektren beobachteten Resonanzen kleine Halbwertsbreiten aufweisen, falls die an das Metallzentrum gebundenen Liganden höhersymmetrische Umgebungen (Tetraeder, Oktaeder) mit annähernder Kugelsymmetrie bilden. Dadurch wird der Feld–Gradient verringert und es treten scharfe Resonanzen auf.⁷⁵ Die chemischen Verschiebungen der ionogen strukturierten Verbindungen [(MeVin)₂Al][B(C₆H₅)₄] und [(MeVin)₂Al][Br] entsprechen mit 101 bzw. 102 ppm (Dichlormethan) unter Berücksichtigung der durch den Vinamidin–Liganden erzeugten Hochfeldverschiebung, vierfach koordiniertem Aluminium.¹²⁰ Die signifikante Abweichung der Resonanz von (MeVin)₂AlCl (74 ppm in CD₂Cl₂, 57 ppm in C₆D₆, 56 ppm in THF–d⁸) sowie die deutliche Lageabhängigkeit vom Lösungsmittel läßt auf eine intensive Wechselwirkung des Kations [(MeVin)₂Al]⁺ mit dem Solvens bzw. dem Gegenion schließen. Tatsächlich entspricht die Verschiebung der Signallagen zu hohem Feld einer Zunahme der Koordinationszahl am Metallzentrum, sodaß die Verbindung zumindest in unpolaren Medien ebenfalls als Neutalmolekül vorkommt. Auch die Abhängigkeit der beobachteten Halbwertsbreiten vom eingesetzten Lösungsmittel (CD₂Cl₂, $\nu_{1/2} \approx 200$ Hz; THF, C₆D₆, $\nu_{1/2} \approx 600$ Hz) deutet sowohl auf das Vorliegen der ionogenen als auch der molekularen Variante hin. Eine vergleichbare Verschiebung zu hohem Feld wird in den ²⁷Al–Resonanzen beim Übergang von MeVinAlH₂ (121 ppm) zu (MeVin)₂AlH (70 ppm) beobachtet.

In den Massenspektren (EI) aller Verbindungen werden jeweils die Signale des Kations [(MeVin)₂Al]⁺ beobachtet. Nur im FD–Spektrum (THF) von (MeVin)₂AlCl tritt das Molekülion auf.

3.8 Trizyklisches Vinamidin–Aluminium–Chelat (MeVin)₃Al

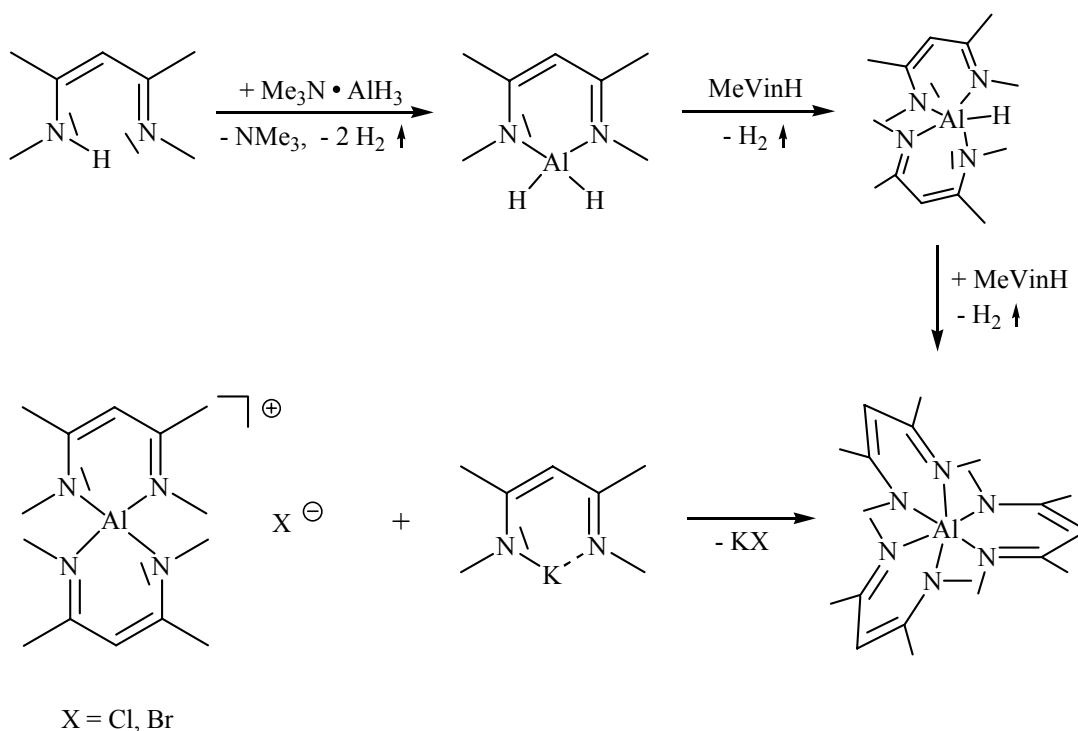
3.8.1 Einleitende Betrachtungen

Es sind nur wenige Aluminium–Chelate bekannt, in denen das Metallzentrum oktaedrisch von stickstoffhaltigen Liganden umgeben ist. Neben Komplexen mit sterisch anspruchslosen Liganden, beispielhaft seien die Verbindungen $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,¹²¹ $[\text{Al}(\text{MeCN})_6]^{3+}$ ^{122,123} und $[\text{Al}(\text{N}_3)_3\text{Py}_3]^{124}$ genannt, wurden weitere mit den Chelat–Liganden Pyrazolyborat,¹²⁵ Amidinat,¹²⁶ Triazenid^{127,128} und Acetylacetonat¹²⁹ beschrieben. Ferner sind einige Verbindungen mit Käfigstruktur¹³⁰⁻¹³³ bekannt. Nur von den Seltenen Erden Sm(III) und Gd(III) konnten Drees *et al.*³⁰ in einer Salzmetathesereaktion trizyklische Vinamidin–Chelate herstellen.

3.8.2 Darstellung des trizyklischen Vinamidin–Aluminium–Chelates (MeVin)₃Al

Neben den bereits erwähnten mono– und bizyklischen Aluminium–Vinamidin–Chelaten RVinAlX_2 bzw. $[(\text{MeVin})_2\text{Al}][\text{X}]$ ließ sich der bislang unbekannte trizyklische Vinamidin–Komplex $(\text{MeVin})_3\text{Al}$ auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen aufbauen (Schema 21). In der ersten Variante wurde das Methyl–substituierte Vinamidin MeVinH mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ im Verhältnis 3 : 1 zur Zielverbindung umgesetzt. Isolierbare Zwischenstufen sind das bereits erwähnte hydridische Alan MeVinAlH_2 und das spirozyklische Chelat $(\text{MeVin})_2\text{AlH}$. Bei der alternativen Synthesever variante wurden das labile, alkalimetallierte Vinamidinat MeVinK mit den halogenhaltigen, spirozyklischen Komplexen $[(\text{MeVin})_2\text{Al}][\text{X}]$ bei - 50 °C zur Reaktion gebracht. Umsetzungen von Vinamidinen mit Hilfsbasen oder metallierten Vinamidinaten mit Aluminiumtrichlorid blieben dagegen ohne Erfolg. Auf beiden Reaktionswegen bildete sich die chirale Zielverbindung in mäßigen Ausbeuten, die in Form farbloser, feuchtigkeits– und

sauerstoffempfindlicher Kristalle erhalten wurde. Ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen ist jedoch, in Relation zu den spirozyklischen Verbindungen, durch die weitergehende sterische Abschirmung und die geringere Partialladung am Metallzentrum deutlich vermindert.



Schema 21

3.8.3 Kristallstruktur des trizyklischen Vinamidin–Aluminium–Chelates (MeVin)₃Al

Die Kristallstrukturanalyse von (MeVin)₃Al (Abb. 15) zeigt die erwartete, verzerrt oktaedrische (idealisierte D₃-Symmetrie) Koordinationsgeometrie am Zentralatom. Zwei der drei C₃N₂Al-Ringe weichen deutlich von der Planarität ab [Interplanarwinkel N(1)Al(1)N(2)/N(1)(C1)C(2)C(3)N(2) 34°, N(3)Al(1)N(4)/C(10)C(9)C(8)N(3) 33°,

$N(5)Al(1)N(6)/N(5)C(15)C(16)C(17)N(6)$ 1.5°]. Das Aluminiumatom liegt dadurch um jeweils 0.84, 0.80, und 0.04 Å außerhalb der Ringebene. Eine ähnliche Verzerrung wurde bereits bei $(MeVin)_2AlCl$ mit kovalenten Aufbau beobachtet. Im planaren C_3N_2 -Ringfragment sind die Doppelbindungen delokalisiert, die C–C- und C–N-Abstände liegen, wie bei den vergleichbaren Verbindungen $MeVinAlCl_2$ und $(MeVin)_2AlBr$, im Erwartungsbereich. Die Al–N-Bindungslängen sind dagegen, bedingt durch die trizyklische Koordination, deutlich länger [Al–N 2.002(18)–2.0626(17) Å], die N–Al–N-Bindungswinkel [N–Al–N 86.19(7)–91.39(7)°] sind, entsprechend der für die oktaedrische Koordination erforderlichen Geometrie, wesentlich kleiner.

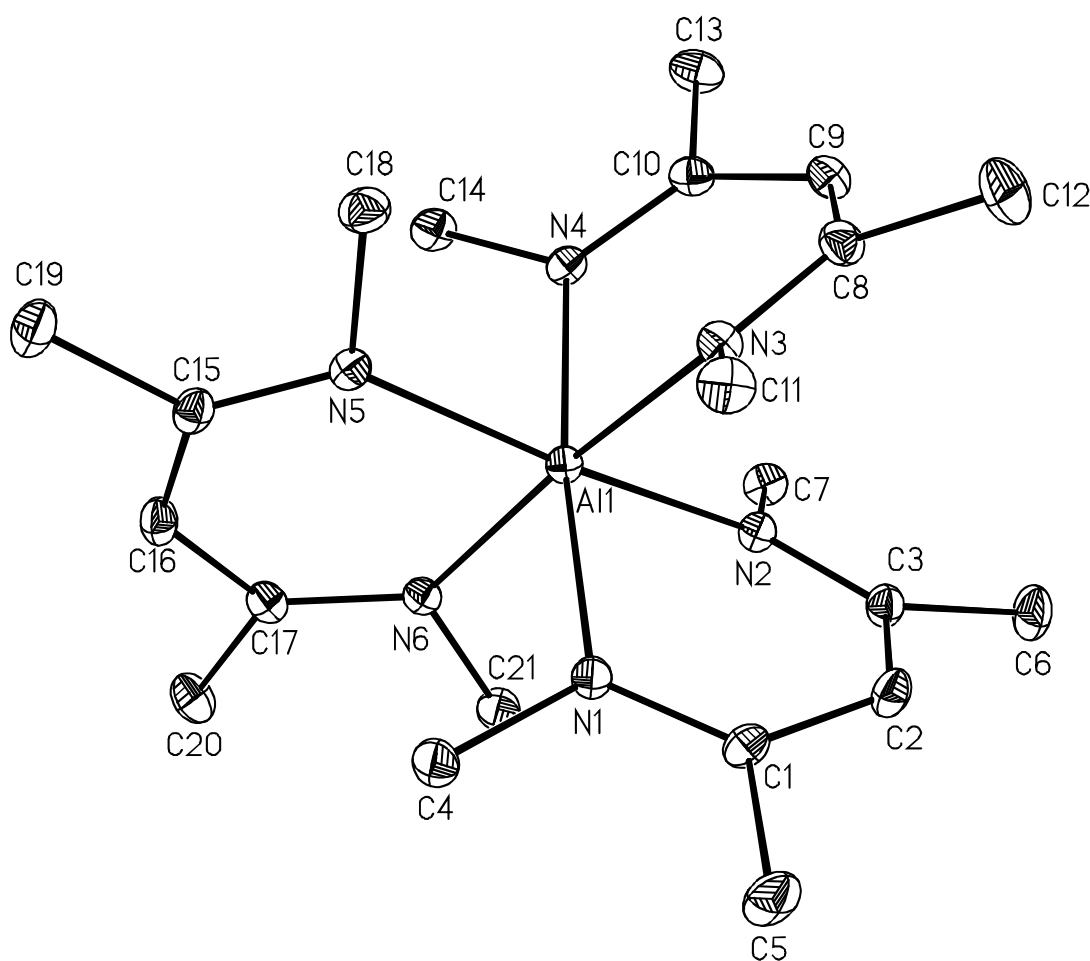


Abbildung 15. Kristallstruktur von $(MeVin)_3Al$

3.8.4 Spektroskopische Charakterisierung des trizyklischen Vinamidin–Aluminium–Chelates (MeVin)₃Al

Die ¹H– und ¹³C{¹H}–Resonanzen unterscheiden sich nur wenig von denen der spirozyklischen Alane [(MeVin)₂Al][X]. Im ²⁷Al–NMR–Spektrum wird ein Signal bei 16 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 100 Hz beobachtet, das in Relation zu Verbindungen, in denen das Aluminium–Zentrum die Koordinationszahlen vier und fünf aufweist, mit kleinerer Halbwertsbreite zu hohem Feld verschoben ist. Die beobachtete Abhängigkeit der Halbwertsbreiten und Signallagen von der Koordinationsgeometrie des Aluminiums findet man auch in der Literatur.^{75-77,120}

Im Massenspektrum (EI) treten neben dem Molekülion mit geringer Intensität die Fragmente [(MeVin)₂Al]⁺ und [MeVinH]⁺ als intensivste Signale auf.

3.9 Amino-Aluminium-Vinamidin-Chelate

3.9.1 Einleitende Betrachtungen

Die Darstellung monomerer Aminoalane des Typs $X_n\text{Al}(\text{NR}_2)_{3-n}$ mit $X = \text{H}, \text{Me}$ und $n \geq 0$ ist bisher nicht gelungen, denn sie stabilisieren sich unter Bildung von μ -Diorganoaminogruppen zu zyklischen Trimeren¹³⁴ $[\text{H}_2\text{AlNMe}_2]_3$ und Dimeren¹³⁵ $[\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2]_2$. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten werden nur Oligomere erhalten. Die Assoziation erfolgt vornehmlich über Stickstoffbrücken, nur in wenigen Beispielen treten Hydridbrücken auf.^{90,136} Methylbrücken sind bislang nur im $\text{Dipp}(\text{SiMe}_3)_3\text{NAlMe}_2$ bekannt,¹³⁷ das vergleichbare $\text{Ph}(\text{SiMe}_3)_3\text{NAlMe}_2$ verringert den Elektronenmangel am Metallzentrum unter Dimerisierung über Stickstoffbrücken. Die Oligomerisierung der Aminoalane läßt sich kinetisch durch sterisch überfrachtete Liganden an dem Aluminiumatom und/oder den Stickstoffatomen unterdrücken. Auch durch Lewis-Basen, die zusätzlich am Aluminiumzentrum koordinieren, wird eine Assoziation verhindert.^{138,139} Zur Synthese werden dabei vorwiegend sekundäre Amine oder ihre Salze mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$, LiAlH_4 oder Trialkylalane in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt. Nur in einigen Fällen gelang es auch mit primären Aminen Monomere zu erhalten. Dabei entstehen Monoaminoalane des Typs $\text{Me}_2\text{AlN}\{\text{SiPh}(t\text{Bu})_2\}_2\{\text{SiMe}(t\text{Bu})_2\}$,¹⁴⁰ $t\text{Bu}_2\text{AlNMe}_2$,¹⁴¹ und $\text{Trip}_2\text{AlN}(\text{H})\text{Dipp}$,¹⁴² Diaminoalane $\text{Mes}^*\text{Al}\{\text{N}(\text{H})\text{Ph}\}_2$,¹⁴³ $\text{MesAl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$,¹⁴⁴ $\text{PhAl}(\text{TMP})_2$,¹⁴⁵ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAl}(\text{TMP})_2$ ¹⁴⁵ und schließlich auch die Triaminoalane $\text{Al}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$,¹³⁸ $\text{Al}\{\text{N}(i\text{Pr})_2\}_3$ ¹⁴⁴ und $(\text{TMP})_2\text{AlNHPH}$.¹⁴⁵

Iminoalane des Typs RAINR weisen eine formale Doppellbindung mit hohem ionischen Bindungsanteilen auf, die durch die kleinere Koordinationzahl auch mit sperrigen Substituenten nur unvollständig abgeschirmt wird. Daher oligomerisieren Iminoalane im Vergleich zu den Aminoalanen R_2AlNR_2 wesentlich leichter unter Bildung dreidimensionaler Netzwerke, in denen die Aluminium- und Stickstoffatome die Koordinationszahl vier aufweisen.^{69,146-149}

Die Synthese der Iminoalane findet nach der Literatur auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen statt.

In der ersten Variante wurden aus Aminoalanen unter thermischer Eliminierung von Alkanen, Alkenen oder Wasserstoff bislang nur dimere Iminoalane $[\text{CpAlNDipp}]_2$,⁶⁸ $[\text{Mes}^*\text{AlNPh}]_2$ ¹⁴⁴ und ein Trimeres $[\text{MeAlNDipp}]_3$ ⁷⁰ erhalten, das eine dem Borazin vergleichbare Struktur mit planarem Sechsring aufweist. Dabei treten C–H–Aktivierungen im Liganden und Metallierungsreaktionen als häufigste Nebenreaktionen auf. Auch Oligomerisierungen werden häufig als Folgereaktionen berichtet, da das durch Alkan–Abspaltung entstandene Iminoalan sterisch weniger abgeschirmt ist.¹⁵⁰⁻¹⁵²

Bei der zweiten Variante werden Al(I)–Organyle mit organischen Aziden zur Reaktion gebracht. Roesky *et al.* berichteten bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ¹⁸⁷ mit Me_3SiN_3 über das erste bekannte dimere Iminoalan $[\text{Cp}^*\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}-\text{AlN}(\mu-\text{Al}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})\text{NAlCp}^*]$,¹⁵³ das zwei weitgehend planare Al_2N_2 –Ringe aufweist. Aus den erst kürzlich vorgestellten heteroanalogen Gallium– und Aluminium–Vinamidin–Carbenen^{154,155} mit sperrigen Gruppen an den beiden N–Atomen konnten mit dem sterisch anspruchsvollen Triisopropylphenylazid¹⁵⁶ die ersten momeren Imine¹⁵⁷ dargestellt werden, jedoch war die strukturelle Charakterisierung des labileren Aluminium–Derivates bislang nicht möglich.

3.9.2 Darstellung von Amino– und Imino– Aluminium– Vinamidin– Chelaten

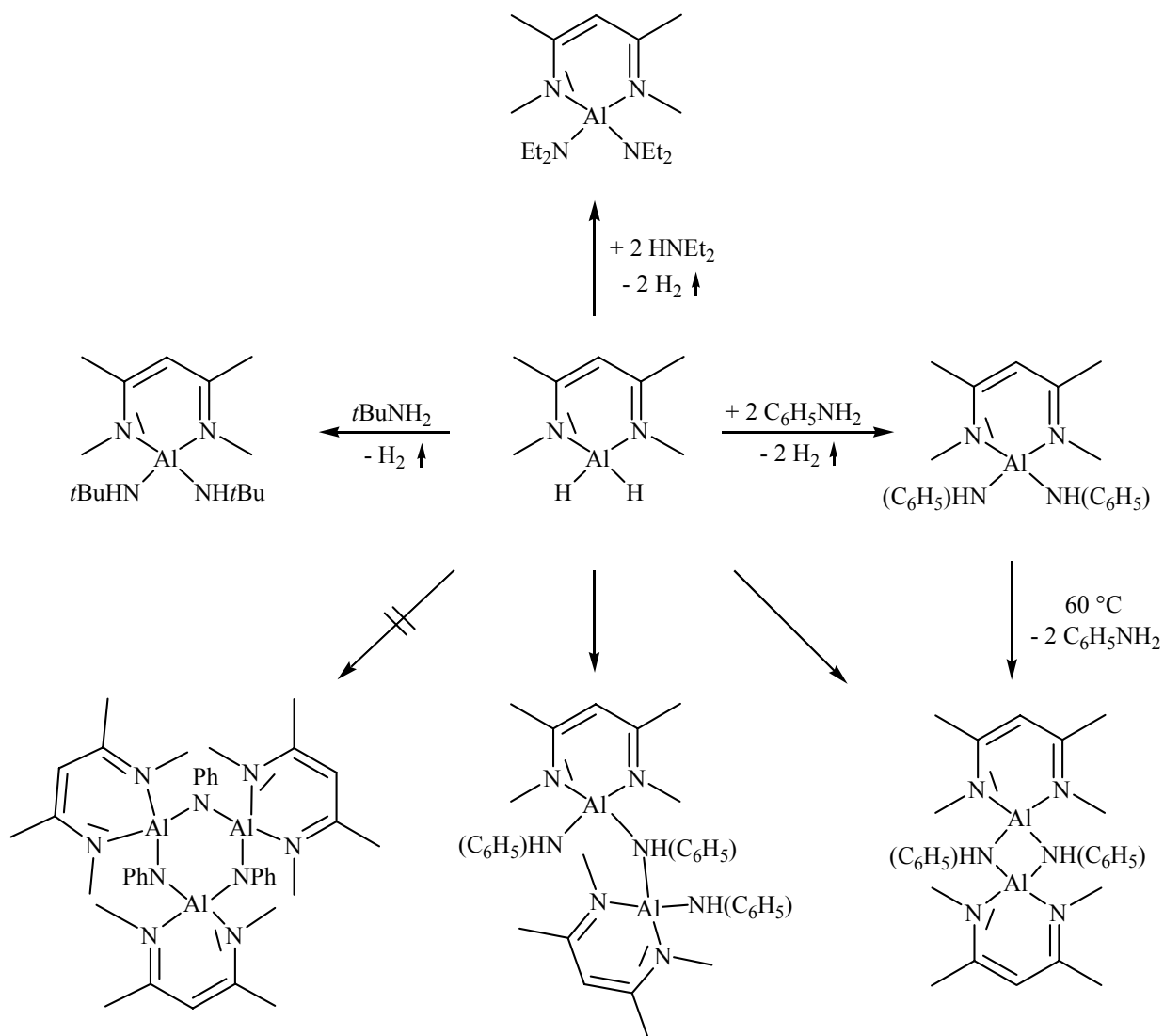
Zur Synthese vinamidinstabilerter Amino– und Iminoalane wurden die hydridischen Alane MeVinAlH_2 und $i\text{PrVinAlH}_2$ mit primären und sekundären Aminen, die sich in den Basizitäten und sterischen Ansprüchen unterscheiden, zur Reaktion gebracht (Schema 22). Die analogen Umsetzungen von dimethylsubstituierten Verbindungen MeVinAlMe_2 , $i\text{PrVinAlMe}_2$ und $t\text{BuVinAlMe}_2$ sowie dem schwächer basischen, phenylsubstituierten Alan PhVinAlH_2 blieben

dagegen ohne Erfolg. Auch aus Dihalogen-Vinamidin-Chelaten $R\text{VinAlX}_2$ konnten mit LiNHPH keine Aminoalane erhalten werden, diese Synthesevariante ist vermutlich auf die Darstellung von Aminogallanen limitiert.¹⁴⁴

Bei der Reaktion von MeVinAlH_2 mit HNEt_2 , $t\text{BuNH}_2$ und PhNH_2 im Verhältnis 1:2 wurden bei 0 °C die entsprechenden Diaminoalane $\text{MeVinAl}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{MeVinAl}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ und $\text{MeVinAl}(\text{NHPH})_2$ erhalten. Beim Erwärmen auf 60 °C entsteht aus dem Phenylderivat unter Eliminierung von Anilin das dimere Alan $[\text{MeVinAlNPh}]_2$. Die *t*Butyl-substituierte Verbindung war durch die bessere Abschirmung des Metallzentrums kinetisch wesentlich stabiler und bildete erst bei Temperaturen oberhalb 100 °C einen unlöslichen Feststoff, der sich jedoch nicht charakterisieren ließ. Das phenylsubstituierte Dimere wird auch durch direkte Umsetzung der beiden Ausgangsverbindungen im stöchiometrischen Verhältnis gebildet und konnte durch Umkristallisation bei -30 °C als Reinstoff isoliert werden. Die Mutterlauge enthielt weitere Komponenten, deren präparative Auftrennung nicht gelang. In den Massenspektren (EI) treten zwei Signale bei $m/z = 579$ und 672 auf. Bei dem Signal bei $m/z = 579$ dürfte es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{PhNH-MeVinAl}-(\mu\text{-NPh})\text{-MeVinAl-NHPH}$ handeln. Es wurde jedoch kein Signal $m/z = 729$ gefunden, das auf das Trimere schließen läßt. Auch Power *et al.*¹⁴⁴ beobachteten bei der Reaktion von Mes^*AlH_2 mit Anilin neben $\text{Mes}^*\text{Al}(\text{NHPH})_2$ und $[\text{Mes}^*\text{AlNPh}]_2$ die Bildung von nicht weiter charakterisierbaren Nebenprodukten. Nur bei der Umsetzung des sterisch stark gehinderten $[\text{2,6-Mes}_2\text{AlH}_2]_2$ mit Anilin wurde neben $[\{2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{AlH}(\mu\text{-NHPH})\}_2]$ mit terminalen Wasserstoffatomen auch das Auftreten von $[\text{2,6-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Al}(\text{H})(\mu\text{-NHPH})_2(\text{NHPH})\text{AlC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2]$ beobachtet.

Da mit Anilin nur Diaminoalane und dimere Iminoalane zugänglich sind, lagen Versuche mit den sterisch anspruchsvolleren 2,6-Dimethylanilin und 2,6-Diisopropylanilin nahe. In beiden Fällen blieb die Bildung des Iminoalans bei Raumtemperatur aus. Bei Temperaturen oberhalb

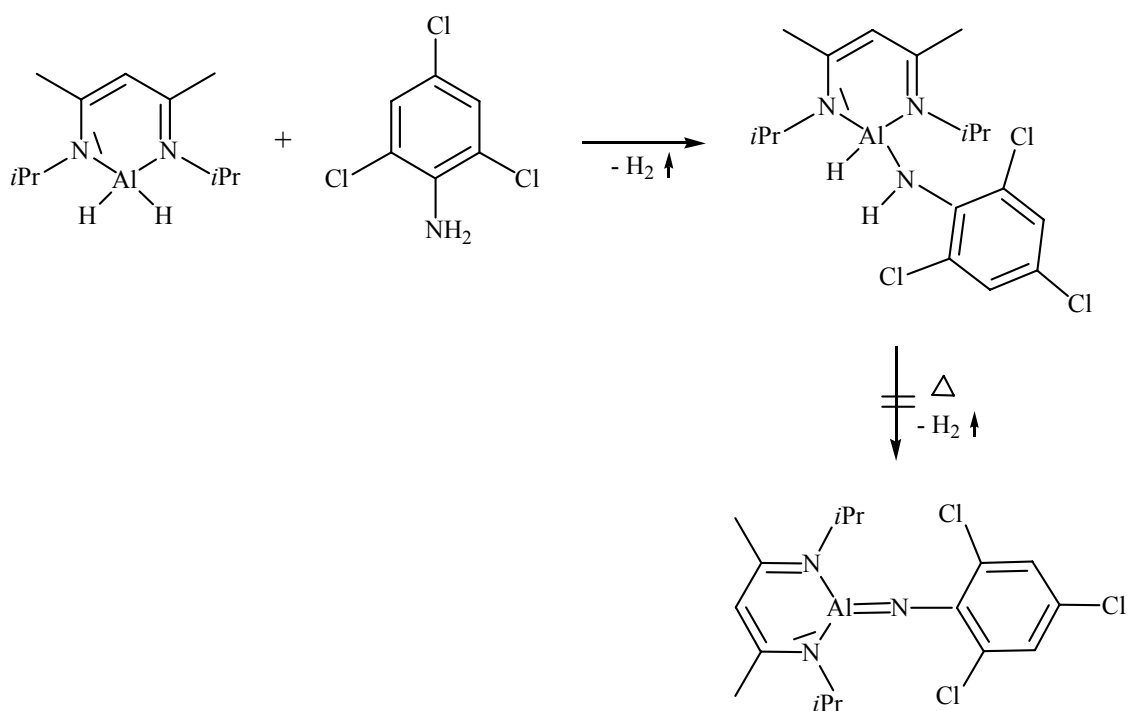
50 °C überwogen, vermutlich durch das thermolabile MeVinAlH₂ ausgelöst, vorwiegend Zersetzungsreaktionen unter Bildung uneinheitlicher Produktgemische.



Schema 22

In weiteren Versuchen wurde daher das basischere *i*PrVinAlH₂, bei dem das Aluminiumzentrum durch die Isopropylsubstituenten an den Stickstoffatomen besser abgeschirmt ist, mit 2,4,6-Trichloranilin, dessen Chlorsubstituenten sowohl einen höheren sterischen Anspruch bewirken als auch die Aminofunktion stärker azidifizieren, umgesetzt (Schema 23). Die Reaktion tritt

bereits bei 0 °C unter Bildung des Aminoalans $iPrVinAl(H)N(H)C_6H_2Cl_3$ ein, das nach Umkristallisation bei -30 °C in Form farbloser, feuchtigkeits- und luftempfindlicher Kristalle in guten Ausbeuten anfällt. Die Eliminierung von Wasserstoff durch Erwärmen im Vakuum ließ sich nicht beobachten, obwohl die Bindungen $Al-H^{\delta-}$ und $N-H^{\delta+}$ eine günstige Polarisierung aufweisen.



Schema 23

3.9.3 Kristallstruktur von $iPrVinAl(H)NHC_6H_2Cl_3$

Die Kristallstrukturanalyse von $iPrVinAl(H)NHC_6H_2Cl_3$ (Abb. 16) zeigt einen planaren C_3N_2Al -Ring mit einheitlichen C-C- und C-N-Abständen, die auf eine Delokalisation der π -Elektronen im Vinamidin-Fragment hinweisen und mit den bei $iPrVinAlH_2$ bzw. $iPrVinAlCl_2$ beobachteten Werten weitgehend übereinstimmen. Der Innenwinkel $N(1)-Al(1)-N(2)$ 100.54° entspricht dem

Mittelwert der oben genannten Referenzverbindungen. Auch die Al–N–Distanzen Al(1)–N(1) 1.885(3), Al(1)–N(2) 1.8902(15) Å sind nur wenig aufgeweitet.

Der Außenwinkel H(1A)–Al(1)–N(3) 109.2° entspricht dem eines idealen Tetraeders und ist, wie bei allen Vinamidin-Alanen des Typs RVinAlX₂ beobachtet, sowohl von den Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen als auch den Halogen- oder Wasserstoff-Atomen am Aluminiumzentrum unabhängig. Der Al–H–Abstand bleibt mit 1.521(3) Å unverändert. Die Al–N(3)–Bindung zum Trichloranilin ist mit 1.857(15) Å nur unwesentlich länger als die bei anderen Verbindungen zwischen dreifach koordiniertem Aluminium und Stickstoff beobachteten Werte (1.784–1.846 Å),¹⁵⁸ aber deutlich kürzer als bei Verbindungen mit tetrakoordinierten Atomen (1.951–2.084 Å).^{92,159,160} Das Stickstoffatom ist trigonal-planar koordiniert, die Summe der Bindungswinkel H(6)–N(3)–Al(1) 101.4(2), Al(1)–N(3)–C(3) 144.9(3), C(3)–N(3)–H(6) 109.2(1)° beträgt 355.5°. Der Trichloranilin-Substituent bildet mit dem C₃N₂Al-Fragment einen Winkel von 90.2°. Dabei liegt ein Chloratom des Aminliganden im Abstand von 3.102 Å oberhalb der Vinamidin Ebene, seine Projektion ungefähr im Mittelpunkt einer Verbindungslinie durch die beiden N(1)- und N(2)-Stickstoffatome. Der Cl(3)–Al(1)–Abstand beträgt 3.334 Å und ist wesentlich länger als bei *i*PrVinAlCl₂ (2.145 Å). Durch die deutliche Aufweitung des Al(1)–N(3)–C(3)–Winkels (144.9°) bzw. Verengung des C(2)–C(3)–C(4)–Winkels (113.56°) werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Chloratoms und dem π-Elektronensystem des Vinamidin-Liganden minimiert. Die N(3)–H(6)^{δ+}- und Al(1)–(H1A)^{δ-}-Bindungen befinden sich nahezu in einer Ebene (Diederwinkel 6.2°). Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen liegt mit 2.47 Å an der Van der Waals-Obergrenze und könnte auf einen beginnenden Übergangszustand bei der Wasserstoffeliminierung unter Bildung von Iminoalanen hinweisen. Eine vergleichbare Bindungssituation wird von einem Addukt aus Dimethylpiperidin und AlH₃ berichtet,¹³⁸ bei dem die Bildung des Iminoalans unter Wasserstoffelimination ebenfalls ausblieb.

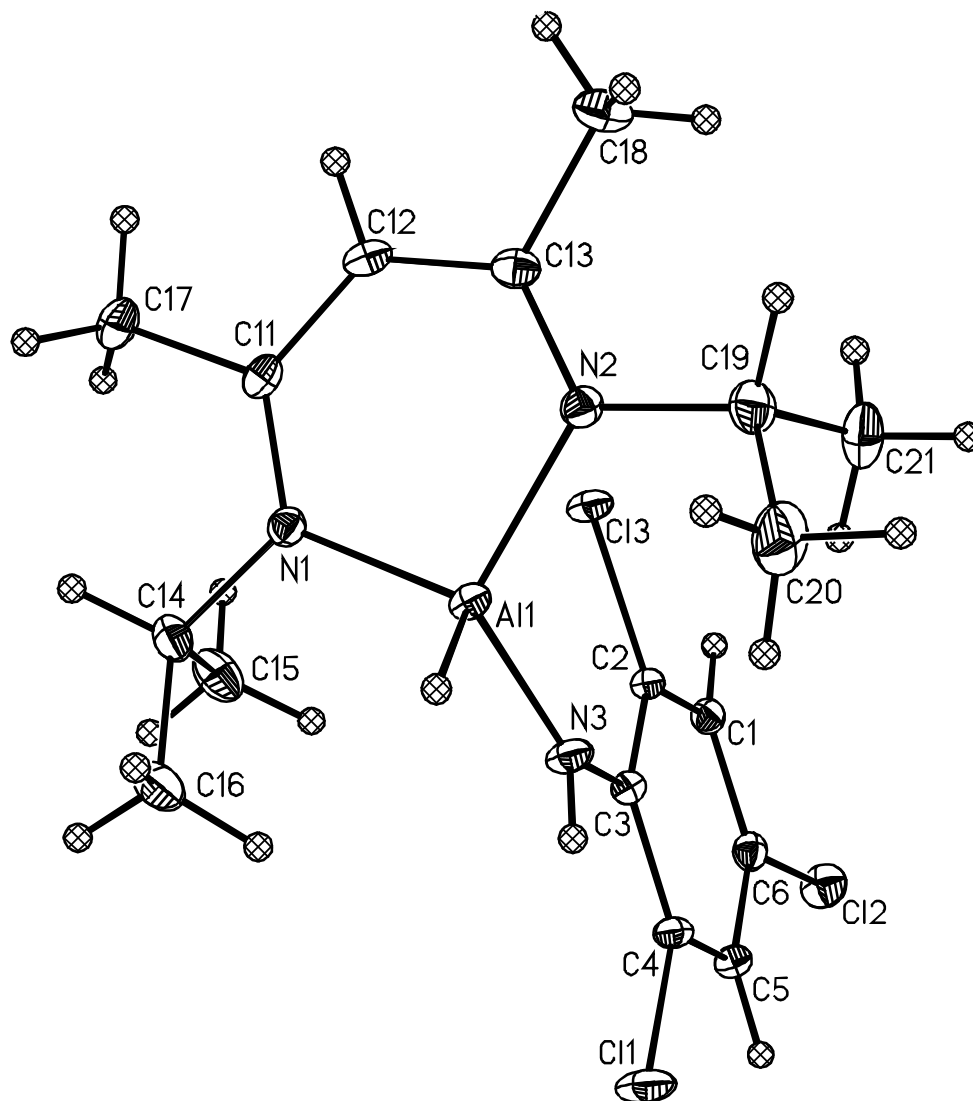


Abbildung 16. Kristallstruktur von $i\text{PrVinAl(H)NHC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$

3.9.4 Spektroskopische Charakterisierung der Amino-Aluminium-Vinamidin-Chelate

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Resonanzen der Amin- und Imin-Liganden im Vergleich zu den freien Aminen zu tiefem Feld verschoben. Auch die ^1H -Signale der Vinamidin-Fragmente werden in der Reihenfolge MeVinAlH_2 , $\text{MeVinAl}(\text{NEt})_2$, $\text{MeVinAl}(\text{NH}t\text{Bu})_2$, $\text{MeVinAlH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ und $[\text{MeVinAlN}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ zunehmend tieffeldverschoben und stimmen bei den letzten beiden Verbindungen bezüglich ihren Signallagen weitgehend mit denen von $(\text{MeVin})_2\text{AlCl}$ und $(\text{MeVin})_3\text{Al}$ überein. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird ein analoger Trend nicht beobachtet. Bei $i\text{PrVinAl}(\text{H})\text{NHC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ dagegen sind die Signallagen nahezu mit den Edukten $i\text{PrVinAlH}_2$ und Trichloranilin identisch. Durch die beiden verschiedenen Substituenten am Aluminiumatom werden die beiden Methylgruppen der Isopropylreste prochiral und daher als Dubletts in den NMR-Spektren beobachtet. Eine vergleichbare Aufspaltung konnte auch bei $i\text{PrVinAlH}(\text{I})$ beobachtet werden. In den ^{27}Al -NMR-Spektren sind die Resonanzen von den Substituenten an den Aluminiumatomen nur wenig beeinflusst (94–105 ppm) und liegen im Erwartungsbereich von vierfach koordiniertem Aluminium.^{75,77,120}

In den Massenspektren (EI) werden bei $\text{MeVinAlH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ und $[\text{MeVinAlN}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ neben den jeweiligen Molekülionen die Fragmente von Anilin und dem Monomeren beobachtet. Bei $i\text{PrVinAl}(\text{H})\text{NHC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ traten nur die Peaks von Trichloranilin und seinen Fragmenten auf. Es konnten keine weiteren Signale beobachtet werden, die auf die Bildung des Imins unter Wasserstoffelimination bzw. des heteroanalogen Vinamidin-Carbens unter α -Eliminierung von Anilin schließen lassen.

3.10 Sauerstoffhaltige–Aluminium–Vinamidin–Chelate

3.10.1 Einleitende Betrachtungen

Organoalumoxane des Typs $(\text{LAIO})_n$ ^{69,161} entstehen vorwiegend bei der kontrollierten Hydrolyse von Aluminiumtrialkylen. Kaminsky *et al.*¹⁶² entdeckten 1980 die technische Bedeutung von Methylalumoxan (MAO) als hochaktivem Kokatalystor in der Ethylen- und Propylen-Polymerisation mit Metallocenen aus Elementen der zweiten Nebengruppe (Bsp. Cp_2ZrMe_2). Die genaue Struktur von MAO ist bislang unbekannt, jedoch wird eine dreidimensionale Käfigstruktur angenommen.¹⁶³ Selbst mit sperrigen *t*Bu-Resten werden Oligomere ($n = 6$,¹⁶³ 7,¹⁶⁴ 8,¹⁶⁴ oder 9¹⁶³) mit Käfigstrukturen favorisiert.

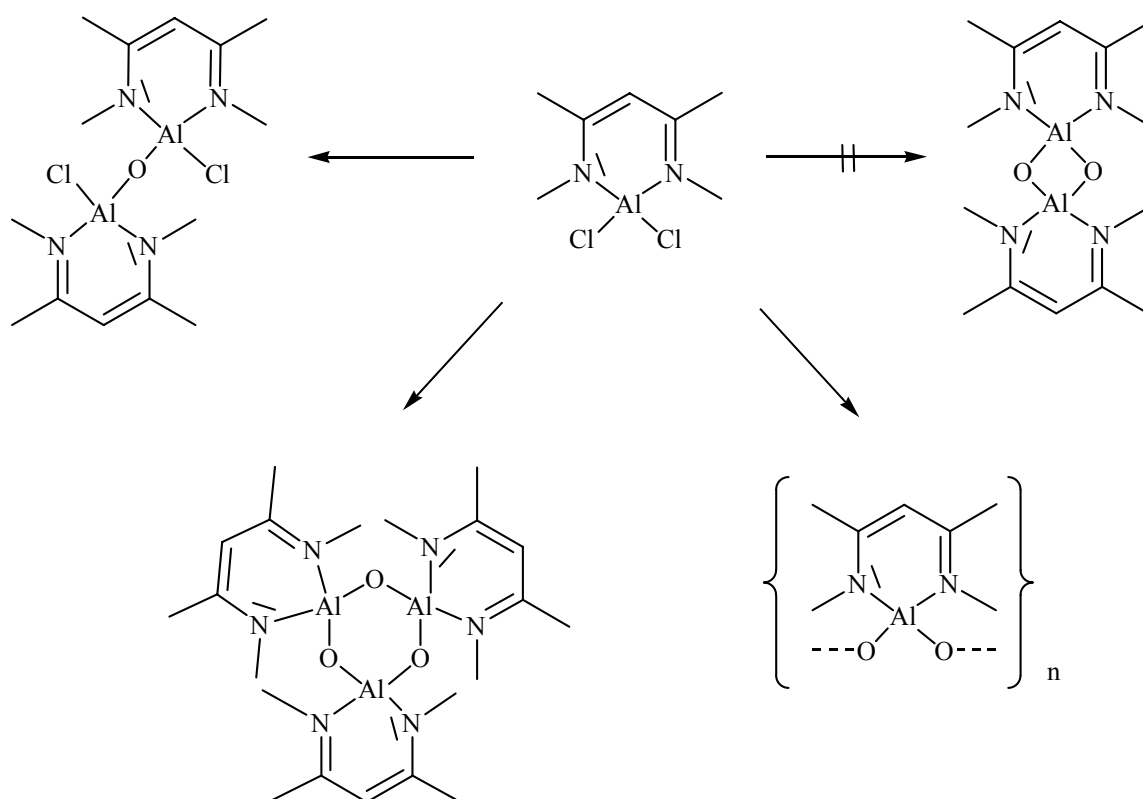
Nur mit sterisch besonders anspruchsvollen Substituenten weichen solche Verbindungen einer höheren Aggregation aus. Power *et al.*¹⁶⁵ stellten ein tetrameres Alumoxan mit dem besonders sperrigen 2,4,6-tris-*t*BuPhenyl-Liganden vor, das als strukturelle Besonderheit einen nahezu planaren Al_4O_4 -Ring aufweist. Daneben sind nur noch zwei weitere Tetramere $\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{CInO}\}_4$ ¹⁶⁶ und $\{(t\text{Bu})_3\text{SiGaO}\}_4$ ¹⁶⁷ mit den höheren Vertretern der dritten Hauptgruppe bekannt. Diese kristallisieren allerdings ebenso wie $(\text{Cp}^*\text{AlE})_4$ mit $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ⁷¹ in einer Kubanstruktur. Auch dimere Alumoxane mit einer planaren Al_2O_2 -Struktureinheit sind in der Literatur zu finden.^{163,164,168-170}

Dimere Verbindungen des Typs $(i\text{PrVinAlS})_2$ mit Schwefel als Brückenatomen konnten dagegen in der vorliegenden Arbeit durch Umsetzung der hydridischen Alane mit Schwefelwasserstoff zugänglich gemacht werden. Power *et al.*¹⁷¹ befaßten sich mit gleichartig aufgebauten Dimeren $(\text{RVinGaO})_2$ und $(\text{RVinGaS})_2$ mit Diisopropylphenyl-Resten an den *N*-Atomen und Gallium als Zentralmetall. Bislang wurden noch keine stabilen, monomeren Verbindungen des Typs RMO

mit Mehrfachbindung zwischen Sauerstoff und den Elementen der dritten Hauptgruppe beschrieben.¹⁵⁸

3.10.2 Darstellung von sauerstoffhaltigen Aluminium–Vinamidin–Chelaten

Neben den bereits erwähnten gemischtsubstituierten Alanen $i\text{PrVinAl(H)I}$ und RVinAl(Me)X , konnten bei der Umsetzung von MeVinAlCl_2 mit Silber(I)oxid in unterschiedlichen Stöchiometrien sauerstoffhaltige Aluminium–Chelate erhalten werden (Schema 24). Die Reaktion von MeVinAlCl_2 mit Ag_2O im Verhältnis 2:1 führt in guten Ausbeuten zum sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex $(\text{MeVinAlCl})_2\text{O}$. Das Reaktionsprodukt wird in Form von farblosen, luft- und sauerstoffempfindlichen Kristallen erhalten. Die Stabilität wird, ebenso wie bei den hydridischen Halogen–Alanen RVinAl(H)X , durch die langsame Dismutierung auch bei -30 °C unter Bildung von MeVinAlX_2 und MeVinAlY_2 beeinträchtigt. Bei Versuchen zur gezielten Synthese von oligomeren Aluminium–Chelaten der Zusammensetzung $\{\text{MeVinAlO}\}_n$ durch Umsetzung von MeVinAlCl_2 mit Silber(I)oxid im Verhältnis 1:1 treten, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, drei neue Verbindungen auf, deren NMR–Resonanzen sich nur wenig von $(\text{MeVinAlCl})_2\text{O}$ unterscheiden. Ein Molekülion bei $m/z = 504$ in den Massenspektren deutet auf das zyklische Trimere hin. Von den anderen beiden Substanzen wurden in den Massenspektren neben den Fragmenten des Vinamidin–Systems keine Signale gefunden, die für niedere, zyklische Oligomere sprechen, obwohl analoge Dimere mit elektropositiveren Schwefel- und Amino–Brückenatomen zugänglich waren. Verbindungen mit einem wesentlich höheren Molekulargewicht ließen sich durch den eingeschränkten Meßbereich des Massenspektrometers nicht nachweisen.



Schema 24

3.10.3 Kristallstruktur von (MeVinAlCl)₂O

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 17) zeigt (MeVinAlCl)₂O als zentrosymmetrisches Molekül, in dem das Inversionszentrum durch ein Sauerstoffatom besetzt ist. Die Bindungsparameter der zentralen, linear aufgebauten AlOAl–Einheit [Al(1)–O(1) 1.6770(6) Å, Al(1)–O(1)–Al(1A) 180°] befinden sich im Erwartungsbereich der in limitierter Zahl beschriebenen Strukturen ähnlicher Verbindungen mit linearem AlOAl–Fragment.¹⁷²⁻¹⁷⁷ Die planaren C₃N₂Al–Ringe liegen mit einem Abstand von 2.8 Å in zueinander parallelen Ebenen. Ein Vergleich der Bindungssituation innerhalb der Sechsringe mit der Struktur von MeVinAlCl₂ zeigt nur geringfügige Differenzen: Die einheitlichen Bindungslängen sich entsprechender C–C– und

C–N–Bindungen im C_3N_2 -Fragment [C(1)–C(2) 1.403(3), C(2)–C(3) 1.402(3), C(1)–N(1), 1.330(2), C(3)–N(2) 1.324(2) Å] deuten auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem hin. Die Al–N–Abstände [Al(1)–N(1) 1.811(16), Al(1)–N(2) 1.817(16) Å] sind, bei einem vergleichbaren N–Al–N–Bindungswinkel [N(1)–Al(1)–N(2) 98.75(7)°] und einem größeren Al–N–C–Innenwinkel [C(3)–N(2)–Al(1) 123.89(12), C(1)–N(1)–Al(1) 123.83(12)°] etwas länger. Der recht deutlichen Aufweitung der Al–Cl–Distanz steht eine geringfügige Aufweitung des Außenwinkels Cl–Al–X (X = O, Cl) gegenüber [Cl(1)–Al(1) 2.1640(9) Å, Cl(1)–Al(1)–O(1) 111.59(4)°]. Nur bei $(\text{MeVinAl})_2\text{Cl}$ in der kovalenten Variante konnte bislang eine noch markantere Verlängerung [Al(1)–Cl(1) 2.274(4) Å] beobachtet werden.

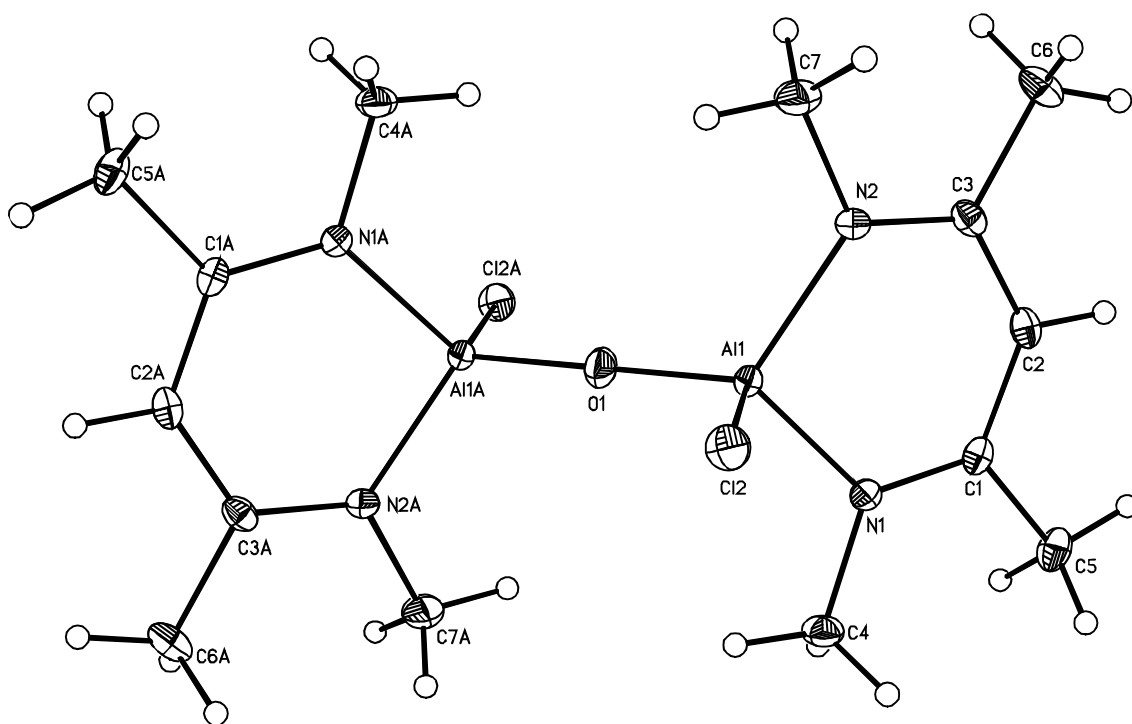


Abbildung 17. Kristallstruktur von $(\text{MeVinAlCl})_2\text{O}$

3.10.4 Spektroskopische Charakterisierung der sauerstoffhaltigen Aluminium–Vinamidin–Chelate

Ein Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen von $(\text{MeVinAlCl})_2\text{O}$ mit dem Dichloralan MeVinAlCl_2 in Benzol als Lösungsmittel ergibt eine geringfügige Verschiebung der Signallagen zu tiefem Feld. Auch beim Übergang zu Dichlormethan als Solvens höherer Polarität werden die Signale zwar deutlich, aber geringer als bei MeVinAlCl_2 tieffeldverschoben. Das im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei 90 ppm beobachtete Signal liegt im unteren Erwartungsbereich von Aluminium der Koordinationszahl vier und ist in Relation zu MeVinAlCl_2 (106 ppm) und $(\text{MeVin})_2\text{AlBr}$ (102 ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben.

Im Massenspektrum werden neben den intensitätsschwachen Signalen des Moleküliions und seiner weiteren Bruchstücke zusätzlich die Signale von MeVinAlCl_2 , das vermutlich durch Dismutierung gebildet wurde, und dessen Fragmentionen in hoher Intensität detektiert. Weitere Signale von $\{\text{MeVinAlO}\}$ oder seinen Oligomeren, die gleichfalls bei der Dismutierung entstehen sollten, konnten allerdings nicht beobachtet werden.

3.11 Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelate (RVinAlS)₂

3.11.1 Einleitende Betrachtungen

Organometall-Chalkogenide des Typs (RME)_n mit M = Al, Ga, In und E = S, Se, Te können nach der Literatur im wesentlichen auf zwei verschiedenen Synthesewegen erhalten werden: In der ersten Variante werden Organometall(III)–Derivate direkt mit den elementaren Chalkogenen oder deren Wasserstoffverbindungen umgesetzt. Dabei entstehen hauptsächlich Oligomere mittlerer Aggregation (n = 4–8).^{21,178-189} Der genaue Reaktionsweg ist bislang unbekannt, jedoch konnten Barron *et al.*¹⁸² bei der Reaktion von Aluminium– und Galliumtrialkylen mit Selen und Tellur Zwischenprodukte des Typs [R₂M(μ–ER)]₂ isolieren. Chalkogen–Aluminium–Verbindungen mit kleinerer Aggregation können auch hier nur mit sterisch anspruchsvollen Liganden erhalten werden. Roesky *et al.*¹⁸⁸ berichteten bei der Umsetzung von (Me₃Si)₃CAI Me₂ mit H₂S über eine dimere Verbindung [(Me₃Si)₃CAIS]₂, mit Gallium wurde hingegen tetrameres [(Me₃Si)₃CGaS]₄ erhalten. Besonders erwähnenswert sind die Reaktionen von Al(I)–Organylen mit Chalkogenen. Bereits 1993 beschrieben Roesky *et al.* die Reaktion von (Cp*Al)₄¹⁹⁰ mit Selen bzw. Tellur zum tetrameren (Cp*AlE)₄ mit Kubanstruktur.⁷¹ Power *et al.* erhielten aus dem erst kürzlich vorgestellten heteroanalogen Vinamidin–Gallium–Carben, das durch sperrige Substituenten an den N–Atomen stabilisiert wird, mit Schwefel und Distickstoffmonoxid chalkogenverbrückte Dimere.¹⁷¹

Bei der zweiten Synthesevariante werden Organometalldihydride mit Selen und Tellur als höheren Homologen der sechsten Hauptgruppe umgesetzt. Als Intermediate nimmt man dabei die Hydroselenide (SeH) und Hydrotelluride (TeH) an.^{191,192} Die Ausbildung der Chalkogenid–Brücke erfolgt durch den nukleophilen Angriff der SeH–Gruppe am Aluminiumzentrum des

benachbarten Moleküls unter Eliminierung von Wasserstoff. Roesky *et al.* gewannen auf diesem Reaktionspfad drei Selen– und Tellur–verbrückte Alane.

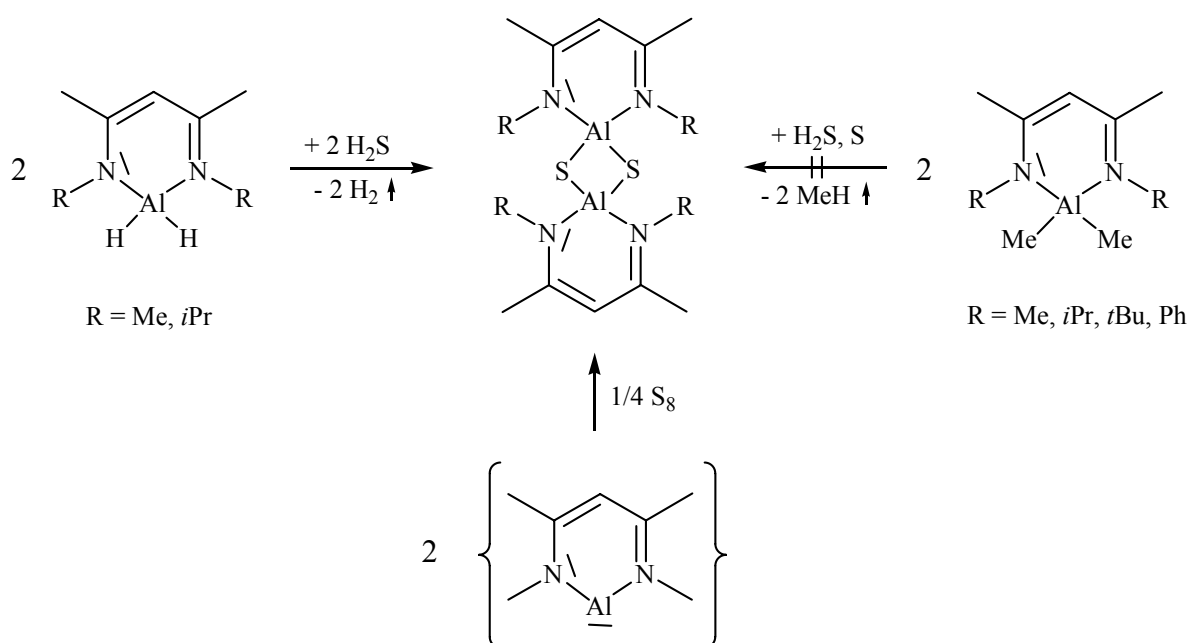
Während das sterisch wenig gehinderte 1–Azaallyl–Aluminiumdihydrid eine dimere Variante mit zwei Chalkogen–Brücken bildet,¹⁹³ können von Metallhydriden mit sterisch anspruchsvolleren Liganden nur monoverbrückte Spezies erhalten werden.^{192,194} Zusätzlich war die Isolierung eines Bishydridoselenid–Vinamidin–Alans RVinAl(SeH)₂ mit sperrigen Gruppen an den beiden *N*-Atomen möglich.

Vergleichbare Reaktionen werden dagegen mit Schwefel gemäß dem HSAB–Konzept von Pearson,¹⁹⁵ das eine schlechte Koordination des relativ harten Aluminiumzentrums an dem weichen Schwefelatom erwarten läßt, nur selten beobachtet. Power *et al.*¹⁹⁶ konnten Mes*AlH₂ mit S(SiMe₃)₂ zur dimeren Verbindung (Mes*AlS)₂ umsetzen. Die vergleichbare sauerstoffhaltige Verbindung (Mes*AlO)₄ ist, wie bereits erwähnt, tetramer und weist als bislang einzige Verbindung dieses Typs einen weitgehend planaren Al₄O₄–Ring auf.¹⁶⁵

3.11.2 Darstellung von Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelaten (RVinAlS)₂

Daher war es naheliegend Aluminium–Schwefel–Chelate aufzubauen, die durch Vinamidin–Liganden mit kleinen Resten an den *N*-Atomen stabilisiert werden (Schema 25). Bereits bei den Versuchen zur Darstellung der heteroanalogen Aluminiumcarbene durch Reduktion der Dibrom–Alane mit Kalium konnten in der Reaktionsmischung durch eine Abfangreaktion mit Schwefel die erwarteten schwefelhaltigen Vinamidin–Chelate in sehr geringen Ausbeuten erhalten und identifiziert werden. Die naheliegenden Reaktionen von Dimethylaluminium–Vinamidin–Chelaten RVinAlMe₂ mit Schwefel oder H₂S als alternative Synthesewege blieben ohne greifbaren Erfolg. Auch die hydridischen Alane RVinAlH₂ konnten mit Schwefel nicht zur Reaktion gebracht werden. Nur die stärker basischen Alane mit Methyl– und Isopropylresten an

den *N*-Atomen bildeten mit H₂S in guten Ausbeuten schwefelverbrückte, dimere Aluminium–Vinamidin–Chelate [RVinAlS]₂, die als farblose, feuchtigkeits– und sauerstoffempfindliche Verbindungen anfielen. Mit phenylsubstituierten Alanen war dagegen keine Reaktion zu beobachten. Höhere Oligomere konnten im Gegensatz zu den Oxo und AminoDerivaten nicht nachgewiesen werden. Vergleichbare, dimere Iminoalane waren durch den höheren sterischen Anspruch der Reste an den Stickstoff–Brückenatomen nur aus MeVinAlH₂ und Aminen zugänglich.



Schema 25

3.11.3 Kristallstruktur des Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelates (*i*PrVinAlS)₂

[*i*PrVinAlS]₂ kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 18). Das zentrale, planar aufgebaute Al₂S₂–Fragment, in dem aus kristallographischen Gründen ein Inversionszentrum liegt, hat eine rautenförmige

Struktur mit gleichen Al–S–Abständen [Al(1)–S(1) 2.286(11), Al(1)–S(1A) 2.2285(11) Å]. Die Summe der Ringinnenwinkel [Al(1)–S(1)–Al(1A) 79.33, S(1)–Al(1)–S(1A) 100.67(4)°] beträgt 360°. Die Ringparameter liegen im Erwartungsbereich, jedoch sind nur wenige strukturell ähnliche Verbindungen bekannt: [Mes*AlS]₂ [Al(1)–S(1) 2.2107(14), Al(1)–S(1A) 2.2083(9), Al(1)–Al(1A) 2.7863(9) Å, Al(1)–S(1)–Al(1A) 78.09(3), S(1)–Al(1)–S(1A) 101.91(3)°],¹⁹⁶ Al(SMe)₃ [Al–S 2.172(2)–2.191(2) Å],¹⁹⁷ [Al{CH(SiMe₃)₂}₂S] [Al–S 2.187(4) Å]¹⁹⁸ und [(Me₂EtC)AlS]₄ [Al–S 2.295–2.319(9) Å].¹⁸⁴ In letzterem weisen die Schwefel- und Aluminiumatome, bedingt durch die Kubanstruktur, allerdings höhere Koordinationszahlen auf. Der Abstand der Aluminium-Atome [Al(1)–Al(1A) 2.845(15) Å] liegt an der Obergrenze kovalenter Einfachbindungen, wie sie bei mehrkernigen Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums gefunden werden.^{69,84}

Auch ein Vergleich mit dem in dieser Arbeit beschriebenen hydridverbrückten, dimeren Alan, das zwar ebenso Isopropylreste trägt aber mit einem perhydrierten “Vinamidin”-Liganden aufgebaut ist, erbringt bei vergleichbarem Abstand der Aluminiumatome als auffälligste Abweichung, bedingt durch die größeren Schwefelbrückenatome, ein umgekehrtes Verhältnis vergleichbarer Winkel im Al₂X₂-Fragment [Al(1)–H(1CA)–Al(1A) 105.1(1.1), H(1C)–Al(1)–H(1CA) 74.9(1.1)°, Al(1)–Al(1A) 2.7286(16) Å]. Die von den Atomen N(1), N(2), Al(1), Al(1A), N(2), N(2A) gebildete Ebene steht nahezu orthogonal zum Al₂S₂-Ring und verbindet die beiden C₃N₂-Ringe der Vinamidin-Fragmente. Die Interplanarwinkel zwischen den Ringen und der verbrückenden Ebene betragen jeweils 15.5°. Daher befinden sich die beiden C₃N₂-Fragmente in zueinander parallelen Ebenen mit einem Abstand von 1.3 Å. Die Bindungsverhältnisse in den beiden C₃N₂Al-Teilsystemen sind weitgehend mit denen von *i*PrVinAlH₂ und *i*PrVinAlCl₂ vergleichbar. Im planaren Ligandensystem weisen gleiche Abstände sich entsprechender Bindungen [C(1)–C(2) 1.4001(4), C(2)–C(3) 1.413(3), N(1)–C(1) 1.320(3), N(2)–C(3) 1.328(3) Å] auf eine Delokalisation der Doppelbindungen hin. Die erwartete

Abhängigkeit der N–Al–N–Bindungswinkel [N(1)–Al(1)–N(2) 99.60(10)°] und Al–N–Bindungslängen [N(1)–Al(1) 1.872(2), N(2)–Al(1) 1.882(2) Å] von der Elektronegativität der Substituenten am Aluminiumzentrum wird beim Vergleich mit *i*PrVinAlCl₂ und *i*PrVinAlH₂ nur für die Bindungswinkel bestätigt. Die Bindungslängen sind mit *i*PrVinAlH₂ identisch und gegenüber *i*PrVinAlCl₂ nur geringfügig verkürzt. Das hydridverbückte Dimere kann infolge der durch Hydrierung geänderten Hybridisierung nicht zum Vergleich herangezogen werden.

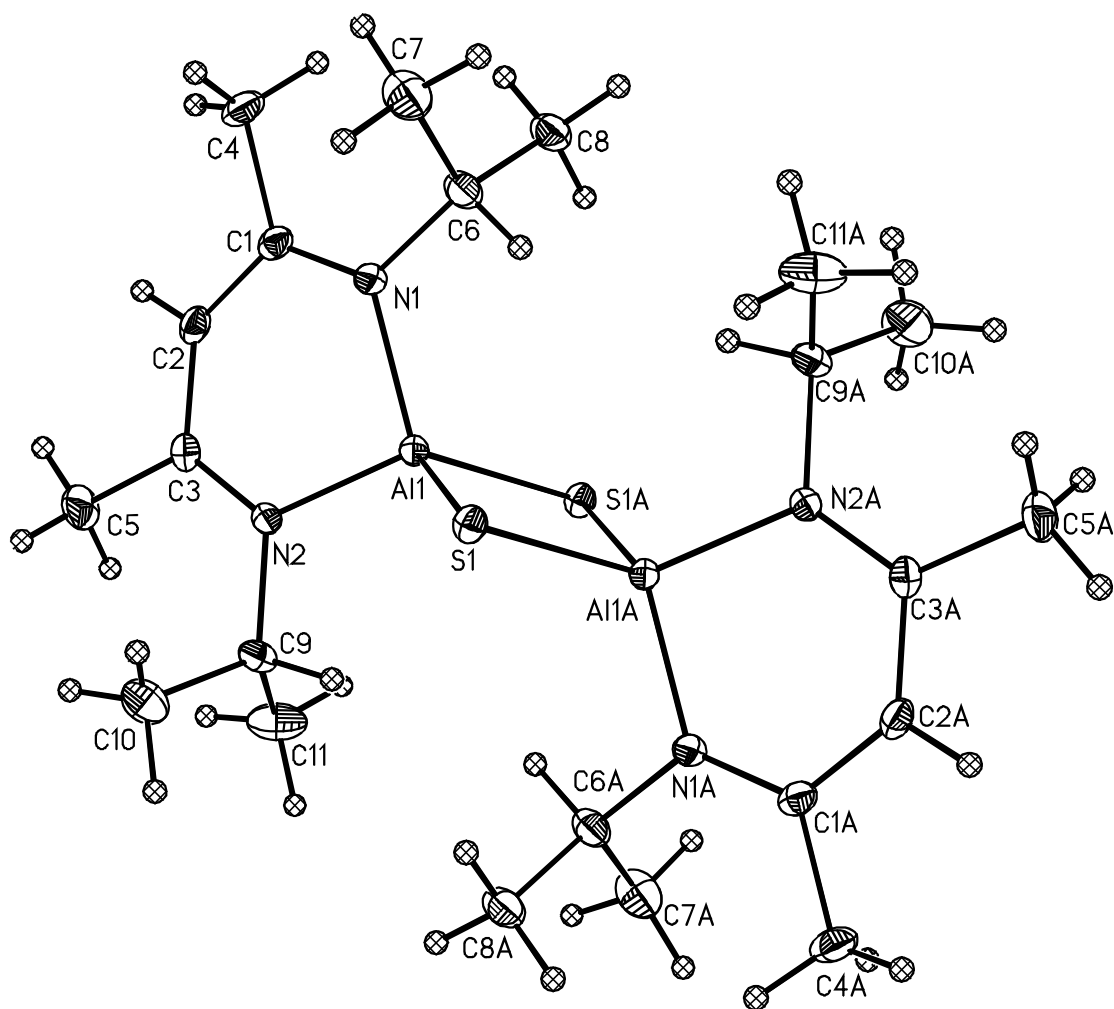


Abbildung 18. Kristallstruktur von (*i*PrVinAlS)₂

3.11.4 Spektroskopische Charakterisierung der Schwefel–Aluminium–Vinamidin–Chelate (RVinAlS)₂

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen der dimeren, schwefelverbrückten Alane (RVinAlS)₂ entsprechen weitgehend den Signallagen der vergleichbaren Dihalogenkomplexe RVinAlX₂ und sind in Relation zu den Dimethyl- oder Dihydrogen-Alanen RVinAlMe₂ bzw. RVinAlH₂ deutlich zu tiefem Feld verschoben. In den ²⁷Al-NMR-Spektren wurden die Signale von (MeVinAlS)₂ bei 124 ppm (C₆D₆) bzw. 126 ppm (CD₂Cl₂) beobachtet.

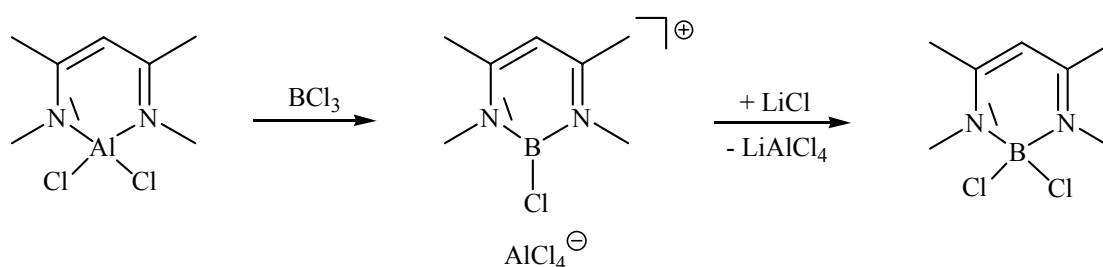
Die Signale des isopropylsubstituierten Derivats (*i*PrVinAlS)₂ treten bei 116 ppm (C₆D₆) bzw. 120 ppm (CD₂Cl₂) auf. Die chemischen Verschiebungen sind nur wenig vom Lösungsmittel und den Substituenten an den *N*-Atomen beeinflusst und liegen mit einer Halbwertsbreite von $\nu_{1/2} \approx 700$ Hz zwischen den bei Dihydrogen- bzw. Dimethyl-Alanen beobachteten Werten im Erwartungsbereich von vierfach koordiniertem Aluminium.^{75,120} Die in Relation zu den Dihalogen-Komplexen wesentlich geringere Halbwertsbreite findet man ebenso bei Trialkylalanen, die in Lösung verbrückte Dimere bilden.

In den Massenspektren (EI) treten neben den intensitätsschwachen Signalen der jeweiligen Molekülionen bei $m/z = 368$ bzw. 480 auch die Peaks der im freien Zustand nicht bekannten Monomeren [RVinAlS] neben weiteren, durch Fragmentierung des Vinamidin-Liganden gebildeten Bruchstücken auf.

3.12 Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelate RVinBCl₂

3.12.1 Einleitende Betrachtungen

Neben Gallium und Aluminium konnten auch mit Bor als Spitzenelement der dritten Hauptgruppe Dichlor–Vinamidin–Chelate RVinBCl₂ generiert werden. Bereits 1990 berichteten Kuhn *et al.*³³ über die Synthese von MeVinBF₂ aus Vinamidin MeVinH und F₃B•OEt₂ mit Triethylamin als Hilfsbase. Durch weitere Reaktion mit F₃B•OEt₂ in unpolaren Solventien wurde [MeVinBF]⁺[BF₄]⁻ zugänglich gemacht, das jedoch strukturell nicht charakterisiert werden konnte. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in unpolaren Solventien sowie den signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebungen in den ¹¹B– und ¹H–NMR–Spektren liegt eine ionische Struktur nahe, die sowohl durch eine formale Hückel–Aromatizität als auch durch die Gitterenergie des Tetrafluoroborat–Salzes stabilisiert werden könnte. Auch Smith *et al.*¹⁹⁹ berichteten über ein Difluor–Bor–Vinamidin–Chelat mit sperrigeren Tolygruppen an den N–Atomen. Durch weitere Reaktion mit Methylmagnesiumbromid wurde der entsprechende Dimethyl–Bor–Komplex erhalten. Mit B(C₆F₅)₃ gelang zwar die Abstraktion einer Methylgruppe, jedoch nicht die strukturelle Charakterisierung der entstandenen Verbindung. NMR–Spektren deuteten einen ionischen Aufbau ohne assoziierte Ionen an. Einen kationischen Chlor–Bor–Komplex [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻ erhielten Kuhn *et al.*³⁵ aus MeVinAlCl₂ und BCl₃ durch formalen Austausch des ringständigen AlCl₂– gegen das isoelektronische BCl₂–Fragment unter Chlorid–Abstraktion (Schema 26). Die Substitution des Tetrachloroaluminat– gegen das stärker nukleophile Chlorid–Ion führte offensichtlich zu einer verstärkten Wechselwirkung mit dem Gegenion unter Bildung von MeVinBCl₂. Beide Verbindungen konnten zwar strukturell nicht charakterisiert werden, jedoch wurde aus den Signallagen in den NMR–Spektren auf den ionischen Aufbau von Neutralverbindung MeVinBCl₂ und Salz [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻ geschlossen.³⁵

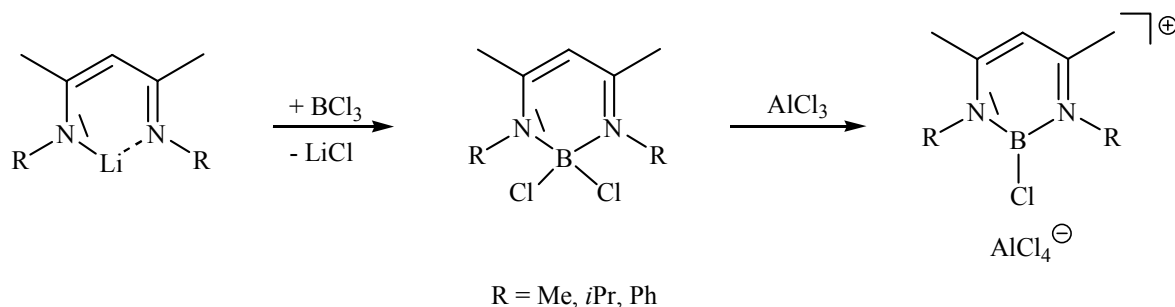


Schema 26

3.12.2 Darstellung von Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelaten RVinBCl₂

Zur Klärung der offen gebliebenen Strukturfrage und Bindungsverhältnisse von Vinamidin–Bor–Chelaten mit ionischem Aufbau wurden in der vorliegenden Arbeit chlorhaltige Borkomplexe mit verschiedenen Substituenten an den *N*-Atomen hergestellt. Analoge Reaktionen der Vinamidine mit Bortrichlorid, H₃B•SMe₂ oder Dichloralkylboranen zu Chelaten des Typs RVinBCl₂, RVinBH₂ und RVinB(R)Cl, die zum Aufbau der vergleichbaren Aluminium- und Galliumverbindungen geeignet waren, blieben ohne Erfolg. Die Darstellung der methylsubstituierten Borkomplexe war auf dem bereits bekannten Reaktionspfad in geringen Ausbeuten möglich,³⁶ jedoch erwies sich die Aufreinigung der Reaktionsmischung als schwierig. Bei den Reaktionen mit *i*PrVinAlCl₂ und PhVinAlCl₂ entstanden nur komplexe und labile Produktgemische, die eine weitergehende Charakterisierung verhinderten. Eine alternative und kürzere Syntheseroute wurde mit der Umsetzung von lithiierten Vinamidinen RVinLi mit BCl₃ gefunden, die in guten Ausbeuten auch den Aufbau von Komplexen mit Isopropyl- und Phenylgruppen an den *N*-Atomen ermöglichte. Diese weisen gegenüber dem methylsubstituierten Derivat andere elektronische Eigenschaften auf. Zugabe von Aluminiumtrichlorid liefert unter Chloridabspaltung die kationischen Komplexe

[RVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻ (Schema 27). Nach Umkristallisation bei - 30 °C wurden die Verbindungen als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Feststoffe erhalten.



Schema 27

3.12.3 Kristallstrukturen von [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻ und *i*PrVinBCl₂

Die Kristallstrukturanalyse von *i*PrVinBCl₂ (Abb. 19) zeigt ein kovalent aufgebautes Molekül mit einem planaren, symmetrischen C₃N₂B–Sechsring. Die einheitlichen Abstände sich entsprechender Bindungen [N(1)–C(2) 1.331(5), C(2)–C(1) 1.393(4) Å] deuten auf eine Delokalisierung der π–Bindungen im Vinamidin–System hin und sind im Vergleich zu den bei *i*PrVinAlCl₂ beobachteten Werten nur unwesentlich verkürzt. Auch die Ringinnenwinkel [B(1)–N(1)–C(2) 120.8(3), N(1)–C(2)–C(1) 120.9(3) und C(2)–C(1)–C(2A) 122.7(9)°] entsprechen nahezu dem Idealwert von 120°. Die Bindungswinkel am Borzentrum [N(1)–B(1)–N(2) 113.9(4), Cl(1)–B(1)–Cl(1A) 105.6(3)°] weichen nur wenig vom idealen Tetraederwinkel ab und werden vermutlich durch den Einbau in das starre Vinamidin–Ringsystem erzwungen. Die B–N–Bindungslängen [1.520(4) Å] befinden sich im Bereich normaler Einfachbindungen ohne π–Wechselwirkungen. Die B–Cl–Distanzen [1.909(3) Å] sind im Vergleich zu BCl₃ [1.736 Å] deutlich aufgeweitet und können als weiterer Hinweis auf den beginnenden Übergang zur ionischen Spezies gewertet werden. Vergleichbare Ringbindungsparameter wurden auch bei den

Verbindungen MeVinBF₂³³ und TolVinBF₂¹⁹⁹ beobachtet. Sie belegen den geringen Einfluß der organischen Substituenten an den Stickstoffatomen und der Halogenreste am Borzentrum auf die Molekülstruktur.

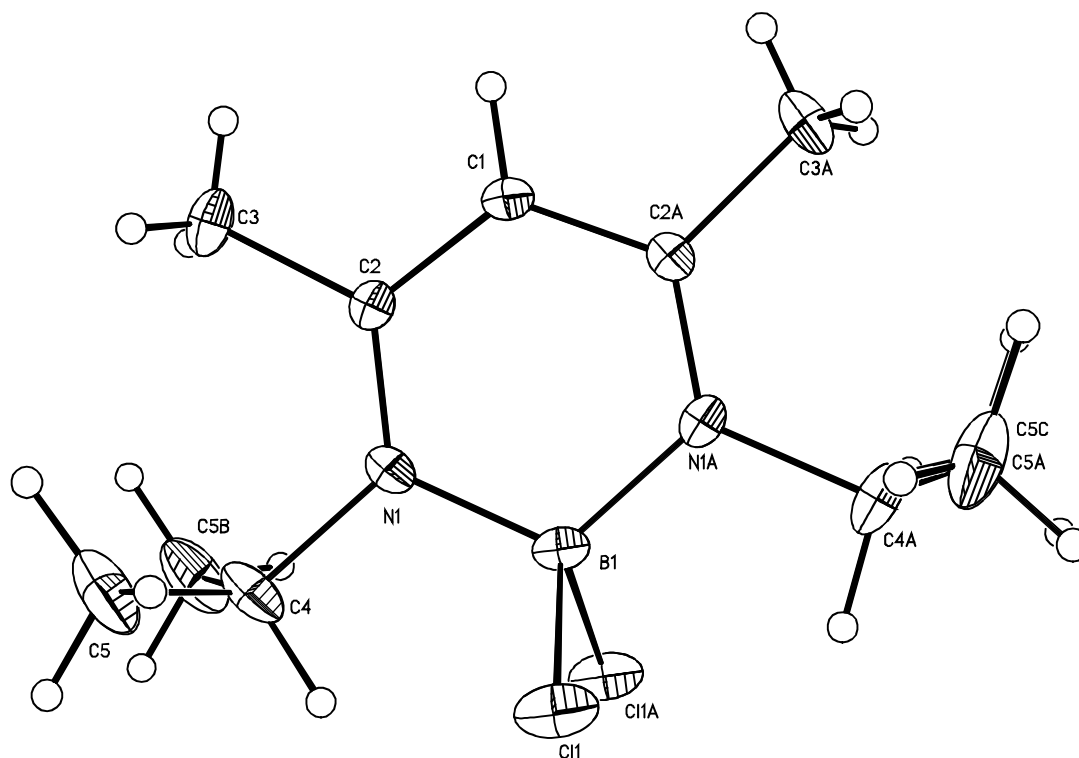


Abbildung 19. Kristallstruktur von *i*PrVinBCl₂

Die kationische Verbindung [MeVinBCl]⁺ [AlCl₄]⁻ kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit 24 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 20). Alle Atome des Kations liegen in einer Ebene, die ringständigen Bindungswinkel weichen nur wenig von 120° ab. Im C₃N₂-Vinamidinfragment unterscheiden sich die Bindungsparameter kaum von denen in *i*PrVinBCl₂. Neben einer Abnahme der C–C- und Zunahme der C–N-Abstände zeigen entsprechende Bindungen, eventuell durch Packungseffekte verursacht, unterschiedliche Bindungslängen [C(1)–C(2) 137.3(15), C(2)–C(3) 138.2 (15), N(1)–C(1) 135.8(12), N(2)–C(3) 133.8(14) Å]. Am

Borzentrum werden durch die trigonal–planare Koordination – die Summe der Winkel am Borzentrum [N(2)–B(1)–N(1) 118.7(3), N(2)–B(1)–Cl(20) 121.8(8), N(1)–B(1)–Cl(20) 120.1(9)°] beträgt 360.6° – deutliche Änderungen der Bindungsparameter und Bindungsverhältnisse sichtbar. Verbindungen, in denen Bor trigonal–planar koordiniert ist, erreichen die stabile Edelgaskonfiguration durch p_π–p_π–Doppelbindungsanteile, wenn die Substituenten, vorzugsweise ebenfalls Elemente aus der zweiten Periode, über freie Elektronenpaare verfügen. Im vorliegenden N₂BCl–Fragment wird daher neben einer deutlichen Zunahme der B–N–Bindungsordnung in Konkurrenz nur eine geringere B–Cl–Bindungsverstärkung erwartet. Die B–N– und B–Cl–Abstände [B(1)–N(1) 1.433(14), B(1)–N(2) 1.423(15), B(1)–Cl(20) 1.728(12) Å] sind im Vergleich zu *i*PrVinAlCl₂ deutlich verkürzt, dabei zeigt aber nur die B–N–Bindung signifikante π–Bindungsanteile. Vergleichbare Distanzen werden in Borazin (1.436 Å), im hexagonalen Bornitrid (1.446 Å) und bei BCl₃ (1.736 Å) beobachtet. Auch die C–C– und C–N–Bindungslängen im Vinamidinfragment stimmen mit Benzol (1.397 Å) und Pyridin (1.355 Å) überein und sprechen für eine formale Hückel–Aromatizität. Ein Vergleich von dem bislang einzigen strukturell charakterisierten, solvensfreien kationischen Alan [DippVinAlMe]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻,¹⁰⁸ bei dem allerdings trotz der starken Abschirmung des Metallzentrums schwache Wechselwirkungen mit dem Liganden auftreten, mit der Neutralverbindung DippVinAlMe₂,¹⁰⁷ ergibt eine ähnliche Abnahme der Al–N–Bindungslängen um ca. 0.1 Å. Die Verkürzung der Bindungen wird beim Aluminium als Element der dritten Periode vorwiegend auf ionische Bindungsanteile zurückgeführt und durch Bestimmung von Rotationsbarrieren und MO–Rechnungen an Aminoalanen bestätigt.^{16,158} In homologen Aminoboranen treten dagegen starke p_π–p_π–Doppelbindungsanteile auf.²⁰⁰ Als weiterer Hinweis auf allenfalls geringe π–Wechselwirkungen kann die hohe Elektrophilie des Aluminiumzentrums gesehen werden, die den Aufbau von kationischen und fluorhaltigen Vinamidin–Chelaten ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten verhindert. Dagegen konnte mit

Bor als Vertreter der zweiten Periode und identischen Vinamidin–Liganden sowohl ionisches [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻ als auch der bekannte Difluor–Komplex MeVinBF₂³³ isoliert werden. Difluor–Vinamidin–Bor–Chelate zeigen in Relation zu den Chloriden eine wesentlich geringere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff und sind thermisch deutlich belastbarer.

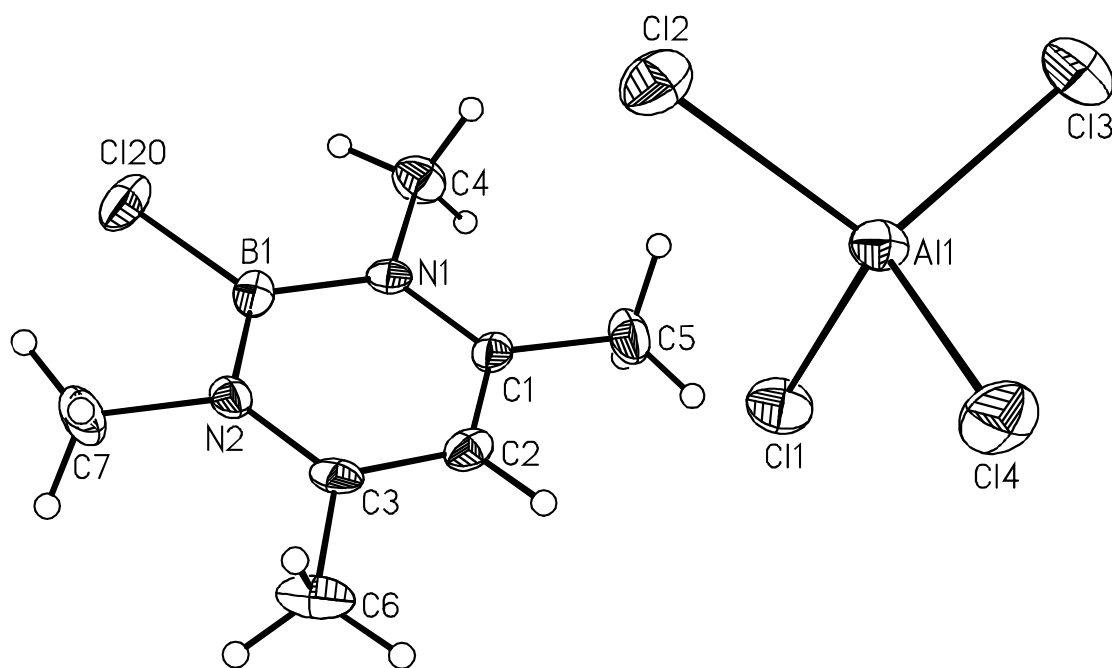


Abbildung 20. Kristallstruktur von [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻

3.12.4 Spektroskopische Charakterisierung der Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelate RVinBCl₂

Die ¹H–NMR–Resonanzen in den Spektren von *i*PrVinBCl₂ mit kovalentem Aufbau sind im Vergleich zum homologen *i*PrVinAlCl₂ durchgängig zu tiefem Feld verschoben. Die ¹H–Signale der Isopropylsubstituenten an den *N*–Atomen und das Methinproton des Vinamidinsystems

zeigen dabei die auffälligsten Differenzen. In den ¹³C{¹H}–NMR–Spektren werden dagegen keine signifikanten Veränderungen festgestellt.

Einen vergleichbaren Trend findet man auch in den NMR–Spektren von MeVinBCl₂, jedoch macht sich hier eine stärkere Verschiebung der *N*–Methylgruppe (¹³C bzw. ¹H) und des Methinprotons in den ¹H– und ¹³C{¹H}–NMR–Spektren bemerkbar, die auf eine zunehmende Aufweitung der B–Cl–Bindungen oder die Bildung eines assoziierten Ionenpaares hinweist. Die kationische Verbindung [MeVinBCl]⁺[AlCl₄][–] liegt durch das schwach koordinierende Tetrachloroaluminat in dissoziierter Form vor. Die beiden Signale werden im Vergleich zu MeVinBCl₂ noch weiter zu tiefem Feld verschoben und befinden sich nahezu im Bereich von aromatischen Verbindungen. Das sp²–hybridisierte BCl–Fragment könnte unter Beteiligung des leeren p–Orbitals einen formalen Hückel–Aromaten aufbauen, in dem die Ladung partiell zyklisch delokalisiert ist. Allerdings kann die positive Ladung des Kations einen weiteren Anteil zur beobachteten Entschirmung beitragen.

Auch in den ¹¹B–NMR–Spektren kommt der Beitrag der exozyklischen Substituenten bzw. der beiden Ringstickstoffatome zur Oktettstabilisierung am Borzentrum in den beobachteten Signallagen und Halbwertsbreiten zum Ausdruck. In Komplexen, in denen das Borzentrum tetraedrisch koordiniert ist, finden sich die Resonanzen mit kleinen Halbwertsbreiten ($\nu_{1/2} \approx 300$ Hz) bei hohem Feld: TolVinBF₂ (2.0 ppm),¹⁹⁹ MeVinBF₂ (3.3 ppm)³⁵ und TolVinBMe₂ (1.1 ppm).¹⁹⁹ Der Übergang zu Chelaten, in denen sich unter beginnender Lockerung einer Ligandenbindung ein trigonal–planar koordiniertes Borzentrum bildet, das unter Ausbildung von π –Wechselwirkungen stabilisiert wird, kommt in einer zunehmenden Verschiebung zu tiefem Feld zum Ausdruck: *i*PrVinBCl₂ (10.0 ppm), MeVinBCl₂ (22.1 ppm). Dabei zeigt ein Vergleich mit den Diaminboranen (Me₂N)BF (21.8 ppm) und (Me₂N)BCl (27.9 ppm),²⁰¹ daß die Signallagen von dem formalen Charakter der Heteroaromatizität weitgehend unbeeinflusst sind und im wesentlichen durch π –Wechselwirkungen hervorgerufen werden. In den kationisch

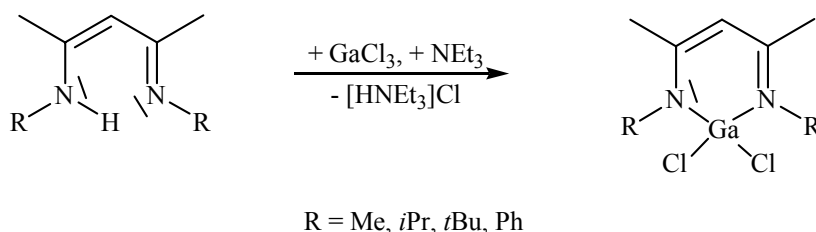
aufgebauten Verbindungen, die wegen der schwach koordinierenden Gegenionen als nicht assoziierte Ionen vorliegen, werden die Signale mit größerer Halbwertsbreite bei tiefem Feld gefunden: [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻ (31.1 ppm), [MeVinBEt]⁺[AlCl₄]⁻ (36.8 ppm)³⁵ und [ToIVinBMe]⁺[MeB(C₆F₅)₃]⁻ (37.1 ppm).¹⁹⁹ Die beobachteten Signallagen und Linienbreiten ($\nu_{1/2} \approx 1300$ Hz) sind typisch für Bor der Koordinationszahl drei.^{202,203} In den ²⁷Al–NMR–Spektren wird bei Verbindungen mit [AlCl₄]⁻–Gegenion eine Resonanz bei 104 ppm beobachtet, die für nicht–koordiniertes [AlCl₄]⁻ charakteristisch ist.^{78,79}

In den Massenspektren (EI) werden neben den intensitätsschwachen Signalen der jeweiligen Molekülionen die durch Chloridabstraktion gebildeten Fragmentionen [RVinBCl]⁺ als Base–Peaks beobachtet. Fragmentierungen an den *N*–Substituenten treten nur in geringem Umfang auf. Die bevorzugte Bildung der Kationen könnte daher auch auf die besondere Stabilität der pseudoaromatischen Ionen hinweisen.

3.13 Dichloro–Gallium–Vinamidin–Chelate RVinGaCl_2

3.13.1 Darstellung von Dichloro–Gallium–Vinamidin–Chelaten RVinGaCl_2

Wie bereits bei der Darstellung der Dichlor–Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAlCl_2 (Synthesevariante 1) beschrieben, lassen sich auch die entsprechenden Gallium–Komplexe RVinGaCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}$) aus den jeweiligen Vinamidinen RVinH , frisch sublimiertem Gallium(III)chlorid und Triethylamin als Hilfsbase zugänglich machen, jedoch war das Problem der Aufreinigung nicht gelöst.³⁶ Zu Beginn dieser Arbeit wurden Dichloraluminium– und Dichlorgallium–Vinamidin–Chelate als geeignete Edukte zur Darstellung von niedervalenten Al(I) – bzw. Ga(I) –Chelaten angenommen.³⁶ Um die elektronischen und sterischen Auswirkungen der Stickstoff–Substituenten zu untersuchen, wurde die Synthese zusätzlich auf Galliumkomplexe mit Phenyl– und tert.–Butyl–Substituenten ausgedehnt (Schema 28). Polymere Nebenprodukte und Triethylammoniumchlorid wurden durch Extraktion mit Toluol abgetrennt. Das Rohprodukt wurde abschließend sublimiert ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) oder durch wiederholte Umkristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$).



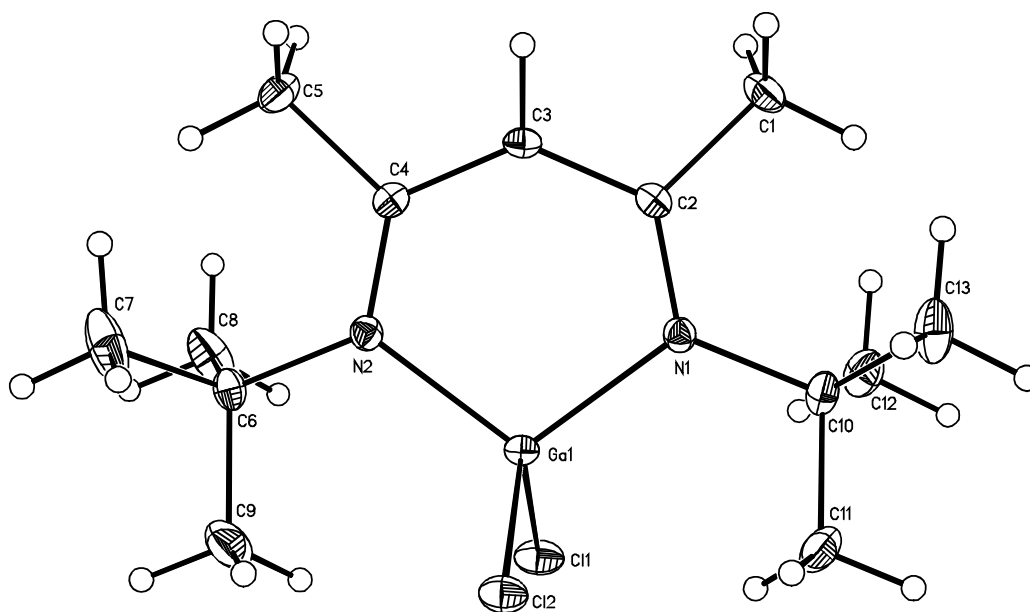
Schema 28

Die Galliumverbindungen RVinGaCl_2 entstehen im Vergleich zu den Alanen RVinAlCl_2 in besseren Ausbeuten als hydrolyse– und luftempfindliche Feststoffe und sind thermisch deutlich belastbarer. Obwohl Gallium als Nachfolgeelement des 3d–Blocks thermodynamisch stabilere

Vinamidin–Komplexe bildet, die eine aufschlussreiche Folgechemie in Aussicht stellten, konnten keine weiteren Versuche durchgeführt werden, da weder metallisches Gallium noch geeignete Galliumhalogenide zur Verfügung standen.

3.13.2 Kristallstruktur von *t*BuVinGaCl₂

Die Strukturanalyse (Abb. 21) des in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisierenden *t*BuVinGaCl₂, belegt ein nahezu planares Molekül [Interplanarwinkel (Al(1)N(1)N(2)/N(1)C(2)C(3)C(4)N(2) 3.3°]. Die Bindungswinkel und Abstände im Vinamidin–Fragment unterscheiden sich im Vergleich zu MeVinGaCl₂³⁶ und den homologen Verbindungen *i*PrVinBCl₂ bzw. *i*PrVinAlCl₂ nur wenig. Auch hier weisen die einheitlichen Distanzen sich entsprechender Bindungen, die kürzer als normale Einfachbindungen sind, auf ein delokalisiertes π –System hin [N(1)–C(2) 1.339(3), C(2)–C(3) 1.401(3), C(3)–C(4) 1.407(3), C(4)–N(2) 1.334(5) Å]. Die Ga–N–Bindungen [Ga(1)–N(1) 1.91(5), Ga(1)–N(2) 1.913(7) Å] lassen sich als klassische σ –Bindungen interpretieren.⁶⁹ Auch *ab initio*–Berechnungen am Modellsystem ergaben keine wesentlichen π –Wechselwirkungen in den Ga–N–Bindungen.²⁰⁴ Der strukturelle Vergleich mit MeVinGaCl₂³⁶ ergibt eine deutliche Aufweitung des Ringinnenwinkels am Metallatom [N(1)–Al(1)–N(2) 106.98(8)°], die durch eine ebenso deutliche Verengung der Innenwinkel an den ringständigen Stickstoffatomen [Ga(1)–N(1)–C(2) 115.33(16), Ga(1)–N(2)–C(4) 115.63(14)°] kompensiert wird. Auch die geringfügige Aufweitung des Winkels Cl(1)–Ga(1)–Cl(2) und der exozyklischen Ga–Cl–Abstände beim Übergang von MeVinGaCl₂ [108.3(0.4)° bzw. 2.165(1) Å] zu *t*BuVinGaCl₂ [112.53(7)° bzw. 2.1924 Å] kann im Zusammenhang mit dem sterischen Anspruch der tert.–Butylgruppen gesehen werden.

Abbildung 21. Kristallstruktur von *t*BuVinGaCl₂

3.13.3 Spektroskopische Charakterisierung der Dichloro–Gallium–Vinamidin–Chelate RVinGaCl₂

Die ¹H– und ¹³C{¹H}–NMR–Spektren der Dichlorgallane zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Dichloralanen identische Signallagen. In den ⁷¹Ga–NMR–Spektren finden sich die Resonanzen und Halbwertsbreiten ($\nu_{1/2} \approx 1700$ Hz) im Erwartungsbereich von Gallium(III)–Komplexen.^{75,205} Dabei ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von den *N*–Substituenten deutlich zu beobachten: MeVinGaCl₂ (276 ppm), *i*PrVinGaCl₂ (253 ppm), *t*BuGaCl₂ (235 ppm) und PhVinGaCl₂ (258 ppm). Die entsprechende Differenzierung wird in den ²⁷Al–Resonanzen der Aluminiumderivate nur wesentlich schwächer deutlich: MeVinAlCl₂ (103 ppm), *i*PrVinGaCl₂ (102 ppm), *t*BuVinGaCl₂ (97 ppm) und PhVinGaCl₂ (99 ppm). In den Massenspektren (EI) werden neben den intensitätsschwachen Signalen der Molekülonen weitere Peaks von Fragmentionen beobachtet, die durch Abspaltung der Substituenten an den Gallium– und Stickstoffatomen entstehen.

3.14 Al(I)– und Ga(I)–Vinamidin–Chelate

3.14.1 Einleitende Betrachtungen

Niedervalente Verbindungen mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe haben in den letzten Jahren zunehmende Beachtung gefunden. Besonderes Interesse weckten Aspekte zum strukturellen Aufbau, zu den Bindungsverhältnissen und geeigneten Synthesemethoden.^{158,206-208} Spezies mit kleiner Assoziation können prinzipiell nur mit sterisch besonders anspruchsvollen Liganden erhalten werden und liegen vor allem in verdünnten Lösungen oder der Gasphase als Monomere vor. Im Festkörper bilden sich unter koordinativer Absättigung häufig niedrig assoziierte Aggregate. Die Darstellung von metallorganischen Ga(I)–Verbindungen erfolgt entweder durch Reduktion von Ga(III)–Komplexen oder durch Substitution des Halogenatoms in Ga(I)–Halogeniden. Die Stabilität der Oxidationsstufe (I) nimmt bei Elementen der dritten Hauptgruppe vom Aluminium zum Thallium zu, daher wurden zuerst Komplexe mit den höheren Homologen erhalten. Power *et al.*^{26,27} berichteten 1998 über die ersten stabilen monomeren In(I)– und Tl(I)–Komplexe mit dem extrem sperrigen Phenyl–2,6–bis(2,4,6–triisopropylphenyl)–Liganden,²⁰⁹ die in der Valenzschale nur zwei Elektronenpaare aufweisen. Bei dem analog aufgebauten Gallium–Chelat war die kinetische Stabilisierung sogar mit diesem Liganden nicht mehr ausreichend und machte eine zusätzliche Stabilisierung notwendig. Durch Koordination mit einem Eisen–Carbonyl–Fragment wurde ein Komplex erhalten, in dem das Galliumzentrum allerdings die Koordinationszahl 2 aufweist.²¹⁰ Niedervalente Galliumchelate bilden gewöhnlich Hexamere²² und Tetramere^{20,21} des Typs $[\text{GaR}]_6$ bzw. $[\text{GaR}]_4$, die in verdünnten Lösungen oder der Gasphase zu Monomeren dissoziieren.²³ Schnöckel *et al.*²¹¹ erhielten aus “GaCl” mit MgCp_2 die Halbsandwichverbindung GaCp, die in aromatischen Lösungsmitteln monomer vorliegt, ungeklärt bleibt jedoch der Aufbau im Festkörper. Kleinere Assoziationsgrade sind im festen

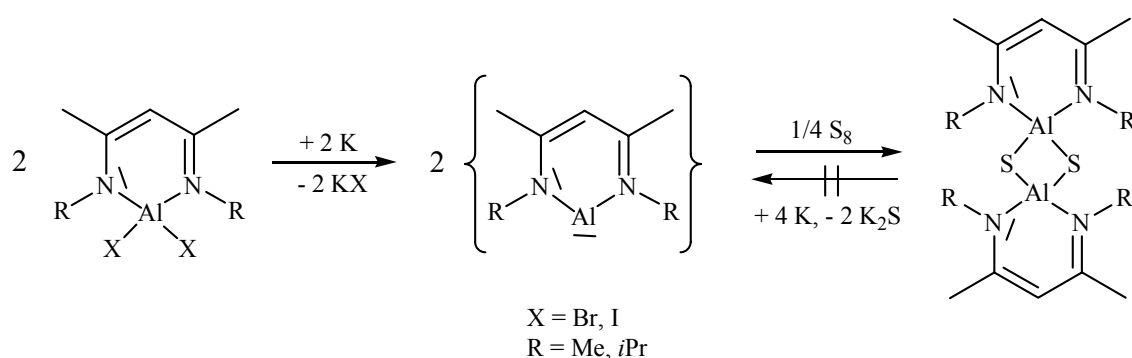
Zustand sehr selten. Dimere Ga(II)–Verbindungen des Typs $[\text{Ga}\{\text{HC}(t\text{BuN})\}_2]_2$ ¹⁴ sind sowohl durch Schmidbaur *et al.* als auch von Cowley *et al.* $[\{\text{HC}(t\text{BuN})_2\}\text{GaGa}\{\text{HC}(t\text{BuN})\}]$ ²¹² bekannt geworden. Durch weitere Reduktion mit Kalium konnte $[\text{K}(\text{18Krone6})(\text{THF})_2][\text{Ga}\{\text{HC}(t\text{BuN})\}_2]$ ¹⁴ erhalten werden, dessen Anion ein isoelektronisches, heteroanaloges Imidazol–2–yliden darstellt. Parkin *et al.*²⁵ gelang die erste strukturell charakterisierte, monomere Neutralverbindung GaTp^* mit einem sterisch anspruchsvollen Tris–(3,5–di–*t*butyl–pyrazolyl)–hydroborato–Liganden.

Verbindungen des subvalenten Aluminiums sind in den chemischen und strukturellen Eigenschaften weitgehend mit Ga(I)– und Ga(II)–Komplexen vergleichbar, jedoch sind diese als niedrigere Vertreter der dritten Hauptgruppe wesentlich instabiler. Es sind nur sehr wenige neutrale tetramere Al(I)–Chelate bekannt: $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$,^{71,190} $[(\text{CpAl})_4]$,²⁴ $[\{(\text{CMe}_3)_3\text{SiAl}\}_4]$,¹⁶ $[\{(\text{SiMe}_3)_3\text{CAI}\}_4]$,¹⁷ $[\text{Cp}^*_3\text{Al}_3\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2]$,¹⁸ und $[\{(\text{SiMe}_3)_3\text{SiAl}\}_4]$.¹⁹ Im Festkörper tritt die koordinative Absättigung unter Bildung tetramerer Spezies auf, in denen die Metallzentren Tetraeder bilden. In verdünnten Lösungen wird häufig die Dissoziation unter Bildung nicht eindeutig charakterisierbarer Aggregate beobachtet. $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ zerfällt beim Erwärmen oder in der Gasphase in Monomere.²⁴ Im Gegensatz zum homologen $[(\text{CpGa})_4]$ und dem sterisch stärker abgeschirmten $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ zeigt $[(\text{CpAl})_4]$ eine extreme Temperaturempfindlichkeit. Eine weitere Stabilisierung tritt im $[\text{Cp}^*\text{AlFe}(\text{CO})_4]$ ²¹³ durch die Koordination eines Eisentetracarbonyl–Fragments auf. Weitere Vertreter der Verbindungsklasse subvalenter Aluminiumverbindungen sind dimere Al(II)–Chelate des Typs $[(\text{AlR}_2)_2]$ ^{214–218} und Komplexe, die formal Alandiyle enthalten.^{219–221}

3.14.2 Versuche zur Darstellung von Al(I)– und Ga(I)–Vinamidin–Chelaten

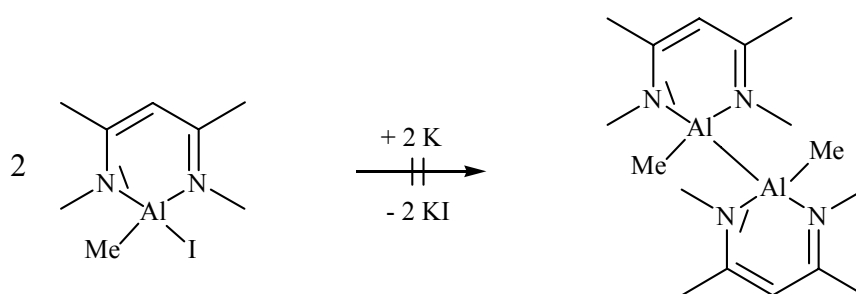
Zu Beginn dieser Arbeit galten die Dichloraluminium– und Dichlorgallium–Vinamidin–Chelate RVinAlCl_2 bzw. RVinGaCl_2 mit $\text{R} = \text{Me}$, $t\text{Bu}$ als geeignete Edukte zur Darstellung von niedervalenten Al(I)– bzw. Ga(I)–Chelaten.³⁶ Durch Reduktion mit Kalium in Diethylether wurden die entsprechenden heteroanalogen Metallacarbene RVinGa und RVinAl gewonnen, jedoch war deren strukturelle Charakterisierung bislang nicht gelungen.³⁵ Um die sterischen und elektronischen Auswirkungen der Stickstoff–Substituenten zu untersuchen, wurde in Fortsetzung dieser Arbeit die Synthese zusätzlich auf Dichlor–Vinamidin–Chelate mit $\text{R} = i\text{Pr}$, Ph übertragen. Obwohl 252 Reduktionsversuche unter Variation der Reaktionsparameter Temperatur, Lösungsmittel (Diethylether, Tetrahydrofuran, Petrolether, Toluol), Reaktionszeit und Stöchiometrie der Edukte durchgeführt wurden, konnte die Bildung vinamidinstabiler Metallacarbene nicht bestätigt werden. Reduktionsmittel waren die Alkalimetalle (Li/Naphthalin, Natrium, Kalium), Natrium– und Kaliumamalgam, Na/K–Legierung oder C_8K . Als Reaktionsendprodukte wurden ausschließlich komplexe, temperatur–, luft– und feuchtigkeitsempfindliche Produktgemische erhalten, deren weitere präparative Aufreinigung nicht gelang. In den ^1H –NMR–Spektren wurden jeweils breite Resonanzen im Bereich der von den Edukten bekannten Signallagen beobachtet, die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –NMR–Spektren zeigten hingegen die Bildung verschiedener Spezies. Auch in den Massenspektren deuteten keine Signale auf die Bildung von Monomeren oder höher assoziierten Metallacarbene hin. Bei vorzeitigem Reaktionsabbruch wurden neben den Ausgangssubstanzen vergleichbare Produktmischungen erhalten, die entweder auf schnellere Folgereaktionen des gebildeten Metallacarbon–Intermediats oder andere Reaktionswege hinwiesen. Daher wurden für weitere Versuche zuerst die analogen, jedoch substitutionslabileren Dibrom– und Diiod–Vinamidin–Alane RVinAlBr_2 bzw. RVinAlI_2 aufgebaut, deren Reduktion bei tieferen Temperaturen mögliche Nebenreaktionen unterdrücken sollte. Entgegen der Erwartung wurden zwar ähnliche Produktmischungen erhalten, jedoch

konnte erstmals durch eine Abfangreaktion mit Schwefel die Bildung dimerer, schwefelverbrückter Alane $[\text{RVinAlS}]_2$ als Hinweis auf die Existenz von Metallacarbene erhalten werden (Schema 29). Diese können, obwohl sie nur in geringen Ausbeuten entstehen, durch ihre geringe Löslichkeit leicht abgetrennt werden und entstehen ferner, wie bereits im Abschnitt der Vinamidin-Schwefel-Alane erörtert, in guten Ausbeuten bei der Reaktion der basischeren, hydridischen Alane RVinAlH_2 mit Methyl- und Isopropylsubstituenten an den *N*-Atomen und H_2S . Die umgekehrte Darstellung der Metallacarbene durch Reduktion der schwefelverbrückten Alane mit Kalium, die zur Darstellung analoger Imidazolidin-2-ylidenen aus Imidazol-2-thionen geeignet ist,³ blieb ohne Erfolg.



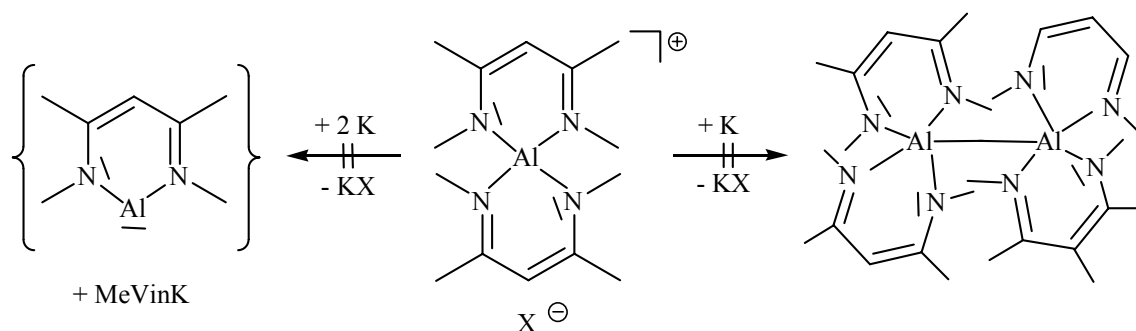
Schema 29

Auch auf anderen, alternativen Synthesewegen war die Darstellung von Metallacarbene oder Aluminium-Vinamidin-Chelaten mit Metallwechselwirkung nicht gelungen. Bei der Reduktion des gemischtsubstituierten Vinamidin-Alans $\text{MeVinAl}(\text{Me})\text{I}$ traten keine Dimeren auf (Schema 30).



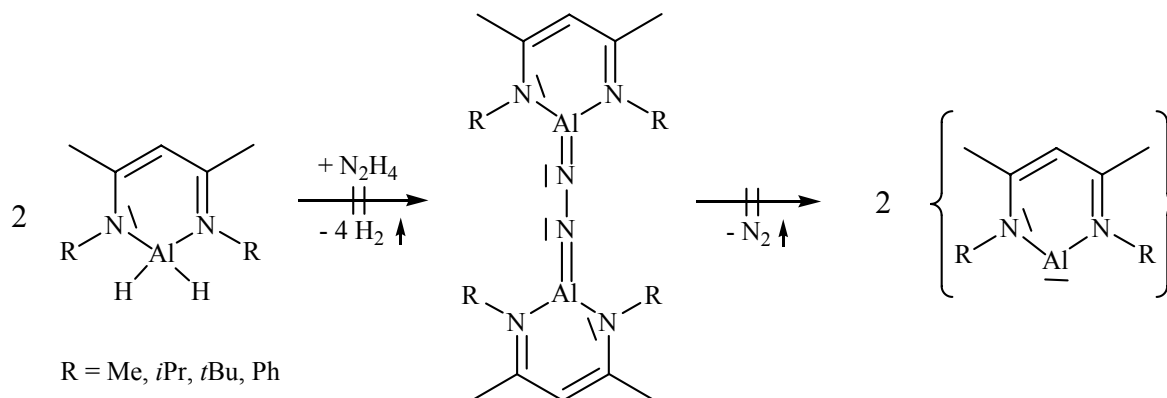
Schema 30

Bei der Reduktion der bityklischen Vinamidin–Chelate könnten die Elektronen des Reduktionsmittels leichter auf das kationische Molekül übertragen werden. Dabei wäre prinzipiell die Bildung des Metallcarbena oder zwei– bzw. mehrkerniger Verbindungen möglich. Jedoch entstanden auch bei dieser Reaktion nur komplexe Produktgemische, die eine weitgehende Charakterisierung verhinderten (Schema 31).



Schema 31

Metallcarbene sollten besonders schonend aus den labilen Azido–Vinamidin–Aluminium–Komplexen $[R\text{VinAlN}]_2$ durch Eliminierung von Stickstoff als hervorragender Abgangsgruppe zugänglich sein. Jedoch wurden bereits bei den Reaktionen der hydridischen Alane mit wasserfreien Hydrazin – auch unter Berücksichtigung des Verdünnungsprinzips – nur Stoffgemische von Oligomeren erhalten (Schema 32).



Schema 32

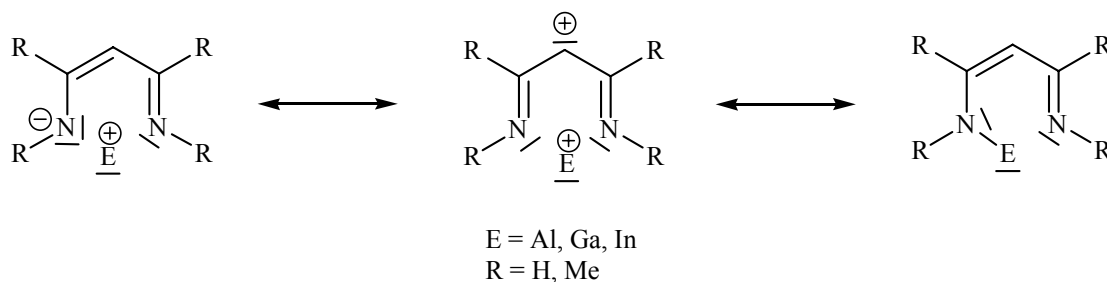
Zeitgleich mit der hier beschriebenen Arbeit synthetisierten Power *et al.*¹⁵⁴ aus "GaI"²²² und einem Lithium-Vinamidinat mit sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenyl-Substituenten an den *N*-Atomen ein subvalentes Gallium(II)-Chelat, das durch Reduktion mit Kalium in ein bei Raumtemperatur beständiges Vinamidin-stabilisiertes Metalla-Carben übergeführt wurde.

Die kinetische Stabilisierung durch den direkten Einbau in ein Ringsystem zeigt ein Vergleich mit dem strukturell ähnlichen Phenyl-2,6-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-Liganden,²²³ bei dem die Metallzentren jedoch exozyklisch gebunden und dadurch schwächer abgeschirmt werden.

Die Stabilisierung war zwar zur Isolierung der In(I)- und Tl(I)-Chelate ausreichend, das analoge Ga(I)-Derivat benötigte jedoch die weitere Koordination eines Fe(CO)₄-Fragments. Nur wenig später erhielten Roesky *et al.*¹⁵⁴ auf dem gleichen Reaktionsweg aus einem Diiod-Alan mit demselben sperrigen Liganden in mäßigen Ausbeuten das heteroanaloge Aluminium-Carben. Entsprechende Verbindungen mit Bor als leichtestem Vertreter der dritten Hauptgruppe sind allerdings durch ihre höhere Labilität bislang unbekannt. Kationische und isoelektronische Metalla-Carbene des Typs [DippVinM]⁺ mit den Elementen Germanium und Zinn aus der vierten Hauptgruppe wurden kürzlich bei der Umsetzung der chlorhaltigen Chelate DippVinMCl²²⁴ mit B(C₆F₅)₃ erhalten.²²⁵

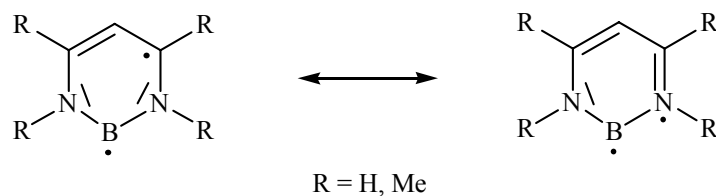
MO-Berechnungen^{208,225} an Vinamidin-Carbenen mit Bor, Aluminium, Gallium und Indium ergaben, daß die elektronischen Verhältnisse der höheren Vertreter mit Donor-Akzeptor-Strukturen beschrieben werden können, in denen das Metallzentrum die Oxidationsstufe + I aufweist (Schema 33). Das freie Elektronenpaar am Metallzentrum ist im HOMO lokalisiert, das durch die Wechselwirkung der sp-Orbitale des Metalls mit den sp²-Orbitalen der Stickstoffatome gebildet wird. Es zeigt bezüglich der Metall-Ligand-Bindung einen schwach anti-bindenden Charakter und bedingt durch die energetische Lage und exozyklische Ladungsdichte das beobachtete Verhalten als Lewis-Base. Das LUMO wird entgegen der Erwartung nicht unter

Beteiligung der p-Orbitale der Metallzentren, sondern nur aus den 2p-Atomorbitalen der Stickstoff- und Kohlenstoffatome des Vinamidinliganden gebildet und ist bezüglich der Bindungsverhältnisse innerhalb des Liganden ein schwach antibindendes π^* -Molekülorbital.



Schema 33

Für das heteroanaloge Carben mit Bor als Zentralatom wird dagegen ein energetisch tiefliegender Triplett-Grundzustand berechnet, der die hohe Reaktivität dieser Spezies belegt. Die Bindungsverhältnisse werden näherungsweise durch diradikalische Lewis-Strukturen beschrieben (Schema 34).



Schema 34

In Imidazol-2-ylidenen wird das Carben-Zentrum vorwiegend thermodynamisch durch den "push-pull"-Effekt des Imidazol-Systems stabilisiert. Die Annahme, daß auch niedervalente Metallzentren in Vinamidin-Chelaten des Typs RVinE ausreichend durch ein vergleichbares, jedoch nur formal heterozyklisches 6π -Elektronensystem stabilisiert werden,³⁶ konnte nicht belegt werden. Eine weitere kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Gruppen an den N-Atomen ist, wie die experimentellen Ergebnisse beweisen, zwingend erforderlich.

3.15 Verbindungen mit Hydrogendifluorid–Anionen

3.15.1 Collidinium–Hydrogendifluoride

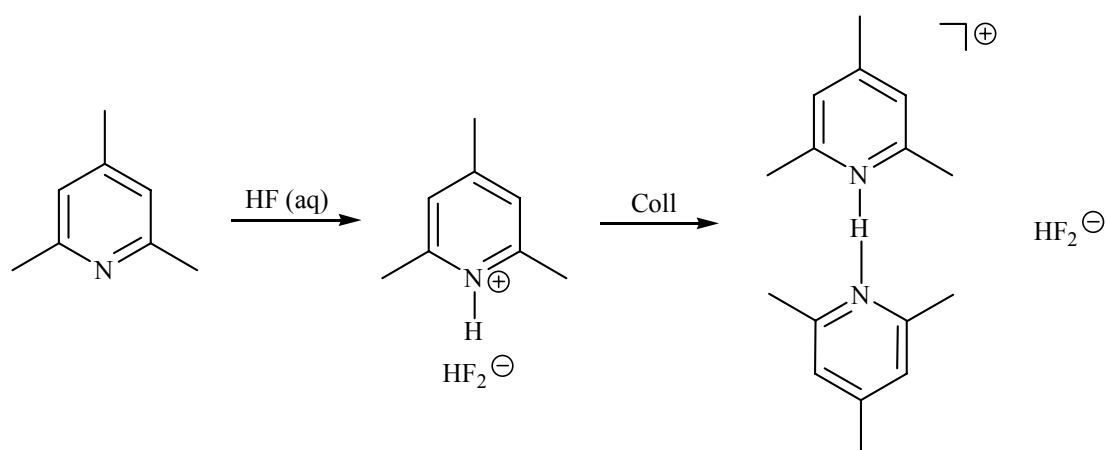
3.15.1.1 Einleitende Betrachtungen

HF–Addukte stickstoffhaltiger Basen²²⁶ gelten als leicht verfügbare, effektive Fluorierungsmittel und sind mit der ungefähren Zusammensetzung Pyridin•(HF)₉, Et₃N•(HF)₁₁ im Handel erhältlich bzw. als [*n*Bu₄N][HF₂] (TBAHDF)²²⁷ bekannt. Sie werden vorwiegend in der präparativen organischen Chemie zur Fluorierung von Alkenen, Alkinen und Alkoholen, sowie mit Natriumnitrit in desaminierenden Fluorierungsreaktionen von Verbindungen mit funktionellen Aminogruppen eingesetzt. Während die Addukte tertiärer Amine als definierte Verbindungen charakterisiert sind,²²⁸ liegen über Derivate heterozyklischer Amine (“Olah’s–reagent”) keine entsprechenden Informationen vor.²²⁹ Definierte Phasen des Systems Pyridin/HF sind nur bei tiefen Temperaturen beschrieben worden.²³⁰ Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von fluorhaltigen Aluminium–Vinamidin–Chelaten RVinAlF₂ bzw. (MeVin)₂AlF aus den entsprechenden Alanen RVinAlH₂, RVinAlMe₂ und (MeVin)₂AlMe wurde ein wasserfreier HF–Überträger mit definierter Stöchiometrie benötigt, da eine direkte Umsetzung mit wasserfreier HF durch die fehlende apparative Ausrüstung wenig sinnvoll erschien. Über HF–Addukte des *s*–Collidins finden sich in der Literatur, abgesehen von Informationen zur Verwendung der Lösungen,²³¹ bezüglich der Zusammensetzung widersprüchliche Angaben.^{232,233}

3.15.1.2 Darstellung von Collidinium–Hydrogendifluoriden

Bei der Umsetzung von s–Collidin mit wässriger Flußsäure (Schema 35) konnte in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ein Addukt der ungefähren Zusammensetzung s–Collidin•(HF)_{1.8} erhalten werden, das im Vakuum kontinuierlich Collidin abgab. Als Endprodukt nach mehrmaliger Sublimation wurde s–Collidin•(HF)_{2.0} als farbloser Feststoff isoliert. Da zur Durchführung der Reaktionen keine geeigneten Apparaturen aus Metall, Teflon oder beschichtetem Glas zur Verfügung standen, wurden die Umsetzungen in Kunststoffgefäßen aus Polyethylen oder Polypropylen durchgeführt, die in handelsübliche Normschliff–Glaswaren gestellt wurden.

Bei der Sublimation wurde zum Schutz des Kühlfingers im heißen Zustand ein Polypropylen–Reagenzglas aufgedrückt und angeraut, um das Abfallen der Reaktionsprodukte zu verringern. Mit einem weiteren Äquivalent s–Collidin erhält man einen farblosen Feststoff der Zusammensetzung s–Collidin•(HF)_{1.0}, dessen strukturelle Charakterisierung bislang ohne Erfolg blieb. Eine ähnliche Verbindung ist aus 4–Methylpyridiniumchlorid und NaBPh₄ zugänglich,²³⁴ die Kationen aus zwei wasserstoffverbrückten Methylpyridin–Molekülen enthält. Limbach *et al.*²³⁵ berichteten kürzlich bei der Reaktion von Collidin mit 4–Nitrobenzoesäure ein labiles Dimeres [Coll–H–Coll]⁺, das allerdings nur durch ¹⁵N–CP/MAS– und ¹H–MAS–NMR–Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Auch Biradha *et al.*²⁴³ konnten im Pentakis(4–dimethylaminopyridin)–tris(benzoesäure)–decahydrat, das bei der Reaktion von Dimethylaminopyridin mit Benzoesäure entsteht, dimere Kationen strukturell nachweisen. Durch ihre gute Löslichkeit in polaren oder donorhaltigen organischen Lösungsmitteln und einfachere Handhabung als das gängige Pyridin•(HF)₉, bieten sich Collidiniumhydrogendifluoride als alternative Fluorierungsmittel an.



Schema 35

3.15.1.3 Kristallstrukturen der Collidinium–Hydrogendifluoride

HF–Addukte der schwach basischen aromatischen Amine zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Systemen der basischeren tertiären Amine des Typs $R_3N \cdot (HF)_{11}$ erwartungsgemäß eine gegenüber Feuchtigkeit und Glas deutlich höhere Reaktivität. Bei ersten Versuchen zur Kristallisation wurde in einem Polypropylen–Gefäß eine gesättigte Lösung von $s\text{-Collidin} \cdot (HF)_{2,0}$ in Dichlormethan hergestellt und zum langsamen Abdiffundieren des Lösungsmittels bei 0 °C in einen Stickstoffkolben mit Toluol gebracht. Nach mehreren Tagen wurden jedoch an der Glaswandung Kristalle der Zusammensetzung $[s\text{-CollH}^+]_3 [BF_4]^- [SiF_6]^{2-} \cdot H_2O$ erhalten. Die flüchtige Verbindung war offensichtlich mit dem Lösungsmittel aus dem Kunststoffgefäß diffundiert und hatte mit dem Glaskolben reagiert. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 22) der entstandenen Verbindung zeigt eine Elementarzelle, die neben drei kristallographisch unabhängigen Collidinium–Kationen pro Formeleinheit jeweils ein Tetrafluoroborat– und ein Hexafluorosilikat–Anion sowie ein Wassermolekül enthält. Die Gegenionen besetzen jeweils zwei kristallographisch verschiedene Lagen. Das Borzentrum (B3) des $[BF_4]^-$ –Anions ist bezüglich den Atomlagen der Fluoratome fehlgeordnet.

Die Bindungslängen und Geometrien der strukturbestimmenden Ionen entsprechen der Erwartung. Die HF–Abstände liegen ausschließlich zwischen jeweils zwei Fluoratomen des Hexasilikat–Anions und dem Collidinium–Kation bzw. dem Wassermolekül im Erwartungsbereich von HF–Brücken²³⁰ [F(22)–H(31) 2.131, F(24)–H(31) 2.120, F(22)–H(1B) 2.121 Å]. Alle weiteren HF–Distanzen befinden sich oberhalb der Van der Waals–Abstände. Die Bindungswinkel der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome sind vorwiegend durch die räumliche Anordnung determiniert [F(22)–H(31)–N(31) 157.7, F(24)–H(31)–N(31) 129.1, F(24)–H(31)–F(22) 66.5, H(31)–F(24)–Si(2) 103.4, H(31)–F(22)–Si(2) 102.2, F(22)–H(1B)–O(1) 165.5, H(31)–F(22)–H(1B) 123.1, H(1B)–F(22)–Si(2) 104.8°].

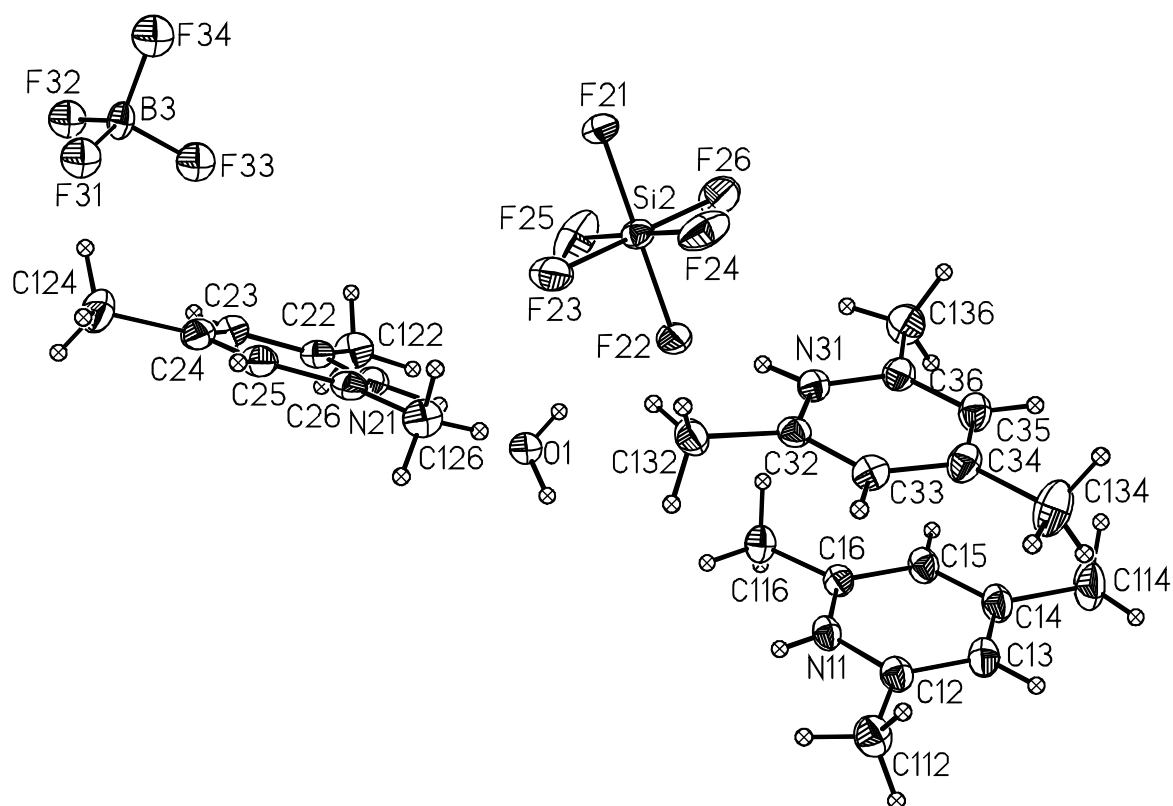


Abbildung 22. Kristallstruktur von $[s\text{-CollH}^+]_3 [\text{BF}_4]^- [\text{SiF}_6]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$

In weiteren Kristallisationsversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen konnten schließlich nach der oben erwähnten Methode bei - 78 °C Einkristalle von unzersetztem $[s\text{-CollH}]^+ [\text{HF}_2]^-$ erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 23) zeigt ein planares Collidinium–System, dessen exozyklische Substituenten in der Ringebene liegen. Die Bindungslängen im Kation befinden sich im Erwartungsbereich π -bindungsverstärkter Einfachbindungen [N(1)–C(1) 1.361(6), N(1)–C(5) 1.342(5), C(2)–C(3) 1.381(7), C(3)–C(4) 1.377(7), C(4)–C(5) 1.372(6) Å]. Die C–C-Bindungen zu den sp^3 -hybridisierten Methylgruppen sind mit Abständen von 1.486(7) bis 1.510(7) Å etwas länger. Vergleichbare Bindungslängen werden sowohl bei $[s\text{-CollH}]_2 [\text{TeCl}_6]$,²³⁶ $[s\text{-CollH}]_3 [\text{BF}_4] [\text{SiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[s\text{-CollH}]_{10} [\text{ErCl}_6] [\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Cl}_3$ ²³⁷ und $[s\text{-CollH}] [\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4]$ ²³⁸ mit diskreten $[\text{CollH}]^+$ -Kationen und den Pyridinium–Salzen,^{230,239} aber auch den Neutramolekülen Collidin²⁴⁰ und Pyridin²⁴¹ beobachtet. Der Bindungswinkel C(1)–N(1)–C(5) ist mit 122.2(7)° im Vergleich zum Collidin (117.4°) und Pyridin (117.8°) deutlich aufgeweitet und charakteristisch für Pyridinium–Derivate, in denen der Ringstickstoff protoniert vorliegt und eine Wasserstoffbrücke des Typs N–H···X zum Gegenion ausgebildet wird. Dagegen werden in Pyridin·HF²³⁰ oder dem aus Collidin und Benzoesäure zugänglichen Addukt,²³⁸ bei denen zwischen Säure und Stickstoffbase lediglich Wasserstoffbrücken N···H–X ausgebildet werden, kleinere Bindungswinkel am Stickstoff beobachtet, die im Erwartungsbereich der freien Basen liegen. Die Collidinium–Kationen sind über jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit ihren benachbarten $[\text{HF}_2]^-$ -Gegenionen zu polymeren Ketten verknüpft. Dabei wird eine starke Wasserstoffbrückenbindung N–H(1)–F(1), deren Distanz sich mit 1.489 Å nur wenig von Bindungen im $[\text{HF}_2]^-$ -Ion unterscheidet, sowie eine nichtklassische, schwächere Wechselwirkung C(4)–H···F mit dem geringfügig polarisierten Ringwasserstoff des Collidins, deren Abstand mit 2.315 Å im oberen Erwartungsbereich von

HF–Brücken liegt, beobachtet. Ähnliche Wechselwirkungen und Struktur motive treten sowohl bei der freien Stickstoffbase als auch in Pyridiniumsalzen auf. *s*-Collidin bildet eine eindimensionale Kettenstruktur,²⁴⁰ in der die Moleküle über zwei nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen²⁴² C3–H···N unterschiedlicher Länge (2.75 bzw. 2.65 Å) verbunden werden. Auch in den Kristallstrukturen von 2- und 3-Chlorpyridiniumchloriden bilden die Ionen durch eine Wasserstoffbrücke N–H···X und zwei nicht-klassische C–H···Cl Wechselwirkungen eine Bandstruktur aus.²³⁹ Die Geometrie des [HF₂][–]-Gegenions weicht – bei vergleichbaren kurzen, mittleren H–F-Bindungen – durch die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Collidin-Molekülen weniger als im [iPrCarbenH]⁺[HF₂][–] von der linearen, symmetrischen Struktur ab [F(1)–H(12)–F(2)] 168.7°, F(1)–H(12) 1.242, F(2)–H(12) 1.057, F(1)···F(2) 2.274 Å].

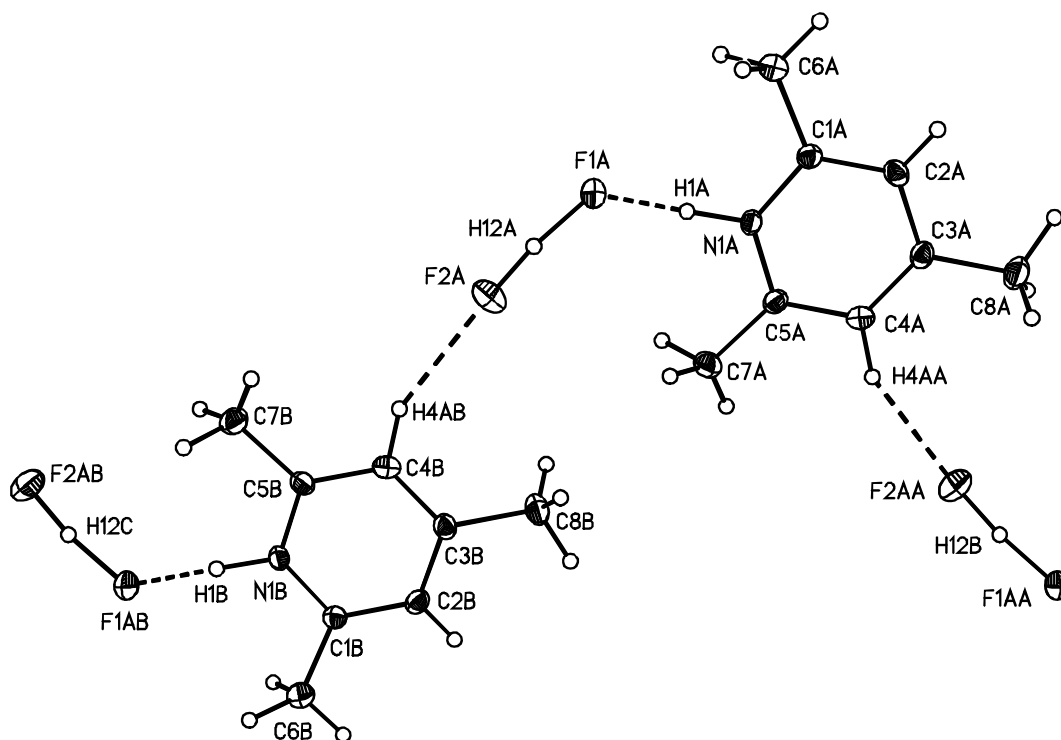


Abbildung 23. Kristallstruktur von [s-CollH]⁺[HF₂][–]

3.15.1.4 Spektroskopische Charakterisierung der Collidinium–Hydrogendifluoride

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Resonanzen der Collidinium-Kationen im Vergleich zum freien Collidin zu tiefem Feld verschoben. Dabei unterscheiden sich die Signalsätze von $[\text{CollH}]^+[\text{HF}_2]^-$ und $[\text{Coll-H-Coll}]^+[\text{HF}_2]^-$ nur wenig. Ein breites, konzentrationsabhängiges Signal im ^1H -NMR-Spektrum mit der Intensität von zwei Protonen deutet auf einen im Sinn der NMR-Zeitskala schnellen Protonenaustausch der NH- und HF-Gruppen hin. Auch die HF-Kopplung kann durch die interionische Wechselwirkung über HF-Brücken nicht beobachtet werden. Beim Abkühlen auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ wird nur im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Coll-H-Coll}]^+[\text{HF}_2]^-$ eine deutliche Veränderung sichtbar. Neben einem breiten Triplett des $[\text{HF}_2]^-$ -Anions (14.4 ppm) wird die breite Resonanz der NH-Gruppe (17.4 ppm) beobachtet. Unter Berücksichtigung der durch die Strukturanalyse gesicherten Existenz der vergleichbaren Kationen $[\text{Pyr-H-Pyr}]^+$ mit Pyr = 4-Methylpyridin²³⁴ bzw. 4-Dimethylaminopyridin²⁴³ kann auf das Vorliegen der Ionen $[\text{Coll-H-Coll}]^+$ und $[\text{HF}_2]^-$ geschlossen werden. Durch die bei tiefen Temperaturen verminderte Molekularbewegung wird in der verbrückten, kationischen Verbindung das Proton durch die Methylgruppen der beiden orthogonal zueinanderstehenden Collidin-Moleküle hinreichend von einer interionischen Wechselwirkung mit dem Gegenion abgeschirmt. In den ^{19}F -NMR-Spektren werden die Resonanzen der $[\text{HF}_2]^-$ -Gruppe bei beiden Substanzen als breite Singuletts beobachtet, nur bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ tritt bei dem verbrückten Derivat durch HF-Kopplung eine Aufspaltung in ein Dublett auf. Als weitere Signale werden die Resonanzen von $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{SiF}_6]^{2-}$ bei -151.9 ppm ⁷⁵ bzw. -128.2 ppm ⁷⁵ in geringer Intensität gefunden, die durch langsame Reaktion der aziden Verbindungen mit den Glasoberflächen der NMR-Röhrchen entstehen.

In den Massenspektren (EI) treten neben den jeweiligen Molekülpeaks die durch Methylabstraktion gebildeten Fragmentationen in geringer Intensität auf. Der Molekül-Peak für $[\text{Coll-H-Coll}]^+ [\text{HF}_2]^-$ kann als weiterer Hinweis auf die vermutete Struktur gewertet werden und ist überraschend, da die verbrückte Spezies bereits beim Erwärmen im Vakuum unter Collidin-Abspaltung in monomeres $[\text{CollH}]^+ [\text{HF}_2]^-$ übergeht.

3.15.2 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium – hydrogendifluorid $[\text{iPrCarbenH}]^+ [\text{HF}_2]^-$

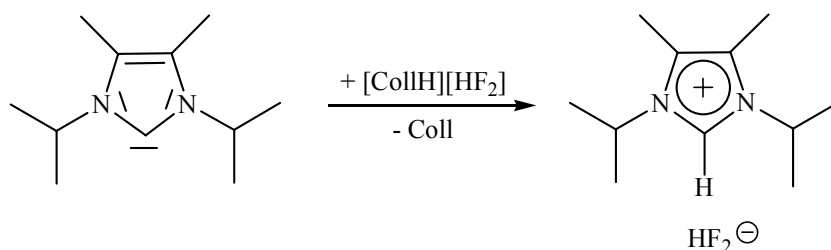
3.15.2.1 Einleitende Betrachtungen

2H-Imidazoliumsalze haben in den letzten Jahren durch neue Anwendungsgebiete in der präparativen und technischen Chemie steigende Beachtung gefunden. Imidazolium-Verbindungen, die an den Stickstoffatomen kleine und unterschiedliche Substituenten tragen, bilden vor allem mit Tetrafluoroboraten, Hexafluorophosphaten und Chloroaluminaten als Gegenionen tiefschmelzende ionische Flüssigkeiten,⁶ die neue Möglichkeiten der Reaktionsführung in der organischen Chemie und Übergangsmetallkatalyse eröffnen.⁷ Imidazolium-Chloride mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an den Stickstoffatomen stellen dagegen bedeutsame Edukte zur Synthese von Imidazolium-Carbenen dar, die als Liganden in Ruthenium-Alkylidenkomplexen Verwendung finden und die Bildung hoch aktiver Katalysatoren für ROMP und RCM Reaktionen ermöglichen (Grubbs *et al.*²⁴⁴ und Herrmann *et al.*²⁴⁵). Imidazolium-Salze werden vorwiegend auf drei unterschiedlichen Synthesewegen erhalten. In der ersten, klassischen Variante werden *N*-substituierte Diimine entweder mit Formaldehyd/wasserfreier HCl oder Chlorethylmethylether zu den Imidazolium-Chloriden zyklisiert.² Bei der zweiten Synthesewariante werden *N*-substituierte Imidazolin-2-thione als

Ausgangsstoffe eingesetzt. Durch Entschwefelung mit 36 proz. Salpetersäure (mit und ohne Natriumperchlorat–Zusatz) konnten sowohl Wanzlick *et al.*²⁴⁶ als auch Öfele²⁴⁷ die Nitrate, Chloride, Perchlorate, Hydrogensulfate und Acetate erhalten. In der letzten Variante werden Imidazol–2–ylidene mit wasserfreien Brønstedsäuren oder Lewis–aciden Verbindungen zur Reaktion gebracht. Kuhn *et al.* konnten mit dieser Methode aus 1,3–Diisopropyl–4,5–dimethyl–imidazol–2–yliden das entsprechende Imidazoliumdisulfat,²⁴⁸ Imidazoliumtetrafluorborat³⁶ und Imidazoliumchlorid–tris(trichlormethan)²⁴⁹ darstellen.

3.15.2.2 Darstellung von 1,3–Diisopropyl–4,5–dimethylimidazolium–hydrogendifluorid [*i*PrCarbenH]⁺[HF₂][–]

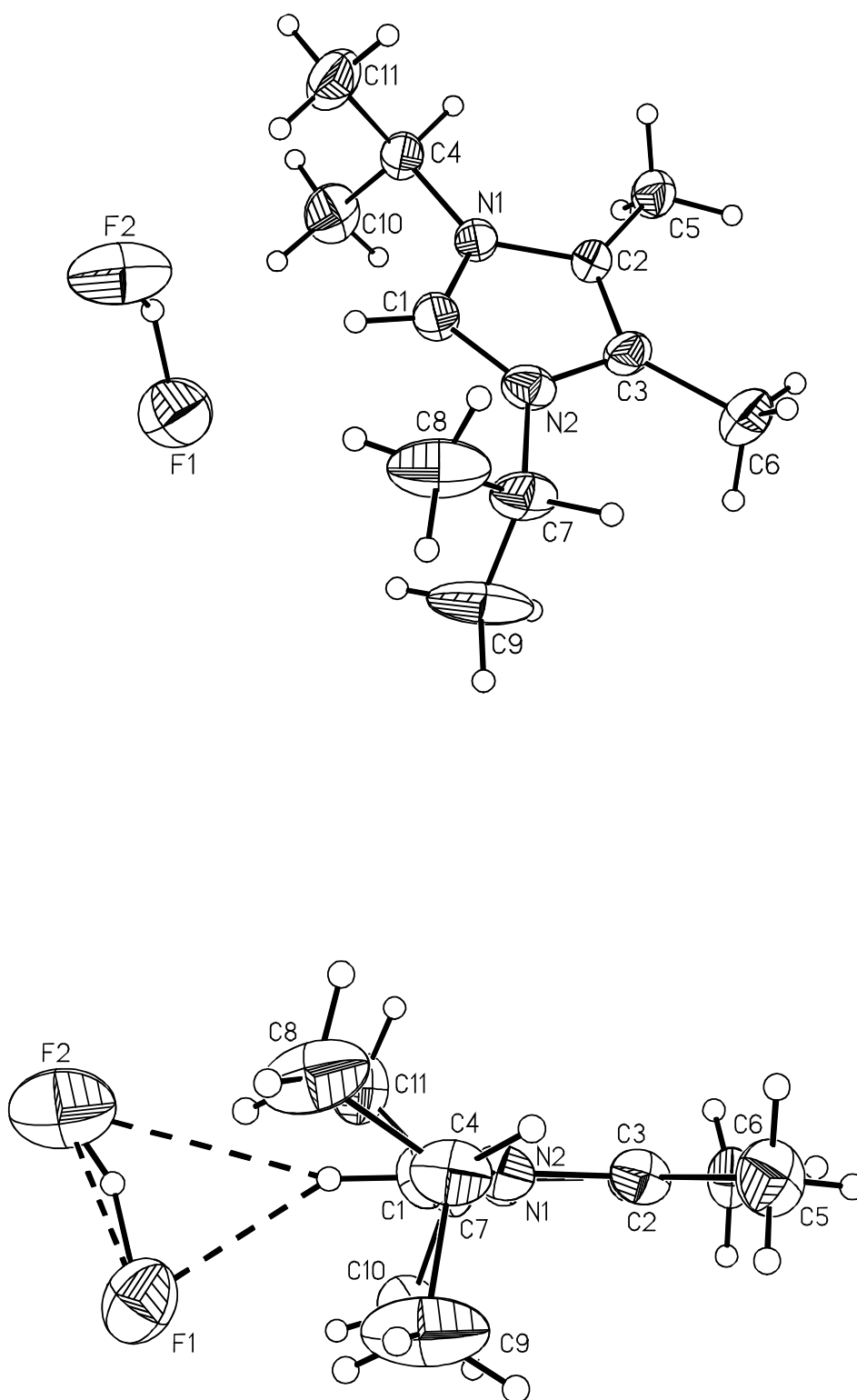
Imidazolium–fluoride entstehen dagegen nicht durch eine direkte Synthese aus Imidazol–2–ylidenen und HF²⁵⁰ bzw. KF•HF. Hingegen führte die Reaktion von schwach azidem und leicht handhabbarem [CollH]⁺[HF₂][–] mit 1,3–Diisopropyl–4,5–dimethylimidazol–2–yliden in guter Ausbeute zur farblosen, stark hygroskopischen Zielverbindung, die gegenüber Glas eine mäßige Aggressivität aufweist (Schema 36). [*i*PrCarbenH]⁺[HF₂][–] zeigt eine hervorragende Löslichkeit in Dichlormethan als polarem oder THF als koordinierendem Solvens, reagiert aber mit Chloroform unter rascher und quantitativer Bildung des Imidazoliumchlorids.



Schema 36

3.15.2.3 Kristallstruktur von 1,3–Diisopropyl–4,5–dimethylimidazolium–hydrogendifluorid $[iPrCarbenH]^+ [HF_2]^-$

Zur Kristallisation wurde in einem Polypropylen–Gefäß eine verdünnte Lösung von *s*-Collidin•(HF)_{2.0} in Tetrahydrofuran hergestellt und zur langsamen Diffusion der Lösungsmittel bei - 5 °C in einen Stickstoffkolben mit Diethylether gebracht. Die Kristallstruktur (Abb. 24) von 1,3–Diisopropyl–4,5–dimethylimidazolium–hydrogendifluorid zeigt einen planaren, unsymmetrischen Fünfring, dessen Ebene in guter Näherung alle an den Heterozyklus gebundenen, exozyklischen Atome enthält. In den entsprechenden Verbindungen Imidazolium–tetrafluoroborat,³⁶ Imidazoliumchlorid²⁵¹ und Imidazol–2–yliden sind neben der Alternanz auch die Äquivalenz sich entsprechender C–C– und C–N–Abstände im Ring charakteristisch. Im Ringsystem von $[iPrCarbenH][HF_2]$ zeigen dagegen alle Bindungen unterschiedliche Längen, die Differenz vergleichbarer Bindungen ist mit 2 bzw. 3 pm allerdings gering. [C(1)–N(1) 1.340(6), C(1)–N(2) 1.321(6), N(1)–C(2) 1.365(6), N(2)–C(3) 1.394(6), C(2)–C(3) 1.353(2) Å]. Die Geometrie des $[HF_2]^-$ –Gegenions wird durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Methinproton verzerrt und weicht deutlich von einer linearen, symmetrischen Struktur ab [F(1)–H(2) 1.307, F(2)–H(2) 0.899, F(1)⋯F(2) 2.114 Å, F(1)–H(2)–F(2) 146.3°]. Die unterschiedlichen Abstände der Fluoratome zum Methinproton [F(1)–H(1) 2.221, F(2)–H(1) 2.778 Å] die im bzw. oberhalb des Erwartungsbereiches von HF–Brücken^{226,230,252} liegen, weisen auf höhere negative Ladungsdichte am Fluoratom F(1) hin und lassen eine strukturelle Interpretation als HF–Addukt von Imidazoliumfluorid zu. Die HF–Addukte der Stickstoffbasen Pyridin und Collidin zeigen dagegen bei gleicher Stöchiometrie einen strukturellen Aufbau aus protonierter Base, die mit dem $[HF_2]^-$ –Gegenion über Wasserstoffbrücken verknüpft ist. Wegen der mäßigen Qualität der Strukturverfeinerung sollten die Geometrieangaben jedoch nicht überbewertet werden.

Abbildung 24. Kristallstruktur von $[iPrCarbenH][HF_2]$

3.15.2.4 Spektroskopische Charakterisierung von 1,3–Diisopropyl–4,5–dimethylimidazolium–hydrogendifluorid $[iPrCarbenH]^+ [HF_2]^-$

Die 1H -NMR-Resonanzen von $[iPrCarbenH][HF_2]$ sind im Vergleich zum Imidazol-2-yliden durchgängig zu tiefem Feld verschoben. Für das Methin-Proton wird ein zusätzliches Signal bei 10.5 ppm beobachtet, dessen genaue Lage von der Konzentration abhängig ist. Ähnliche Werte wurden auch bei den vergleichbaren 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumchlorid (10.65 ppm)⁴⁴ und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (8.6 ppm)³⁶ gefunden. Eine weitere, breite und ebenso konzentrationsabhängige Resonanz bei 15.9 ppm kann vermutlich dem $[HF_2]^-$ -Anion zugeordnet werden, da ihre Intensität nach Zumischen von Chloroform unter Bildung des Imidazoliumchlorids rasch abnimmt. Die Signallagen in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig gegenüber dem freien Carben, lediglich die Resonanz des Methin-Kohlenstoffatoms liegt um ca. 75 ppm zu höherem Feld verschoben. Ähnliche Werte wurden auch für 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (129.7 ppm)³⁶ und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumchlorid (134.1 ppm)⁴⁴ ermittelt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird selbst bei Raumtemperatur ein durch HF-Kopplung auftretendes Dublett gefunden. Vermutlich liegen in Lösung im Gegensatz zum Festkörper weitgehend symmetrische und durch interionische Wechselwirkungen nur wenig beeinflusste Ionen vor.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysemethoden

4.1.1 Massenspektrometrie

EI – Massenspektren: Finnigan TQS 70 (70 eV, 200 °C), FAB – Massenspektren: Finnigan TQS 70 (70 eV, NBA Matrix, 30 °C), FD – Massenspektren: Finnigan MAT 711 A (35 °C, Fadenaufheizung 0 – 50 mA, Beschleunigungsspannung 8 kV, Saugblendenspannung 2 kV).

4.1.2 NMR–Spektroskopie

Bruker DRX 250, QNP Probenkopf, 5 mm: ^1H : 250,13 MHz, ^{13}C : 62,90 MHz, ^{19}F : 235,34 MHz. SP 250 Probenkopf, 10 mm: ^{11}B : 25,7 MHz, ^{27}Al : 65,18 MHz, ^{71}Ga : 76,28 MHz. Bruker AMX 400, 5 mm Probenkopf: ^1H : 400,13 MHz, ^{13}C : 105,77 MHz. Chemische Verschiebungen jeweils in der δ -Skala bezogen auf TMS als internem (^1H , ^{13}C) bzw. Bortrifluoriddiethyletherat (^{11}B), Hexafluorbenzol (^{19}F), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (^{27}Al), $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (^{71}Ga) als externem Standard. Messungen bei - 30 und - 80 °C mit Kontrolleinheit VT 100 (Bruker) und externem Thermoelement PT 100, zur Äquilibration der Temperatur wurde jeweils 15 Minuten gewartet. Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quadruplett), hept (Heptett), m (Multiplett), br (breit).

4.1.3 Elementaranalysen

Carlo Erba Element Analyzer Typ 1106, Genauigkeit: Kohlenstoff ($\pm 0.3\%$), Wasserstoff ($\pm 0.3\%$), Stickstoff ($\pm 0.3\%$). Cl, I und S wurden nach Schöniger,^{253,254} Dirschel und Erne²⁵⁵ bestimmt.

4.1.4 Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer oder Enraf Nonius CAD 4 – Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung der Programme des SHELXTL-Plus²⁵⁶ bzw. SHELXS86 oder SHELXS93²⁵⁷ Paketes durchgeführt.

4.2 Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Alle beschriebenen Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre in Schlenk-Technik²⁵⁸ durchgeführt. Die eingesetzten Glaswaren wurden über Nacht bei 180 °C getrocknet und unter Vakuum abgekühlt. Entstehende Gase wurden über Waschflaschen, die mit Paraffin oder Quecksilber als Sperrflüssigkeiten gefüllt waren, abgeleitet.

4.3 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen und NMR-Spektroskopie benötigten Lösungsmittel wurden in Anlehnung an herkömmlichen Verfahren gereinigt und getrocknet.^{259,260} Tetrahydrofuran,

Diethylether: (Al_2O_3 , Na/Benzophenon, LiAlH_4). Toluol, n-Hexan, Petrolether: (Na/Benzophenon, LiAlH_4). Dichlormethan, Chloroform: (P_4O_{10} , CaH_2). Methanol: (Mg). *i*Propanol: (Na). Tetrachlorkohlenstoff: (CaH_2) und über Molsieb (3 Å bzw. 4 Å) unter Argon aufbewahrt. Merck Perfluoretheröl RS 3000 für die Kristallstrukturanalyse wurde entweder bei 200 °C im Vakuum ausgeheizt oder für höhere Ansprüche mit NaH getrocknet.

4.4 Ausgangsverbindungen

Chemikalien, die zu Reaktionen und zur Synthese der Ausgangsverbindungen benötigt wurden, sind käuflich erworben oder aus Kostengründen nach Literaturvorschriften dargestellt worden. Sie wurden bei Bedarf vor der Verwendung weiter gereinigt.

Triethyloxoniumtetrafluoroborat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \cdot [\text{BF}_4]$; ²⁶¹ Galliumtrichlorid GaCl_3 ; ²⁶² 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-thion; ²⁶³ 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden; ²⁶³ Dikaliumtetracarbonylferrat $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$; ²⁶⁴ Aluminiumtriiodid AlI_3 ; ²⁶⁵ Trimethylamin NMe_3 : Freisetzung aus wässr. Lösung mit KOH und Trocknung über Kolonnen mit KOH und CaCl_2 ; Aluminiumhydrid-Trimethylamin $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$; ²⁶⁶⁻²⁶⁸ Trimethylammoniumhalogenide: $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$, $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$: Die eingesetzten Ammoniumsalze konnten durch Umsetzung der wässr. Lösungen von Trimethylamin mit den entsprechenden Säuren, azeotrope Trocknung und nachfolgende Sublimation der hieraus gewonnenen Produkte erhalten werden; Trimethylammoniumtetraphenylborat $[\text{HN}(\text{Me})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; ²⁶⁹ Natrium-Kalium-Legierung Na/K; ²⁷⁰ Graphit-Kalium-Intercalationsverbindung C_8K . ²⁷¹

4.5 Versuchsdurchführungen

4.5.1 Vinamidine, Vinamidinate und Vinamidinium-Kationen

4.5.1.1 Enamino-Ketone

4.5.1.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Enamino-Ketonen

Die Enamino Ketone wurden nach Literaturangaben (R = Me, Phenyl,²⁷² *t*Bu²⁷³) erhalten, für R = *i*Pr als neue Verbindung wurde die Synthese modifiziert.

4.5.1.1.2 4-Isopropylamino-pent-3-en-2-on

Eine Lösung von 200.1 g (1.0 mol) Acetylaceton in 300 ml Dichlormethan wird mit einer Lösung von 59.1 g (1.0 mol) Isopropylamin in 200 ml Dichlormethan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der sich langsam bildende, weiße Niederschlag von Isopropylammonium-acetylacetonat geht innerhalb 12 h wieder in Lösung. Nach 48 h wird das entstandene Wasser abgetrennt, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Sdp. 71°C / 10 mbar. Ausbeute: 109.8 g (77 %), gelber Feststoff.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 0.79 [1.19] (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.46 [1.90] (s, 3H, C(N)CH₃), 1.98 [1.94] (s, 3H, C(O)CH₃), 3.13 [3.68] (hept, ³J_{HH} = 6.4Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4.82 [4.86] (s, 1H, CH), 11.1 [10.8] (s, br, 1H, NH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 18.2 [18.7] (CH(CH₃)₂), 23.7 [23.9] (CNCH₃), 28.8 [28.9] (COCH₃), 44.3 [44.7] (CH(CH₃)₂), 95.0 [95.1] (CH), 160.6 [161.9] (CNCH₃), 194.0 [194.3] (COCH₃). MS (EI, 70 eV): *m/z* = 141 [100, M⁺], 126 [M⁺ - Me], 98 [M⁺ - *i*Pr].

4.5.1.2 Darstellung von Vinamidinen RVinH

4.5.1.2.1 Allgemeine Darstellung der Vinamide RVinH

Die Vinamide wurden nach modifizierten Vorschriften $R = \text{Me}$, Phenyl,^{274,275} für $R = t\text{Bu}$ ²⁷⁶ erhalten und auf $R = i\text{Pr}$ angepasst.

4.5.1.2.2 *N*-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin MeVinH

Eine Lösung von 22.6 g (200 mmol) 4-Methylamino-3-penten-2-on in 200 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 37.8 g (200 mmol) $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ in 100 ml Dichlormethan versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird 1 h trockenes Methylamin eingeleitet. Nach erneuten 30 min. Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand mit einer Lösung aus 5.1 g (220 mmol) Natrium in 400 ml Methanol aufgenommen. Nach weiteren 30 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand mit einer Mischung (50:50) aus Diethylether und Petrolether (60/90) mehrfach extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und sublimiert. Ausbeute 12.6 g (51 %), hell gelber Feststoff.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2], {THF- d_6 }: $\delta = 1.65$ [1.84] {1.76} (s, 6H, CCH_3), 2.77 [2.95] {2.91} (s, 6H, NCH_3), 4.61 [4.48] {4.38} (s, 1H, CH), 11.1 [10.5] {10.72} (s, br, 1H, NH).

^{13}C { ^1H } – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2], {THF- d_6 }: $\delta = 18.9$ [19.1] {18.9} (CCH_3), 33.4 [33.4] {33.2} (NCH_3), 94.8 [94.1] {94.7} (CH), 161.5 [162.1] {161.7} (CCH_3).

4.5.1.2.3 *N*-*i*Propyl-4-*i*propylimino-2-penten-2-amin *i*PrVinH

Eine Lösung von 28.2 g (200 mmol) 4-*i*Propylamino-3-penten-2-on in 250 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 37.8 g (200 mmol) Et₃O•BF₄ in 100 ml Dichlormethan versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird der Reaktionsmischung langsam eine Lösung von 11.8 g (200 mmol) Isopropylamin in 50 ml Dichlormethan zugegeben. Nach erneuten 30 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand mit einer Mischung aus 11.2 g (200 mmol) KOH in 300 ml gesättigter Na₂SO₄-Lösung und 200 ml Toluol versetzt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit je 20 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Sdp: 94 °C / 10 mbar. Ausbeute: 28.4 g (78 %), gelbe, viskose Flüssigkeit.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.10 [1.25] (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 1.71 [1.85] (s, 6H, CCH₃), 3.46 [3.61] (hept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.45 [4.89] (s, 1H, CH), 11.5 [11.3] (s, br, 1H, NH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 18.7 [18.9] (CCH₃), 25.0 [24.0] (CH(CH₃)₂), 46.9 [47.1] (CH(CH₃)₂), 94.6 [93.7] (CH), 157.9 [158.6] (CCH₃).

4.5.1.2.4 *N*-*t*Butyl-4-*t*butylimino-2-penten-2-amin *t*BuVinH

Darstellung wie *i*PrVinH, Ausbeute: 26.1 g (62 %), hellgelbe Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₃Cl]: δ = [1.31] (s, 18H, C(CH₃)₃), [1.95] (s, 6H, CCH₃), [4.32] (s, 1H, CH), [11.70] (s, br, 1H, NH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₃Cl]: δ = [22.1] (CCH₃), [31.7] (C(CH₃)₃), [52.5] (C(CH₃)), [97.8] (CH), [159.1] (CCH₃). MS (EI, 70 eV): *m/z* = 210 [41, M⁺], 195 [M⁺ - Me], 153 [M⁺ - *t*Bu], 139 [M⁺ - NH*t*Bu], 123 [M⁺ - NH*t*Bu, - Me]. MS (FD): *m/z* = 210 [100, M⁺].

4.5.1.2.5 *N*-Phenyl-4-phenylimino-2-penten-2-amin PhVinH

Darstellung wie MeVinH, jedoch wird statt der Reinigung durch Sublimation mehrfach aus einer Mischung (90/10) aus Petrolether 60/90 und *i*PrOH bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute 27.5 g (55 %), hellgelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 1.80$ [2.02] (s, 6H, CCH_3), 4.78 [4.92] (s, 1H, CH), 6.85 – 7.15 [6.96 – 7.45] (m, 10H, C_6H_5), 13.14 [12.72] (s, br, 1H, NH). ^{13}C { ^1H } – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 20.7$ [21.0] (CCH_3), 98.1 [97.8] (CH), 122.8, 123.3, 127.6, 146.3 [122.8, 123.5, 129.1, 146.2] (C_6H_5), 159.3 [159.8] (CCH_3). MS (EI, 70 eV): $m/z = 250$ [50, M^+], 235 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 159 [$\text{M}^+ - \text{Ph}$, - Me]. MS (FD): $m/z = 250$ [100, M^+].

4.5.1.3 Verbindungen mit Vinamidinium–Kationen [RVinH_2] [X]

4.5.1.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinamidinium–Cloride [RVinH_2] [Cl]

Eine Lösung von 50 mmol Vinamidin RVinH ($\text{R} = \text{Me}$, *i*Pr, Ph) in 100 ml Diethylether wird bei - 10° C mit einer stöchiometrischen Menge einer 0.5 mol HCl in Diethylether versetzt und 5 h bei RT gerührt. Der isolierte Feststoff wird zur Reinigung mehrfach mit Tetrahydrofuran, Diethylether und Petrolether (60/90) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4.5.1.3.2 2,4-Bis(methylamino)–2-pentenium–chlorid [MeVinH_2] [Cl]

Ausbeute: 7.0 g (87 %) weißer Feststoff.

^1H – NMR (CD_2Cl_2), [MeOH-d_4]: $\delta = 2.31$ [2.39] (s, 6H, CCH_3), 2.85 [2.87] (s, 6H, NCH_3), 4.74 [4.98] (s, 1H, CH), 8.24 [n. b.] (s, br, 1H, NH).

^{13}C { ^1H } – NMR (MeOH- d_4): δ = 22.9 (CCH₃), 31.2 (NCH₃), 87.8 (CH), 170.1 (CCH₃). MS (FAB): m/z = 291 [20, MeVinH₂Cl H₂MeVin⁺], 127 [M⁺]. MS (EI, 70 eV): m/z = 127 [100, M⁺].

4.5.1.3.3 2,4-Bis(*i*propylamino)-2-pentenium-chlorid [*i*PrVinH₂][Cl]

Ausbeute: 7.92 g (73 %) leicht gelber Feststoff.

^1H – NMR (CD₂Cl₂), [MeOH- d_4): δ = 1.18 [1.32] (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.37 [2.43] (s, 6H, CCH₃), 3.91 [3.92] (hept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 5.04 [5.12] (s, 1H, CH), 8.13 (s, br, 2H, NH). ^{13}C { ^1H } – NMR (CD₂Cl₂), [MeOH- d_4): δ = 21.2 [20.6] (CCH₃), 22.3 [22.1] (CH(CH₃)₂), 44.8 [45.8] (CH(CH₃)₂), 86.4 [87.3] (CH), 166.5 [167.4] (CCH₃). MS (FAB): m/z = 401 [4, *i*PrVinH₂ClH₂Vin⁺], 183 [M⁺]. MS (EI, 70 eV): m/z = 183 [58, M⁺].

4.5.1.3.4 2,4-Bis(phenylamino)-2-pentenium-chlorid [PhVinH₂][Cl]

Ausbeute: 9.5 g (67 %) weißer Feststoff.

^1H – NMR (DMSO- d_6): δ = 2.64 (s, 6H, CCH₃), 5.54 (s, 1H, CH), 7.20 – 7.39 (m, 5H, C₆H₅), 11.34 (s, br, 1H, NH). ^{13}C { ^1H } – NMR (DMSO- d_6): δ = 22.5 (CCH₃), 91.3 (CH), 124.9, 127.2, 129.3, 136.3 (C₆H₅), 173.9 (CCH₃). MS (FAB): m/z = 251 [100, M⁺].

4.5.1.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinamidinium-Bromide und -Iodide [RVinH₂][Br], [RVinH₂][I]

Eine Lösung von 50 mmol Vinamidin RVinH (R = Me, *i*Pr, Ph) in 100 ml THF wird bei 0 °C mit einer stöchiometrischen Menge einer 0.5 mol wässrigen HBr oder HI versetzt und 2 h bei derselben, 3 weitere bei RT gerührt, im Vakuum langsam zur Trockne eingengt und am

Wasserabscheider azeotrop getrocknet. Der isolierte Feststoff wird zur Reinigung mehrfach mit Tetrahydrofuran, Diethylether und Petrolether gewaschen und im Vakuum bei 50 °C sorgfältig getrocknet.

Die ^1H - und ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR Spektren der Bromide und Iodide entsprechen für R = Me, Ph den analogen Chloriden, in den jeweiligen Massenspektren der Iodide werden jedoch keine Fragmente von Polymerketten beobachtet. Ausbeuten: 80 – 90 %, hellgelbe Pulver.

4.5.1.3.6 2,4-Bis(*i*propylamino)–2–pentenium–iodid [*i*PrVinH₂][I]

Ausbeute: 2.7 g (87%) hellgelbes Pulver.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.38$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.55 (s, 6H, CCH_3), 3.89 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.01 (s, 1H, CH), 8.13 (s, br, 2H, NH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.5$ (CCH_3), 23.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 87.3 (CH), 176.2 (CCH_3). MS (EI, 70 eV): $m/z = 310$ [2, M^+], 183 [$\text{M}^+ - \text{I}$], 127, 254 [I^+ , I^{2+}].

4.5.1.3.7 Vinamidinium–Tetrafluoroborate [*R*VinH₂][BF₄]

Vinamidinium Tetrafluoroborate werden als isolierbare, feuchtigkeitsempfindliche Zwischenprodukte bei der Vinamidinsynthese erhalten oder vor Verwendung frisch aus den Vinamidinen hergestellt.

4.5.1.3.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinamidinium–Tetrafluoroborate

10 mmol *R*VinH werden bei 0 °C in 30 ml Diethylether gelöst und mit einer äquimolaren Menge von etherischer HBF₄ Lösung (1.4 ml einer 7.3 mol Lösung) versetzt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4.5.1.3.7.2 2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-tetrafluoroborat [MeVinH₂][BF₄]

Ausbeute: 1.95 g (91 %) weißer Feststoff.

¹H – NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.39 (s, 6H, CCH₃), 2.95 (s, 6H, NCH₃), 4.94 (s, 1H, CH), 7.35 (s, br, 2H, NH). ¹³C {¹H} – NMR (CD₂Cl₂): δ = 24.4 (CCH₃), 31.3 (NCH₃), 87.1 (CH), 170.5 (CCH₃).

¹⁹F – NMR (CD₂Cl₂): δ = - 151.10 (s, [¹⁰BF₄]⁻), - 151.15 (s, [¹¹BF₄]⁻). MS (FAB): *m/z* = 127 [100, M⁺].

4.5.1.3.7.3 2,4-Bis(*i*propylamino)-2-pentenium-tetrafluoroborat [*i*PrVinH₂][BF₄]

Ausbeute: 2.50 g (93 %) weißer Feststoff.

¹H – NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.31 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.38 (s, 6H, CCH₃), 3.79 (hept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 5.10 (s, 1H, CH), 6.99 (s, br, 2H, NH). ¹³C {¹H} – NMR (CD₂Cl₂): δ = 21.4 (CCH₃), 24.1 (CH(CH₃)₂), 46.8 (CH(CH₃)₂), 87.9 (CH), 167.9 (CCH₃).

¹⁹F – NMR (CD₂Cl₂): δ = - 152.10 (s, [¹⁰BF₄]⁻), - 152.20 (s, [¹¹BF₄]⁻). MS (FAB) *m/z* = 401 [100, M⁺].

4.5.1.3.8 Vinamidinium-Tetraphenylborate und -Hexafluorophosphate

4.5.1.3.8.1 2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-tetraphenylborat [MeVinH₂][B(C₆H₅)₄]

Eine Lösung von 0.25 g (2 mmol) MeVinH in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 0.66 g (2 mmol) Ammoniumtetraphenylborat versetzt und 24 h gerührt. Zur Beschleunigung der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung mehrfach im schwachen Vakuum zur Trockne eingengt und erneut in THF aufgenommen. Der verbleibende Rückstand wird in 20 ml Diethylether suspendiert, nach dem Filtrieren mehrfach mit dem gleichen Solvens gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.79 g (89 %), farbloser Feststoff.

^1H – NMR (CD_2Cl_2), [THF–d₈]: δ = 1.69 [1.9] (s, 6H, CCH₃), 2.38 [2.51] (s, 6H, NCH₃), 4.36 [4.59] (s, 1H, CH), 4.88 [7.43] (s, br, 2H, NH), 6.77 – 7.32 [6.58 – 7.19] (m, 20H, C₆H₅).
 ^{13}C { ^1H } – NMR (CD_2Cl_2), [THF–d₈]: δ = 23.7 [22.9] (CCH₃), 31.5 [31.1] (NCH₃), 86.9 [87.4] (CH), 122.4, 126.4, 136.1, 164.6 (q) [122.0, 125.9, 134.8, 163.0 (q)] (C₆H₅), 168.9 [169.9] (CCH₃). ^{11}B – NMR (CD_2Cl_2): δ = - 6.7. MS (FAB): m/z = [100, 127, M⁺].

4.5.1.3.8.2 2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–hexafluorophosphat [MeVinH₂][PF₆]

Synthese analog [MeVinH₂][B(C₆H₅)₄], Ausbeute: 0.43 g (79 %), farbloser Feststoff.

^1H – NMR (Aceton–d₆): δ = 2.53 (s, 6H, CCH₃), 3.07 (s, 6H, NCH₃), 5.18 (s, 1H, CH), 8.40 (s, br, 2H, NH). ^{13}C { ^1H } – NMR (Aceton–d₆): δ = 22.9 (CCH₃), 31.2 (NCH₃), 87.6 (CH), 170.3 (CCH₃).

4.5.1.3.8.3 2,4–Bis(isopropylamino)–2–pentenium–tetraphenylborat [*i*PrVinH₂][B(C₆H₅)₄]

Zu einer Lösung von 3.6 g (7.1 mmol) *i*PrVinH in 30 ml Tetrahydrofuran werden 2.4 g (7.1 mmol) Trimethylammonium–tetraphenylborat gegeben. Nach Ende der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel im schwachen Vakuum entfernt, der verbliebene Rückstand in einer Mischung (70:30) aus Petrolether 60/90 und Diethylether suspendiert, filtriert, mehrfach mit derselben Solvensmischung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.0 g (83 %), farbloser Feststoff.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.79 (s, 6H, CCH₃), 3.60 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.89 (s, 1H, CH), 5.82 (s, br, 2H, NH), 6.85 – 7.37 (m, 20H, C₆H₅).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.6$ (CCH_3), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 88.2 (CH), 122.3 , 126.3 , 136.4 , 164.5 (q) (C_6H_5), 167.9 (CCH_3). MS (FAB) $m/z = 183$ [$100, \text{M}^+$].

4.5.1.3.9 Vinamidinium–Hydrogendifluoride [RVinH_2][HF_2]

4.5.1.3.9.1 2,4–Bis(methylamino)–2–pentenium–hydrogendifluorid [MeVinH_2][HF_2]

1.3 g (10 mmol) MeVinH werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit 1.6 g (10 mmol) CollH[HF_2] versetzt. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in Diethylether suspendiert. Nach Filtration und mehrmaligem Waschen mit Diethylether wird der Feststoff getrocknet und sublimiert. Ausbeute: 0.93 g (56 %), farbloser Feststoff.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.30$ (s, 6H, CCH_3), 2.84 (s, 6H, NCH_3), 4.77 (s, 1H, CH), 9.15 (s, br, 2H, NH), 12.2 (m, 1H, HF_2^-). $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 22.9$ (CCH_3), 31.2 (NCH_3), 86.7 (CH), 168.8 (CCH_3). ^{19}F – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -154.1$ (s, br, $[\text{HF}_2]^-$). MS (FAB): $m/z = 127$ [$100, \text{M}^+$].

4.5.1.4 Verbindungen mit Vinamidinat–Anionen RVinM

4.5.1.4.1 2,4–Bis(methylamino)–pentadienid–lithium MeVinLi

Eine Lösung von 5.0 g (40 mmol) MeVinH in 100 ml Petrolether wird auf -20°C gekühlt, langsam mit 26.2 ml (42 mmol) einer 1.6 m Lösung von $n\text{BuLi}$ in n -Hexan versetzt und nachfolgend 1 h bei -20°C gerührt. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird der resultierende Feststoff abgetrennt, mehrfach mit Petrolether 60/90 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.9 g (93 %) hellgelber Feststoff.

^1H – NMR (THF–d8): $\delta = 1.67$ (s, 6H, CCH₃), 2.91 (s, 6H, NCH₃), 3.90 (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (THF–d8): $\delta = 20.7$ (CCH₃), 37.7 (NCH₃), 91.4 (CH), 164.5 (CCH₃). MS (FD) : $m/z = 139$ [100, MeVinLi₂], 132 [MeVinLi].

4.5.1.4.2 2,4-Bis(methylamino)–pentadienid–kalium MeVinK

Eine Suspension von 0.64 g (16 mmol) Kaliumhydrid in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C mit 2.0 g MeVinH (15.8 mmol) versetzt. Nach 1 h wird auf Raumtemperatur gebracht, weitere 24 h gerührt und abschließend zur Vervollständigung der Reaktion für 4 h auf 50 °C erwärmt. Der erhaltene Feststoff wird abgetrennt, mehrfach mit über KH getrocknetem Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.5 g (95 %) hellgelber Feststoff.

4.5.1.4.3 2,4-Bis(*i*propylamino)–pentadienid–lithium *i*PrVinLi

Eine Lösung von 5.05 g (27.8 mmol) *i*PrVinH in 100 ml Petrolether (60/90) wird auf - 30 °C gekühlt, langsam mit 19.4 ml (29.1 mmol) einer 1.5 mol. Lösung von *t*BuLi in *n*-Hexan versetzt und weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiteren 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird der resultierende Feststoff abfiltriert, mehrfach mit Petrolether (60/90) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.9 g (94 %) hellgelber Feststoff.

^1H – NMR (C₆D₆), [THF–d8]: $\delta = 1.25$ [0.99] (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.52 [1.74] (s, 6H, CCH₃), 3.90 [3.61] (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 5.10 [3.71] (s, 1H, CH). ^{13}C [^1H] – NMR (C₆D₆), [THF–d8]: $\delta = 23.7$ [21.5] (CCH₃), 30.4 [25.8] (CH(CH₃)₂), 49.7 [50.1] (CH(CH₃)₂), 92.1 [91.7] (CH), 169.9 [160.8] (CCH₃).

4.5.1.4.4 2,4-Bis(phenylamino)–pentadienid–lithium PhVinLi

Eine Lösung von 5.0 g (20 mmol) PhVinH in 100 ml Petrolether wird auf - 30 °C gekühlt, mit 13.2 ml (21 mmol) einer 1.6 mol. Lösung von MeLi in *n*-Hexan versetzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird der resultierende Feststoff abgetrennt, mehrfach mit wenig Petrolether (60/90) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.6 g (89 %) hellgelber Feststoff.

^1H – NMR (C_6D_6): δ = 1.74 (s, 6H, CCH_3), 2.05 (s, 1H, CH), 4.73 (s, br, 1H, NH), 6.3 – 7.1 (m, 5H, C_6H_5). ^{13}C { ^1H } – NMR (C_6D_6): δ = 21.3 (CCH_3), 94.4 (CH), 125.2, 128.2, 130.2, 149.3 (C_6H_5), 164.1(CCH_3).

4.5.2 Dihalogen – Vinamidin – Aluminium – Chelate RVinAlX₂

4.5.2.1 Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von Dihalogen – Aluminium – Chelaten

4.5.2.1.1 Variante 1: Edukte RVinH, AlX₃ und N(Et)₃, R = Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph, X = Br, Cl

Eine Lösung von 75 mmol RVinH in 100 ml Toluol wird bei - 30 °C mit einer Lösung von 75 mmol AlX₃ in 75 ml Toluol und 75 mmol (10.6 ml) Triethylamin versetzt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Man engt bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Produktabscheidung ein, gibt 5 ml Tetrachlorkohlenstoff zu und pipettiert die Produktphase ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in einer Mischung (90 : 10) aus Toluol und Dichlormethan bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.2.1.2 Variante 2: Edukte RVinLi und AlX₃, R = Me, *i*Pr, Ph, X = Br, Cl, I

Eine Suspension von 5 mmol RVinLi in 100 ml Petrolether (60/90) wird auf - 78 °C gekühlt, mit 5 mmol AlX₃ versetzt und 5 h bei - 78 °C, anschließend 10 h bei 5 °C und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der resultierende Rückstand mehrfach extrahiert. Im Fall der Iodide wird dieser Prozeß mit einer Mischung (80:20) aus Diethylether und Petrolether (60/90) bzw. Toluol und Dichlormethan (90:10) für die Chloride und Bromide durchgeführt. Die vereinten Extrakte werden nach erneuten Eindampfen aus Toluol und Dichlormethan umkristallisiert.

4.5.2.1.3 Variante 3: Edukte RVinH und AlCl₂Me, R = Me, *i*Pr, Ph

Eine Lösung von 50 mmol RVinH in 100 ml Toluol wird bei 0 °C mit 54 ml einer 1.0 mol. Lösung von Methylaluminiumdichlorid in Hexan versetzt und weitere 3h bei dieser, anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird in einer Mischung aus Dichlormethan und Toluol aufgenommen und nach Filtration bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.2.1.4 Variante 4: Edukte RVinAlH₂ und [HNMe₃]X, R = Me, Ph, X = Br, Cl, I

Variante 4a: 2,2-Diiodo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAlI₂

Eine Lösung von 1.5 g (10 mmol) MeVinAlH₂ in 60 ml Dichlormethan wird bei - 20 °C mit 3.7 g [HNMe₃]I versetzt und 3 h bei - 20 °C gerührt. Anschließend wird unter Rühren auf 0 °C, nach weiteren 8 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Toluol extrahiert, die vereinigten

Extrakte erneut im Vakuum getrocknet und der verbleibende Rückstand aus einer Mischung (70:30) von Toluol und Petrolether (60/90) umkristallisiert.

Variante 4b: 2,2-Diiodo-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlI₂

Eine Lösung von 0.8 g (3.8 mmol) PhVinAlH₂ in 30 ml Dichlormethan wird bei 0 °C mit 1.1 g (5.7 mmol) [HNMe₃]I versetzt und 20 h bei 0 °C, anschließend weitere 24 h bei 10 °C gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 20 ml einer Mischung (60:90) aus Toluol und Dichlormethan extrahiert. Der nach erneuten Eindampfen verbleibende Feststoff wird aus derselben Solvensmischung bei - 30 °C umkristallisiert.

Variante 4c: Di - Halogen - Vinamidin - Aluminium - Chelate, RVinAlX₂ R = Me, *i*Pr, Ph,
X = Br, Cl

Eine Lösung von 5 mmol RVinAlH₂ in 40 ml Dichlormethan wird bei - 10 °C mit 10 mmol [HNMe₃]Cl bzw. [HNMe₃]Br versetzt, 20 h bei 5 °C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhaltene Rückstand wird dreimal mit je 20 ml einer Mischung (80:20) aus Toluol und Dichlormethan extrahiert. Der nach erneuten Eindampfen verbleibende Feststoff wird aus derselben Solvensmischung bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.2.2 2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlCl₂

Ausbeuten: Variante 1: 10.6 g (63 %) farblose Kristalle, Variante 2: 0.97 g (87 %) farblose Kristalle, Variante 3: 8.4 g (76%) farblose Kristalle, Variante 4: 0.61 g (55 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.23 [2.06] (s, 6H, CCH₃), 2.58 [3.03] (s, 6H, NCH₃), 4.42 [4.96] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 20.9 [21.9] (CCH₃), 33.5 [34.0] (NCH₃), 97.6 [97.9] (CH), 171.4 [172.2] (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 97 [106]. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 223 [100, M⁺], 188 [M⁺ - Cl], 158 [M⁺ - Cl, - 2Me], 124 [M⁺ - 2Cl, - Me].

4.5.2.3 2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien – AlCl₃–Addukt MeVinAlCl₂ • AlCl₃

Eine Lösung von 0.66 g (3.0 mmol) MeVinAlCl₂ in 15 ml Toluol wird mit 0.40 g (3.0 mmol) AlCl₃ versetzt, und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die filtrierte Lösung wird mit Toluol gewaschen und zur Trockne eingengt. Ausbeute: 0.55 g (52 %) farbloser Feststoff.

¹H – NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.27 (s, 6H, CCH₃), 3.30 (s, 6H, NCH₃), 5.10 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (CD₂Cl₂): δ = 21.8 (CCH₃), 34.9 (NCH₃), 106.7 (CH), 169.6 (CCH₃), ²⁷Al – NMR (CD₂Cl₂): δ = 98, 104. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 223 [23, MeVinAlCl₂], 188 [100, MeVinAlCl⁺].

4.5.2.4 2,2-Dibromo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlBr₂

Ausbeuten: Variante 1: 15.3 g (65 %) gelbe Kristalle, Variante 2: 1.1 g (68 %) gelbe Kristalle, Variante 3: 1.3 g (80 %) gelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CDCl_3]: $\delta = 1.16$ [1.96] (s, 6H, CCH_3), 2.60 [2.97] (s, 6H, NCH_3), 4.39 [4.87] (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6), [CDCl_3]: $\delta = 21.1$ [21.8] (CCH_3), 33.8 [34.0] (NCH_3), 98.3 [98.2] (CH), 171.1 [171.2] (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 103$ [101]. MS (EI, 70 eV): $m/z = 312$ [90, M^+], 233 [$\text{M}^+ - \text{Br}$].

4.5.2.5 2,2-Diiodo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlI₂

Ausbeuten: Variante 2: 4.9 g (94 %) hellgelbe Kristalle, Variante 3: 3.6 g (89 %) schwach gelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 1.13$ [2.06] (s, 6H, CCH_3), 2.52 [3.00] (s, 6H, NCH_3), 4.33 [5.02] (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 21.2$ [22.2] (CCH_3), 34.0 [34.6] (NCH_3), 98.9 [99.1] (CH), 170.6 [171.5] (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 84$ [86]. MS (EI, 70 eV): $m/z = 406$ [13, M^+], 279 [$\text{M}^+ - \text{I}$].

4.5.2.6 2,2-Dichloro-1,3-di-(*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *i*PrVinAlCl₂

Ausbeuten: Variante 1: 10.7 g (51 %) farblose Kristalle, Variante 2: 0.87 g (62 %) gelbe Kristalle, Variante : 11.3 g (81 %) farblose Kristalle, Variante 4: 0.83 g (59%) gelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 1.40$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (s, 6H, CCH_3), 3.52 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.39 (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): $\delta = 22.8$ (CCH_3), 23.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 99.6 (CH), 168.8 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 98$ [97], nach AlCl_3 Zugabe: (98, 113) und [97, 111]. MS (EI, 70 eV): $m/z = 278$ [21, $\text{M}^+ - \text{H}$], 263 [$\text{M}^+ - \text{H}$, - Me], 243 [$\text{M}^+ - \text{H}$, - Cl], 227 [$\text{M}^+ - \text{H}$, - Cl, - Me, - Cl].

4.5.2.7 2,2-Dibromo-1,3-di-(*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *i*PrVinAlBr₂

Ausbeuten: Variante 2: 0.94 g (51 %) gelbe Kristalle, Variante 3: 0.83 g (45 %) gelbe Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.39 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.43 (s, 6H, CCH₃), 3.64 (hept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.42 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 23.0 (CCH₃), 23.5 (CH(CH₃)₂), 51.3 (CH(CH₃)₂), 99.8 (CH), 169.1 (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆): δ = 94.

4.5.2.8 2,2-Diiodo-1,3-di-(*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *i*PrVinAlI₂

Ausbeute: Variante 3: 61 % hellgelbe Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.36 [1.54] (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.41 [2.12] (s, 6H, CCH₃), 3.93 [4.24] (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.34 [4.86] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 22.9 [23.2] (CCH₃), 23.3 [24.0] (CH(CH₃)₂), 50.8 [51.1] (CH(CH₃)₂), 100.9 [101.1] (CH), 168.8 [169.6] (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆): δ = 72. MS (EI 70 EV): *m/z* = 462 [15, M⁺], 335 [M⁺ - I].

4.5.2.9 2,2-Dichloro-1,3-di-(*t*butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *t*BuVinAlCl₂

Ausbeute: Variante 1: 9.4 g (41 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.51 [1.38] (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.70 [2.20] (s, 6H, CCH₃), 4.24 [5.28] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 26.5 [22.9] (CCH₃), 32.3 [26.6] (C(CH₃)₃), 58.1 [56.1] (C(CH₃)), 101.4 [98.9] (CH), 169.5 [172.3] (CCH₃).

^{27}Al – NMR (C_6D_6): $\delta = 97$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 307$ [23, M^+], 292 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 272 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 250 [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 235 [$\text{M}^+ - \text{Me}, - t\text{Bu}$].

4.5.2.10 2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlCl₂

Ausbeuten: Variante 1: 13.3 g (51 %) farblose Kristalle, Variante 2: 1.0 g (58 %) gelbe Kristalle, Variante 3: 11.6 g (67 %) gelbe Kristalle, Variante 4: 0.73 g (42 %) gelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 1.41$ [1.90] (s, 6H, CCH₃), 4.72 [5.26] (s, 1H, CH), 6.91 – 7.16 [6.83 – 7.46] (m, 10H, C₆H₅). ^{13}C { ^1H } – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 23.0$ [23.6] (CCH₃), 98.6 [98.9] (CH), 127.1, 129.2, 129.6, 142.9 [127.2, 127.5, 129.7, 142.9] (C₆H₅), 171.0 [171.7] (CCH₃). ^{27}Al – NMR (C_6D_6): $\delta = 99$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 346$ [60, M^+], 311 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 250 [$\text{M}^+ - \text{AlCl}_2$], 235 [$\text{M}^+ - \text{AlCl}_2, - \text{Me}$].

4.5.2.11 2,2-Diiodo-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlI₂

Ausbeuten: Variante 2: 1.5 g (56 %) gelber Feststoff, Variante 3: 0.72 g (47 %) hellgelber Feststoff.

^1H – NMR, (CD_2Cl_2): $\delta = 1.84$ (s, 6H, CCH₃), 5.19 (s, 1H, CH), 6.91 – 7.28 (m, 10H, C₆H₅). ^{13}C { ^1H } – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 23.5$ (CCH₃), 97.6 (CH), 126.6, 127.6, 129.3, 143.7 (C₆H₅), 169.6 (CCH₃). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 83$ [82]. MS (EI, 70 eV): $m/z = 530$ [17, M^+], 403 [$\text{M}^+ - \text{I}$], 250 [$\text{M}^+ - \text{AlI}_2$], 281 [AlI_2^+].

4.5.3 Hydridische – Vinamidin – Aluminium – Chelate $R\text{VinAlH}_2$

4.5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der Vinamidin-Alane

Variante 1: Edukte $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ und $R\text{VinH}$, $R = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Ph}$.

Eine Lösung von 5 mmol $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ in 50 ml Toluol wird bei 0 °C langsam mit einer Lösung von 5 mmol $R\text{VinH}$ in 20 ml Toluol versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Toluol aufgenommen, filtriert, eingeeengt und nach Zugabe von Petrolether (60/90) bei - 30 °C umkristallisiert.

Variante 2: Edukte $[R\text{VinH}_2][\text{Cl}]$ und LiAlH_4 , $R = \text{Me}, i\text{Pr}$.

5 mmol $[R\text{VinH}_2][\text{Cl}]$ werden bei - 196 °C innig mit 5 mmol ($R = \text{Me}$) bzw. 10 mmol ($R = i\text{Pr}$) LiAlH_4 gemischt, einkondensiertes Argon im Vakuum entfernt und nachfolgend langsam mit 100 ml vorgekühltem Diethylether versetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird 2 h gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mehrfach mit Benzol extrahiert. Der nach Eindampfen der filtrierten Lösung verbleibende Rückstand wird aus einer Mischung (70 : 30) von Toluol und Petrolether (60/90) umkristallisiert.

4.5.3.2 2,2-Dihydrido-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlH_2

Ausbeuten: Variante 1: 0.62 g (80 %), Variante 2: 0.69 g (89 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 1.36$ (s, 6H, CCH_3), 2.53 (s, 6H, NCH_3), 4.43 (s, 1H, CH), 4.80 (s, br, AlH_2). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): $\delta = 20.7$ (CCH_3), 33.8 (NCH_3), 96.7 (CH), 169.7 (CCH_3).

^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 121$ [124]. MS (EI, 70 eV): $m/z = 154$ [20, M^+], 153 [$\text{M}^+ - \text{H}$], 126 [$\text{M}^+ - \text{AlH}_2$], 111 [$\text{M}^+ - \text{AlH}_2, - \text{Me}$], 96 [$\text{M}^+ - \text{AlH}_2, - 2 \text{ Me}$].

4.5.3.3 2,2-Dihydrido-1,3-di-(*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *i*PrVinAlH₂

Ausbeute: 0.73 g (69 %) farblose Kristalle

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 1.33$ [1.34] (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 [1.90] (s, 6H, CCH_3), 3.47 [3.86] (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.40 [4.50] (s, 1H, CH), AlH₂ bei RT nicht beobachtet. ^{13}C { ^1H } – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 21.5$ [22.0] (CCH_3), 22.7 [22.8] ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.2 [50.3] ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 97.3 [87.3] (CCH_3), 166.6 [167.2] (CH). ^{27}Al – NMR (C_6D_6): $\delta = 113$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 210$ [20, M^+], 209 [$\text{M}^+ - \text{H}$], 193 [$\text{M}^+ - 2 \text{ H}, - \text{Me}$], 182 [$\text{M}^+ - 2 \text{ H}, - i\text{Pr}$], 167 [$\text{M}^+ - \text{AlH}_2$].

4.5.3.4 Bizyklisches-Alan $\text{CH}_2(\text{CHMeNiPr})_2(\text{AlH}_2)\text{AlH}-\mu^2-\text{H}$

Ausbeute: 0.95 g (79 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 0.86, 0.96$ (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, CCH_3), 1.39, 2.21 (2 m, 4H, CH_2), 3.07 (hept, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, CHCH_3), 3.53 (m, 4 H, CHCH_3), 4.48 (br, 4 H, Al $\mu^1\text{H}$, Al $\mu^2\text{H}$). ^{13}C { ^1H } – NMR (C_6D_6): $\delta = 21.1, 21.4$ (CHCH_3), 22.9 (CCH_3), 42.5 (CHCH_3), 47.5 (CCH_3), 52.5 (CH_2). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 126, 144, [123, 145]$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 242$ [18, M^+], 241 [$\text{M}^+ - \text{H}$], 227 [$\text{M}^+ - \text{H}, - \text{Me}$], 211 [$\text{M}^+ - \text{H}, - \text{AlH}_3$], 199 [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$].

4.5.3.5 2,2-Dihydrido-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAlH₂

Ausbeute: 1.00 g (72 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.65 [1.76] (s, 6H, CCH₃), 4.85 [4.93] (s, 1H, CH), 6.99 – 7.27 [7.00 – 7.33] (m, 10H, C₆H₅), AlH₂ bei RT nicht beobachtet. ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 22.6 [23.0] (CCH₃), 98.0 [98.1] (CH), 125.9, 126.3, 129.8, 145.3 [126.0, 126.5, 129.9, 145.2] (C₆H₅), 168.9 [169.5] (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 115, [122]. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 278 [6, M⁺], 277 [M⁺ - H], 250 [M⁺ - H, -Al], 235 [M⁺ - H, -Al, -Me], 159 [M⁺ - H, -Al, -Me, -C₆H₅].

4.5.4 Dimethyl – Vinamidin – Aluminium – Chelate – RVinAlMe₂

4.5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dimethylalanen RVinAlMe₂, R = Me, *i*Pr, *t*Bu

20 mmol RVinH werden in 100 ml Petrolether (60/90) gelöst, auf - 10 °C gekühlt und langsam mit 10 ml einer 2 molaren Lösung von AlMe₃ in Hexan versetzt. Nach 1 h wird auf RT erwärmt und weitere 24 h Stunden gerührt. Die Lösung wird eingengt, filtriert und in einer Mischung (60 : 40) aus Toluol und Petrolether (60/90) bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.4.2 2,2-Dimethyl-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAlMe₂

Ausbeute: 3.5 g (95 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = - 0.31 [- 0.93] (s, 6H, Al(CH₃)₂), 1.42 [1.92] (s, 6H, CCH₃), 2.54 [2.85] (s, 6H, NCH₃), 4.42 [4.59] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂, - 30 °C]:

$\delta =$ n.b. [- 11.36] (br, Al(CH₃)₂) 20.9 [21.4] (CCH₃), 33.6 [34.0] (NCH₃), 95.6 [95.3] (CH), 168.9 [169.3] (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: $\delta =$ 146 [148]. MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 182 [18, M⁺], 167 [M⁺ - Me], 152 [M⁺ - 2 Me].

4.5.4.3 2,2-Dimethyl-1,3-di-(*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *i*PrVinAlMe₂

Ausbeute: 4.4 g (92 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: $\delta =$ - 0.41 [- 0.78] (s, 6H, Al(CH₃)₂), 1.19 [1.23] (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.61 [1.98] (s, 6H, CCH₃), 3.54 [3.86] (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.38 [4.48] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂, - 30 °C]: $\delta =$ n.b. [- 4.5] (s, br, Al(CH₃)₂), 22.3 [22.7] (CCH₃), 23.5 [23.5] (CH(CH₃)₂), 50.1 [50.3] (CH(CH₃)₂), 97.2 [96.7] (CCH₃), 165.9 [166.3] (CH). ²⁷Al – NMR (C₆D₆): $\delta =$ 143. MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 238 [11, M⁺], 223 [M⁺ - Me], 207 [M⁺ - 2 Me], 180 [M⁺ - Me, - *i*Pr].

4.5.4.4 2,2-Dimethyl-1,3-di-(*t*butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *t*BuVinAlMe₂

Ausbeute: 4.7 g (89 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂, -30 °C]: $\delta =$ - 0.38 [- 0.68] (s, 6H, Al(CH₃)₂), 1.34 [1.55] (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.82 [2.23] (s, 6H, CCH₃), 4.31 [4.52] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} - NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂, - 30 °C]: $\delta =$ Al(CH₃)₂ nicht beobachtet, 26.0 [26.3] (CCH₃), 32.3 [32.7] (C(CH₃)₃), 56.3 [56.6] (C(CH₃)), 100.7 [100.0] (CH), 166.9 [167.4] (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: $\delta =$ 139, [136]. MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 266 [4, M⁺], 251 [M⁺ - Me], 194 [M⁺ - Me, - *t*Bu], 179 [M⁺ - 2 Me, - *t*Bu].

4.5.5 Vinamidin – Aluminium – Chelate mit verschiedenen Substituenten am Aluminiumzentrum RVinAl(X)(Y)

4.5.5.1 2-Hydrido-2-iodo-1,3-di-(i-propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *iPrVinAl(H)I*

1.05 g (5 mmol) *iPrVinAlH₂* werden in 30 ml DCM gelöst, auf - 10 °C gekühlt und mit 0.94 g (5 mmol) sublimiertem [HN(CH₃)₃]I versetzt. Nach 5 h wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert, eingengt und bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 0.89 g (53 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.08, 1.56 [1.27, 1.37] (2 d, ³J_{HH} = 6.5, 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.48 [2.07] (s, 6H, CCH₃), 3.45 [3.96] (hept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.60 [4.90] (s, 1H, CH), AlHI bei RT nicht beobachtet. ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 22.6 [22.4] (CCH₃), 23.5, 24.6 [23.4, 24.5] (CH(CH₃)₂), 50.5 [50.7] (CH(CH₃)₂), 99.6 [99.2] (CCH₃), 167.5 [167.9] (CH). ²⁷Al – NMR (CD₂Cl₂): δ = 102. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 336 [20, M⁺], 335 [M⁺ - H], 209 [M⁺ - I].

4.5.5.2 2 – Halogen – 2 – Methyl – Vinamidin – Aluminium – Chelate RVinAl(Me)X

4.5.5.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Halogen – Methyl – Vinamidin – Alanen

Eine Suspension von 10.0 mmol RVinH₂X in 80 ml Toluol wird bei - 20 °C langsam mit 4.9 ml einer 2 mol. Lösung von AlMe₃ in *n*-Hexan (9.8 mmol) versetzt und 2 h bei dieser, anschließend 24 h bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wird auf 15 ml eingengt, nach Filtration mit 10 ml Petrolether (60/90) versetzt und bei - 30 °C mehrmals umkristallisiert.

4.5.5.2.2 2-Iodo-1,3,4,5,6-pentamethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAl(Me)I

Ausbeute: 2.2 g (74 %) gelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2 , - 30 °C]: δ = - 0.03 [- 0.34] (s, 3H, AlCH_3I), 1.29 [2.00] (s, 6H, CCH_3), 2.48 [2.91] (s, 6H, NCH_3), 4.46 [4.93] (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2 , - 30 °C]: δ = n.b. [- 6.75] (s, 3H, AlCH_3I), 21.2 [21.5] (CCH_3), 33.8 [33.6] (NCH_3), 97.8 [96.9] (CH), 170.1 [170.0] (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: δ = 125 [121]. MS (EI, 70 eV): m/z = 294 [8, M^+], 279 [M^+ - Me], 167, [M^+ - I].

4.5.5.2.3 2-Chloro-1,3-diphenyl-2,4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAl(Me)Cl

Ausbeute: 2.8 g (87 %) gelbe Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6): δ = - 0.49 (s, 3H, AlCH_3I), 1.51 (s, 6H, CCH_3), 4.79 (s, 1H, CH), 6.93 – 7.25 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): δ = AlCH_3Cl nicht beobachtet, 22.9 (CCH_3), 98.4 (CH), 126.6, 126.8, 129.5, 144.6 (C_6H_5), 169.3 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6): δ = 131.

4.5.5.2.4 2-Iodo-1,3-diphenyl-2,4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien PhVinAl(Me)I

Ausbeute: 3.3 g (79 %) gelbe Kristalle.

^1H – NMR, (CD_2Cl_2): δ = - 0.84 (s, 3H, AlCH_3I), 1.85 (s, 6H, CCH_3), 5.24 (s, 1H, CH), 7.07 – 7.43 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR, (CD_2Cl_2): δ = AlCH_3I nicht beobachtet, 23.5 (CCH_3), 97.6 (CH), 127.0, 128.5, 129.6, 144.1 (C_6H_5), 170.2 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: δ = 128 [122].

4.5.5.3 2-Iodo-2-Chloro-1,3-diphenyl-4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAl(Cl)I

Eine Suspension von 10.0 mmol RVinH₂X in 80 ml Toluol wird bei 0 °C langsam mit 10.2 ml einer 1 mol. Lösung von AlMe₂Cl in *n*-Hexan (10.2 mmol) versetzt und 2 h bei dieser, anschließend 24 h bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wird auf 25 ml eingengt, nach Filtration mit 10 ml Petrolether (60/90) versetzt und bei - 30 °C mehrmals umkristallisiert. Ausbeute: 2.7 g (88 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.20 (s, 6H, CCH₃), 2.51 (s, 6H, NCH₃), 4.39 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 21.0 (CCH₃), 33.9 (NCH₃), 98.1 (CH), 170.9 (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆): δ = 92. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 314 [4, M⁺], 279 [M⁺ - Cl], 188 [M⁺ - I].

4.5.6 Spirozyklische Vinamidin – Aluminium – Chelate (MeVin)₂AlX

4.5.6.1 Bis-(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-tetraphenylborat [(MeVin)₂Al]⁺[BPh₄]⁻

Eine Lösung von 0.69 g (4.5 mmol) [MeVinH₂][B(C₆H₅)₄] in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei - 50 °C langsam mit einer Lösung von 1.6 g (4.5 mmol) MeVinAlH₂ in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Temperatur langsam auf 0 °C erhöht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird in 50 ml Diethylether suspendiert, nach Filtration mehrfach mit dem gleichen Solvens gewaschen und aus Dichlormethan und überschichtetem Diethylether bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 1.95 g (75%) farbloser Feststoff.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.13$ (s, 12H, CCH_3), 2.86 (s, 12H, NCH_3), 5.18 (s, 2H, CH), 6.83 – 7.30 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.9$ (CCH_3), 34.0 (NCH_3), 99.2 (CH), 122.1, 126.0 136.3, 164.6 (q) (C_6H_5), 174.0 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 101$. ^{11}B – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = - 6.7$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 126$ [20, MeVinH], 242 [BPh_3^+], 165 [BPh_2^+], 78 [Ph^+]. MS (FAB): $m/z = 126$ [45, MeVinH]. MS (FD): $m/z = 277$ [12, $\text{M}^+ - \text{BPh}_4$], 319 [BPh_4^+], 242 [BPh_3^+], 165 [BPh_2^+].

4.5.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der spirozyklischen Chloro – und Bromo – Aluminium – Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$

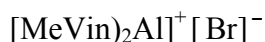
Eine Suspension von 10 mmol $[\text{MeVinH}_2][\text{Cl}]$ oder $[\text{MeVinH}_2][\text{Br}]$ wird in 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert und langsam mit einer Lösung von 1.54 g MeVinAlH_2 (10 mmol) versetzt. Nach 48 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird erneut eingeeengt und nach Zugabe von Dichlormethan bei $- 30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

4.5.6.2.1 Bis-(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-chlorid $(\text{MeVin})_2\text{AlCl}$

Ausbeute: 2.7 g (91 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), $[\text{CD}_2\text{Cl}_2]$: $\delta = 1.68$ [2.11] (s, 12H, CCH_3), 2.70 [2.87] (s, 12H, NCH_3), 4.78 [5.09] (s, 2H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6), $[\text{CD}_2\text{Cl}_2]$: $\delta = 21.7$ [22.0] (CCH_3), 35.1 [34.4] (NCH_3), 96.7 [98.5] (CH), 174.3 [172.7] (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6), $[\text{CD}_2\text{Cl}_2]$, $\{\text{THF}\}$: $\delta = 56$ [78] {57}. MS (EI, 70 eV) $m/z = 314$ [20, M^+], 277 [$(\text{MeVin})_2\text{Al}^+$], 226 [MeVinAlCl_2^+], 188 [MeVinAlCl^+]. MS (FD) $m/z = 277$ [100, $\text{M}^+ - \text{Cl}$].

4.5.6.2.2 Bis-(N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-bromid



Ausbeute: 3.2 g (89 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.20$ (s, 6H, CCH_3), 2.95 (s, 6H, NCH_3), 5.22 (s, 1H, CH). ^{13}C { ^1H } –

NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 22.2$ (CCH_3), 34.4 (NCH_3), 99.3 (CH), 174.1 (CCH_3). ^{27}Al – NMR

(CD_2Cl_2): $\delta = 102$ (93 %), 59 (3 %).

4.5.6.2.3 (N-Methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)(N-*i*-propyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-methylaluminium-tetraphenylborat [*i*PrVinAlVinMe] $^+$ [BPh $_4$] $^-$

Eine Lösung von 1.54 g (7.3 mmol) *i*PrVinAlH $_2$ in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei - 30 °C mit einer Lösung von 3.1 g (7.3 mmol) MeVinH $_2$ [B(C $_6$ H $_5$) $_4$] versetzt und 3 h bei dieser Temperatur, anschließend 20 h bei 0 °C gerührt. Der nach Einengen und Filtration verbleibende Rückstand wird mit Benzol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.1 g (43 %) farbloser Feststoff.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.07$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.05, 2.19 (2 s, 6H, CCH_3),

2.76 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.86 (s, 6H, NCH_3), 5.02, 5.27 (2 s, 1H, CH), 6.83 –

7.30 (m, 20H, C $_6$ H $_5$). ^{13}C { ^1H } – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 22.1$, 23.4 (CCH_3), 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.4

(NCH_3), 51.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 100.4, 99.3 (CH), 122.1, 126.0 136.3, 164.6 (q) (C $_6$ H $_5$), 172.0, 172.8

(CCH_3).

4.5.6.4 Bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminiummonohydrid (MeVin)₂AlH

Eine Lösung von 0.70 g (45.4 mmol) MeVinAlH₂ in 40 ml Benzol wird bei 10 °C langsam mit einer Lösung von 0.57 g (45.4 mmol) MeVinH in 40 ml Benzol versetzt und 24 h gerührt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.2 g (94 %) farbloser Feststoff.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.54 (s, 6H, CCH₃), 2.84 (s, 6H, NCH₃) 4.63 (s, 1H, CH)), AlH nicht beobachtet. ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 22.6 (CCH₃), 37.2 (NCH₃), 95.1 (CH), 166.4 (CCH₃).

²⁷Al – NMR (C₆D₆): δ = 70.

4.5.6.5 Bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-methylaluminium (MeVin)₂AlMe

Eine Lösung von 1.78 g (5 mmol) (MeVin)₂AlBr in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei - 20 °C mit 1.7 ml (5 mmol) MeMgBr (3 mol. in Diethylether) versetzt und nach 2 h weitere 5 h bei 0 °C gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rückstand wird in Toluol aufgenommen, filtriert und zur Trockne eingengt. Ausbeute: 0.89 g (61%) hellgelbes Pulver.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = - 0.34 (s, 3H, AlCH₃), 1.74 (s, 6H, CCH₃), 2.97 (s, 6H, NCH₃), 4.64 (s, 1H, CH), AlCH₃ nicht beobachtet. ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 20.9 (CCH₃), 37.1 (NCH₃), 93.0 (CH), 171.1 (CCH₃), AlCH₃ nicht beobachtet.

4.5.7 Tris-(*N*-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium (MeVin)₃Al

Variante 1:

Eine Lösung von 0.9 g (10 mmol) Me₃N•AlH₃ in 30 ml Toluol wird langsam zu einer Lösung von 3.8 g (30 mmol) MeVinH in 50 ml Toluol gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen, filtriert, und nach erneutem Eindampfen aus einer Mischung (80:20) von Toluol und Petrolether (60/90) bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 0.32 g (40 %) farblose Kristalle.

Variante 2:

Eine Suspension von 0.82 g (5 mmol) MeVinK in 60 ml THF wird bei - 50 °C mit 1.78 g (5 mmol) (MeVin)₂Al[Br] versetzt, weitere 4 h bei dieser und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rückstand wird in Petrolether (60/90) aufgenommen, filtriert und mit demselben Solvens mehrmals gewaschen. Der verbliebene Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und nach erneutem Eindampfen aus Toluol und Petrolether (60/90) bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 1.04 g (52 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.81 (s, 18H, CCH₃), 2.79 (s, 18H, NCH₃), 4.63 (s, 3H, CH). ¹³C {1H} – NMR (C₆D₆): δ = 22.6 (CCH₃), 37.1 (NCH₃), 95.1 (CH), 166.4 (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆): δ = 16. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 401 [5, M⁺ - H], 277 [M⁺ - MeVin], 126 [MeVin⁺], 111 [MeVin⁺ - Me], 96 [MeVin⁺ - 2 Me].

4.5.8 Amino – Vinamidin – Aluminium – Chelate

4.5.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Hydrido–Vinamidin–Aluminium–Chelate mit Aminen

Eine Lösung von 5 mmol RVinAlH₂ in 50 ml Toluol wird mit 5 bzw. 10 mmol RNH₂ gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Petrolether (60/90) gewaschen und im Vakuum getrocknet bzw. einer Mischung aus Toluol und Dichlormethan bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.8.2 2,2–Bis–diethylamino–1,3,4,6–tetramethyl–3–aza–1–azonia–2–alumina–4,6–cyclohexadien MeVinAl(NEt₂)₂

Ansatz: 5 mmol (0.77 g) MeVinAlH₂, 5 mmol (0.37 g) Diethylamin, 24 h bei 0 °C, Ausbeute: 0.84 g (74 %) farbloser Feststoff.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.16 (m, 12H, CH₂CH₃), 1.52 (s, 6H, CCH₃), 2.81 (s, 6H, NCH₃), 3.15 (m, 8H, CH₂CH₃), 4.54 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 16.9 (CH₂CH₃), 21.0 (CCH₃), 34.1 (NCH₃), 41.6 (CH₂CH₃), 95.4 (CH), 168.6 (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆): δ = 96.

4.5.8.3 2,2–Bis–*t*butylamino–1,3,4,6–tetramethyl–3–aza–1–azonia–2–alumina–4,6–cyclohexadien MeVinAl(NH*t*Bu)₂

Ansatz: 5 mmol (0.77 g) MeVinAlH₂, 10 mmol (0.72 g) *t*Butylamin, 2 h bei 0 °C, 24 h bei 30 °C, Ausbeute: 0.84 g (74 %) farbloser Feststoff.

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 1.16$ (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (s, 6H, CCH_3), 2.84 (s, 6H, NCH_3), 4.55 (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): $\delta = 20.9$ (CCH_3), 34.1 (NCH_3), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 95.2 (CH), 168.7 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6): $\delta = 104$.

4.5.8.4 2,2-Bis-anilido-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien MeVinAl(NHC₆H₅)₂

Ansatz: 5 mmol (0.77 g) MeVinAlH₂, 10.0 mmol (0.93 g) Anilin, 24 h bei 0 °C, 2 h bei 25 °C.
Ausbeute: 1.4 g (84 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 1.73$ (s, 6H, CCH_3), 2.92 (s, 6H, NCH_3), 3.41 (s, 2H, AlNHPh). 4.91 (s, 1H, CH), 6.65–7.54 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): $\delta = 21.2$ (CCH_3), 33.5 (NCH_3), 96.8 (CH), 115.8, 116.4, 129.9, 153.5 (C_6H_5), 169.8 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6): $\delta = 101$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 336$ [58, M^+], 244 [$\text{M}^+ - \text{NHC}_6\text{H}_5$], 93 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$].

4.5.8.5 Bis- $\{(\text{N}$ -methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)- $(\mu^2$ -Anilido)-aluminium $\}$ [MeVinAlNC₆H₅]₂

Variante 1:

Ansatz: 5 mmol (0.77 g) MeVinAlH₂, 5 mmol (0.47 g) Anilin, 2 h bei 0 °C, 12 h bei RT, 6 h bei 60 °C, Ausbeute nach Umkristallisieren: 1.6 g (79 %).

Variante 2:

5 mmol (1.68 g) MVinAl(NHPh)₂ werden in 50 ml Toluol gelöst und 6 h bei 60 °C gerührt.
Ausbeute: 1.12 g (92%).

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 1.67$ (s, 6H, CCH_3), 3.01 (s, 6H, NCH_3), 5.06 (s, 1H, CH), 6.85 – 7.62 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): $\delta = 21.1$ (CCH_3), 33.9 (NCH_3), 95.9 (CH), 114.9, 116.2, 129.7, 154.6 (C_6H_5), 170.9 (CCH_3). ^{27}Al – NMR (C_6D_6): $\delta = 99$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 243$ [22, Monomer], 486 [100, Dimer].

4.5.8.6 2-Hydrido-2-trichloranilido-1,3-di-(i-propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien *i*PrVinAlH(NHC₆H₂Cl₃)

Ansatz: 5 mmol (1,05 g) *i*PrVinAlH₂, 5 mmol (0.98 g) 2,4,6 – Trichloranilin, 10 h bei 0 °C, 10 h bei 25 °C, Ausbeute nach Umkristallisieren bei - 30 °C: 1.6 g (79%) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6): $\delta = 1.16$, 1.32 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (s, 6H, CCH_3), 3.49 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.45 (s, 1H, CH), 4.55 (s, br, 1H, NH), 7.10 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$), AlH bei RT nicht beobachtet. ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6): $\delta = 21.9$ (CCH_3), 23.2, 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 98.5 (CH), 118.5, 121.4, 127.9, 146.0 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$), 167.6 (CCH_3). MS (EI, 70 eV): $m/z = 196$ [100, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NH}_2^+$].

4.5.9 Sauerstoffhaltige Vinamidin – Aluminium – Chelate

4.5.9.1 (MeVinAlCl)₂O

Eine Lösung von 0.89 g (4 mmol) MeVinAlCl₂ in 30 ml Dichlormethan wird bei - 20 °C mit 0.46 g (2 mmol) Silber(I)oxid versetzt und 48 h gerührt. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und in einer Mischung (80:20) von Toluol und Dichlormethan bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 0.59 g (76 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 1.54$ [1.99] (s, 12H, CCH_3), 2.84 [2.99] (s, 12H, NCH_3), 4.51 [4.82] (s, 2H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 21.5$ [21.6] (CCH_3), 34.1 [34.0] (NCH_3), 168.1 [170.7] (CCH_3). ^{27}Al – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 90$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 390$ [31, M^+], 355 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 222 [MeVinAlCl_2^+], 187 [MeVinAlCl^+], 126 [MeVinH^+].

4.5.9.2 (MeVinAl)₃O

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.90$ (s, 12H, CCH_3), 3.02 (s, 12H, NCH_3), 4.58 (s, 2H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.2$ (CCH_3), 34.2 (NCH_3), 94.3 (CH), 168.4 (CCH_3). MS (EI, 70 eV): $m/z = 504$ [14, M^+], 127 [MeVinH^+].

4.5.9.3 Substanz 1

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.95$ (s, 12H, CCH_3), 2.94 (s, 12H, NCH_3), 4.75 (s, 2H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.6$ (CCH_3), 34.0 (NCH_3), 96.1 (CH), 170.2 (CCH_3).

4.5.9.4 Substanz 2

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.92$ (s, 12H, CCH_3), 2.83 (s, 12H, NCH_3), 4.58 (s, 2H, CH). ^{13}C – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.2$ (CCH_3), 34.2 (NCH_3), 94.5 (CH), 168.5 (CCH_3).

4.5.10 Schwefel – Vinamidin – Aluminium – Chelate (RVinAlS)₂

4.5.10.1 Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von Schwefel – Vinamidin – Aluminium – Chelaten (RVinAlS)₂

Variante 1: Edukte MeVinAlBr₂, C₈K und S.

Eine Suspension von 1.62 g (12.0 mmol) C₈K in 50 ml Diethylether wird auf 0 °C gekühlt, mit 1.56 g (5 mmol) MeVinAlBr₂ versetzt und 48 h gerührt. Die filtrierte Lösung wird bei 0 °C mit 0.16 g (5 mmol) Schwefel versetzt, weitere 24 h gerührt und auf 20 ml eingengt. Der nach erneutem Filtrieren erhaltene Feststoff wird mit Diethylether und Petrolether (60/90) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Variante 2: Edukte RVinAlH₂ und H₂S, R = Me, *i*Pr.

Eine Lösung von 5 mmol RVinAlH₂ (R = Me, *i*Pr) in 40 ml Diethylether wird auf 0 °C gekühlt und 2 h lang H₂S eingeleitet. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die nach Zugabe von Dichlormethan erhaltene Lösung wird filtriert und nach Zugabe von Toluol bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.10.2 Bis–{(N–methyl–4–methylimino–2–penten–2–amin)–(μ²–Thio)–aluminium} (MeVinAlS)₂

Ausbeuten: Variante 1: 74 mg (8 %) gelber Feststoff, Variante 2: 0.57 g (62%) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.46 [2.07] (s, 12H, CCH₃), 3.17 [3.26] (s, 12H, NCH₃), 4.60 [4.92] (s, 2H, CH). ¹³C {¹H} – NMR, [CD₂Cl₂]: δ = 22.1 (CCH₃), 35.3 (NCH₃), 97.6 (CH), 170.7 (CCH₃). ²⁷Al – NMR [CD₂Cl₂]: δ = 124. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 368 [100, (MeVinAlS)₂, (M⁺)], 353 [(MeVinAlS)₂ - Me], 184 [MeVinAlS], 126 [MeVin].

4.5.10.3 Bis-{(N-*i*-propyl-4-*i*-propylimino-2-penten-2-amin)-(μ²-Thio)-aluminium}
(*i*PrVinAlS)₂

Ausbeute: Variante 2: 0.68 g (57 %), farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.43 [1.50] (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.75 [2.14] (s, 12H, CCH₃), 4.46 [4.32] (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 4.62 [4.79] (s, 2H, CH).
¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 22.9 [23.5] (CCH₃), 23.4 [23.7] (CH(CH₃)₂), 49.5 [50.1] (CH(CH₃)₂), 99.8 [99.7] (CH), 167.1 [168.1] (CCH₃). ²⁷Al – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 116 [120]. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 688 [4, (iPrVinAlS)₃ - S], 645 [9, (iPrVinAlS)₃ - S, - *i*Pr], 480 [63, (iPrVinAlS)₂], 465 [24, (iPrVinAlS)₂ - Me], 437 [100, (iPrVinAlS)₂ - *i*Pr], [240 *i*PrVinAlS], [182, *i*PrVinH].

4.5.11 Dichloro – Bor – Vinamidin – Chelate RVinBCl₂

4.5.11.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dichloro – Bor – Vinamidin – Chelaten
RVinBCl₂

Eine Suspension von 5 mmol RVinLi (R = Me, *i*Pr) in 50 ml Toluol wird auf - 78 °C gekühlt, mit 5 ml einer 1 mol. BCl₃-Lösung in *n*-Hexan versetzt und weitere 3 h bei dieser Temperatur, anschließend 10 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der resultierende Rückstand dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte im Volumen reduziert und nach Zugabe von Toluol bei - 30 °C umkristallisiert.

4.5.11.2 2,2-Dichloro-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1,3-diaza-2-borin MeVinBCl₂

Ausbeute: 0.73 g (71%) farblose Kristalle.

¹H – NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.40 (s, 6H, CCH₃), 3.42 (s, 6H, NCH₃), 6.31 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (CD₂Cl₂): δ = 22.0 (CCH₃), 35.1 (NCH₃), 109.3 (CH), 169.9 (CCH₃). ¹¹B – NMR (CD₂Cl₂): δ = 22.2. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 206 [18, M⁺], 171 [M⁺ - Cl], 191 [M⁺ - Me].

4.5.11.3 2,2-Dichloro-1,3-(di-*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-borata-4,6-cyclohexadien *i*PrVinBCl₂

Ausbeute: 0.87 g (67%) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 1.24 [1.43] (d, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.53 [2.18] (s, 6H, CCH₃), 4.90 [4.58] (hept, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.18 [4.82] (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 21.2 [21.8] (CCH₃), 22.1 [22.0] (CH(CH₃)₂), 51.7 [51.8] (CH(CH₃)₂), 99.1 [99.5] (CH), 162.1 [163.0] (CCH₃). ¹¹B – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 10.3 [10.0]. MS (EI): *m/z* = 262 [16, M⁺], 227 [M⁺ - Cl], 191 [M⁺ - 2 Cl], 184 [M⁺ - Cl, - *i*Pr].

4.5.11.4 2-Chloro-2,3-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1H-1,3-diaza-2-borinium-tetrachloroaluminat [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻

Eine Lösung von 1.0 g (5 mmol) MeVinBCl₂ in einer Mischung aus je 5 ml Toluol und Dichlormethan wird mit einer Lösung aus 0.66 g (5 mmol) AlCl₃ in 10 ml Toluol versetzt und bei - 30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g (89 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.63$ (s, 6H, CCH_3), 3.69 (s, 6H, NCH_3), 6.82 (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 22.9$ (CCH_3), 38.5 (NCH_3), 113.8 (CH), 170.9 (CCH_3). ^{11}B – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 31.3$. ^{27}Al – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 104$.

4.5.12 Dichloro – Vinamidin – Gallium – Chelate RVinGaCl_2

4.5.12.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dichlor – Gallium – Chelaten

Eine Lösung von 20 mmol RVinH ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Ph}$) in 100 ml Toluol wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von 20 mmol AlCl_3 in 75 ml Toluol und 20 mmol (10.6 ml) Triethylamin versetzt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Man engt bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Produktabscheidung ein und pipettiert die Produktphase ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in einer Mischung (95:05) aus Toluol und Dichlormethan ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$) bzw. einer Mischung (70:30) aus Toluol und Petrolether (60/90) ($\text{R} = \text{Ph}$) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Eine weitere Aufreinigung durch Sublimation ist bei den Chelaten RVinGaCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) im Hochvakuum möglich.

4.5.12.2 2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien MeVinGaCl_2

Ausbeute: 1.97 g (37 %) farblose Kristalle.

^1H – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 1.18$ [1.99] (s, 6H, CCH_3), 2.638 [3.19] (s, 6H, NCH_3), 4.27 [4.76] (s, 1H, CH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6), [CD_2Cl_2]: $\delta = 21.1$ [21.8] (CCH_3), 34.65 [34.4] (NCH_3), 96.1 [95.4] (CH), 169.5 [170.5] (CCH_3). ^{71}Ga – NMR (C_6D_6): $\delta = 276$. MS (EI, 70 eV): $m/z = 266$ [79, M^+], 231 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 216 [$\text{M}^+ - \text{Cl}, - \text{Me}$]. MS (FD, CH_2Cl_2): $m/z = 270, 266, 254$.

4.5.12.3 2,2-Dichloro-1,3-di-(*i*propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien *i*PrVinGaCl₂

Ausbeute: 2.64 g (42 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.33 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.44 (s, 6H, CCH₃), 3.56 (hept, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.30 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 22.5 (CCH₃), 23.5 (CH(CH₃)₂), 52.2 (CH(CH₃)₂), 97.5 (CH), 168.0 (CCH₃). ⁷¹Ga – NMR (C₆D₆): δ = 253. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 322 [27, M⁺], 307 [M⁺ - Me], 287 [M⁺ - *i*Pr], 271 [M⁺ - Me, - Cl], 227 [M⁺ - Me, - Cl, - *i*Pr].

4.5.12.4 2,2-Dichloro-1,3-di-(*t*butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien *t*BuVinGaCl₂

Ausbeute: 2.24 g (32 %) farblose Kristalle.

¹H – NMR (C₆D₆): δ = 1.67 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.27 (s, 6H, CCH₃), 4.13 (s, 1H, CH). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆): δ = 26.6 (CCH₃), 32.4 (C(CH₃)₃), 59.6 (C(CH₃)), 104.0 (CH), 168.9 (CCH₃). ⁷¹Ga – NMR (C₆D₆): δ = 235. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 350 [28, M⁺], 335 [M⁺ - Me], 315 [M⁺ - Cl], 279 [M⁺ - Me, - *t*Bu].

4.5.12.5 2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien PhVinGaCl₂

Ausbeute: 3.8 g (52 %) schwach gelbe Kristalle.

¹H – NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.94 (s, 6H, CCH₃), 5.17 (s, 1H, CH), 6.82 – 7.26 (m, 10H, C₆H₅). ¹³C {¹H} – NMR (C₆D₆), [CD₂Cl₂]: δ = 23.7 (CCH₃), 97.5 (CH), 126.2, 127.0, 129.3, 142 (C₆H₅), 170.2 (CCH₃). ⁷¹Ga – NMR (C₆D₆): δ = 258. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 390 [66, M⁺], 355 [M⁺ - Cl], 250 [M⁺ - GaCl₂], 235 [M⁺ - GaCl₂, - Me].

4.5.13 Verbindungen mit Hydrogendifluorid–Anionen

4.5.13.1 Collidinium–Hydrogendifluorid $[\text{CollH}]^+ [\text{HF}_2]^-$

1.8 g (15 mmol) s – Collidin werden bei 0 °C mit 1.3 ml konz. wässriger Flussäure (ca. 40 %) versetzt und anschließend bei RT am Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff der ungefähren Zusammensetzung $\text{Coll}\cdot(\text{HF})_{1.8}$ wird abschließend mehrfach bei 50 °C im Vak. sublimiert. Ausbeute: 1.8 g (74 %) weißer, hygroskopischer Feststoff der Zusammensetzung $\text{Coll}\cdot(\text{HF})_{2.0}$.

^1H – NMR (CD_2Cl_2), [CD_2Cl_2 , -90 °C]: $\delta = 2.47$ [2.34] (s, 3H, C_4CH_3), 2.65 [2.53] (s, 6H, $\text{C}_{2,6}\text{CH}_3$), 7.24 [7.12] (s, 2H, $\text{C}_{3,5}\text{H}$), 15.08 [13.92] (s, br, 2H, NH, HF_2^-). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 20.2$ ($\text{C}_{2,6}\text{CH}_3$), 21.7 (C_4CH_3), 124.8 ($\text{C}_{3,5}\text{H}$), 153.8 (C_4CH_3), 156.5 ($\text{C}_{2,6}\text{CH}_3$). ^{19}F – NMR (CD_2Cl_2), [CD_2Cl_2 , -90 °C]: $\delta = -154.9$, [-152.3] (s, br, HF_2^-). MS (EI, 70 eV): $m/z = 122$ [100, M^+], 106 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 79 [H_3F_4^-], 39 [HF_2^-]. MS (FD): $m/z = 122$ [100, M^+].

4.5.13.2 Biscollidinium–Hydrogendifluorid $[\text{CollHColl}]^+ [\text{HF}_2]^-$

1.6 g [CollidinH][HF_2] werden bei 0 °C in 10 ml DCM gelöst, mit 1.3 ml s – Collidin versetzt und das Lösungsmittel im schwachen Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.8 g (97 %) farbloser, hygroskopischer Feststoff der Zusammensetzung $\text{Coll}\cdot(\text{HF})_{1.0}$.

^1H – NMR (CD_2Cl_2), [CD_2Cl_2 , -90 °C]: $\delta = 2.52$ [2.20] (s, 3H, C_4CH_3), 2.78 [2.39] (s, 6H, $\text{C}_{2,6}\text{CH}_3$), 6.93 [6.85] (s, 2H, $\text{C}_{3,5}\text{H}$), 13.9 (s, br, 2H, NH, HF_2^-), [14.35] (t, $^1J_{\text{HF}} = 144$ Hz, 1H, HF_2^-), [15.6] (s, br, 1H, NH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.3$ ($\text{C}_{2,6}\text{CH}_3$), 22.1 (C_4CH_3), 123.0 ($\text{C}_{3,5}\text{H}$), 151.8 (C_4CH_3), 155.9 ($\text{C}_{2,6}\text{CH}_3$).

^{19}F – NMR (CD_2Cl_2), [CD_2Cl_2 , - 90 °C]: $\delta = 153.8$ (s, br, HF_2^-), [147. 2] [d, br, HF_2^-]. MS {FAB (neg)}: $m/z = 79$ [8, H_3F_4^-], 59 [H_2F_3^-], 39 [HF_2^-]. MS {FAB (pos)}: $m/z = 263$ [35, CollHFHColl^+], 243 [CollHColl^+], 122 [CollH^+].

4.5.13.3 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumhydrogendifluorid [*i*PrCarbenH] $^+$ [HF_2^-]

Eine Lösung von 0.98 g (5.44 mmol) 1,3 Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden²⁶³ in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei - 78 °C mit 0.84 g (5.2 mmol) [CollH][HF_2] versetzt und 2 h bei RT gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rückstand wird mehrfach mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation bei 0 °C aus Dichlormethan/Tetrahydrofuran (20 : 80): 0.84 g (80 %) farbloser, hygroskopischer Feststoff, der sich in Chloroform langsam zersetzt.

^1H – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.61$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH})_3$), 2.26 (s, 6H, CCH_3), 4.45 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH})_3$), 10.45 (s, 1H, CH, konzentrationsabhängig), 15.89 (s, br, HF_2^-), konzentrationsabhängig). ^{13}C { ^1H } – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.5$ (CCH_3), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH})_3$), 50.8 ($\text{CH}(\text{CH})_3$), 126.1 (CH), 133.9 (CCH_3). ^{19}F – NMR (CD_2Cl_2): $\delta = - 150.5$ (d, $^1J_{\text{HF}} = 126$ Hz, HF_2^-).

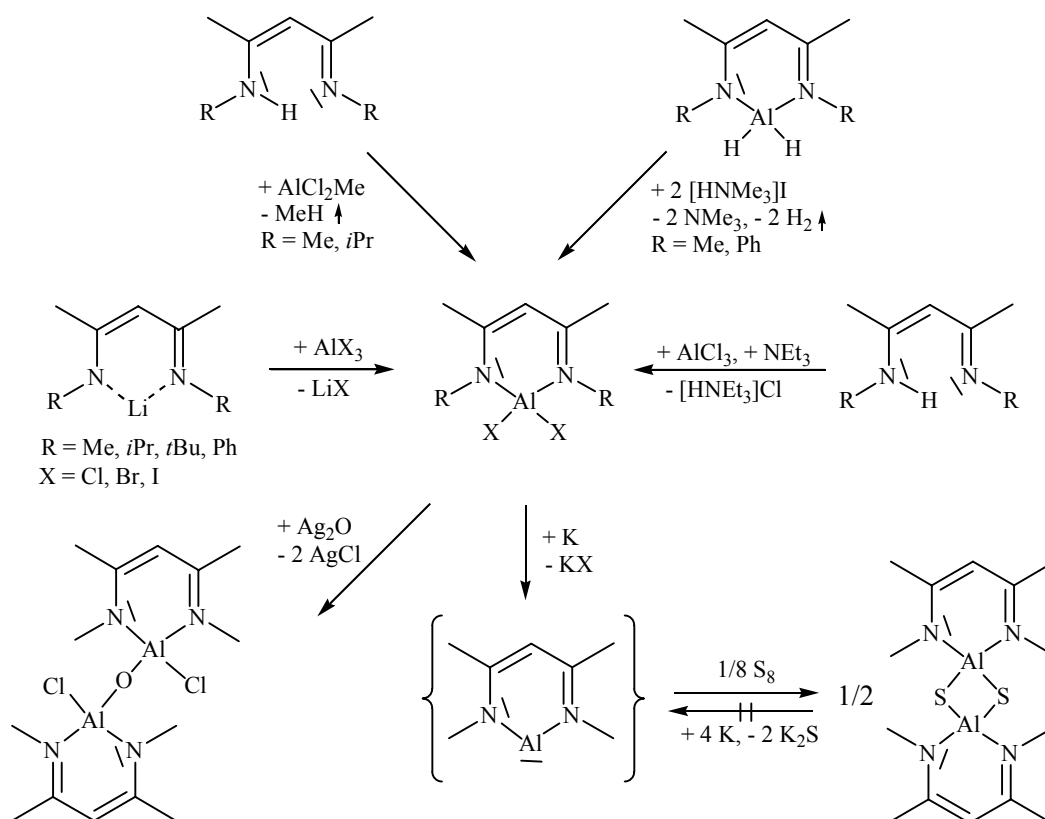
5 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stand die Synthese und Charakterisierung neuer Vinamidin–Chelate mit Elementen aus den ersten Perioden der dritten Hauptgruppe. Zu Beginn dieser Arbeit waren nur Dichlor–Vinamidin–Chelate mit Bor, Aluminium und Gallium bekannt. Diese galten, obgleich sie nur partiell charakterisiert waren, als geeignete Edukte zur Darstellung neutraler, heteroanaloger Metalla–Carbene, in denen das niedervalente Metallzentrum nur thermo–dynamisch durch Einbindung in das heterozyklische 6π –Elektronensystem und dem zusätzlichen induktiven Effekt der beiden Stickstoffatome stabilisiert werden sollte. Ein besonderer Schwerpunkt wurde dabei auf Dihalogen–Aluminium–Vinamidin–Komplexe und ähnliche Al(III)–Vinamidin–Verbindungen gelegt, mit dem Ziel unter reduktiver Eliminierung niedervalente Al(I)–Derivate zu erhalten. Darüber hinaus wurden Verbindungen mit Hydrogendifluorid–Anionen entwickelt und charakterisiert, die in Synthesversuchen von fluorhaltigen Aluminium–Chelaten Verwendung fanden.

Zur Synthese der Metall–Komplexe wurden Vinamidin–Liganden, die sich durch unterschiedliche Substituenten (Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph) an den beiden Stickstoffatomen deutlich in der Basizität und sterischem Anspruch unterscheiden, sowohl in der Neutralform und bedingt durch ihren ambidenten Charakter ebenso als kationische bzw. anionische Salze eingesetzt. Der Einfluß der Stickstoff–Substituenten zeigte sich bereits in der Bildungstendenz der Vinamidin–Salze. Auch beim Aufbau der Metalla–Chelate wurden oft stark differierenden Ausbeuten oder sogar unterschiedliche Reaktionsprodukte (besonders bei Chelaten mit Isopropylsubstituenten) erhalten. Während kationische Vinamidinium–Hydrochloride durch stärkere Wasserstoffbrücken Strukturen mit Polymerketten bevorzugen, zeigen vergleichbare Verbindungen mit Iodid und nichtkoordinierenden Gegenionen ionische Kristallstrukturen.

Anionische Vinamidinate ließen sich wegen ihres pyrophoren Verhaltens strukturell nicht charakterisieren. Spektroskopische Daten deuten jedoch in Abhängigkeit von Solvens und Gegenion auf einen kovalenten bzw. ionischen Aufbau hin.

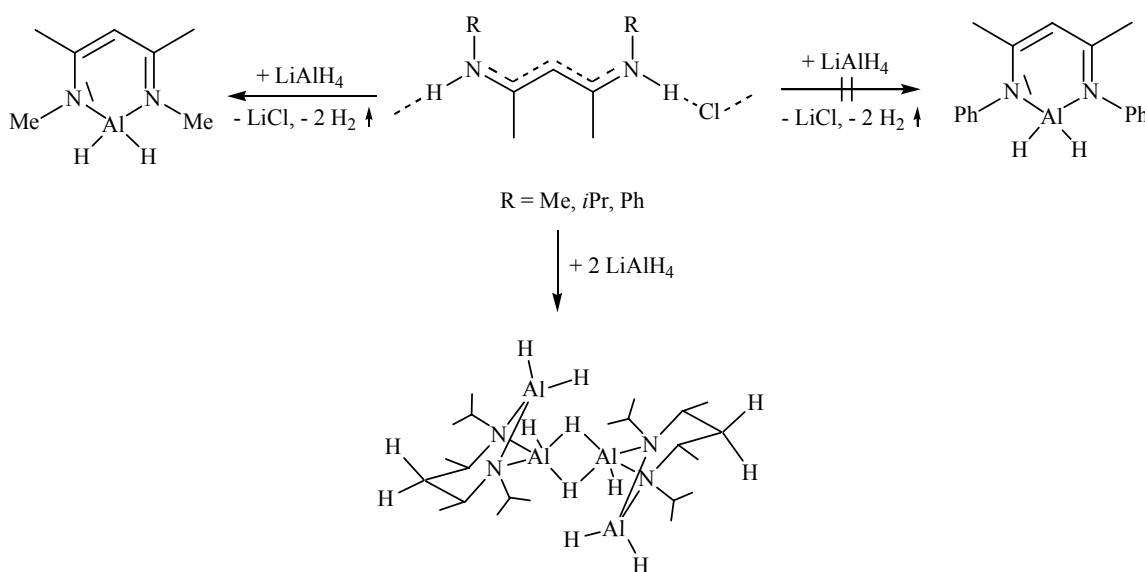
Zur Darstellung der Dichlor-Alane wurde zunächst auf die bekannte Zyklisierung der jeweiligen Vinamidine mit AlCl_3 und Triethylamin als Hilfsbase zurückgegriffen und bezüglich der Aufarbeitung optimiert. Da die Bildung von Metalla-Carbenen aus Dichloralanan trotz zahlreicher Reduktionsversuche mit Li/Naphthalin, Natrium, Kalium, Natrium- und Kalium-amalgam, Na/K-Legierung und C_8K nicht bestätigt werden konnte, wurden substitutionslabilere Dihalogen-Alane mit den höheren Halogenen aufgebaut und vollständig charakterisiert. Diiodo-Komplexe, die gemäß dem HSAB-Konzept von Pearson wesentlich empfindlicher waren, konnten nur auf zwei neuen Reaktionswegen (Umsetzung der metallierten Vinamidine mit AlI_3 bzw. Reaktion der hydridischen Alane ohne Isopropylsubstituenten an den Stickstoffatomen mit Trimethylammoniumiodid) erhalten werden.



Bei der Reduktion der Dibromo- und Diiodo-Alane entstanden zwar in geringen Ausbeuten Metalla-Carbene, jedoch waren diese ohne kinetische Stabilisierung extrem labil, sodaß eine weitere Aufreinigung und Isolierung ohne Erfolg blieb. In einer Abfangreaktion mit Schwefel wurden schwefelverbrückte Dimere gebildet, die durch ihre geringe Löslichkeit leicht abgetrennt und identifiziert werden konnten und damit die Existenz der Metalla-Carbene belegen. Die umgekehrte Darstellung der heteroanalogen Carbene durch Reduktion der schwefelverbrückten Alane mit Kalium, die zur Darstellung analoger Imidazolidin-2-ylidene aus Imidazol-2-thionen geeignet ist, gelang nicht. Die Kristallstrukturen der Dihalogen-Vinamidin-Chelate zeigen Moleküle mit nahezu planarem C_3N_2Al -Ring. Der Bindungswinkel $X-Al-X \approx 109^\circ$ entspricht weitgehend einem Tetraederwinkel und ist nahezu unabhängig von den Substituenten an den Stickstoffatomen und am Metallzentrum. Die Halogen-Halogen-Abstände liegen knapp unterhalb der Summe beider Van der Waals-Radien. Nur wenige Versuche zur Substitution der Chloratome erwiesen sich wegen der bevorzugt eintretenden Ringspaltung als erfolgreich: Durch Umsetzung von $MeVinAlCl_2$ mit Aluminiumtrichlorid entstand ein Addukt, das sich strukturell nicht charakterisieren ließ. Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen im Lösungsmittel Dichlormethan sind bezüglich der Ausgangsverbindung, vermutlich durch die Ionenladung verursacht, zu tiefem Feld verschoben. Eine vergleichbare Verschiebung der Signallagen wird auch in den NMR-Spektren der analogen Bor-Chelate $iPrVinBCl_2$ und $[MeVinBCl]^+[AlCl_4]^-$ beobachtet. Jedoch liegen in diesen Komplexen, mit Bor als Element der zweiten Periode, andere Bindungsverhältnisse vor. Bei den Reaktionen von $MeVinAlCl_2$ mit Ag_2O bildeten sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Stöchiometrie vier unterschiedliche sauerstoffhaltige Vinamidin-Chelate, von denen jedoch nur im Falle von $(MeVinAlCl)_2O$ eine strukturelle Charakterisierung gelang. Die Kristallstrukturanalyse ergab ein zentrosymmetrisches Molekül, das als Besonderheit eine lineares $AlOAl$ -Fragment aufweist.

Dimethylaluminium–Vinamidin–Chelate $R\text{VinAlMe}_2$ können sowohl aus den Vinamidinen und Trimethylaluminium als auch aus den Dihalogen–Verbindungen und MeLi gewonnen werden. Die Kristallstrukturanalysen von $i\text{PrVinAlMe}_2$ und $t\text{BuVinAlMe}_2$ zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Dichlor–Alanen eine Aufweitung des X–Al–X –Außenwinkels und der Al–N –Bindungslängen. Bei den Dimethyl–Alanen traten im Gegensatz zu den hydridischen Alanen $R\text{VinAlH}_2$ keine Reaktionen mit aziden Verbindungen ein, da diese zwar thermodynamisch labil sind, aber eine hohe kinetische Stabilität aufweisen. Obwohl Dialkylaluminium–Vinamidin–Komplexe großes Interesse als Edukte für kationische Olefinpolymerisations–Katalysatoren weckten, ist bislang nur $[\text{DippVinAlMe}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als kationisches Aluminium–Vinamidin–Chelat strukturell bekannt. Indessen tritt auch hier, trotz der starken Abschirmung des Metallzentrums, eine schwache Wechselwirkung mit dem Gegenion auf.

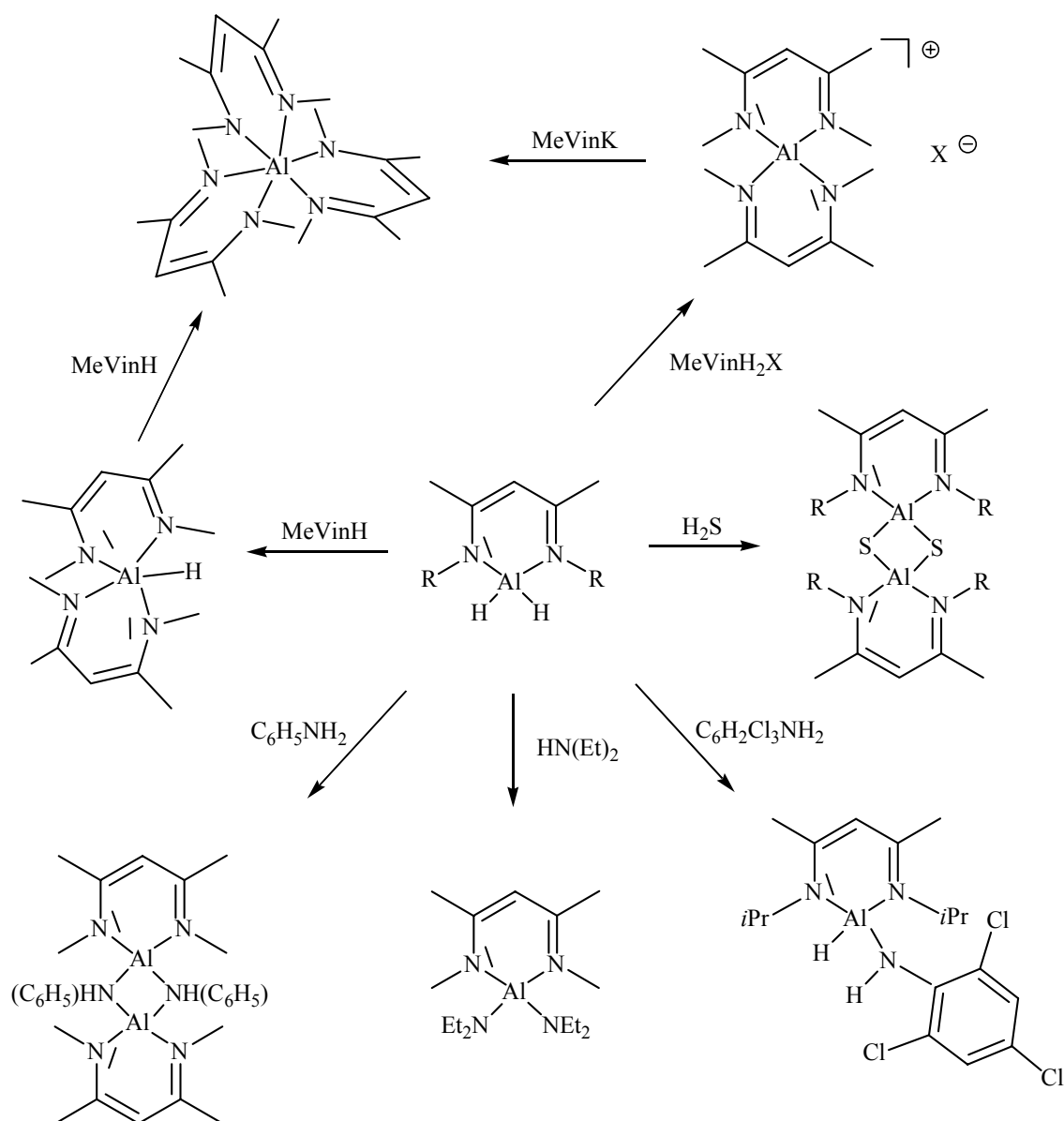
Hydridische Alane des Typs $R\text{VinAlH}_2$ ($R = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Ph}$) ließen sich aus Vinamidinen und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ darstellen. Ein alternativer Zugang zu hydridischen Aluminium–Chelaten, der jedoch von der Art der Substituenten an den beiden N –Atomen abhängt, wurde mit der Umsetzung der Vinamidinium–Chloride mit Lithiumaluminiumhydrid gefunden.



Während die Reaktion des Methyl-Derivates zur erwarteten Zielverbindung MeVinAlH_2 führt, wurde mit stärker basischen Isopropylsubstituenten unter identischen Reaktionsbedingungen ein labiler, zweikerniger Alan-Komplex erhalten. Umsetzungen mit der phenylsubstituierten Verbindung führten nur zu Substanzgemischen, wobei die Auftrennung und Charakterisierung der jeweiligen Komponenten, insbesondere durch weitere Folgereaktionen, nicht möglich war. Die Kristallstrukturen von MeVinAlH_2 und $i\text{PrVinAlH}_2$ zeigen im Vergleich zu den Dichloralanen lediglich eine Verlängerung der Al-N-Bindungslängen, eine Aufweitung des X-Al-X-Außenwinkels wie beim Übergang zu den Dimethylalanen ließ sich nicht feststellen. Im Zweikern-Komplex werden zwei Moleküle über symmetrische Wasserstoffbrücken zu einem Dimeren verknüpft, das eine mäßig gewinkelte Al_4 -Kette mit Metallabständen im Bereich schwacher Aluminiumkontakte enthält. Die Bindungen im hydrierten Sechsring sind durch die geänderte Hybridisierung deutlich aufgeweitet. Im Unterschied zu den vergleichbaren Dimethylalanen erwiesen sich die hydridischen Alane als bedeutsame Edukte in weiteren Umsetzungen mit Aminen, Schwefelwasserstoff, Vinamidinen und Vinamidinium-Salzen als protische Reagentien unter Bildung von Amino-, Thio- sowie spirozyklischen und trizyklischen Vinamidin-Aluminium-Chelaten.

Zur Synthese vinamidinstabiler Aminoalane wurden die hydridischen Alane MeVinAlH_2 und $i\text{PrVinAlH}_2$ mit primären und sekundären Aminen, die sich in den Basizitäten und sterischen Ansprüchen unterscheiden, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Stöchiometrien umgesetzt. Bei der Reaktion von MeVinAlH_2 mit HNEt_2 , $i\text{BuNH}_2$ bzw. PhNH_2 im Verhältnis 1:2 wurden bei 0 °C die entsprechenden Diaminoalane $\text{MeVinAl}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{MeVinAl}(\text{NH}i\text{Bu})_2$ und $\text{MeVinAl}(\text{NHPh})_2$ erhalten. Beim Erwärmen auf 60 °C entsteht aus dem Phenylderivat unter Eliminierung von Anilin das dimere Aminoalan $[\text{MeVinAlNPh}]_2$. Die *t*Butyl-substituierte Verbindung war durch die bessere Abschirmung des Metallzentrums kinetisch wesentlich stabiler und bildete erst bei Temperaturen oberhalb 100 °C einen

unlöslichen Feststoff, der sich jedoch nicht charakterisieren ließ. Das phenylsubstituierte Dimere entsteht auch durch direkte Umsetzung der beiden Ausgangsverbindungen im stöchiometrischen Verhältnis. Aus dem basischeren $i\text{PrVinAlH}_2$, bei dem das Aluminiumzentrum durch die Isopropylsubstituenten an den Stickstoffatomen besser abgeschirmt ist und 2,4,6-Trichloranilin, dessen Chlorsubstituenten sowohl einen höheren sterischen Anspruch bewirken als auch die Aminofunktion stärker azidifizieren, wurde $i\text{PrVinAl(H)N(H)C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ zugänglich gemacht. Die Eliminierung von Wasserstoff durch Erwärmen im Vakuum ließ sich nicht beobachten, obwohl die Bindungen $\text{Al-H}^{\delta-}$ und $\text{N-H}^{\delta+}$ eine günstige Polarisation aufweisen.



Die Kristallstrukturanalyse von $i\text{PrVinAl(H)N(H)C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ zeigt ein Molekül, dessen $i\text{PrVinAl(H)}$ - und $\text{N(H)C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ -Teilsysteme terminale Wasserstoffatome tragen und senkrecht aufeinander stehen. Die $\text{N-H}^{\delta+}$ - und $\text{Al-H}^{\delta-}$ -Bindungen befinden sich nahezu in einer Ebene (Diederwinkel 6.2°). Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen liegt mit 2.47 \AA an der Van der Waals-Obergrenze und könnte auf einen beginnenden Übergangszustand bei der Wasserstoffeliminierung unter Bildung des Iminoalanes hinweisen.

Dimere, schwefelverbrückte Vinamidin-Alane $[\text{RVinAlS}]_2$ entstanden neben der bereits erwähnten Abfangreaktion von Aluminiumcarbenen mit Schwefel auf einer alternativen Syntheseroute in wesentlich besseren Ausbeuten. Dabei wurden die basischeren, hydridischen Alane mit Methyl- und Isopropylresten an den N -Atomen mit H_2S zur Reaktion gebracht. Mit phenylsubstituierten Alanen trat dagegen keine Reaktion ein. Vergleichbare, dimere Iminoalane waren durch den höheren sterischen Anspruch der Reste an den Stickstoff-Brückenatomen nur aus MeVinAlH_2 und Aminen zugänglich. Die Kristallstrukturanalyse von $[i\text{PrVinAlS}]_2$ belegt den dimeren Aufbau und zeigt zwei planare $\text{C}_3\text{N}_2\text{Al}$ -Teilsysteme, die über ein ebenes, rautenförmiges Al_2S_2 -Fragment, das senkrecht auf den Ebenen der Liganden steht, verknüpft sind. Die Abstände der Metallzentren liegen an der Obergrenze kovalenter Einfachbindungen und wurden ebenso bei dem hydridverbrückten, zweikernigen Alan beobachtet.

Spirozyklische Vinamidin-Aluminium-Chelate $(\text{MeVin})_2\text{AlX}$ entstanden bei den Umsetzungen des hydridischen Alans MeVinAlH_2 mit Vinamidiniumsalzen $[\text{MeVinH}_2][\text{X}]$ oder Vinamidin MeVinH . Auch mit $i\text{PrVinAlH}_2$ und $[\text{MeVinH}_2][\text{B(C}_6\text{H}_5)_4]$ ist ein spirozyklisches System mit unterschiedlich substituierten Vinamidinat-Liganden zugänglich. Die geringe Ausbeute und Haltbarkeit dieser Verbindung zeigt jedoch, daß mit Isopropylresten an einem Vinamidin-Liganden die sterische Belastbarkeit des Alans erreicht wird. Bei der Reaktion von halogenidhaltigen spirozyklischen Aluminium-Chelaten mit MeMgBr bildet sich ein weiterer,

neutraler Aluminium-Komplex, in dem das Zentralatom vermutlich die Koordinationszahl fünf besitzt. Zur Klärung der Koordination des Anions am Metallzentrum dienten Kristallstrukturanalysen von den Verbindungen $[(\text{MeVin})_2\text{Al}][\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Diese bestätigen für $\text{X} = \text{Br}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ den ionischen Aufbau. Dagegen konnten für $\text{X} = \text{Cl}$ in Abhängigkeit von der Polarität des zur Kristallisation eingesetzten Solvens, zwei Strukturen mit ionischem bzw. molekularem Aufbau des Alans beobachtet werden. Die Kristallstrukturanalysen der ionogen aufgebauten, spirozyklischen Alane belegen für das Kation die erwartete, verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie am Metallzentrum (idealisierte D_{2d} -Symmetrie). Die $\text{C}_3\text{N}_2\text{Al}$ -Ringe sind planar und bilden einen Interplanarwinkel von 89.2° . Die Kristallstruktur von $(\text{MeVin})_2\text{AlCl}$ mit kovalentem Aufbau deutet auf eine verzerrte, trigonal-bipyramidale Koordination am Metallzentrum hin, die Vinamidin-Liganden besetzen jeweils eine axiale und äquatoriale Position. Die $\text{C}_3\text{N}_2\text{Al}$ -Ringe bevorzugen eine "envelope"-Konformation, dabei sind die Bindungslängen in den Ringen im Vergleich zur ionischen Strukturvariante, bedingt durch den Aufbau als Neutalmolekül mit sterischen Hinderungen, deutlich aufgeweitet.

Neben den bereits erwähnten mono- und bizyklischen Aluminium-Vinamidin-Chelaten RVinAlX_2 bzw. $[(\text{MeVin})_2\text{Al}][\text{X}]$ ließ sich der bislang unbekannte trizyklische Vinamidin-Komplex $(\text{MeVin})_3\text{Al}$ auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen aufbauen. In der ersten Variante wurde das Methyl-substituierte Vinamidin MeVinH mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ im Verhältnis 3:1 zur Zielverbindung umgesetzt. Isolierbare Zwischenstufen sind das bereits erwähnte hydridische Alan MeVinAlH_2 und das spirozyklische Chelat $(\text{MeVin})_2\text{AlH}$. Bei der alternativen Synthesever variante wurde das labile, alkalimetallierte Vinamidinat MeVinK mit den halogenhaltigen, spirozyklischen Komplexen $[(\text{MeVin})_2\text{Al}][\text{X}]$ zur Reaktion gebracht. Die Kristallstrukturanalyse von $(\text{MeVin})_3\text{Al}$ zeigt die erwartete, verzerrt oktaedrische (idealisierte D_3 -Symmetrie) Koordinationsgeometrie am Zentralatom. Zwei der drei $\text{C}_3\text{N}_2\text{Al}$ -Ringe weichen deutlich von der Planarität ab. Die Al-N-Bindungslängen sind im Vergleich zu

([MeVin]₂Al)[Br], bedingt durch die trizyklische Koordination, deutlich länger, die N–Al–N–Bindungswinkel, entsprechend der für die oktaedrische Koordination erforderlichen Geometrie, wesentlich kleiner.

Vinamidin–Aluminium–Chelate RVinAl(X)(Y), die am Metallzentrum zwei verschiedene Substituenten tragen, erhält man auf verschiedenen Synthesewegen. In der ersten Variante wurde das Vinamidin–Alan *i*PrVinAlH₂ mit Isopropylgruppen an den N–Atomen mit Trimethylammoniumiodid zum entsprechenden *i*PrVinAl(H)I umgesetzt. Nur mit den schwächer basischen N–Phenyl– und N–Methyl–Alanen konnten Diiod–Alane RVinAlI₂ erhalten werden. In der zweiten Variante wurden Vinamidinium–Salze [RVinH₂][X] mit Trimethylaluminium oder Dimethylaluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, sofern diese weder Isopropylgruppen an den N–Atomen, noch nichtkoordinierende Anionen wie Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat aufweisen. Durch die analoge Umsetzung der Vinamidinium–Salze mit Me₃N • AlH₃ sollten die entsprechenden Aluminium–Chelate RVinAl(H)X isoliert werden können. Es wurde jedoch ausschließlich die Bildung von Dihydrido– und Dihalogen–Chelaten als Dismutierungsprodukte beobachtet. Während die Kristallstruktur von PhVinAl(Me)I im Vergleich zum Dichlor–Alan PhVinAlCl₂ nur geringfügige Änderungen der Strukturparameter aufweist, sind bei MeVinAl(Cl)I mit Halogen–Substituenten, die sich in Größe und Elektronegativität deutlich unterscheiden, abweichende Bindungsverhältnisse am Metallzentrum erkennbar. Die Halogenatome besetzen bezüglich der C₃N₂Al–Ebene unsymmetrischen Positionen und deuten auf den beginnenden Übergang zur ionischen Strukturvariante [MeVinAlCl]^{δ+} I^{δ-} hin.

Zur Darstellung von Dichloro–Bor–Vinamidin–Chelaten RVinBCl₂ wurde mit der Reaktion von lithiierten Vinamidinaten RVinLi mit BCl₃ eine alternative und kürzere Syntheseroute gefunden, die im Gegensatz zur bekannten Umsetzung auch den Aufbau von Komplexen mit Isopropyl– und Phenylgruppen an den N–Atomen in guten Ausbeuten ermöglichte. Zugabe von

Aluminiumtrichlorid liefert unter Chloridabspaltung die kationischen Komplexe $[\text{RVinBCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$. Die Kristallstrukturanalyse von $i\text{PrVinBCl}_2$ zeigt ein kovalent aufgebautes Molekül, dessen Bindungsparameter sich nur unwesentlich von $i\text{PrVinAlCl}_2$ unterscheiden. Die B–N–Abstände befinden sich im Bereich normaler Einfachbindungen ohne π –Wechselwirkungen. Die deutlich Aufweitung der B–Cl–Distanzen im Vergleich zu BCl_3 kann als Hinweis für den Übergang zur ionischen Spezies gewertet werden. Im ionischen $[\text{MeVinBCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ werden durch die trigonal–planare Koordination am Borzentrum signifikante Änderungen der Bindungsverhältnisse sichtbar. Die B–N– und B–Cl–Bindungsabstände sind im Vergleich zu $i\text{PrVinAlCl}_2$ deutlich verkürzt, dabei zeigt aber nur die B–N–Bindung wesentliche π –Bindungsanteile. Vergleichbare Distanzen werden bei Borazin, hexagonalem Bornitrid und BCl_3 beobachtet. Auch die C–C– und C–N–Abstände im Vinamidinfragment stimmen mit Benzol und Pyridin überein und sprechen für eine formale Hückel–Aromatizität. Ein Vergleich mit dem ionischen Alan $[\text{DippVinAlMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und der Neutralverbindung DippVinAlMe_2 ergibt zwar eine ähnliche Abnahme der Al–N–Bindungslängen, jedoch wird die Verkürzung der Bindungen bei Aluminium als Element der dritten Periode auf ionische Bindungsanteile zurückgeführt. Als weiterer Hinweis auf allenfalls geringe $p_\pi - p_\pi$ –Wechselwirkungen kann die hohe Elektrophilie des Aluminiumzentrums gesehen werden, die den Aufbau von kationischen und fluorhaltigen Vinamidin–Chelaten ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten verhinderte.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von fluorhaltigen Aluminium–Vinamidin–Chelaten RVinAlF_2 bzw. $(\text{MeVin})_2\text{AlF}$ aus den entsprechenden Alanen RVinAlH_2 , RVinAlMe_2 und $(\text{MeVin})_2\text{AlMe}$ wurde ein wasserfreier HF–Überträger mit definierter Stöchiometrie benötigt, der eine direkte Umsetzung unter Schutzgasbedingungen zuließ. Bei der Umsetzung von s–Collidin mit wässriger Flußsäure konnte als Endprodukt nach mehrmaliger Sublimation s–Collidin•(HF)_{2,0} als farbloser Feststoff isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse von

$[\text{s-CollH}]^+ [\text{HF}_2]^-$ zeigt ein planares Collidinium-System, dessen C–N–C-Bindungswinkel im Vergleich zum Collidin und Pyridin deutlich aufgeweitet und charakteristisch für Pyridinium-Derivate ist, in denen der Ringstickstoff protoniert vorliegt und eine Wasserstoffbrücke des Typs N–H \cdots X zum Gegenion ausbildet. Die Collidinium-Kationen sind über jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit ihren benachbarten $[\text{HF}_2]^-$ -Gegenionen zu polymeren Ketten verknüpft. Dabei wird eine starke Wasserstoffbrückenbindung N–H–F, deren Distanz sich nur wenig von Bindungen im $[\text{HF}_2]^-$ -Ion unterscheidet, sowie eine nichtklassische, schwächere Wechselwirkung C–H \cdots F mit dem geringfügig polarisierten Ringwasserstoff des Collidins, deren Abstand im oberen Erwartungsbereich von HF-Brücken liegt, beobachtet. In einer weiteren Reaktion mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde $[\text{iPrCarbenH}]^+ [\text{HF}_2]^-$ erhalten, das eine hervorragende Löslichkeit in Dichlormethan als polarem oder THF als koordinierendem Solvens aufweist, aber mit Chloroform unter rascher und quantitativer Bildung des Imidazoliumchlorids reagiert. Die Kristallstruktur zeigt einen planaren, unsymmetrischen Fünfring, dessen Bindungsparameter weitgehend mit anderen Imidazolium-Salzen übereinstimmt. Die Geometrie des $[\text{HF}_2]^-$ -Gegenions wird durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Methinproton verzerrt und weicht deutlich von einer linearen, symmetrischen Struktur ab. Die unterschiedlichen Abstände der Fluoratome zum Methinproton lassen eine strukturelle Interpretation als HF-Addukt von Imidazoliumfluorid zu.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ H. Staudinger, O. Kupfer *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1912**, *45*, 501.
- ² A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. J. Kline *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzl *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- ³ N. Kuhn, T. Kratz *Synthesis* **1993**, 561.
- ⁴ A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs *Org. Lett.* **1999**, *1*(11), 1751.
- ⁵ T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490.
- ⁶ P. Wasserscheid, W. Keim *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3927.
- ⁷ R. C. Buijsman, E. van Vuuren, J. G. Sterrenburg *Org. Lett.* **2001**, *3*(23), 3785 und darin zit. Lit.
- ⁸ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691; M. A. Pearsall, R. J. West *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7228. G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schoettler, U. Wessolek-Kraus *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 25; M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Löppe, H. Schnöckel *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1375; G. R. Gilette, G. Noren, R. West *Organometallics* **1990**, *9*, 2925; G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2403; T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe, W. Ando *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6270.
- ⁹ W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 621; J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245; R. A. Bartlett, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3660; M. Veith, L. Stahl, V. Huch *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 359; M. Driess, H. Grützmacher *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828; H. V. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4650.
- ¹⁰ H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922.
- ¹¹ C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023 und darin zit. Lit.

- ¹² M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9025; M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41; N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecks, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8147; N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, J. F. Richardson, P. S. White *J. Can. Chem.* **1992**, 70, 703; G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimetzek, C. Willeke *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4925; C. J. Carmalt, V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2095.
- ¹³ A. Sundermann, M. Reiher, W. W. Schoeller *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305; N. Metzler-Nolte *J. New. Chem.* **1998**, 793.
- ¹⁴ E. S. Schmidt, A. Jokisch, H. Schmidbaur *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9758.
- ¹⁵ A. Haaland, K. G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos and H. Schnöckel *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 172; A. Haaland, K. G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schutz *Organometallics* **1996**, 15, 1146; H. W. Roesky, H. W. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828.
- ¹⁶ A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Prassler, N. Wiberg *Organometallics* **1998**, 17, 1894.
- ¹⁷ C. Schnitter, H. W. Röskey, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2059.
- ¹⁸ H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 203.
- ¹⁹ A. Purath, H. Schnöckel *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 373.
- ²⁰ W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwartz *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364; G. Linti, W. Köster *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 107; G. Linti, W. Köster *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, **36**, 2644; G. Linti, A. Rodig *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 127.
- ²¹ W. Uhl, A. Jantschak *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 263.
- ²² D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 860.
- ²³ A. Haaland, K. G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 172; A. Haaland, K. G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schutz *Organometallics* **1996**, 15, 1146.
- ²⁴ J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402.

- ²⁵ M. C. Kuchta, J. B. Bonnano, G. Parkin *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914.
- ²⁶ G. T. Haubrich, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202.
- ²⁷ M. Niemeyer, P. P. Power *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1277.
- ²⁸ G. Schiebe *Chem. Ber.* **1923**, *56*, 137.
- ²⁹ D. Lloyd, H. Mc Nab *Heterocycles* **1978**, *11*, 549; D. Lloyd, H. Mc Nab, D. R. Marshall *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1978**, *1*, 1453; C. Jutz, H. G. Löbering, K. Trinkl *Synthesis* **1977**, 326; W. Flitsch, F. Kappenberg, H. Schmitt *Chem. Ber.* **1978**, *11*, 2407; R. Knorr, F. Ruf *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4486; R. Knorr, A. Weiß *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2104; D. Lloyd, H. Mc Nab, D. R. Marshall *Synthesis* **1973**, 791.
- ³⁰ D. Drees, J. Magull *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 814.
- ³¹ D. Drees, J. Magull *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 948.
- ³² N. Kuhn, M. Speis *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*, 5.
- ³³ N. Kuhn, A. Kuhn, M. Speis, D. Bläser, R. Böse *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1301.
- ³⁴ N. Kuhn, A. Kuhn, R. Böse, N. Augart *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 975.
- ³⁵ N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2197.
- ³⁶ J. Fahl *Dissertation Eberhard – Karls – Universität Tübingen* **1988**.
- ³⁷ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. S. Liu *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1699; M. F. Lappert, D. S. Liu *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 203.
- ³⁸ M. P. Coles, R. F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125.
- ³⁹ J. Feldman, S. J. Mc Lain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calebrese, S. D. Arthur *Organometallics* **1997**, *16*, 1514.
- ⁴⁰ W. Clegg, E. K. Cope, A. J. Edwards, F. S. Mair *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2317.
- ⁴¹ W. P. Schaefer, W. D. Cotter, J. D. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1489; G. Rabe H. W. Roesky, D. Salke, F. Pauer *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11; L. Gong, N. Hu, Z. Jin, W. Cheng *J. Organomet. Chem.* **1998**, *352*, 67.
- ⁴² W. K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. Rheingold, K. H. Theopold *Organometallics* **1998**, *17*, 4541.
- ⁴³ M. Cheng, E. B. Lobosky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018.
- ⁴⁴ T. Kratz *Dissertation Eberhard – Karls – Universität Tübingen* **1995**.
- ⁴⁵ H. W. Bohnen *Dissertation Eberhard – Karls – Universität Tübingen* **1995**.
- ⁴⁶ G. Weyers *Dissertation Eberhard – Karls – Universität Tübingen* **1999**.

- ⁴⁷ *Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Thermologie*, Band 1, Verlag Chemie, Weinheim **1975**.
- ⁴⁸ D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 496 bzw. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 459.
- ⁴⁹ R. Knorr, A. Weiß *Chem. Ber.* **1982**, 115, 139.
- ⁵⁰ P. H. M. Budzelaar, R. de Gelder, A. W. Gal *Organometallics* **1998**, 17, 4541.
- ⁵¹ C. L. Honeybourne, G. A. Webb *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 739.
- ⁵² L. A. Mc Adams, W.K. Kim, L. M. Liable-Sands, I. A. Guezei, A. L. Rheingold, K. H. Theopold *Organometallics* **2002**, 21 (5), 952.
- ⁵³ N. Kuhn, A. Kuhn, R. Boese, N. Augart *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 975.
- ⁵⁴ L. Kakaliou, W. J. Scanlon IV, B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith III, D. H. Motry *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5964.
- ⁵⁵ R. Vollmerhaus, M. Rahim, T. Tomaszewski, S. Xin, N. J. Taylor, S. Collins *Organometallics* **2000**, 19, 2161.
- ⁵⁶ A. Maraval, D. Arquier, A. Igau, Y. Coppel, B. Donnadiou, J. P. Majoral *Organometallics* **2001**, 20, 1716.
- ⁵⁷ D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 47.
- ⁵⁸ K. Feldmann, E. Daltrozzo, G. Scheibe *Z. Naturforsch. B* **1967**, 22, 722; E. Daltrozzo, K. Feldmann *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4983.
- ⁵⁹ W. J. Barry, I. L. Finar, E. F. Mooney *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1095; H.-H. Limbach, W. Seiffert *Tetrahedron Lett.* **1972**, 371; H. H. Limbach, W. Seiffert *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 532, 641.
- ⁶⁰ S. Brownstein, E. J. Gabe, L. Prasad *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 1410.
- ⁶¹ L. C. Dorman *Tetrahedron Lett.* **1966**, 459.
- ⁶² A. Ehmman, R. Gompper, H. Hartmann, T. J. J. Müller, K. Pohlborn, R. Schütz *Angew. Chem.* **1994**, 106, 581.
- ⁶³ F. A. Cotton, L. M. Daniels, S. C. Haefner, C. A. Murillo *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2507.
- ⁶⁴ W. Fuhrer, V. Rasetti, G. Rihs *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1235.
- ⁶⁵ N. Kuhn, J. Fahl, S. Fuchs, G. Henkel *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 345.

- ⁶⁶ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, D. S. Liu, R. Sablong, T. Shun *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2301.
- ⁶⁷ F. S. Mair, D. Scully, A. J. Edwards, P. R. Raithby and R. Snaith *Polyhedron* **1995**, *14*, 2397.
- ⁶⁸ M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstedad, H. W. Röskey, P.P. Power *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- ⁶⁹ G. H. Robinson, *Coordination Chemistry of Aluminium*, VCH Publishers, New York **1993**; A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie Academic & Professional, Glasgow **1993**.
- ⁷⁰ M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1765.
- ⁷¹ S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828.
- ⁷² P. P. Power *J. Organomet. Chem.* **1996**, *35*, 271.
- ⁷³ B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith *Organometallics* **1998**, *17*, 3070.
- ⁷⁴ N. Kuhn, J. Fahl, S. Fuchs, M. Steimann, G. Henkel, A. H. Maulitz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2108.
- ⁷⁵ R. K. Harris, B. E. Mann *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**.
- ⁷⁶ R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Krüger *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 808.
- ⁷⁷ R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 155.
- ⁷⁸ R. G. Kidd, D. R. Trumax *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6867.
- ⁷⁹ J. F. Hon *Mol. Phys.* **1968**, *15*, 57.
- ⁸⁰ Elke Niquet, persönliche Mitteilung.
- ⁸¹ M. Stender, B. E. Eichler, N. D. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794.
- ⁸² R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston **1991**.
- ⁸³ N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778.
- ⁸⁴ C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston *Polyhedron* **1993**, *12*, 1829; C. L. Raston *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 15; A. J. Downs, C. R. Pulham *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 175.
- ⁸⁵ P. Zanella, G. Rosetto, N. Brianese, F. Ossola, M. Porchia *Chem. Mat.* **1991**, *3*, 225; A. T. S. Wee, A. J. Murell, N. K. Singh, D. O'Hare, J. S. Foord *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 11; T. H. Baum, C. E. Larson, R. L. Jackson *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1264.

- ⁸⁶ W. L. Gladfelter, D. C. Boyd, K. F. Jensen *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 339; E. M. Marlett, W. S. Park *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2968; C. L. Raston, A. F. H. Siu, C. F. Tranter, D. J. Young *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5915; D. M. Frigo, G. J. M. van Eijden, P. J. Reuvers, C. J. Smith *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 190; J. L. Atwood, F. C. Lee, C. L. Raston, K. D. Robinson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2019.
- ⁸⁷ H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2754.
- ⁸⁸ G. H. Robinson, S. A. Sangokoya *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6852.
- ⁸⁹ G. Trinquier *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130.
- ⁹⁰ C. Klein, H. Nöth, M. Tacke *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 923.
- ⁹¹ B. J. Duke, C. Liang, H. F. Schaefer III *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2884; M. Shen, H. F. Schaefer III *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2868.
- ⁹² J. L. Atwood, F. R. Bennet, F. M. Elms, C. Jones; C. L. Raston, K. D. Wehmschulte, J. F. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6300; H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow *Organometallics* **1995**, *14*, 2400.
- ⁹³ M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young *Organometallics* **1998**, *17*, 4042.
- ⁹⁴ F. Cosledan, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 705.
- ⁹⁵ J. Müller, R. Schröder, R. Wang *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 153; J. Müller, U. Englert *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 493.
- ⁹⁶ Y. L. Huang, B. H. Huang, B. T. Ko, C. C. Lin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1359.
- ⁹⁷ M. R. Kopp, B. Neumüller *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739; M. R. Kopp, T. Kräuter, A. D. Mommertz, B. Neumüller *Organometallics* **1998**, *17*, 4226.
- ⁹⁸ D. Chakraborty, E. Y. X. Chen *Organometallics* **2002**, *21*, 1438.
- ⁹⁹ P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- ¹⁰⁰ K. M. Doxsee, J. B. Farahi *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7239; K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8889; N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey *Organometallics* **1997**, *16*, 4089.
- ¹⁰¹ V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120.
- ¹⁰² P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, S. Parsons *Organometallics* **2001**, *20*, 798.
- ¹⁰³ J. Lewinsky, J. Zachara, K. B. Starowieyski *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4217.
- ¹⁰⁴ H. V. R. Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6100.
- ¹⁰⁵ M. Bochmann, M. J. Sarsfield *Organometallics* **1998**, *17*, 5908; M. Bochmann, D. M. Dawson *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2226.

- ¹⁰⁶ C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.
- ¹⁰⁷ C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384; E. Ihara, V. G. Young, R. F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8277.
- ¹⁰⁸ C.E. Radzewich, I. A. Guzei, R. F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8673.
- ¹⁰⁹ R. Knorr, A. Weiß *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, *173*, 392; R. Knorr, A. Weiß, H. Polzer *Tetrahedron Lett.* **1977**, 459; R. Knorr, F. Ruf *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 650.
- ¹¹⁰ C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. L. Lappert *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1433.
- ¹¹¹ P. J. Bailey, C. M. E. Dick, S. Fabre, S. Pearsons *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1655.
- ¹¹² V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120.
- ¹¹³ M. Rahim, N. J. Taylor, S. Xin, S. Collins *Organometallics* **1998**, *17*, 1315.
- ¹¹⁴ M. R. Kopp, T. Kräuter, B. Werner, B. Neumüller *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 881; M. R. Kopp, B. Neumüller *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1393.
- ¹¹⁵ H. W. Roesky, A. Stasch, H. Hatop, C. Rennekamp, D. H. Hamilton, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 177.
- ¹¹⁶ H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2754.
- ¹¹⁷ J. Lewinski, J. Zachara, K. B. Starowieyski *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4217.
- ¹¹⁸ V. L. Goedken, K. Ho, T. Ho *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1453.
- ¹¹⁹ A. Harriman, D. A. Osborne *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1983**, *79*(3), 765.
- ¹²⁰ J. W. Akitt, *Progress in NMR Spectroscopy* **1989**, *21*, 1.
- ¹²¹ D. Peters, J. Bock, H. Jacobs *J. Less Common. Met.* **1989**, *154*, 243.
- ¹²² E. Babian – Kibala, H. Chen, F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Favello, G. Schmid, Z. Yao *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 359.
- ¹²³ F. Favier, J. L. Pascal, C. Belin, M. Tillard – Carbonnel *Acta Crystallogr.* **1997**, *53C*, 1234.
- ¹²⁴ R. A. Fischer, A. Miehr, H. Sussek, H. Pritzkow, E. Herdtweck, J. Müller, O. Ambaher, T. Metzger *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2685.
- ¹²⁵ D. J. Darensbourg, E. L. Maynard, M. W. Holtcamp, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2682.
- ¹²⁶ L. M. Engelhardt, M. G. Gardiner, C. Jones, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3053.
- ¹²⁷ J. T. Leman, A. R. Barron, J. W. Ziller, R. M. Kren *Polyhedron* **1989**, *8*, 1909.

- ¹²⁸ J. Bradock – Wilking, J. T. Leman, C. T. Farrar, S. C. Larsen, D. J. Singel, R. A. Barron *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4324.
- ¹²⁹ K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, R. D. Smith *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2875.
- ¹³⁰ J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4335.
- ¹³¹ F. Moise, W. T. Pennington, G. H. Robinson *J. Coord. Chem.* **1991**, *24*, 93.
- ¹³² Z. Jiang, L. V. Interrante, D. Kwon, F. S. Tham, R. Kullnig *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4815.
- ¹³³ M. D. Li, C. C. Chang, S. T. Liu, G. H. Lee, Y. Wang, S. M. Peng *Organometallics* **1994**, *13*, 1504.
- ¹³⁴ A. J. Downs, D. Duckworth, J. J. Machell, C. R. Pulham *Polyhedron* **1992**, *11*, 1295.
- ¹³⁵ G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- ¹³⁶ A. Heine, D. Stalke *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 7.
- ¹³⁷ S. D. Waezsada, F. Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Uson, H. G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer *Organometallics* **1997**, *16*, 1260.
- ¹³⁸ J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, F. Lee, C. L. Raston *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 91.
- ¹³⁹ J. L. Atwood, S. M. Lawrence, C. L. Raston *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1356.
- ¹⁴⁰ J. Niesmann, U. Klingbiel, C. Roepken, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer *Main Group Chem.* **1998**, *2*, 297.
- ¹⁴¹ M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1135.
- ¹⁴² M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2557.
- ¹⁴³ P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, P. P. Power *Organometallics* **1994**, *13*, 2792.
- ¹⁴⁴ R. J. Wehmschulte, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791.
- ¹⁴⁵ K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kirchner, M. Schmidt-Annelunxen, T. Seifert *Europ. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095.
- ¹⁴⁶ A. I. Wassil, P. B. Hitchcock, S. Sarisaban, J. D. Smith, L. C. Wilson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1929.
- ¹⁴⁷ S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1206.
- ¹⁴⁸ T. Belgardt, S. D. Waezeda, H. W. Roesky, H. Gornitzka, L. Hämig, D. Stalke *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6247.
- ¹⁴⁹ S. Cucinella, T. Salvatori, C. Buseti, A. Mazzei *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 185.
- ¹⁵⁰ K. M. Waggoner, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385.

- ¹⁵¹ P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams *Polyhedron* **1990**, *9*, 245.
- ¹⁵² K. M. Waggoner, M. M. Olmstead, P. P. Power *Polyhedron* **1990**, *9*, 257.
- ¹⁵³ S. Schulz, L. Hämig, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. Sheldrick *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1052.
- ¹⁵⁴ N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1991.
- ¹⁵⁵ C. Cui, H. W. Roesky, H. G. Schmid, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu *Angew. Chem.* **2000**, *114*, 4444.
- ¹⁵⁶ B. Twamley, C. S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power *J. Organomet. Chem.* **2000**, *39*, 4274.
- ¹⁵⁷ N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2230.
- ¹⁵⁸ P. P. Power *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3473.
- ¹⁵⁹ J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183.
- ¹⁶⁰ A. Allmenningen, G. Gunderson, T. Haugen, A. Haaland *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3928.
- ¹⁶¹ S. Pasynkiewicz *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- ¹⁶² H. Sinn, W. Kaminsky *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- ¹⁶³ M. K. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- ¹⁶⁴ C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.
- ¹⁶⁵ R. J. Wehmschulte, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387.
- ¹⁶⁶ W. Uhl, M. Pollermann *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 451; W. Uhl, M. Koch, S. Pohl, W. Saak, W. Hiller, M. Heckel *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 635.
- ¹⁶⁷ N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk *Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246.
- ¹⁶⁸ C. C. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1315.
- ¹⁶⁹ J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1380.
- ¹⁷⁰ J. Storre, C. Schnitter, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7505.
- ¹⁷¹ J. Hardman, P. P. Power *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474.
- ¹⁷² Y. Kushi, Q. Fernando *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 91.
- ¹⁷³ K. J. Wynne *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1339.
- ¹⁷⁴ F. J. Feher, K. J. Weller, J. W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9686.

- ¹⁷⁵ R. Kumar, H. Rahbarnochi, M. J. Heeg, D. G. Dick, J. P. Oliver *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1103.
- ¹⁷⁶ W. Uhl, M. Koch, W. Hiller, M. Heckel *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1122.
- ¹⁷⁷ G. N. Mc Mahon, A. R. Barron *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3703.
- ¹⁷⁸ M. B. Power, A. R. Barron *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1315.
- ¹⁷⁹ D. Sherrika, M. D. Hoffmann *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3843.
- ¹⁸⁰ A. H. Cowley, A. R. Jones, R. P. Harris, A. D. Atwood, L. Contreras, J. C. Durek *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164.
- ¹⁸¹ H. W. Roesky, L. Haming, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer *Organometallics* **1994**, *13*, 4004.
- ¹⁸² M. B. Power, J. W. Ziller, A. N. Tyler, A. R. Barron *Organometallics* **1992**, *11*, 1055.
- ¹⁸³ W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493.
- ¹⁸⁴ C. J. Harlan, E. G. Gillian, S. G. Bott, A. R. Barron *Organometallics* **1996**, *15*, 5479.
- ¹⁸⁵ U. App, K. Z. Merzweiler *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 478.
- ¹⁸⁶ S. L. Stoll, S. G. Bott, A. R. Barron *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1315.
- ¹⁸⁷ W. Uhl, W. Benter, W. Saak, P. G. Jones *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *824*, 1622.
- ¹⁸⁸ C. Schiller, A. Klemp, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, C. Roepken, R. Herbst-Irmer *Europ. J. Inorg. Chem.* **1998**, *12*, 2033.
- ¹⁸⁹ J. C. Barden, P. Charbonneau, F. H. Schäfer III *Organometallics* **2002**, *21*, 3605.
- ¹⁹⁰ C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnoekel *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594.
- ¹⁹¹ R. Kumar, D. G. Dick, S. U. Ghazi, M. Thaghiof, M. J. Heeg, J. P. Oliver *Organometallics* **1995**, *14*, 1601.
- ¹⁹² C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1885.
- ¹⁹³ C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt *Organometallics* **1999**, *18*, 5120.
- ¹⁹⁴ W. Zheng, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Hewitt, H. G. Schmidt, T. R. Schneider *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4446.
- ¹⁹⁵ R. G. Pearson *Hard and Soft Bases and Acids*, Dowdown, Hutchinson, Ross, Stoudsburg (Pa), **1973**.
- ¹⁹⁶ R. J. Wehmschulte, P. P. Power *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 335.
- ¹⁹⁷ K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2633.
- ¹⁹⁸ W. Uhl, A. Vetsler, W. Miller *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 9.
- ¹⁹⁹ B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith III *Polyhedron* **1999**, *18*, 2405.

- ²⁰⁰ H. Nöth *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1664.
- ²⁰¹ H. Nöth, H. Vahrenkamp *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049.
- ²⁰² A. R. Siedle *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1982**, *12*, 177.
- ²⁰³ H. Nöth, B. Wrackmeyer *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- ²⁰⁴ N. Kuhn, J. Fahl, S. Fuchs, M. Steimann, G. Henkel, A. H. Maulitz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2108.
- ²⁰⁵ S. F. Lincoln *Australian J. Chem.* **1972**, *25*, 2705; F. W. Wehrli, S. I. Wehrli *Bruker Report No. 1*, **1981**; Y. A. Buslaev, V. P. Tafasov, S. P. Petrosyants, N. N. Melnikov *Z. Zh. Strukt. Khim.* **1974**, *15*, 617.
- ²⁰⁶ P. P. Power *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939.
- ²⁰⁷ D. G. Tuck *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 269.
- ²⁰⁸ M. Reiher, A. Sundermann *Europ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1854.
- ²⁰⁹ B. Schiemenz, P. P. Power *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- ²¹⁰ J. Su, X. W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campagna, G. H. Robinson *Organometallics* **1997**, *16*, 4511.
- ²¹¹ D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376.
- ²¹² D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5421.
- ²¹³ C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570.
- ²¹⁴ W. Uhl *Z. Naturforsch. B.* **1988**, *43*, 1113.
- ²¹⁵ W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9.
- ²¹⁶ R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2938.
- ²¹⁷ C. Pluta, K. R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451.
- ²¹⁸ P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- ²¹⁹ J. J. Schneider, C. Krüger, M. Nolte, I. Abraham, T. S. Ertel, H. Bertagnolli *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2537.
- ²²⁰ M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 489.
- ²²¹ J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95.
- ²²² M. H. L. Green, P. Mountford, G. J. Smount, S. R. Speel *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.

- ²²³ B. Schiemenz, P. P. Power *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- ²²⁴ Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, P. P. Power *Organometallics* **2001**, *20*, 1190.
- ²²⁵ M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5314.
- ²²⁶ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Fluorine, Supplement Volume 3, Compounds with Hydrogen*, Springer, Berlin **1982**.
- ²²⁷ D. Landini, H. Molinari, M. Penso, A. Rampoldi *Synthesis* **1988**, 953.
- ²²⁸ R. Franz *J. Fluor. Chem.* **1980**, *15*, 423.
- ²²⁹ G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerkeres, J. A. Olah *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3872.
- ²³⁰ D. Boenigk, D. Mootz *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2135.
- ²³¹ J. Lünemann, I. Lundt, J. Thiem *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 265.
- ²³² A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 29.
- ²³³ Y. V. Vozyi, I. S. Kalicheva, A. A. Goloyan *Bioorg. Khim* **1981**, *7*, 406; N. S. Golubov, I. G. Shenderovich, S. N. Smirnov, G. S. Denisov, H. H. Limbach *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 492.
- ²³⁴ C. Glidewell, H. D. Nolden *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 667.
- ²³⁵ P. Lorente, I. G. Shenderovich, N. S. Golubev, G. S. Denisov, G. Buntkowsky, H. H. Limbach *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 518.
- ²³⁶ P. A. Michelet, P. Toffoli, N. Rodier *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 413.
- ²³⁷ J. Hallfeldt, W. Urland *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2661.
- ²³⁸ C. Foces, A. L. Llamas-Salz, P. Lorente, N. S. Golubev, H. H. Limbach *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 377.
- ²³⁹ M. Freytag, P. G. Jones *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 889.
- ²⁴⁰ A. D. Bond, J. E. Davis *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, 1141.
- ²⁴¹ E. W. Harlan, M. J. Berg, R. H. Holm *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6992.
- ²⁴² G. R. Desiraju, T. Steiner *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford **1999**.
- ²⁴³ K. Biradha, R. E. Edwards, G. J. Foulds, W. T. Desiraju *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1705.
- ²⁴⁴ A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs *Org. Lett.* **1999**, *1*(11), 1751.
- ²⁴⁵ T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490.

- ²⁴⁶ H. J. Schönherr, H. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037; H. J. Schönherr, H. Wanzlick *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176; H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- ²⁴⁷ K. Öfele *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 942; K. Öfele *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 936.
- ²⁴⁸ N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 57.
- ²⁴⁹ R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, T. Kratz *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 837.
- ²⁵⁰ N. Kuhn, S. Fuchs, R. Minkwitz, T. Berends *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 626.
- ²⁵¹ R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, T. Kratz *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 837.
- ²⁵² A. P. Caron, J. L. Ragle *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 1102.
- ²⁵³ W. Schöniger *Microchim. Acta* **1955**, 123.
- ²⁵⁴ W. Schöniger *Microchim. Acta* **1956**, 896.
- ²⁵⁵ A. Dirschel, F. Erne *Microchim. Acta*, **1961**, 866.
- ²⁵⁶ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, **1990**.
- ²⁵⁷ G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1993**.
- ²⁵⁸ S. Herzog, J. Dehnert *Z. Chem.* **1964**, *4*, 1.
- ²⁵⁹ Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**.
- ²⁶⁰ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- ²⁶¹ H. Meerwein *Org. Syn.* **1966**, *46*, 113.
- ²⁶² G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Bd., 3. umgearbeitete Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1851.
- ²⁶³ N. Kuhn, T. Kratz *Synthesis* **1993**, 561.
- ²⁶⁴ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Bd., 3. umgearbeitete Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1829.
- ²⁶⁵ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Bd., 3. umgearbeitete Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 827.
- ²⁶⁶ J. K. Ruff, M. F. Hawthorne *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2141.
- ²⁶⁷ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Bd., 3. umgearbeitete

- Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 822.
- ²⁶⁸ R. A. Kovar, J. O. Callaway *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 36.
- ²⁶⁹ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Bd., 3. umgearbeitete Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 818.
- ²⁷⁰ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Bd., 3. umgearbeitete Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 2065.
- ²⁷¹ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Bd., 3. umgearbeitete Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 613.
- ²⁷² N. H. Cromwell *Chem. Rev.* **1946**, 38, 83.
- ²⁷³ N. de Kimpe, M. Palamareva, N. Schamp *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2993.
- ²⁷⁴ J. E. Parks, R. H. Holm *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1408.
- ²⁷⁵ S. G. McGeachin *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1903.
- ²⁷⁶ N. Kuhn, H. Lanfermann, P. Schmitz *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 727.

7 Anhang

7.1 Verzeichnis der Abkürzungen

7.1.1 Allgemeine Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Coll	s – Collidin, 2,4,6 – Trimethylpyridin
Cp	Cyclopentadienyl–Ligand, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl–Ligand, $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Tage
DCM	Dichlormethan
Dipp	2,6–Diisopropylphenyl
DMP	2,2–Dimethylpiperidin
DMSO	Dimethylsulfoxid, CH_3SOCH_3
Et ₂ O	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Field Desorption
h	Stunden
Hz	Hertz
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
<i>i</i> Pr	Isopropyl, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
konz.	Konzentriert
mol	Molar
Me	Methyl, CH_3
MeLi	Methylithium
MHz	Megahertz

Min	Minuten
<i>n</i> Bu	Butyl, C ₄ H ₈
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TBAHDF	Tetrabutylammonium–hydrogendifluorid
<i>t</i> Bu	tert. Butyl, 2-Methylpropyl, C(CH ₃) ₃
<i>t</i> BuLi	tert.–Butyllithium
TCA	2,4,6–Trichloranilin
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6–Tetramethylpiperidin
Tp*	Tris (3,5–di– <i>t</i> butyl–pyrazolyl)–hydroborato
TMS	Tetramethylsilan, Si(CH ₃) ₄
Tripp	2,4,6–Triisopropylphenyl
Tol.	Toluol
Vak.	Vakuum
wäss.	Wässrig

7.1.2 Abkürzungen der synthetisierten Verbindungen

RVinH	Vinamidin, disubstituiertes 1,5-Diaza-2,4-dimethylpentadien als Ligandenbackbone, die identischen Substituenten R (R = Me, <i>i</i> Pr, <i>t</i> Bu, Ph) an den beiden terminalen Stickstoffatomen werden jeweils zuerst aufgeführt:
MeVinH	2-(Methylamino)-4-(methylimino)-2-penten
<i>i</i> PrVinH	2-(<i>i</i> Propylamino)-4-(<i>i</i> propylimino)-2-penten
<i>t</i> BuVinH	2-(<i>t</i> Butylamino)-4-(<i>t</i> butylimino)-2-penten
PhVinH	2-(Phenylamino)-4-(phenylimino)-2-penten
[RVinH ₂][X]	Vinamidinium-Salz [X] = [Cl], [Br], [I], [BF ₄], [B(C ₆ H ₅) ₄], [HF ₂]
[MeVinH ₂] Cl	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-chloride
[MeVinH ₂] Br	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-bromide
[MeVinH ₂] I	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-iodide
[MeVinH ₂] [HF ₂]	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-hydrogendifluorid
[MeVinH ₂] [B(C ₆ H ₅) ₄]	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-tetraphenylborat
[MeVinH ₂] [BF ₄]	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-tetrafluoroborat
[MeVinH ₂] [PF ₆]	2,4-Bis(methylamino)-2-pentenium-hexafluorophosphat
[<i>i</i> PrVinH ₂] Cl	2,4-Bis(isopropylamino)-2-pentenium-chloride
[<i>i</i> PrVinH ₂] Br	2,4-Bis(isopropylamino)-2-pentenium-bromide
[<i>i</i> PrVinH ₂] [B(C ₆ H ₅) ₄]	2,4-Bis(isopropylamino)-2-pentenium-tetraphenylborat
[<i>i</i> PrVinH ₂] [BF ₄]	2,4-Bis(isopropylamino)-2-pentenium-tetrafluoroborat
[PhVinH ₂] Cl	2,4-Bis(phenylamino)-2-pentenium-chloride
[PhVinH ₂] I	2,4-Bis(phenylamino)-2-pentenium-iodide
RVinM _A	Alkali-Vinamidinat, M _A = Li, K

MeVinLi	2,4-Bis(methylamino)–pentadienid–lithium
MeVinK	2,4-Bis(methylamino)–pentadienid–kalium
<i>i</i> PrVinLi	2,4-Bis(<i>i</i> propylamino)–pentadienid–lithium
PhVinLi	2,4-Bis(phenylamino)–pentadienid–lithium
(RVin) _a MX _b Y _c	allg. Formelschema der synthetisierten Verbindungen, durch formalen Ringschluß mit MX _b Y _c –Fragmenten werden die Metallzyklen erhalten R = Me, <i>i</i> Pr, <i>t</i> Bu, Phenyl M = B, Al, Ga X, Y = Cl, Br, I, H, Me, [BF ₄], [B(C ₆ H ₅) ₄] a = 1, 2, 3. b,c = 0, 1. a + b + c = 3.
MeVinAlCl ₂	2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAlCl ₂ • AlCl ₃	2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien–aluminiumtrichlorid–addukt.
<i>i</i> PrVinAlCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
<i>t</i> BuVinAlCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>t</i> butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
PhVinAlCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAlBr ₂	2,2-Dibromo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
<i>i</i> PrVinAlBr ₂	2,2-Dibromo-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
PhVinAlBr ₂	2,2-Dibromo-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAlI ₂	2,2-Diiodo-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien

<i>i</i> PrVinAlI ₂	2,2-Diiodo-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
PhVinAlI ₂	2,2-Diiodo-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAlH ₂	2,2-Dihydrido-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
<i>i</i> PrVinAlH ₂	2,2-Dihydrido-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
[<i>i</i> PrVinH ₄ Al ₂ H ₃] ₂	[CH ₂ (CHMeN <i>i</i> Pr) ₂ (AlH ₂)AlH-μ ² -H] ₂
PhVinAlH ₂	2,2-Dihydrido-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAlMe ₂	1,2,2,3,4,6-hexamethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
<i>i</i> PrVinAlMe ₂	2,2-Dimethyl-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
<i>t</i> BuVinAlH ₂	2,2-Dimethyl-1,3-di-(<i>t</i> butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAl(Me)I	2-Iodo-1,3,4,5,6-pentamethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
PhVinAl(Me)Cl	2-Chloro-1,3-diphenyl-2,4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
PhVinAl(Me)I	2-Iodo-1,3-diphenyl-2,4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
<i>i</i> PrVinAl(H)I	2-Hydrido-2-iodo-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinAl(Cl)I	2-Iodo-2-Chloro-1,3-diphenyl-4,6-trimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
[(MeVin) ₂ Al] [B(C ₆ H ₅) ₄]	Bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium-tetraphenylborat

$[(\text{MeVin})_2\text{Al}]\text{Br}$	Bromo-bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium
$(\text{MeVin})_2\text{AlCl}$	Chloro-bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium
$(\text{MeVin})_2\text{AlMe}$	Bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-methylaluminium
$(\text{MeVin})_2\text{AlH}$	Hydrido-bis-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium
$(\text{MeVin})_3\text{Al}$	Tris-(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-aluminium
$(\text{MeVinAlCl})_2\text{O}$	$(\mu^2\text{-Oxo})$ -bis-{(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)-chloro-aluminium}
$(\text{MeVinAlS})_2$	Bis-{(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)- $(\mu^2\text{-Thio})$ -aluminium}
$(i\text{PrVinAlS})_2$	Bis-{(N- <i>i</i> propyl-4- <i>i</i> propylimino-2-penten-2-amin)- $(\mu^2\text{-Thio})$ -aluminium}
$\text{MeVinAl}(\text{NEt}_2)_2$	2,2-Diethylamino-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
$\text{MeVinAl}(\text{NH}t\text{Bu})_2$	2,2-Di- <i>t</i> butylamino-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
$\text{MeVinAl}(\text{NHPh})_2$	2,2-Dianilido-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
$[\text{MeVinAlNC}_6\text{H}_5]_2$	Bis-{(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-amin)- $(\mu^2\text{-Anilido})$ -aluminium}
$i\text{PrVinAlH}(\text{NHTCA})$	2-Hydrido-2-trichloranilido-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-alumina-4,6-cyclohexadien
MeVinGaCl_2	2,2-Dichloro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien

<i>i</i> PrVinGaCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien
<i>t</i> BuVinGaCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>t</i> butyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien
PhVinGaCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-galla-4,6-cyclohexadien
MeVinBF ₂	2,2-Difluoro-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-borata-4,6-cyclohexadien
[MeVinBF] [BF ₄]	2-Fluoro-2,3-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1H-1,3,2-diazaborinium-tetrafluoroborat
MeVinBCl ₂	2,2-Dichloro-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1,3,2-diazaborin
[MeVinBCl] [AlCl ₄]	2-Chloro-2,3-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1H-1,3,2-diazaborinium-4,6-cyclohexadienyl-2-tetrachloroaluminat
<i>i</i> PrVinBCl ₂	2,2-Dichloro-1,3-di-(<i>i</i> propyl)-4,6-dimethyl-3-aza-1-azonia-2-borata-4,6-cyclohexadien
[CollH] [HF ₂]	Collidinium-hydrogendifluorid
[CollHColl] [HF ₂]	Bis-Collidinium-hydrogendifluorid
[<i>i</i> PrCarbH] [HF ₂]	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-hydrogendifluorid
[<i>i</i> PrCarbH] [Cl]	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid

7.2 Tabellen zu den Kristallstrukturanalysen

7.2.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAlCl₂

Tabelle 1a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₇ H ₁₃ AlCl ₂ N ₂	
Formula weight	223.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pmmn	
Unit cell dimensions	a = 911.8(2) pm	α = 90°.
	b = 745.4(1) pm	β = 90°.
	c = 787.6(5) pm	γ = 90°.
Volume	0.5353(4) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.384 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.640 mm ⁻¹	
F(000)	232	
Crystal size	0.45 x 0.25 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	2.59 to 27.49°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	4735	
Independent reflections	707 [R(int) = 0.0884]	
Completeness to theta = 27.49°	100.0 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.2903 and 0.2239	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	707 / 0 / 56	
Goodness-of-fit on F ²	1.888	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0753	
R indices (all data)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0764	
Extinction coefficient	0.197(17)	
Largest diff. peak and hole	0.290 and -0.285 e Å ⁻³	

Tabelle 1b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2500	2500	7031(1)	23(1)
Cl(1)	2500	171(1)	5471(1)	40(1)
N(1)	4051(1)	2500	8539(2)	26(1)
C(1)	3876(2)	2500	10220(2)	28(1)
C(2)	2500	2500	11000(3)	33(1)
C(3)	5200(3)	2500	11355(3)	50(1)
C(4)	5536(2)	2500	7824(3)	44(1)

Tabelle 1c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	184.65(14)	N(1)-Al(1)-N(1)#1	99.95(9)
Al(1)-N(1)#1	184.65(14)	N(1)-Al(1)-Cl(1)	111.81(3)
Al(1)-Cl(1)	212.67(7)	N(1)#1-Al(1)-Cl(1)	111.81(3)
Al(1)-Cl(1)#1	212.67(7)	N(1)-Al(1)-Cl(1)#1	111.81(3)
N(1)-C(1)	133.4(2)	N(1)#1-Al(1)-Cl(1)#1	111.81(3)
N(1)-C(4)	146.66(19)	Cl(1)-Al(1)-Cl(1)#1	109.43(5)
C(1)-C(2)	139.70(19)	C(1)-N(1)-C(4)	119.43(14)
C(1)-C(3)	150.2(2)	C(1)-N(1)-Al(1)	123.17(11)
C(2)-C(1)#1	139.70(19)	C(4)-N(1)-Al(1)	117.40(12)
C(1)#1-C(2)-C(1)	127.80(2)	N(1)-C(1)-C(2)	122.95(14)
C(2)-C(1)-C(3)	117.37(17)	N(1)-C(1)-C(3)	119.68(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1/2, -y+1/2, z$

Tabelle 1d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	24(1)	25(1)	19(1)	0	0	0
Cl(1)	56(1)	33(1)	30(1)	-10(1)	0	0
N(1)	19(1)	28(1)	31(1)	0	-1(1)	0
C(1)	32(1)	23(1)	30(1)	0	-11(1)	0
C(2)	45(1)	35(1)	21(1)	0	0	0
C(3)	51(1)	42(1)	56(1)	0	-34(1)	0
C(4)	21(1)	49(1)	64(1)	0	7(1)	0

Tabelle 1e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	5510(50)	2500	6540(50)	78(11)
H(4B)	6040(30)	1390(30)	8150(30)	62(7)
H(3A)	4950(50)	2500	12580(60)	81(11)
H(3B)	5800(30)	1390(30)	11140(30)	66(7)
H(2A)	2500	2500	12210(60)	60(13)

7.2.2 Kristallstrukturdaten der Verbindung *iPrVinAlCl₂*

Tabelle 2a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₁ H ₂₁ AlCl ₂ N ₂	
Formula weight	279.18	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 795.8(3) pm	α = 93.53(2)°.
	b = 1006.4(4) pm	β = 104.75(2)°.
	c = 1030.2(2) pm	γ = 110.45(2)°.
Volume	0.7372(4) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.258 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.478 mm ⁻¹	
F(000)	296	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.19 to 27.50°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	6710	
Independent reflections	3370 [R(int) = 0.1135]	
Completeness to theta = 27.50°	99.6 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9537 and 0.7959	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3370 / 0 / 230	
Goodness-of-fit on F ²	1.073	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0716	
R indices (all data)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0755	
Extinction coefficient	0.0031(18)	
Largest diff. peak and hole	0.420 and -0.286 e Å ⁻³	

Tabelle 2b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	4122(1)	2648(1)	7127(1)	21(1)
Cl(1)	4900(1)	818(1)	7066(1)	34(1)
Cl(2)	6577(1)	4583(1)	7543(1)	31(1)
N(1)	2851(2)	2654(1)	8412(1)	23(1)
N(2)	2377(2)	2616(1)	5510(1)	22(1)
C(1)	1308(2)	2960(1)	8088(1)	24(1)
C(2)	498(3)	3196(1)	6778(2)	26(1)
C(3)	938(2)	2968(1)	5570(1)	24(1)
C(4)	3499(3)	2304(2)	9805(1)	31(1)
C(5)	5626(3)	2918(2)	10352(2)	40(1)
C(6)	2690(4)	682(2)	9778(2)	42(1)
C(7)	289(3)	3044(2)	9114(2)	33(1)
C(8)	-397(3)	3103(2)	4284(2)	34(1)
C(9)	2568(3)	2201(1)	4156(1)	27(1)
C(10)	4601(3)	2673(2)	4178(2)	32(1)
C(11)	1533(3)	572(2)	3696(2)	37(1)

Tabelle 2c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	186.03(16)	C(1)-C(2)	141.3(2)
Al(1)-N(2)	186.77(12)	C(1)-C(7)	150.2(3)
Al(1)-Cl(1)	214.02(9)	C(2)-C(3)	140.3(2)
Al(1)-Cl(2)	214.56(10)	C(3)-C(8)	151.9(2)
N(1)-C(1)	133.4(2)	C(4)-C(5)	151.8(3)
N(1)-C(4)	150.46(17)	C(4)-C(6)	152.7(2)
N(2)-C(3)	132.6(2)	C(9)-C(10)	151.3(3)
N(2)-C(9)	149.1(2)	C(9)-C(11)	153.4(2)
N(1)-Al(1)-N(2)	102.73(7)	N(1)-C(1)-C(2)	123.48(16)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	111.32(4)	N(1)-C(1)-C(7)	121.11(13)
N(2)-Al(1)-Cl(1)	112.51(5)	C(2)-C(1)-C(7)	115.39(15)

Fortsetzung von Tabelle 2c

N(1)-Al(1)-Cl(2)	110.84(5)	C(3)-C(2)-C(1)	128.50(16)
N(2)-Al(1)-Cl(2)	109.58(5)	N(2)-C(3)-C(2)	123.78(12)
Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	109.70(4)	N(2)-C(3)-C(8)	120.70(15)
C(1)-N(1)-C(4)	118.89(14)	C(2)-C(3)-C(8)	115.49(16)
C(1)-N(1)-Al(1)	119.35(9)	N(1)-C(4)-C(5)	111.20(14)
C(4)-N(1)-Al(1)	121.76(12)	N(1)-C(4)-C(6)	110.37(12)
C(3)-N(2)-C(9)	119.38(12)	C(5)-C(4)-C(6)	111.49(17)
C(3)-N(2)-Al(1)	119.21(10)	N(2)-C(9)-C(10)	111.90(12)
C(9)-N(2)-Al(1)	121.41(11)	N(2)-C(9)-C(11)	109.42(13)
C(10)-C(9)-C(11)	111.29(16)		

Tabelle 2d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	19(1)	21(1)	25(1)	4(1)	7(1)	10(1)
Cl(1)	43(1)	32(1)	38(1)	8(1)	13(1)	26(1)
Cl(2)	24(1)	28(1)	35(1)	6(1)	7(1)	4(1)
N(1)	21(1)	24(1)	26(1)	4(1)	8(1)	10(1)
N(2)	21(1)	21(1)	24(1)	5(1)	7(1)	9(1)
C(1)	21(1)	20(1)	31(1)	0(1)	11(1)	7(1)
C(2)	21(1)	25(1)	35(1)	4(1)	9(1)	12(1)
C(3)	22(1)	18(1)	31(1)	5(1)	7(1)	8(1)
C(4)	29(1)	43(1)	24(1)	8(1)	9(1)	15(1)
C(5)	31(1)	58(1)	27(1)	9(1)	5(1)	15(1)
C(6)	40(1)	46(1)	40(1)	23(1)	15(1)	15(1)
C(7)	28(1)	40(1)	34(1)	2(1)	13(1)	14(1)
C(8)	29(1)	44(1)	35(1)	11(1)	8(1)	19(1)
C(9)	28(1)	30(1)	24(1)	6(1)	10(1)	12(1)
C(10)	31(1)	38(1)	32(1)	8(1)	15(1)	14(1)
C(11)	38(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	13(1)	8(1)

Tabelle 2e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	-510(30)	3440(17)	6694(17)	30(4)
H(4A)	3170(30)	2759(18)	10414(18)	29(4)
H(5A)	6190(40)	3990(20)	10413(19)	46(5)
H(5C)	6170(40)	2530(20)	9840(20)	43(6)
H(5B)	6120(30)	2763(18)	11199(19)	37(5)
H(6A)	1400(50)	260(20)	9470(20)	53(6)
H(6B)	3040(40)	539(19)	10660(20)	47(6)
H(6C)	3110(40)	167(19)	9150(20)	40(5)
H(7A)	-780(40)	3260(20)	8710(20)	57(6)
H(7B)	-180(40)	2160(20)	9428(19)	43(5)
H(7C)	1150(40)	3820(20)	9880(20)	44(5)
H(8A)	-1280(40)	3404(19)	4561(18)	38(5)
H(8B)	320(40)	3860(20)	3820(20)	48(6)
H(8C)	-940(30)	2161(19)	3644(18)	37(5)
H(9A)	1980(30)	2667(19)	3506(18)	38(5)
H(10A)	5280(40)	3640(20)	4490(20)	50(6)
H(10B)	4740(40)	2420(20)	3230(20)	45(5)
H(10C)	5310(30)	2235(18)	4792(18)	36(5)
H(11A)	1730(40)	310(20)	2830(20)	53(6)
H(11B)	2090(40)	20(20)	4358(19)	45(5)
H(11C)	210(40)	280(20)	3637(18)	41(6)

7.2.3 Kristallstrukturdaten der Verbindung PhVinAlCl₂

Tabelle 3a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₈ H ₁₉ AlCl ₄ N ₂	
Formula weight	432.13	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoklin	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 6.3410(4) Å	α = 90.04°.
	b = 22.569(3) Å	β = 90.743(10)°.
	c = 14.6800(19) Å	γ = 90.05°.
Volume	2100.7(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.366 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.609 mm ⁻¹	
F(000)	888	
Crystal size	0.40 x 0.40 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.04 to 27.97°.	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 8, -1 ≤ k ≤ 29, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	6699	
Independent reflections	5059 [R(int) = 0.0210]	
Completeness to theta = 27.97°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5059 / 0 / 246	
Goodness-of-fit on F ²	1.866	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1708	
R indices (all data)	R1 = 0.0919, wR2 = 0.2060	
Largest diff. peak and hole	0.927 and -1.100 e Å ⁻³	

Tabelle 3b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al	10327(1)	1571(1)	4372(1)	28(1)
Cl(1)	9404(1)	2473(1)	4357(1)	40(1)
Cl(2)	13683(1)	1503(1)	4381(1)	47(1)
N(1)	9175(4)	1161(1)	5341(2)	29(1)
C(1)	8199(4)	636(1)	5247(2)	30(1)
C(2)	7815(5)	372(1)	4396(2)	32(1)
C(3)	8145(4)	622(1)	3534(2)	31(1)
C(4)	7318(6)	288(2)	2717(2)	44(1)
C(5)	7428(5)	321(2)	6078(2)	38(1)
N(2)	9132(4)	1139(1)	3418(2)	30(1)
C(6)	9299(5)	1433(1)	6229(2)	33(1)
C(7)	7601(6)	1754(2)	6546(2)	45(1)
C(8)	7742(8)	2036(2)	7389(3)	56(1)
C(9)	9595(10)	2002(2)	7901(3)	61(1)
C(10)	11282(9)	1695(2)	7575(3)	58(1)
C(11)	11172(6)	1406(2)	6730(3)	45(1)
C(12)	9250(5)	1394(1)	2516(2)	34(1)
C(13)	11086(7)	1342(2)	2029(3)	50(1)
C(14)	11201(11)	1619(3)	1178(3)	69(2)
C(15)	9518(11)	1940(2)	829(3)	70(2)
C(16)	7708(11)	1990(2)	1326(3)	65(1)
C(17)	7553(7)	1719(2)	2177(2)	48(1)
Cl(4)	1749(8)	9794(3)	1230(3)	205(2)
Cl(3)	5579(7)	9251(2)	755(4)	180(2)
C(21)	2770(30)	9240(7)	590(9)	171(7)

Tabelle 3c: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Al-N(1)	1.854(3)	C(6)-C(7)	1.383(5)
Al-N(2)	1.858(3)	C(6)-C(11)	1.390(5)
Al-Cl(1)	2.1197(11)	C(7)-C(8)	1.394(5)
Al-Cl(2)	2.1335(11)	C(8)-C(9)	1.388(8)
N(1)-C(1)	1.342(4)	C(9)-C(10)	1.366(8)
N(1)-C(6)	1.443(4)	C(10)-C(11)	1.402(5)
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(12)-C(13)	1.380(5)
C(1)-C(5)	1.500(4)	C(12)-C(17)	1.390(5)
C(2)-C(3)	1.404(4)	C(13)-C(14)	1.400(6)
C(3)-N(2)	1.337(4)	C(14)-C(15)	1.382(10)
C(3)-C(4)	1.503(4)	C(15)-C(16)	1.373(9)
N(2)-C(12)	1.447(4)	C(16)-C(17)	1.396(5)
Cl(4)-C(21)	1.696(17)	Cl(3)-C(21)	1.797(18)
N(1)-Al-N(2)	98.95(11)	C(12)-N(2)-Al	117.17(19)
N(1)-Al-Cl(1)	112.11(9)	C(7)-C(6)-C(11)	120.6(3)
N(2)-Al-Cl(1)	112.64(9)	C(7)-C(6)-N(1)	119.5(3)
N(1)-Al-Cl(2)	111.23(9)	C(11)-C(6)-N(1)	119.7(3)
N(2)-Al-Cl(2)	111.34(9)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(4)
Cl(1)-Al-Cl(2)	110.17(5)	C(9)-C(8)-C(7)	119.9(4)
C(1)-N(1)-C(6)	119.2(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(3)
C(1)-N(1)-Al	123.2(2)	C(9)-C(10)-C(11)	121.0(4)
C(6)-N(1)-Al	117.59(19)	C(6)-C(11)-C(10)	118.7(4)
N(1)-C(1)-C(2)	122.7(3)	C(13)-C(12)-C(17)	120.9(3)
N(1)-C(1)-C(5)	119.4(3)	C(13)-C(12)-N(2)	119.7(3)
C(2)-C(1)-C(5)	117.9(3)	C(17)-C(12)-N(2)	119.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)	127.3(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118.6(5)
N(2)-C(3)-C(2)	122.8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.1(5)
N(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)	117.6(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.5(5)
C(3)-N(2)-C(12)	119.6(2)	C(12)-C(17)-C(16)	119.3(4)
C(3)-N(2)-Al	123.2(2)	Cl(4)-C(21)-Cl(3)	107.5(6)

Tabelle 3d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al	29(1)	27(1)	28(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
Cl(1)	53(1)	29(1)	37(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
Cl(2)	28(1)	60(1)	52(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	29(1)	30(1)	28(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(1)	27(1)	30(1)	33(1)	2(1)	0(1)	2(1)
C(2)	32(1)	28(1)	38(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
C(3)	28(1)	31(1)	34(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)
C(4)	52(2)	41(2)	37(2)	-7(1)	-2(1)	-11(1)
C(5)	38(2)	37(1)	39(1)	6(1)	6(1)	-5(1)
N(2)	32(1)	30(1)	28(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(6)	41(2)	32(1)	27(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(7)	49(2)	47(2)	38(2)	-5(1)	5(1)	3(1)
C(8)	75(3)	52(2)	41(2)	-11(2)	18(2)	1(2)
C(9)	100(4)	51(2)	32(2)	-7(2)	3(2)	-19(2)
C(10)	75(3)	59(2)	41(2)	-1(2)	-20(2)	-16(2)
C(11)	48(2)	45(2)	40(2)	2(1)	-10(1)	-3(2)
C(12)	44(2)	31(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C(13)	51(2)	57(2)	42(2)	1(2)	9(1)	-6(2)
C(14)	84(4)	84(3)	42(2)	-1(2)	23(2)	-21(3)
C(15)	121(5)	60(2)	29(2)	7(2)	-4(2)	-23(3)
C(16)	102(4)	52(2)	39(2)	8(2)	-20(2)	2(2)
C(17)	58(2)	46(2)	38(2)	1(1)	-8(1)	8(2)
Cl(4)	181(4)	266(6)	169(3)	-64(4)	70(3)	21(4)
Cl(3)	168(3)	134(3)	237(5)	-5(3)	4(3)	55(2)
C(21)	242(17)	153(11)	117(8)	-32(8)	-8(10)	-97(12)

Tabelle 3e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7090(70)	10(20)	4370(30)	35(10)
H(4A)	5965	444	2540	65
H(4B)	7178	-124	2867	65
H(4C)	8281	332	2223	65
H(5A)	8522	317	6536	57
H(5B)	7054	-79	5921	57
H(5C)	6213	522	6309	57
H(7)	6370	1780	6197	54
H(8)	6596	2246	7609	67
H(9)	9688	2188	8465	73
H(10)	12521	1677	7920	70
H(11)	12200(90)	1180(20)	6490(30)	48(12)
H(13)	12390(120)	1160(30)	2290(50)	79(19)
H(14)	11910(140)	1570(40)	910(60)	90(30)
H(15)	9612	2120	262	84
H(16)	6650(130)	2250(40)	1100(60)	90(20)
H(17)	6327	1755	2513	57
H(21A)	2412	9300	-48	205
H(21B)	2196	8861	778	205

7.2.4 Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAlI₂

Tabelle 4a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₇ H ₁₃ AlI ₂ N ₂	
Formula weight	405.97	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 871.7(19) pm	α = 74.71(9)°.
	b = 873.1(14) pm	β = 74.64(11)°.
	c = 953(2) pm	γ = 65.56(9)°.
Volume	0.63(1) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.151 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.047 mm ⁻¹	
F(000)	376	
Crystal size	0.35 x 0.35 x 0.35 mm ³	
Theta range for data collection	2.60 to 27.48°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 4, -11 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	4164	
Independent reflections	2839 [R(int) = 0.0759]	
Completeness to theta = 27.48°	98.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2839 / 0 / 114	
Goodness-of-fit on F ²	1.157	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0927, wR2 = 0.2356	
R indices (all data)	R1 = 0.0939, wR2 = 0.2376	
Extinction coefficient	0.027(5)	
Largest diff. peak and hole	6.779 and -6.018 e Å ⁻³	

Tabelle 4b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3091(3)	3092(3)	1513(2)	19(1)
I(1)	1282(1)	1282(1)	1952(1)	25(1)
I(2)	3939(1)	3937(1)	-1235(1)	35(1)
N(1)	1932(8)	4932(8)	2478(7)	22(1)
N(2)	4948(8)	1926(8)	2485(7)	22(1)
C(1)	2314(11)	4965(10)	3759(9)	29(2)
C(2)	3693(11)	3709(12)	4350(9)	30(2)
C(3)	4972(9)	2309(10)	3744(8)	25(2)
C(4)	499(12)	6382(12)	1852(14)	42(2)
C(5)	1249(12)	6465(11)	4522(11)	39(2)
C(6)	6487(12)	1248(13)	4500(11)	39(2)
C(7)	6399(11)	509(12)	1885(13)	40(2)

Tabelle 4c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	184.2(7)	N(2)-C(3)	133.5(10)
Al(1)-N(2)	185.7(7)	N(2)-C(7)	146.7(10)
Al(1)-I(2)	252.1(6)	C(1)-C(2)	138.1(13)
Al(1)-I(1)	255.4(4)	C(1)-C(5)	149.8(10)
N(1)-C(1)	135.8(11)	C(2)-C(3)	140.5(12)
N(1)-C(4)	148.6(11)	C(3)-C(6)	150.4(10)
N(1)-Al(1)-N(2)	100.5(3)	C(3)-N(2)-Al(1)	121.6(5)
N(1)-Al(1)-I(2)	113.3(3)	C(7)-N(2)-Al(1)	119.3(6)
N(2)-Al(1)-I(2)	113.4(3)	N(1)-C(1)-C(2)	122.5(7)
N(1)-Al(1)-I(1)	110.5(3)	N(1)-C(1)-C(5)	118.7(8)
N(2)-Al(1)-I(1)	110.5(3)	C(2)-C(1)-C(5)	118.7(8)
I(2)-Al(1)-I(1)	108.53(12)	C(1)-C(2)-C(3)	128.6(7)
C(1)-N(1)-C(4)	119.8(7)	N(2)-C(3)-C(2)	123.0(7)
C(1)-N(1)-Al(1)	121.9(5)	N(2)-C(3)-C(6)	118.3(8)
C(4)-N(1)-Al(1)	118.3(6)	C(2)-C(3)-C(6)	118.7(7)

Tabelle 4d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	23(1)	17(1)	21(1)	-5(1)	-6(1)	-9(1)
I(1)	28(1)	23(1)	31(1)	-5(1)	-7(1)	-14(1)
I(2)	51(1)	46(1)	21(1)	-3(1)	-5(1)	-34(1)
N(1)	25(3)	15(3)	26(3)	-5(2)	-8(2)	-4(2)
N(2)	20(3)	20(3)	26(3)	-5(2)	-7(2)	-6(2)
C(1)	39(4)	25(4)	30(4)	-13(3)	5(3)	-22(3)
C(2)	42(4)	35(4)	20(4)	-5(3)	-7(3)	-20(3)
C(3)	28(3)	26(3)	27(4)	-1(3)	-13(3)	-13(3)
C(4)	29(4)	26(4)	70(7)	-16(4)	-16(4)	0(3)
C(5)	48(5)	28(4)	45(5)	-21(4)	5(4)	-19(4)
C(6)	33(4)	47(5)	43(5)	10(4)	-25(4)	-22(4)
C(7)	31(4)	23(4)	56(6)	-17(4)	-3(4)	3(3)

Tabelle 4e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3787	3802	5271	36
H(4A)	-564	6434	2504	63
H(4B)	469	6219	903	63
H(4C)	665	7431	1743	63
H(5A)	1445	7466	3934	58
H(5B)	1559	6245	5471	58
H(5C)	60	6646	4651	58
H(6A)	6702	58	4591	58
H(6B)	6251	1525	5465	58
H(6C)	7475	1484	3926	58
H(7A)	7297	906	1328	60
H(7B)	6034	84	1251	60
H(7C)	6816	-390	2683	60

7.2.5 Kristallstrukturdaten der Verbindung iPrVinAlI₂

Tabelle 5a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₁ H ₂₁ AlI ₂ N ₂	
Formula weight	462.08	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 737.62(5) pm	α = 90°.
	b = 1556.5(3) pm	β = 101.706(6)°.
	c = 1447.18(12) pm	γ = 90°.
Volume	1.6270(3) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.886 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.901 mm ⁻¹	
F(000)	880	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	2.62 to 27.54°.	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 6, -20 ≤ k ≤ 1, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	3809	
Independent reflections	2844 [R(int) = 0.0747]	
Completeness to theta = 27.54°	75.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2844 / 0 / 152	
Goodness-of-fit on F ²	1.953	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1870	
R indices (all data)	R1 = 0.0813, wR2 = 0.2050	
Extinction coefficient	0.0028(13)	
Largest diff. peak and hole	2.524 and -2.172 e. Å ⁻³	

Tabelle 5b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	7331(1)	3139(1)	6070(1)	40(1)
I(2)	2458(1)	1802(1)	4943(1)	37(1)
Al(1)	5142(3)	2670(1)	4560(1)	25(1)
N(1)	4279(10)	3623(3)	3814(4)	25(1)
N(2)	6457(11)	2041(4)	3804(4)	30(2)
C(4)	2796(16)	4200(5)	3986(6)	41(2)
C(1)	5066(13)	3792(4)	3066(4)	30(2)
C(3)	6942(13)	2424(4)	3058(4)	30(2)
C(10)	7448(17)	921(5)	5043(5)	43(3)
C(2)	6333(15)	3261(5)	2758(5)	33(2)
C(9)	7022(13)	1126(4)	3992(5)	30(2)
C(11)	5536(17)	527(5)	3459(6)	44(2)
C(7)	4599(16)	4607(5)	2498(6)	39(2)
C(5)	939(17)	3888(6)	3455(8)	48(2)
C(6)	2784(17)	4314(6)	5026(6)	43(2)
C(8)	8124(18)	1978(6)	2490(6)	44(3)

Tabelle 5c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

I(1)-Al(1)	254.7(2)	C(4)-C(6)	151.7(11)
I(2)-Al(1)	254.9(2)	C(1)-C(2)	138.7(13)
Al(1)-N(1)	186.9(6)	C(1)-C(7)	151.3(10)
Al(1)-N(2)	187.8(7)	C(3)-C(2)	141.6(10)
N(1)-C(1)	135.4(10)	C(3)-C(8)	148.6(12)
N(1)-C(4)	147.5(12)	C(10)-C(9)	152.3(10)
N(2)-C(3)	134.4(10)	C(9)-C(11)	152.4(12)
N(2)-C(9)	149.4(8)	C(4)-C(5)	150.9(15)
N(1)-Al(1)-N(2)	103.5(3)	N(1)-C(1)-C(2)	124.6(6)
N(1)-Al(1)-I(1)	110.48(19)	N(1)-C(1)-C(7)	120.6(7)
N(2)-Al(1)-I(1)	109.7(2)	C(2)-C(1)-C(7)	114.8(7)
N(1)-Al(1)-I(2)	111.0(2)	N(2)-C(3)-C(2)	122.3(7)

Fortsetzung von Tabelle 5d

N(2)-Al(1)-I(2)	111.5(2)	N(2)-C(3)-C(8)	121.2(7)
I(1)-Al(1)-I(2)	110.52(7)	C(2)-C(3)-C(8)	116.5(7)
C(1)-N(1)-C(4)	118.0(6)	C(1)-C(2)-C(3)	130.0(8)
C(1)-N(1)-Al(1)	117.7(5)	N(2)-C(9)-C(11)	110.2(7)
C(4)-N(1)-Al(1)	124.3(5)	N(2)-C(9)-C(10)	112.0(6)
C(3)-N(2)-C(9)	117.3(6)	C(11)-C(9)-C(10)	111.0(7)
C(3)-N(2)-Al(1)	119.4(5)	C(5)-C(4)-C(6)	110.8(9)
C(9)-N(2)-Al(1)	123.3(5)	N(1)-C(4)-C(6)	113.1(7)
N(1)-C(4)-C(5)	110.2(7)		

Tabelle 5d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	50(1)	35(1)	30(1)	-7(1)	-3(1)	1(1)
I(2)	44(1)	31(1)	39(1)	4(1)	14(1)	-7(1)
Al(1)	33(2)	19(1)	22(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
N(1)	29(5)	19(2)	29(2)	-1(2)	8(2)	0(2)
N(2)	48(5)	20(2)	22(2)	-2(2)	10(2)	-2(2)
C(4)	68(8)	19(3)	36(4)	4(2)	12(4)	3(3)
C(1)	42(6)	23(3)	23(3)	0(2)	5(3)	-6(3)
C(3)	41(6)	28(3)	21(3)	-7(2)	5(3)	0(3)
C(10)	71(8)	25(3)	33(3)	7(2)	11(4)	3(3)
C(2)	40(6)	36(3)	24(3)	1(2)	12(3)	-1(3)
C(9)	41(6)	20(3)	30(3)	-4(2)	14(3)	4(3)
C(11)	62(8)	28(3)	40(4)	-7(3)	1(4)	-1(3)
C(7)	54(7)	30(3)	36(3)	5(3)	14(3)	-4(3)
C(5)	43(8)	42(4)	56(5)	12(4)	7(4)	5(4)
C(6)	60(8)	30(4)	41(4)	-6(3)	12(4)	2(3)
C(8)	68(9)	41(4)	28(3)	1(3)	19(4)	10(4)

Tabelle 5e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	3015	4766	3733	49
H(10A)	8389	1305	5362	64
H(10B)	7877	340	5136	64
H(10C)	6346	991	5292	64
H(2)	6864	3489	2282	39
H(9)	8155	1031	3751	36
H(11A)	4366	664	3616	67
H(11B)	5856	-57	3634	67
H(11C)	5450	596	2793	67
H(7A)	3326	4590	2176	59
H(7B)	5379	4654	2044	59
H(7C)	4794	5094	2913	59
H(5A)	945	3863	2793	71
H(5B)	-11	4276	3560	71
H(5C)	702	3325	3675	71
H(6A)	2186	3830	5246	65
H(6B)	2124	4830	5113	65
H(6C)	4034	4355	5376	65
H(8A)	9313	1858	2881	66
H(8B)	8277	2338	1973	66
H(8C)	7545	1448	2250	66

7.2.6 Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAlH₂

Tabelle 6a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₇ H ₁₅ AlN ₂	
Formula weight	154.19	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 751.6(2) pm	α = 70.79(3)°.
	b = 832.5 (2) pm	β = 66.61(3)°.
	c = 941.8(4) pm	γ = 63.19(1)°.
Volume	0.4746(2) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.079 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.151 mm ⁻¹	
F(000)	168	
Crystal size	0.50 x 0.35 x 0.35 mm ³	
Theta range for data collection	2.40 to 27.48°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -12<=l<=12	
Reflections collected	4213	
Independent reflections	2185 [R(int) = 0.0372]	
Completeness to theta = 27.48°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2185 / 0 / 104	
Goodness-of-fit on F ²	1.884	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1175	
R indices (all data)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1208	
Extinction coefficient	1.15(9)	
Largest diff. peak and hole	0.353 and -0.613 e. Å ⁻³	

Tabelle 6b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	1592(1)	2500(1)	7500(1)	32(1)
N(1)	4057(2)	2506(1)	5865(1)	31(1)
N(2)	2428(2)	2493(1)	9135(1)	31(1)
C(3)	4267(2)	2504(2)	8957(1)	32(1)
C(2)	5827(2)	2501(2)	7501(2)	35(1)
C(1)	5730(2)	2496(2)	6044(1)	32(1)
C(5)	4752(3)	2512(2)	10366(2)	49(1)
C(6)	7629(2)	2490(2)	4636(2)	49(1)
C(4)	886(3)	2465(2)	10709(2)	45(1)
C(7)	4060(3)	2535(2)	4292(2)	45(1)

Tabelle 6c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(2)	187.75(13)	N(2)-Al(1)-N(1)	97.44(5)
Al(1)-N(1)	188.22(14)	C(1)-N(1)-C(7)	119.60(12)
N(1)-C(1)	132.94(16)	C(1)-N(1)-Al(1)	124.73(8)
N(1)-C(7)	132.91(16)	C(7)-N(1)-Al(1)	115.67(10)
N(2)-C(3)	147.27(16)	C(3)-N(2)-C(4)	119.77(11)
N(2)-C(4)	147.58(17)	C(3)-N(2)-Al(1)	124.60(9)
C(3)-C(2)	140.66(19)	C(4)-N(2)-Al(1)	115.63(10)
C(3)-C(5)	151.24(17)	N(2)-C(3)-C(2)	123.08(11)
C(2)-C(1)	140.45(18)	N(2)-C(3)-C(5)	119.66(12)
C(1)-C(6)	151.38(18)	C(2)-C(3)-C(5)	117.26(12)
N(1)-C(1)-C(6)	119.81(12)	C(1)-C(2)-C(3)	127.33(11)
C(2)-C(1)-C(6)	117.37(12)	N(1)-C(1)-C(2)	122.81(11)

Tabelle 5d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	24(1)	35(1)	38(1)	-17(1)	-6(1)	-7(1)
N(1)	31(1)	30(1)	27(1)	-10(1)	-7(1)	-5(1)
N(2)	32(1)	30(1)	27(1)	-10(1)	-3(1)	-10(1)
C(3)	36(1)	28(1)	34(1)	-11(1)	-14(1)	-7(1)
C(2)	27(1)	39(1)	42(1)	-13(1)	-10(1)	-10(1)
C(1)	26(1)	28(1)	34(1)	-11(1)	-2(1)	-6(1)
C(5)	62(1)	49(1)	46(1)	-16(1)	-29(1)	-12(1)
C(6)	37(1)	49(1)	46(1)	-16(1)	10(1)	-16(1)
C(4)	49(1)	45(1)	30(1)	-12(1)	5(1)	-18(1)
C(7)	56(1)	45(1)	31(1)	-12(1)	-16(1)	-9(1)

Tabelle 6e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7089	2504	7503	42
H(5A)	3770	3628	10791	74
H(5B)	6179	2473	10045	74
H(5C)	4623	1438	11176	74
H(6A)	8187	1374	4209	74
H(6B)	8696	2527	4960	74
H(6C)	7235	3564	3827	74
H(4A)	1437	1319	11407	68
H(4B)	-414	2552	10625	68
H(4C)	612	3504	11141	68
H(7A)	4143	3688	3599	68
H(7B)	2773	2431	4375	68
H(7C)	5266	1506	3855	68
H(1A)	1150(50)	820(40)	7760(40)	66(7)
H(1B)	-330(50)	4180(40)	7310(30)	64(7)

7.2.7 Kristallstrukturdaten der Verbindung *i*PrVinAlH₂

Tabelle 7a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₁ H ₂₃ AlN ₂	
Formula weight	210.29	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 956.6(2) pm	α = 90°.
	b = 987.9(3) pm	β = 105.91 (2)°.
	c = 1476.5(4) pm	γ = 90°.
Volume	1.3419(6) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.041 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.122 mm ⁻¹	
F(000)	464	
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.28 to 27.51°.	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 10, -1 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	3830	
Independent reflections	2910 [R(int) = 0.0622]	
Completeness to theta = 27.51°	94.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2910 / 0 / 220	
Goodness-of-fit on F ²	1.025	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0676, wR2 = 0.1786	
R indices (all data)	R1 = 0.0883, wR2 = 0.2009	
Extinction coefficient	0.023(5)	
Largest diff. peak and hole	0.494 and -0.700 e Å ⁻³	

Tabelle 7b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	5588(1)	8862(1)	7712(1)	32(1)
C(1)	7568(2)	7682(3)	9293(1)	34(1)
C(2)	8037(2)	8997(3)	9593(2)	36(1)
C(3)	7306(2)	10218(3)	9315(2)	34(1)
C(4)	8396(3)	6527(3)	9868(2)	49(1)
C(5)	7859(3)	11435(3)	9929(2)	49(1)
C(6)	5844(3)	6064(2)	8344(2)	41(1)
C(7)	4559(4)	5886(4)	8748(3)	58(1)
C(8)	5417(4)	5816(3)	7281(2)	53(1)
C(9)	5309(3)	11607(3)	8377(2)	38(1)
C(10)	4042(3)	11507(3)	8811(2)	52(1)
C(11)	4792(4)	11873(3)	7319(2)	50(1)
N(1)	6437(2)	7447(2)	8550(1)	33(1)
N(2)	6165(2)	10329(2)	8564(1)	31(1)

Tabelle 7c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	189.6(2)	C(6)-N(1)	147.8(3)
Al(1)-N(2)	189.9(2)	C(6)-C(7)	151.7(4)
C(1)-N(1)	133.3(3)	C(6)-C(8)	153.0(4)
C(1)-C(2)	140.6(4)	C(9)-N(2)	148.9(3)
C(1)-C(4)	151.1(3)	C(9)-C(10)	152.1(4)
C(2)-C(3)	139.8(4)	C(9)-C(11)	152.6(4)
C(3)-N(2)	133.1(3)	C(3)-C(5)	151.1(4)
N(1)-Al(1)-N(2)	97.81(9)	C(7)-C(6)-C(8)	111.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.5(2)	N(2)-C(9)-C(10)	109.2(2)
N(1)-C(1)-C(4)	120.8(2)	N(2)-C(9)-C(11)	110.0(2)
C(2)-C(1)-C(4)	116.6(2)	C(10)-C(9)-C(11)	111.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	127.9(2)	C(1)-N(1)-C(6)	120.6(2)
N(2)-C(3)-C(2)	123.1(2)	C(1)-N(1)-Al(1)	120.95(17)

Fortsetzung von Tabelle 7c

N(2)-C(3)-C(5)	120.5(2)	C(6)-N(1)-Al(1)	118.38(14)
C(2)-C(3)-C(5)	116.4(2)	C(3)-N(2)-C(9)	120.5(2)
N(1)-C(6)-C(7)	109.5(2)	C(3)-N(2)-Al(1)	120.83(16)
N(1)-C(6)-C(8)	109.8(2)	C(9)-N(2)-Al(1)	118.68(15)

Tabelle 7d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	31(1)	33(1)	27(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(1)	31(1)	47(1)	25(1)	2(1)	9(1)	9(1)
C(2)	24(1)	54(2)	29(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(3)	27(1)	46(1)	31(1)	-7(1)	11(1)	-7(1)
C(4)	48(2)	57(2)	37(1)	7(1)	2(1)	19(1)
C(5)	42(2)	56(2)	46(2)	-18(1)	7(1)	-8(1)
C(6)	49(2)	31(1)	40(1)	3(1)	6(1)	5(1)
C(7)	71(2)	48(2)	59(2)	1(1)	23(2)	-23(2)
C(8)	64(2)	43(2)	48(2)	-13(1)	12(1)	-2(1)
C(9)	36(1)	33(1)	46(1)	0(1)	14(1)	-3(1)
C(10)	45(2)	52(2)	67(2)	2(2)	27(1)	12(1)
C(11)	56(2)	40(2)	54(2)	14(1)	13(1)	4(1)
N(1)	33(1)	34(1)	30(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
N(2)	27(1)	34(1)	31(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)

Tabelle 7e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}].$$

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3900(40)	8760(30)	7370(20)	58(9)
H(2)	6230(40)	8980(30)	6860(30)	79(12)
H(2A)	8920(30)	9070(30)	10120(20)	38(7)
H(4A)	7720(40)	5960(30)	10190(30)	66(10)
H(4B)	9180(40)	6810(40)	10360(30)	72(11)
H(4C)	8790(40)	5850(30)	9490(20)	59(9)
H(5A)	8720(50)	11200(40)	10410(30)	74(12)
H(5B)	8160(40)	12220(40)	9590(20)	69(10)
H(5C)	7110(40)	11770(30)	10260(20)	55(9)
H(6A)	6550(30)	5420(30)	8590(18)	36(7)
H(7A)	4810(40)	6040(30)	9460(30)	68(11)
H(7B)	4170(40)	5060(40)	8650(20)	60(9)
H(7C)	3790(40)	6520(40)	8450(30)	73(11)
H(8A)	6240(40)	6060(30)	7050(30)	63(10)
H(8B)	4620(30)	6400(30)	6960(20)	37(7)
H(8C)	5050(40)	4980(40)	7150(20)	72(11)
H(9A)	5960(30)	12360(30)	8650(16)	29(6)
H(10A)	4450(40)	11340(30)	9540(30)	68(11)
H(10B)	3430(30)	10740(30)	8540(20)	44(8)
H(10C)	3460(40)	12340(30)	8680(20)	57(9)
H(11A)	4180(40)	11070(30)	6960(30)	65(10)
H(11B)	4150(40)	12650(40)	7220(20)	72(11)
H(11C)	5570(40)	12010(40)	7100(30)	77(12)

7.2.8 Kristallstrukturdaten der Verbindung $[\text{CH}_2(\text{CHMeNiPr})_2(\text{AlH}_2)\text{AlH}-\mu^2-\text{H}]_2$

Tabelle 8a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Al}_2\text{N}_2$	
Formula weight	242.31	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$\text{P}2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 908.7(4)$ pm	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1414.2(6)$ pm	$\beta = 93.18(3)^\circ$.
	$c = 1170.5(4)$ pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1.5018(10)$ nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.072 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.171 mm ⁻¹	
F(000)	536	
Crystal size	$0.35 \times 0.50 \times 0.50$ mm ³	
Theta range for data collection	2.26 to 27.53° .	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 8$, $-18 \leq k \leq 18$, $-15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	12649	
Independent reflections	3450 [R(int) = 0.0705]	
Completeness to theta = 27.53°	99.9 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.7469 and 0.4950	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3450 / 0 / 249	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0928	
R indices (all data)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0988	
Extinction coefficient	$0.086(4)$	
Largest diff. peak and hole	0.222 and -0.207 e Å ⁻³	

Tabelle 8b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	-114(1)	5451(1)	1021(1)	29(1)
Al(2)	551(1)	6668(1)	2850(1)	32(1)
N(1)	1517(1)	5554(1)	2245(1)	30(1)
N(2)	-109(1)	6855(1)	1250(1)	30(1)
C(1)	2879(1)	5939(1)	1714(1)	34(1)
C(2)	2415(1)	6505(1)	634(1)	34(1)
C(3)	1225(1)	7267(1)	701(1)	33(1)
C(4)	3969(2)	5177(1)	1379(2)	45(1)
C(5)	898(2)	7654(1)	-510(1)	44(1)
C(6)	-1461(1)	7451(1)	1034(1)	37(1)
C(7)	-1321(2)	8386(1)	1680(1)	47(1)
C(8)	-2854(2)	6934(2)	1335(1)	48(1)
C(9)	1877(2)	4761(1)	3066(1)	37(1)
C(10)	494(2)	4262(1)	3428(1)	47(1)
C(11)	2774(2)	5118(1)	4121(1)	50(1)

Tabelle 8c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(2)	200.31(15)	N(2)-C(6)	149.95(18)
Al(1)-N(1)	200.82(13)	C(1)-C(2)	153.60(19)
Al(1)-Al(1)#1	272.86(10)	C(2)-C(3)	153.2(2)
Al(1)-Al(2)	278.65(9)	C(3)-C(5)	153.36(19)
Al(2)-N(2)	195.31(12)	C(6)-C(8)	152.0(2)
Al(2)-N(1)	195.55(13)	C(6)-C(7)	152.5(2)
N(1)-C(9)	150.14(18)	C(9)-C(10)	152.1(2)
N(1)-C(1)	151.59(16)	C(9)-C(11)	152.8(2)
N(2)-Al(1)-N(1)	80.63(4)	C(6)-N(2)-Al(2)	116.25(8)
N(2)-Al(1)-Al(1)#1	125.51(4)	N(2)-Al(1)-N(1)	80.63(4)
N(1)-Al(1)-Al(1)#1	124.74(4)	N(2)-Al(1)-Al(1)#1	125.51(4)
N(2)-Al(1)-Al(2)	44.50(3)	N(2)-Al(1)-Al(2)	44.50(3)

Fortsetzung von Tabelle 8c

N(1)-Al(1)-Al(2)	44.57(4)	N(1)-Al(1)-Al(1)#1	124.74(4)
Al(1)#1-Al(1)-Al(2)	159.77(2)	N(1)-Al(1)-Al(2)	44.57(4)
N(2)-Al(2)-N(1)	83.21(5)	Al(1)#1-Al(1)-Al(2)	159.77(2)
N(2)-Al(2)-Al(1)	45.96(4)	N(2)-Al(2)-N(1)	83.21(5)
N(1)-Al(2)-Al(1)	46.11(4)	N(2)-Al(2)-Al(1)	45.96(4)
C(9)-N(1)-C(1)	112.14(10)	N(1)-Al(2)-Al(1)	46.11(4)
C(9)-N(1)-Al(2)	117.17(8)	C(9)-N(1)-C(1)	112.14(10)
C(1)-N(1)-Al(2)	104.58(8)	C(9)-N(1)-Al(2)	117.17(8)
C(9)-N(1)-Al(1)	121.88(8)	C(1)-N(1)-Al(2)	104.58(8)
C(1)-N(1)-Al(1)	108.71(7)	C(9)-N(1)-Al(1)	121.88(8)
Al(2)-N(1)-Al(1)	89.33(5)	C(1)-N(1)-Al(1)	108.71(7)
C(6)-N(2)-C(3)	112.30(11)	Al(2)-N(1)-Al(1)	89.33(5)
C(6)-N(2)-C(3)	112.30(11)	C(6)-N(2)-Al(2)	116.25(8)

Tabelle 8d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Al(1)	33(1)	35(1)	22(1)	-7(1)	9(1)	-10(1)
Al(2)	39(1)	35(1)	21(1)	-7(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	33(1)	30(1)	26(1)	-4(1)	8(1)	-5(1)
N(2)	32(1)	35(1)	22(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
C(1)	31(1)	37(1)	34(1)	-6(1)	7(1)	-7(1)
C(2)	33(1)	38(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	-10(1)
C(3)	38(1)	34(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	-10(1)
C(4)	37(1)	47(1)	53(1)	-4(1)	14(1)	0(1)
C(5)	55(1)	47(1)	32(1)	7(1)	10(1)	-7(1)
C(6)	38(1)	47(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
C(7)	51(1)	42(1)	48(1)	-3(1)	1(1)	7(1)
C(8)	34(1)	63(1)	47(1)	-9(1)	6(1)	0(1)
C(9)	46(1)	32(1)	33(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
C(10)	59(1)	44(1)	40(1)	7(1)	12(1)	-10(1)
C(11)	62(1)	47(1)	40(1)	2(1)	-8(1)	-1(1)

Tabelle 8e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3423(18)	6371(12)	2271(13)	36(4)
H(1B)	-1470(20)	5006(12)	1498(15)	45(4)
H(1C)	644(18)	4482(12)	409(13)	36(4)
H(2A)	3271(19)	6820(12)	342(14)	39(4)
H(2B)	2117(17)	6038(12)	43(13)	34(4)
H(2C)	-680(20)	6435(15)	3616(16)	56(5)
H(2D)	1640(20)	7394(15)	3275(15)	59(5)
H(3A)	1631(17)	7770(12)	1206(13)	35(4)
H(4A)	4680(20)	5456(14)	945(15)	51(5)
H(4B)	4520(20)	4903(16)	2031(17)	58(5)
H(4C)	3440(20)	4647(15)	914(16)	57(5)
H(5A)	1830(20)	7793(13)	-804(14)	41(4)
H(5B)	270(20)	8237(14)	-551(16)	51(5)
H(5C)	410(20)	7171(15)	-969(15)	50(5)
H(6A)	-1600(18)	7599(12)	227(14)	39(4)
H(7A)	-1240(20)	8248(14)	2518(17)	57(5)
H(7B)	-2170(20)	8739(15)	1505(17)	54(5)
H(7C)	-460(20)	8738(16)	1510(17)	60(6)
H(8A)	-2790(30)	6713(17)	2120(20)	71(6)
H(8B)	-3690(20)	7353(15)	1107(15)	54(5)
H(8C)	-3020(20)	6394(17)	908(18)	66(6)
H(9A)	2438(19)	4294(12)	2671(14)	38(4)
H(10A)	-70(20)	3960(15)	2763(16)	55(5)
H(10B)	-170(20)	4691(16)	3766(17)	58(5)
H(10C)	820(20)	3765(16)	3994(18)	67(6)
H(11A)	2270(30)	5571(16)	4579(19)	66(6)
H(11B)	2990(30)	4588(16)	4646(17)	65(6)
H(11C)	3650(20)	5371(15)	3951(16)	53(5)

7.2.9 Kristallstrukturdaten der Verbindung *iPrVinAlMe₂*

Tabelle 9a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₃ H ₂₇ AlN ₂	
Formula weight	238.35	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 833.2(7) pm	α = 99.49(5)°.
	b = 1340.5(4) pm	β = 93.65(6)°.
	c = 2106.7(11) pm	γ = 97.74(4)°.
Volume	2.29(1) nm ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.037 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.114 mm ⁻¹	
F(000)	792	
Crystal size	0.10 x 0.35 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	1.97 to 27.50°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 7, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	19316	
Independent reflections	10472 [R(int) = 0.0449]	
Completeness to theta = 27.50°	99.5 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.2050 and 0.1380	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10472 / 0 / 458	
Goodness-of-fit on F ²	2.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1478	
R indices (all data)	R1 = 0.0849, wR2 = 0.1902	
Extinction coefficient	0.017(3)	
Largest diff. peak and hole	0.384 and -0.561 e. Å ⁻³	

Tabelle 9b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3435(1)	5097(1)	2128(1)	34(1)
Al(2)	8418(1)	2343(1)	4938(1)	35(1)
Al(3)	7773(1)	9868(1)	1451(1)	38(1)
N(1)	1927(3)	4851(2)	1373(1)	36(1)
N(2)	2370(3)	4074(2)	2567(1)	35(1)
N(3)	8970(3)	1260(2)	4319(1)	37(1)
N(4)	10572(3)	2979(2)	5282(1)	40(1)
N(5)	9192(3)	10870(2)	1111(1)	37(1)
N(6)	9386(3)	9132(2)	1762(1)	40(1)
C(1)	808(3)	3744(2)	2438(1)	35(1)
C(2)	-130(3)	3994(2)	1924(1)	36(1)
C(3)	400(3)	4441(2)	1405(1)	34(1)
C(4)	3279(4)	3698(2)	3090(1)	44(1)
C(5)	4463(4)	4572(2)	3498(1)	54(1)
C(6)	4133(5)	2825(2)	2806(2)	62(1)
C(7)	-106(4)	3023(2)	2821(1)	49(1)
C(8)	-890(3)	4398(2)	857(1)	44(1)
C(9)	2397(4)	5161(2)	758(1)	45(1)
C(10)	3151(5)	4338(3)	361(1)	58(1)
C(11)	3491(5)	6194(2)	876(2)	59(1)
C(12)	3354(4)	6465(2)	2612(1)	50(1)
C(13)	5606(4)	4794(3)	1896(2)	55(1)
C(14)	10445(3)	1326(2)	4110(1)	37(1)
C(15)	11725(3)	2097(2)	4379(1)	43(1)
C(16)	11830(3)	2829(2)	4947(1)	41(1)
C(17)	7746(4)	349(2)	4045(1)	45(1)
C(18)	6067(4)	634(3)	3952(2)	55(1)
C(19)	7775(5)	-472(2)	4467(2)	59(1)
C(20)	10850(4)	549(2)	3562(1)	53(1)
C(21)	13488(4)	3434(3)	5165(2)	64(1)
C(22)	10848(4)	3709(2)	5903(2)	54(1)
C(23)	11080(6)	3142(4)	6467(2)	79(1)
C(24)	9468(5)	4327(3)	5995(2)	63(1)

Fortsetzung von Tabelle 9b

C(25)	7482(4)	3305(2)	4460(2)	52(1)
C(26)	10953(3)	9518(2)	1836(1)	39(1)
C(27)	11574(3)	10430(2)	1633(1)	39(1)
C(28)	10776(3)	11027(2)	1267(1)	37(1)
C(29)	8508(4)	11510(2)	679(1)	44(1)
C(30)	8455(5)	11002(3)	-32(1)	57(1)
C(31)	8899(4)	8105(2)	1937(2)	52(1)
C(32)	12193(4)	8981(2)	2142(2)	55(1)
C(33)	6237(4)	8990(3)	763(2)	60(1)
C(34)	6768(4)	10548(2)	2193(1)	49(1)
C(35)	7151(4)	1815(2)	5605(1)	51(1)
C(36)	11885(4)	11877(2)	1048(1)	47(1)
C(37)	6848(4)	11734(2)	849(2)	54(1)
C(39)	7277(5)	8029(3)	2221(2)	62(1)
C(38)	8874(6)	7272(3)	1350(2)	81(1)

Tabelle 9c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	191.8(3)	N(6)-C(31)	149.4(3)
Al(1)-N(2)	192.9(2)	C(1)-C(2)	140.7(3)
Al(1)-C(12)	195.8(3)	C(1)-C(7)	151.6(3)
Al(1)-C(13)	198.0(4)	C(2)-C(3)	139.7(3)
Al(2)-N(3)	191.1(2)	C(4)-C(5)	152.7(4)
Al(2)-N(4)	192.1(3)	C(9)-C(10)	150.4(5)
Al(2)-C(25)	197.1(3)	C(9)-C(11)	152.5(4)
Al(2)-C(35)	197.6(3)	C(14)-C(15)	140.1(4)
Al(3)-N(6)	191.4(3)	C(14)-C(20)	151.0(4)
Al(3)-N(5)	192.7(2)	C(15)-C(16)	140.5(4)
Al(3)-C(34)	197.0(3)	C(16)-C(21)	150.8(4)
Al(3)-C(33)	198.0(3)	C(17)-C(18)	150.9(5)
N(1)-C(3)	132.7(3)	C(17)-C(19)	152.6(4)
N(1)-C(9)	148.4(3)	C(22)-C(24)	151.0(5)
N(2)-C(1)	131.4(3)	C(22)-C(23)	152.6(5)
N(2)-C(4)	148.9(3)	C(26)-C(27)	140.5(3)

Fortsetzung von Tabelle 9c

N(3)-C(14)	132.8(3)	C(26)-C(32)	150.6(4)
N(3)-C(17)	149.1(3)	C(27)-C(28)	139.9(4)
N(4)-C(16)	132.0(4)	C(28)-C(36)	151.9(3)
N(4)-C(22)	148.4(3)	C(29)-C(37)	150.7(5)
N(5)-C(28)	132.0(4)	C(29)-C(30)	153.4(4)
N(5)-C(29)	148.9(3)	C(31)-C(39)	151.0(5)
N(6)-C(26)	132.8(4)	C(31)-C(38)	152.0(5)
C(3)-C(8)	151.6(3)	C(4)-C(6)	151.1(4)
N(5)-C(29)-C(30)	110.7(2)	N(2)-Al(1)-C(13)	111.45(13)
C(37)-C(29)-C(30)	110.8(3)	C(3)-C(2)-C(1)	128.6(2)
N(6)-C(31)-C(39)	111.9(3)	N(1)-Al(1)-C(13)	110.69(13)
N(6)-C(31)-C(38)	110.1(3)	C(2)-C(1)-C(7)	115.0(2)
C(39)-C(31)-C(38)	110.9(3)	N(1)-Al(1)-N(2)	97.80(10)
C(31)-N(6)-Al(3)	120.32(19)	N(2)-C(1)-C(7)	121.9(2)
N(1)-Al(1)-C(12)	109.02(13)	N(2)-C(1)-C(2)	123.1(2)
C(12)-Al(1)-C(13)	116.31(15)	N(1)-C(3)-C(2)	123.6(2)
N(3)-Al(2)-N(4)	99.00(11)	N(1)-C(3)-C(8)	121.1(2)
N(3)-Al(2)-C(25)	107.77(12)	C(2)-C(3)-C(8)	115.3(2)
N(4)-Al(2)-C(25)	107.09(13)	N(2)-C(4)-C(6)	110.2(2)
N(3)-Al(2)-C(35)	111.71(12)	N(2)-C(4)-C(5)	110.6(2)
N(4)-Al(2)-C(35)	111.87(13)	C(6)-C(4)-C(5)	111.9(3)
C(25)-Al(2)-C(35)	117.67(15)	N(1)-C(9)-C(10)	110.6(2)
N(6)-Al(3)-N(5)	98.42(11)	N(1)-C(9)-C(11)	111.6(2)
N(6)-Al(3)-C(34)	108.90(13)	C(10)-C(9)-C(11)	112.3(3)
N(5)-Al(3)-C(34)	109.59(12)	N(3)-C(14)-C(15)	123.3(2)
N(6)-Al(3)-C(33)	111.61(15)	N(3)-C(14)-C(20)	121.3(2)
N(5)-Al(3)-C(33)	111.61(13)	C(15)-C(14)-C(20)	115.4(2)
C(34)-Al(3)-C(33)	115.39(16)	C(14)-C(15)-C(16)	129.5(2)
C(3)-N(1)-C(9)	118.6(2)	N(4)-C(16)-C(15)	122.9(2)
C(3)-N(1)-Al(1)	119.63(16)	N(4)-C(16)-C(21)	121.0(3)
C(9)-N(1)-Al(1)	121.65(17)	C(15)-C(16)-C(21)	116.1(3)
C(1)-N(2)-C(4)	118.9(2)	N(3)-C(17)-C(18)	111.6(2)
C(1)-N(2)-Al(1)	120.44(16)	N(3)-C(17)-C(19)	110.3(2)
C(4)-N(2)-Al(1)	120.57(17)	C(18)-C(17)-C(19)	111.7(3)
C(14)-N(3)-C(17)	118.9(2)	N(4)-C(22)-C(24)	111.2(3)
C(14)-N(3)-Al(2)	120.13(17)	N(4)-C(22)-C(23)	110.5(3)

Fortsetzung von Tabelle 9c

C(17)-N(3)-Al(2)	120.97(18)	C(24)-C(22)-C(23)	110.7(3)
C(16)-N(4)-C(22)	118.4(2)	N(6)-C(26)-C(27)	123.4(2)
C(16)-N(4)-Al(2)	120.35(19)	N(6)-C(26)-C(32)	121.0(2)
C(22)-N(4)-Al(2)	121.0(2)	C(27)-C(26)-C(32)	115.6(2)
C(28)-N(5)-C(29)	118.4(2)	C(28)-C(27)-C(26)	128.9(2)
C(28)-N(5)-Al(3)	121.38(17)	N(5)-C(28)-C(27)	123.7(2)
C(29)-N(5)-Al(3)	120.22(18)	N(5)-C(28)-C(36)	121.7(2)
C(26)-N(6)-C(31)	118.2(2)	C(27)-C(28)-C(36)	114.7(2)
C(26)-N(6)-Al(3)	121.47(17)	N(5)-C(29)-C(37)	111.7(2)
N(2)-Al(1)-C(12)	110.00(11)		

Tabelle 9d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	35(1)	32(1)	33(1)	6(1)	3(1)	3(1)
Al(2)	38(1)	34(1)	35(1)	10(1)	7(1)	5(1)
Al(3)	38(1)	37(1)	35(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
N(1)	39(1)	40(1)	30(1)	12(1)	5(1)	3(1)
N(2)	40(1)	33(1)	30(1)	7(1)	-2(1)	3(1)
N(3)	45(1)	35(1)	32(1)	9(1)	2(1)	4(1)
N(4)	45(1)	35(1)	39(1)	4(1)	4(1)	3(1)
N(5)	42(1)	34(1)	33(1)	4(1)	0(1)	2(1)
N(6)	45(1)	32(1)	42(1)	6(1)	2(1)	-2(1)
C(1)	44(1)	31(1)	29(1)	6(1)	4(1)	1(1)
C(2)	35(1)	39(1)	34(1)	6(1)	1(1)	4(1)
C(3)	36(1)	34(1)	32(1)	6(1)	-1(1)	7(1)
C(4)	54(2)	42(1)	37(1)	12(1)	-7(1)	7(1)
C(5)	64(2)	49(1)	44(1)	3(1)	-18(1)	12(1)
C(6)	81(2)	41(1)	61(2)	5(1)	-23(2)	21(1)
C(7)	55(2)	48(1)	42(1)	16(1)	6(1)	-7(1)
C(8)	46(1)	49(1)	38(1)	12(1)	-4(1)	10(1)
C(9)	53(2)	52(1)	34(1)	18(1)	7(1)	2(1)

Fortsetzung von Tabelle 9d

C(10)	78(2)	57(2)	37(1)	8(1)	20(1)	-1(2)
C(11)	78(2)	47(2)	57(2)	23(1)	23(2)	2(1)
C(12)	67(2)	36(1)	46(1)	5(1)	11(1)	4(1)
C(13)	46(2)	62(2)	59(2)	10(1)	10(1)	12(1)
C(14)	44(1)	38(1)	32(1)	11(1)	9(1)	12(1)
C(15)	46(1)	44(1)	42(1)	13(1)	16(1)	8(1)
C(16)	38(1)	38(1)	47(1)	12(1)	6(1)	3(1)
C(17)	51(2)	42(1)	39(1)	4(1)	-3(1)	-1(1)
C(18)	50(2)	57(2)	54(2)	10(1)	-8(1)	-2(1)
C(19)	69(2)	39(1)	67(2)	16(1)	-7(2)	-4(1)
C(20)	65(2)	55(2)	41(1)	4(1)	11(1)	16(1)
C(21)	47(2)	63(2)	76(2)	3(2)	10(2)	-2(1)
C(22)	57(2)	47(1)	49(1)	-8(1)	4(1)	1(1)
C(23)	105(3)	83(3)	43(2)	-5(2)	-11(2)	21(2)
C(24)	73(2)	46(2)	67(2)	-8(1)	20(2)	10(1)
C(25)	55(2)	54(2)	57(2)	24(1)	10(1)	21(1)
C(26)	41(1)	34(1)	39(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(27)	39(1)	31(1)	43(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(28)	42(1)	30(1)	35(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(29)	54(2)	40(1)	39(1)	8(1)	0(1)	8(1)
C(30)	76(2)	61(2)	38(1)	11(1)	0(1)	19(2)
C(31)	60(2)	34(1)	62(2)	12(1)	6(1)	-2(1)
C(32)	56(2)	44(1)	65(2)	13(1)	-5(1)	9(1)
C(33)	61(2)	59(2)	48(2)	3(1)	-10(1)	-15(1)
C(34)	48(2)	51(1)	47(1)	5(1)	8(1)	3(1)
C(35)	63(2)	48(1)	42(1)	11(1)	15(1)	1(1)
C(36)	51(2)	37(1)	51(1)	9(1)	12(1)	0(1)
C(37)	56(2)	52(2)	54(2)	7(1)	-4(1)	15(1)
C(39)	66(2)	53(2)	65(2)	21(1)	9(2)	-10(1)
C(38)	100(3)	34(1)	104(3)	-3(2)	27(2)	-7(2)

Tabelle 9e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-1275	3840	1930	43
H(4)	2474	3433	3377	53
H(5A)	5278	4836	3228	65
H(5B)	5005	4319	3853	65
H(5C)	3865	5121	3675	65
H(6A)	3330	2267	2565	74
H(6B)	4715	2579	3154	74
H(6C)	4910	3062	2513	74
H(7A)	306	2366	2751	58
H(7B)	-1268	2917	2677	58
H(7C)	54	3321	3281	58
H(8A)	-949	5091	774	53
H(8B)	-1946	4102	975	53
H(8C)	-610	3973	466	53
H(9)	1377	5240	506	54
H(10A)	4141	4227	600	70
H(10B)	3424	4547	-48	70
H(10C)	2379	3701	272	70
H(11A)	2924	6714	1112	71
H(11B)	3758	6382	461	71
H(11C)	4494	6148	1132	71
H(12A)	3738	6979	2353	60
H(12B)	4051	6573	3017	60
H(12C)	2233	6527	2708	60
H(13A)	5511	4087	1668	66
H(13B)	6341	4884	2290	66
H(13C)	6041	5261	1616	66
H(15)	12660	2132	4143	51
H(17)	8063	59	3610	54
H(18A)	5731	931	4371	66
H(18B)	5298	21	3763	66
H(18C)	6080	1135	3661	66
H(19A)	8873	-656	4505	71
H(19B)	7005	-1079	4269	71

Fortsetzung von Tabelle 9e

H(19C)	7467	-210	4897	71
H(20A)	10711	-130	3684	64
H(20B)	11979	733	3470	64
H(20C)	10122	540	3176	64
H(21A)	13442	4163	5172	76
H(21B)	14271	3206	4865	76
H(21C)	13830	3327	5599	76
H(22)	11868	4191	5894	64
H(23A)	10113	2640	6472	95
H(23B)	11241	3633	6873	95
H(23C)	12034	2791	6416	95
H(24A)	9371	4710	5640	76
H(24B)	9686	4807	6406	76
H(24C)	8451	3868	6000	76
H(25A)	8286	3579	4190	63
H(25B)	7183	3868	4767	63
H(25C)	6512	2947	4187	63
H(27)	12690	10675	1762	47
H(29)	9248	12177	738	53
H(30A)	9550	10879	-135	69
H(30B)	8058	11452	-309	69
H(30C)	7723	10350	-105	69
H(31)	9738	8001	2271	63
H(32A)	11942	8927	2584	66
H(32B)	13278	9373	2151	66
H(32C)	12165	8295	1889	66
H(33A)	6848	8625	441	72
H(33B)	5572	9415	555	72
H(33C)	5530	8494	953	72
H(34A)	6186	10031	2407	59
H(34B)	6002	10971	2042	59
H(34C)	7615	10982	2500	59
H(35A)	6176	1357	5397	61
H(35B)	6831	2388	5897	61
H(35C)	7818	1438	5852	61
H(36A)	11746	11798	576	56
H(36B)	13018	11840	1186	56
H(36C)	11605	12541	1241	56

Fortsetzung von Tabelle 9e

H(37A)	6108	11090	812	65
H(37B)	6432	12150	552	65
H(37C)	6926	12109	1293	65
H(39A)	7354	8528	2622	74
H(39B)	6981	7338	2314	74
H(39C)	6445	8172	1912	74
H(38A)	8036	7345	1020	98
H(38B)	8633	6600	1477	98
H(38C)	9938	7334	1175	98

7.2.10 Kristallstrukturdaten der Verbindung *t*BuVinAlMe₂

Tabelle 10a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₅ H ₃₁ AlN ₂	
Formula weight	266.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 814.2(6) pm	α = 90°.
	b = 1772.1(7) pm	β = 108.83(4)°.
	c = 1254.6(9) pm	γ = 90°.
Volume	1.7134(18) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.033 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.107 mm ⁻¹	
F(000)	592	
Crystal size	0.25 x 0.50 x 0.35 mm ³	
Theta range for data collection	2.30 to 27.53°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	7696	
Independent reflections	3946 [R(int) = 0.0455]	
Completeness to theta = 27.53°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3946 / 2 / 174	
Goodness-of-fit on F ²	1.965	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.1022	
R indices (all data)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.1085	
Absolute structure parameter	-0.05(13)	
Extinction coefficient	0.016(3)	
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.248 e Å ⁻³	

Tabelle 10b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2391(1)	3750(1)	7862(1)	28(1)
N(1)	3569(2)	3020(1)	7212(1)	31(1)
N(2)	4221(2)	4480(1)	8514(1)	31(1)
C(1)	5213(2)	3146(1)	7267(1)	34(1)
C(2)	6209(2)	3750(1)	7861(1)	34(1)
C(3)	5807(2)	4353(1)	8456(1)	34(1)
C(4)	6236(3)	2660(2)	6707(2)	63(1)
C(5)	7389(3)	4840(2)	9018(2)	64(1)
C(6)	3842(3)	5152(1)	9133(2)	46(1)
C(7)	4376(7)	5900(1)	8716(5)	95(1)
C(8)	4668(5)	5050(2)	10415(2)	75(1)
C(9)	1881(4)	5201(2)	8910(2)	64(1)
C(10)	2571(3)	2347(1)	6590(2)	46(1)
C(11)	3517(6)	1602(1)	7017(5)	99(1)
C(12)	2116(5)	2447(2)	5311(2)	76(1)
C(13)	834(3)	2297(2)	6815(2)	64(1)
C(14)	505(2)	4225(1)	6602(2)	43(1)
C(15)	1767(2)	3276(1)	9120(2)	42(1)

Tabelle 10c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	194.08(15)	C(1)-C(4)	151.8(2)
Al(1)-N(2)	194.29(16)	C(2)-C(3)	140.1(2)
Al(1)-C(15)	199.31(19)	C(3)-C(5)	152.2(2)
Al(1)-C(14)	200.0(2)	C(6)-C(9)	153.2(4)
N(1)-C(1)	133.6(2)	C(6)-C(8)	154.1(4)
N(1)-C(10)	151.0(2)	C(6)-C(7)	153.7(4)
N(2)-C(3)	133.5(2)	C(10)-C(13)	153.2(4)
N(2)-C(6)	150.8(2)	C(10)-C(12)	153.6(3)

Fortsetzung von Tabelle 10c

C(1)-C(2)	140.4(2)	C(10)-C(11)	153.6(3)
C(12)-C(10)-C(11)	112.8(3)	N(2)-C(3)-C(2)	123.61(14)
N(1)-Al(1)-N(2)	101.81(7)	N(2)-C(3)-C(5)	124.62(18)
N(1)-Al(1)-C(15)	109.80(8)	C(2)-C(3)-C(5)	111.77(17)
N(2)-Al(1)-C(15)	107.70(8)	N(2)-C(6)-C(9)	108.98(17)
N(1)-Al(1)-C(14)	107.81(8)	N(2)-C(6)-C(8)	110.57(18)
N(2)-Al(1)-C(14)	110.00(8)	C(9)-C(6)-C(8)	106.0(2)
C(15)-Al(1)-C(14)	118.45(8)	N(2)-C(6)-C(7)	112.3(2)
C(1)-N(1)-C(10)	121.41(15)	C(9)-C(6)-C(7)	106.3(3)
C(1)-N(1)-Al(1)	119.31(11)	C(8)-C(6)-C(7)	112.4(3)
C(10)-N(1)-Al(1)	119.16(12)	N(1)-C(10)-C(13)	109.04(17)
C(3)-N(2)-C(6)	121.56(15)	N(1)-C(10)-C(12)	110.94(18)
C(3)-N(2)-Al(1)	119.25(11)	C(13)-C(10)-C(12)	105.8(2)
C(6)-N(2)-Al(1)	119.08(12)	N(1)-C(10)-C(11)	111.9(2)
N(1)-C(1)-C(2)	123.50(14)	C(13)-C(10)-C(11)	105.9(3)
N(1)-C(1)-C(4)	124.86(17)	C(2)-C(1)-C(4)	111.64(17)

Tabelle 10d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	21(1)	35(1)	28(1)	4(1)	8(1)	1(1)
N(1)	29(1)	33(1)	32(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
N(2)	31(1)	32(1)	33(1)	-1(1)	11(1)	-1(1)
C(1)	30(1)	39(1)	33(1)	2(1)	13(1)	7(1)
C(2)	21(1)	47(1)	34(1)	7(1)	9(1)	2(1)
C(3)	27(1)	40(1)	34(1)	3(1)	7(1)	-7(1)
C(4)	55(1)	69(1)	75(1)	-15(1)	35(1)	15(1)
C(5)	42(1)	70(1)	74(1)	-15(1)	12(1)	-25(1)
C(6)	59(1)	35(1)	48(1)	-8(1)	22(1)	2(1)
C(7)	142(4)	36(1)	137(3)	-2(1)	85(3)	-2(1)
C(8)	90(2)	79(2)	47(1)	-28(1)	10(1)	5(2)

Fortsetzung von Tabelle 10d

C(9)	65(1)	61(1)	71(1)	-12(1)	30(1)	22(1)
C(10)	50(1)	36(1)	48(1)	-8(1)	9(1)	-7(1)
C(11)	91(2)	34(1)	144(3)	-2(1)	0(2)	0(1)
C(13)	55(1)	63(1)	68(1)	-11(1)	13(1)	-30(1)
C(14)	28(1)	57(1)	39(1)	11(1)	8(1)	9(1)
C(15)	35(1)	57(1)	39(1)	10(1)	16(1)	-2(1)

Tabelle 10e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7374	3751	7859	41
H(4A)	6621	2199	7149	95
H(4B)	7249	2942	6665	95
H(4C)	5498	2526	5945	95
H(5A)	7545	5206	8473	95
H(5B)	8421	4519	9286	95
H(5C)	7220	5109	9657	95
H(7A)	5640	5955	9015	143
H(7B)	3825	6321	8977	143
H(7C)	4002	5900	7891	143
H(8A)	4262	4576	10645	113
H(8B)	4334	5472	10805	113
H(8C)	5934	5036	10610	113
H(9A)	1293	5301	8109	96
H(9B)	1633	5611	9360	96
H(9C)	1464	4723	9118	96
H(11A)	4558	1568	6788	148
H(11B)	2745	1177	6694	148
H(11C)	3852	1583	7840	148
H(12A)	1564	2939	5089	113
H(12B)	1315	2046	4923	113
H(12C)	3177	2418	5105	113
H(13A)	1046	2221	7622	95

H(13B)	163	1871	6393	95
H(13C)	182	2765	6573	95
H(14A)	-522	4301	6835	64
H(14B)	208	3894	5941	64
H(14C)	904	4713	6412	64
H(15A)	2345	2786	9303	64
H(15B)	507	3205	8892	64
H(15C)	2142	3605	9784	64

7.2.11 Kristallstrukturdaten der Verbindung PhVinAl(Me)I

Tabelle 11a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	$C_{18}H_{20}AlIN_2$	
Formula weight	418.24	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monklin	
Space group	$P2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 14.875(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 6.8107(8)$ Å	$\beta = 97.71(3)^\circ$.
	$c = 22.720(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2280.9(9)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.218 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.441 mm ⁻¹	
F(000)	832	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	3.09 to 24.71°.	
Index ranges	$-1 \leq h \leq 17$, $-1 \leq k \leq 8$, $-26 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	5144	
Independent reflections	3864 [R(int) = 0.1670]	
Completeness to theta = 24.71°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3864 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	0.983	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1026, wR2 = 0.2564	
R indices (all data)	R1 = 0.2967, wR2 = 0.3523	
Extinction coefficient	0.0026(13)	
Largest diff. peak and hole	1.566 and -0.876 e Å ⁻³	

Tabelle 11b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	4800(1)	-3594(2)	1510(1)	53(1)
C(6)	4991(15)	980(30)	2461(8)	38(5)
Al	4807(5)	146(9)	1629(3)	39(2)
N(1)	3763(11)	1140(20)	1157(7)	33(4)
N(2)	5657(11)	1140(30)	1153(7)	43(4)
C(1)	6184(15)	2500(30)	289(9)	48(6)
C(2)	2914(16)	2610(30)	288(10)	49(6)
C(11)	2924(13)	940(30)	1438(8)	30(5)
C(12)	2699(18)	2490(50)	1768(11)	68(8)
C(13)	1920(20)	2390(50)	2044(14)	87(10)
C(14)	1420(20)	770(60)	1926(13)	108(15)
C(15)	1680(20)	-920(50)	1581(16)	96(11)
C(16)	2430(20)	-680(40)	1328(12)	71(8)
C(21)	6644(17)	920(30)	1429(8)	44(6)
C(22)	7068(18)	-810(30)	1334(11)	57(7)
C(23)	7930(20)	-830(50)	1602(14)	80(9)
C(24)	8356(19)	600(60)	1946(13)	93(12)
C(25)	7910(20)	2370(50)	2033(13)	86(10)
C(26)	7030(20)	2490(40)	1795(11)	71(8)
C(3)	4575(14)	2190(30)	360(9)	34(5)
C(4)	5480(15)	1870(20)	618(8)	38(5)
C(5)	3797(16)	1910(30)	628(9)	49(6)

Tabelle 11c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

I(1)-Al	2.561(6)	C(12)-C(13)	1.39(4)
C(6)-Al	1.955(19)	C(13)-C(14)	1.34(5)
Al-N(1)	1.891(17)	C(14)-C(15)	1.47(5)
Al-N(2)	1.896(17)	C(15)-C(16)	1.34(4)
N(1)-C(5)	1.32(3)	C(21)-C(22)	1.36(3)

Fortsetzung von Tabelle 11c

N(1)-C(11)	1.48(2)	C(21)-C(26)	1.43(3)
N(2)-C(4)	1.31(2)	C(22)-C(23)	1.35(4)
N(2)-C(21)	1.52(3)	C(23)-C(24)	1.35(4)
C(1)-C(4)	1.43(3)	C(24)-C(25)	1.41(4)
C(2)-C(5)	1.51(3)	C(25)-C(26)	1.34(4)
C(11)-C(16)	1.33(3)	C(3)-C(4)	1.41(3)
C(11)-C(12)	1.36(3)	C(3)-C(5)	1.39(3)
N(1)-Al-N(2)	96.2(7)	C(14)-C(13)-C(12)	116(3)
N(1)-Al-C(6)	116.3(9)	C(13)-C(14)-C(15)	125(3)
N(2)-Al-C(6)	115.5(9)	C(16)-C(15)-C(14)	115(3)
N(1)-Al-I(1)	107.7(5)	C(11)-C(16)-C(15)	120(3)
N(2)-Al-I(1)	106.7(6)	C(22)-C(21)-C(26)	125(2)
C(6)-Al-I(1)	112.9(6)	C(22)-C(21)-N(2)	117.3(19)
C(5)-N(1)-C(11)	124.4(16)	C(26)-C(21)-N(2)	117(2)
C(5)-N(1)-Al	122.1(15)	C(23)-C(22)-C(21)	112(3)
C(11)-N(1)-Al	113.5(11)	C(22)-C(23)-C(24)	127(3)
C(4)-N(2)-C(21)	118.9(17)	C(23)-C(24)-C(25)	120(3)
C(4)-N(2)-Al	126.8(15)	C(26)-C(25)-C(24)	117(3)
C(21)-N(2)-Al	114.1(11)	C(25)-C(26)-C(21)	119(3)
C(16)-C(11)-C(12)	125(2)	N(2)-C(4)-C(3)	120.6(19)
C(16)-C(11)-N(1)	118(2)	N(2)-C(4)-C(1)	122(2)
C(12)-C(11)-N(1)	116.9(19)	C(3)-C(4)-C(1)	117.3(17)
C(11)-C(12)-C(13)	119(3)	N(1)-C(5)-C(3)	126.2(19)
C(4)-C(3)-C(5)	126.8(18)	N(1)-C(5)-C(2)	117(2)
C(3)-C(5)-C(2)	116.7(19)		

Tabelle 11d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	58(1)	47(1)	54(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(6)	34(13)	50(11)	30(10)	7(8)	9(10)	-4(10)
Al	26(4)	55(3)	37(4)	9(3)	15(3)	5(3)
N(1)	24(10)	32(8)	42(10)	6(7)	4(8)	1(8)
N(2)	25(10)	73(11)	31(9)	12(9)	11(8)	-1(10)
C(1)	35(14)	71(13)	38(12)	20(11)	6(11)	-6(12)
C(2)	35(15)	64(13)	49(13)	13(11)	14(12)	15(12)
C(11)	15(11)	50(12)	21(9)	10(8)	-10(9)	-4(9)
C(12)	36(17)	120(20)	53(15)	-15(15)	16(14)	-8(16)
C(13)	70(20)	120(20)	80(20)	-23(19)	51(19)	-30(20)
C(14)	70(30)	190(40)	70(20)	80(20)	30(20)	60(30)
C(15)	60(20)	110(30)	130(30)	30(20)	30(20)	0(20)
C(16)	80(20)	76(16)	66(17)	14(13)	34(17)	-17(16)
C(21)	46(16)	67(14)	23(10)	-17(9)	13(11)	-21(12)
C(22)	41(17)	54(13)	75(17)	-11(12)	4(14)	19(12)
C(23)	40(20)	110(20)	90(20)	14(19)	19(18)	14(18)
C(24)	19(17)	190(40)	70(20)	0(20)	-2(15)	30(20)
C(25)	50(20)	130(30)	70(20)	-4(19)	-8(18)	-30(20)
C(26)	60(20)	110(20)	52(16)	-33(15)	47(16)	-24(17)
C(3)	14(12)	41(9)	48(12)	7(9)	9(10)	-10(9)
C(4)	43(14)	38(10)	34(11)	7(8)	8(10)	16(10)
C(5)	34(14)	67(14)	39(13)	-6(10)	-17(11)	17(12)

Tabelle 11e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	5539	401	2658	57
H(6B)	4486	559	2651	57
H(6C)	5039	2383	2480	57
H(1A)	6765	2211	511	72
H(1B)	6134	3893	223	72
H(1C)	6127	1832	-85	72
H(2A)	2426	2341	514	73
H(2B)	2805	1940	-86	73
H(2C)	2948	3999	221	73
H(12)	3062	3608	1807	82
H(13)	1768	3372	2294	105
H(14)	862	720	2071	130
H(15)	1338	-2072	1542	116
H(16)	2613	-1639	1077	85
H(22)	6794	-1847	1112	69
H(23)	8273	-1940	1544	96
H(24)	8948	410	2126	112
H(25)	8200	3412	2245	103
H(26)	6683	3576	1867	85
H(3)	4489	2640	-30	41

7.2.12 Kristallstrukturdaten der Verbindung MeVinAl(Cl)I

Tabelle 12a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₇ H ₁₃ AlClIN ₂	
Formula weight	314.52	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 837.0(3) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 777.5(4) pm	$\beta = 90.39(6)^\circ$.
	c = 912.9(9) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	0.5940(7) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.759 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.951 mm ⁻¹	
F(000)	304	
Crystal size	0.35 x 0.45 x 0.45 mm ³	
Theta range for data collection	2.23 to 27.66°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	5358	
Independent reflections	2735 [R(int) = 0.1107]	
Completeness to theta = 27.66°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2735 / 1 / 114	
Goodness-of-fit on F ²	1.974	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1280	
R indices (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1318	
Absolute structure parameter	0.00	
Extinction coefficient	0.037(6)	
Largest diff. peak and hole	2.113 and -1.598 e Å ⁻³	

Tabelle 12b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2840(2)	5890(2)	2500(2)	27(1)
Cl(1)	4500(1)	7922(3)	2500(1)	39(1)
I(1)	4504(1)	3166	2501(1)	42(1)
N(1)	1383(5)	5728(8)	4036(4)	31(1)
N(2)	1384(5)	5736(8)	956(4)	31(1)
C(1)	-186(6)	5612(9)	3860(5)	29(1)
C(2)	-913(6)	5614(9)	2502(6)	33(1)
C(3)	-183(6)	5636(10)	1139(6)	30(1)
C(4)	2061(10)	5704(15)	5515(6)	52(2)
C(5)	-1244(9)	5548(14)	5188(9)	56(2)
C(6)	-1252(10)	5552(17)	-178(10)	60(2)
C(7)	2054(10)	5689(16)	-519(6)	54(2)

Tabelle 12c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(2)	186.1(5)	N(2)-C(3)	132.5(6)
Al(1)-N(1)	186.8(4)	N(2)-C(7)	146.2(6)
Al(1)-Cl(1)	210.4(2)	C(1)-C(2)	137.7(8)
Al(1)-I(1)	253.51(19)	C(1)-C(5)	150.6(6)
N(1)-C(1)	132.5(6)	C(2)-C(3)	139.0(7)
N(1)-C(4)	146.1(6)	C(3)-C(6)	149.5(7)
N(2)-Al(1)-N(1)	97.86(19)	C(3)-N(2)-Al(1)	123.5(3)
N(2)-Al(1)-Cl(1)	118.52(19)	C(7)-N(2)-Al(1)	116.5(4)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	119.00(19)	N(1)-C(1)-C(2)	122.7(4)
N(2)-Al(1)-I(1)	107.6(2)	N(1)-C(1)-C(5)	119.5(6)
N(1)-Al(1)-I(1)	107.8(2)	C(2)-C(1)-C(5)	117.8(6)
Cl(1)-Al(1)-I(1)	105.35(8)	C(1)-C(2)-C(3)	127.7(5)
C(1)-N(1)-C(4)	119.3(5)	N(2)-C(3)-C(2)	123.7(5)
C(1)-N(1)-Al(1)	124.4(3)	N(2)-C(3)-C(6)	119.3(6)
C(4)-N(1)-Al(1)	116.3(4)	C(2)-C(3)-C(6)	117.0(6)
C(3)-N(2)-C(7)	120.0(5)		

Tabelle 12d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Al(1)	14(1)	41(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
Cl(1)	37(1)	26(2)	54(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
I(1)	29(1)	35(1)	63(1)	0(1)	-1(1)	5(1)
N(1)	22(2)	49(3)	21(1)	0(2)	2(1)	-5(2)
N(2)	22(2)	51(4)	21(1)	4(2)	-2(1)	-4(2)
C(1)	21(2)	30(2)	37(2)	-1(2)	11(2)	-2(2)
C(2)	16(2)	34(2)	49(2)	6(3)	-3(1)	4(2)
C(3)	19(2)	31(3)	39(2)	4(2)	-12(2)	-2(2)
C(4)	59(4)	69(6)	26(2)	-3(3)	-8(2)	-6(4)
C(5)	47(3)	53(4)	68(4)	1(5)	41(3)	-4(4)
C(6)	50(3)	59(5)	71(4)	11(5)	-44(4)	1(5)
C(7)	58(3)	83(7)	22(2)	0(3)	6(2)	-2(4)

Tabelle 12e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-2024	5599	2496	40
H(4A)	3131	6147	5494	77
H(4B)	2077	4544	5875	77
H(4C)	1420	6404	6147	77
H(5A)	-1737	4436	5251	84
H(5B)	-2056	6416	5105	84
H(5C)	-614	5753	6053	84
H(6A)	-2347	5578	128	91
H(6B)	-1052	4506	-704	91
H(6C)	-1044	6519	-802	91
H(7A)	1896	6783	-985	82
H(7B)	1529	4809	-1081	82
H(7C)	3176	5443	-458	82

7.2.13 Kristallstrukturdaten der Verbindung [(MeVin)₂Al][Cl] mit ionischem Aufbau

Tabelle 13a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₅ H ₂₈ AlCl ₃ N ₄	
Formula weight	397.74	
Temperature	213(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	monoklin	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 11.2500(12) Å	α = 90°.
	b = 18.5427(16) Å	β = 109.311(8)°.
	c = 10.6878(9) Å	γ = 90°.
Volume	2104.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.256 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.372 mm ⁻¹	
F(000)	840	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.35 mm ³	
Theta range for data collection	5.50 to 64.96°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -1 ≤ k ≤ 21, -1 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	2242	
Independent reflections	1795 [R(int) = 0.0294]	
Completeness to theta = 64.96°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.3098 and 0.2185	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1795 / 0 / 112	
Goodness-of-fit on F ²	1.691	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1443	
R indices (all data)	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1502	
Extinction coefficient	0.0069(7)	
Largest diff. peak and hole	0.713 and -0.531 e Å ⁻³	

Tabelle 13b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	0	2927(1)	2500	61(1)
Al	5000	1697(1)	2500	36(1)
C(1)	5000	3379(2)	2500	47(1)
N(2)	5932(2)	2334(1)	1889(2)	39(1)
C(2)	5816(2)	3049(1)	1935(3)	40(1)
N(1)	4100(2)	1058(1)	1220(2)	50(1)
C(6)	4201(3)	339(2)	1370(4)	61(1)
C(5)	5000	12(2)	2500	70(2)
C(4)	6794(3)	2027(2)	1255(3)	53(1)
C(3)	6595(3)	3514(2)	1364(4)	58(1)
C(7)	3421(5)	-136(3)	268(5)	97(2)
C(8)	3273(4)	1370(3)	-18(4)	81(1)
Cl(2)	787(2)	576(1)	1658(2)	121(1)
C(9)	0	1035(3)	2500	107(3)

Tabelle 13c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al-N(2)	1.835(2)	C(2)-C(3)	1.497(4)
Al-N(2)#1	1.835(2)	N(1)-C(6)	1.343(4)
Al-N(1)	1.840(2)	N(1)-C(8)	1.461(5)
Al-N(1)#1	1.840(2)	C(6)-C(5)	1.384(5)
C(1)-C(2)	1.396(3)	C(6)-C(7)	1.501(5)
C(1)-C(2)#1	1.396(3)	C(5)-C(6)#1	1.384(5)
N(2)-C(2)	1.335(3)	Cl(2)-C(9)	1.687(3)
N(2)-C(4)	1.469(3)	C(9)-Cl(2)#2	1.687(3)
N(2)-Al-N(2)#1	100.00(13)	N(2)-C(2)-C(3)	118.7(2)
N(2)-Al-N(1)	112.84(10)	C(1)-C(2)-C(3)	118.7(2)
N(2)#1-Al-N(1)	116.09(10)	C(6)-N(1)-C(8)	120.3(3)
N(2)-Al-N(1)#1	116.09(10)	C(6)-N(1)-Al	123.1(2)
N(2)#1-Al-N(1)#1	112.84(10)	C(8)-N(1)-Al	116.6(2)

Fortsetzung von Tabelle 13c

N(1)-Al-N(1)#1	99.83(17)	N(1)-C(6)-C(5)	123.0(3)
C(2)-C(1)-C(2)#1	127.9(3)	N(1)-C(6)-C(7)	119.0(4)
C(2)-N(2)-C(4)	119.2(2)	C(5)-C(6)-C(7)	118.0(4)
C(2)-N(2)-Al	123.46(18)	C(6)#1-C(5)-C(6)	128.0(4)
C(4)-N(2)-Al	117.23(17)	Cl(2)-C(9)-Cl(2)#2	119.4(4)
N(2)-C(2)-C(1)	122.5(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x,y,-z+1/2

Tabelle 13d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl(1)	40(1)	44(1)	88(1)	0	7(1)	0
Al	33(1)	25(1)	47(1)	0	7(1)	0
C(1)	41(2)	25(2)	71(2)	0	15(2)	0
N(2)	33(1)	30(1)	51(1)	-3(1)	11(1)	0(1)
C(2)	34(1)	30(1)	52(1)	3(1)	8(1)	-1(1)
N(1)	49(1)	42(1)	58(1)	-8(1)	13(1)	-12(1)
C(6)	76(2)	39(2)	88(2)	-23(2)	53(2)	-24(1)
C(5)	103(4)	26(2)	106(4)	0	72(4)	0
C(4)	47(1)	42(1)	75(2)	-10(1)	27(1)	-2(1)
C(3)	53(2)	42(2)	85(2)	15(1)	29(2)	0(1)
C(7)	118(4)	79(3)	120(4)	-61(3)	76(3)	-60(3)
C(8)	65(2)	97(3)	61(2)	-7(2)	-4(2)	-18(2)
Cl(2)	133(1)	86(1)	158(1)	-14(1)	64(1)	27(1)
C(9)	165(8)	44(3)	141(6)	0	91(6)	0

Tabelle 13e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5000	3890(40)	2500	73(16)
H(5)	5000	-490(40)	2500	90(20)
H(4A)	6473	2125	310	79
H(4B)	6858	1510	1400	79
H(4C)	7620	2245	1634	79
H(3A)	7480	3447	1866	88
H(3B)	6368	4016	1410	88
H(3C)	6442	3381	447	88
H(7A)	2545	-110	218	145
H(7B)	3714	-630	437	145
H(7C)	3499	24	-566	145
H(8A)	3598	1258	-730	121
H(8B)	3239	1889	77	121
H(8C)	2433	1171	-222	121
H(9A)	-608	1349	1866	128
H(9B)	608	1349	3134	128

7.2.14 Kristallstrukturdaten der Verbindung (MeVin)₂AlCl mit kovalentem Aufbau

Tabelle 14a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₆ AlClN ₄	
Formula weight	312.82	
Temperature	213(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 1430.2(5) pm	α = 90°.
	b = 913.7(3) pm	β = 112.00(4)°.
	c = 1382.9(5) pm	γ = 90°.
Volume	1.6755(10) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.240 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.278 mm ⁻¹	
F(000)	672	
Crystal size	0.15 x 0.25 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.71 to 27.52°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 1, -1 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	4006	
Independent reflections	3145 [R(int) = 0.2225]	
Completeness to theta = 27.52°	81.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3145 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1335, wR2 = 0.3105	
R indices (all data)	R1 = 0.2556, wR2 = 0.3923	
Extinction coefficient	0.018(6)	
Largest diff. peak and hole	0.830 and -0.929 e Å ⁻³	

Tabelle 14b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2497(2)	5135(3)	2131(3)	26(1)
Cl(1)	2591(2)	6051(3)	641(2)	44(1)
N(1)	3578(6)	4042(8)	3060(7)	33(2)
N(2)	3133(6)	7004(8)	2785(7)	27(2)
N(3)	1798(6)	3473(8)	1284(7)	31(2)
N(4)	1454(6)	5304(8)	2679(7)	29(2)
C(1)	4531(7)	4511(10)	3490(8)	28(2)
C(2)	4803(7)	5988(10)	3493(8)	29(2)
C(3)	4107(7)	7165(9)	3230(8)	25(2)
C(4)	3377(10)	2538(10)	3340(11)	50(3)
C(5)	5378(8)	3445(12)	3969(9)	40(3)
C(6)	4569(8)	8686(10)	3584(9)	34(3)
C(7)	2491(7)	8324(10)	2564(10)	40(3)
C(8)	770(7)	3361(9)	824(9)	32(3)
C(9)	155(7)	4199(9)	1200(8)	26(2)
C(10)	483(7)	5003(9)	2126(8)	25(2)
C(11)	2370(8)	2521(12)	832(11)	52(4)
C(12)	298(8)	2293(11)	-11(9)	39(3)
C(13)	-343(8)	5574(11)	2469(10)	40(3)
C(14)	1698(8)	5868(13)	3736(9)	41(3)

Tabelle 14c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(1)	188.4(9)	C(9)-C(10)	139.6(14)
Al(1)-N(4)	191.5(8)	C(10)-C(13)	152.1(13)
Al(1)-N(3)	194.9(8)	N(1)-C(4)	148.5(11)
N(4)-C(10)	133.9(12)	N(2)-C(3)	130.2(12)
N(4)-C(14)	146.4(14)	N(2)-C(7)	147.8(11)
C(1)-C(2)	140.4(13)	N(3)-C(8)	137.1(12)
C(1)-C(5)	150.1(13)	N(3)-C(11)	148.3(12)

Fortsetzung von Tabelle 14c

C(2)-C(3)	141.7(13)	Al(1)-N(2)	198.6(8)
C(3)-C(6)	153.8(12)	Al(1)-Cl(1)	227.4(4)
C(8)-C(9)	140.4(13)	N(1)-C(1)	133.7(12)
C(8)-C(12)	146.8(14)	C(11)-N(3)-Al(1)	118.1(6)
N(1)-Al(1)-N(3)	95.8(4)	C(10)-N(4)-C(14)	116.7(8)
N(4)-Al(1)-N(3)	90.0(3)	C(10)-N(4)-Al(1)	123.6(7)
N(1)-Al(1)-N(2)	91.5(4)	C(14)-N(4)-Al(1)	119.6(6)
N(4)-Al(1)-N(2)	92.4(3)	N(1)-C(1)-C(2)	123.0(9)
N(3)-Al(1)-N(2)	171.0(4)	N(1)-C(1)-C(5)	120.5(8)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	120.1(3)	C(2)-C(1)-C(5)	116.5(9)
N(4)-Al(1)-Cl(1)	130.4(3)	C(3)-C(2)-C(1)	124.2(9)
N(3)-Al(1)-Cl(1)	86.2(3)	N(2)-C(3)-C(2)	124.0(8)
N(2)-Al(1)-Cl(1)	85.6(3)	N(2)-C(3)-C(6)	120.6(8)
C(1)-N(1)-C(4)	116.5(9)	C(2)-C(3)-C(6)	115.3(8)
C(1)-N(1)-Al(1)	124.9(6)	N(3)-C(8)-C(9)	120.0(9)
C(4)-N(1)-Al(1)	118.6(7)	N(3)-C(8)-C(12)	120.7(9)
C(3)-N(2)-C(7)	118.5(7)	C(9)-C(8)-C(12)	119.1(9)
C(3)-N(2)-Al(1)	122.6(6)	C(8)-C(9)-C(10)	125.8(9)
C(7)-N(2)-Al(1)	117.7(6)	N(4)-C(10)-C(9)	123.5(9)
C(8)-N(3)-C(11)	115.3(8)	N(4)-C(10)-C(13)	120.8(9)
C(8)-N(3)-Al(1)	123.8(6)	C(9)-C(10)-C(13)	115.7(8)

Tabelle 14d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacementfactor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	28(2)	12(1)	43(2)	1(1)	20(1)	0(1)
Cl(1)	45(2)	37(2)	52(2)	3(1)	21(1)	-20(1)
N(1)	42(5)	7(3)	60(7)	4(4)	32(5)	3(3)
N(2)	32(4)	12(3)	40(6)	3(4)	17(4)	4(3)
N(3)	41(5)	8(3)	53(7)	-8(4)	28(4)	-2(3)
N(4)	33(4)	20(4)	46(6)	-7(4)	29(4)	-4(3)
C(1)	37(6)	22(5)	32(7)	-8(4)	21(5)	8(4)

Fortsetzung von Tabelle 14d

C(2)	34(5)	31(5)	30(7)	-3(5)	21(5)	-3(4)
C(3)	41(6)	16(4)	26(6)	-2(4)	21(5)	-2(4)
C(4)	65(8)	11(5)	84(10)	15(5)	38(7)	7(5)
C(5)	47(6)	39(6)	39(8)	1(5)	23(6)	12(5)
C(6)	41(6)	21(5)	46(8)	-5(5)	22(5)	-11(4)
C(7)	32(5)	11(4)	73(9)	-5(5)	15(6)	3(4)
C(8)	37(5)	9(4)	54(8)	-5(4)	24(5)	-5(4)
C(9)	22(4)	18(4)	40(7)	2(4)	13(4)	2(4)
C(10)	30(5)	16(4)	35(7)	4(4)	19(5)	1(4)
C(11)	48(7)	35(6)	95(11)	-14(6)	51(7)	6(5)
C(12)	47(6)	26(5)	54(9)	-4(5)	29(6)	-9(5)
C(13)	48(6)	22(5)	67(9)	-13(5)	42(6)	-8(5)
C(14)	48(6)	42(6)	48(9)	1(6)	35(6)	0(5)

Tabelle 14e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5483	6209	3680	35
H(4A)	3707	1841	3056	75
H(4B)	2663	2358	3059	75
H(4C)	3629	2441	4085	75
H(5A)	5335	3039	4591	60
H(5B)	6011	3941	4139	60
H(5C)	5329	2673	3481	60
H(6A)	4368	9337	2997	51
H(6B)	5291	8609	3875	51
H(6C)	4336	9062	4103	51
H(7A)	2501	8733	3208	60
H(7B)	1812	8065	2132	60
H(7C)	2742	9033	2209	60

Fortsetzung von Tabelle 14e

H(9)	-531	4220	797	31
H(11A)	2176	1520	854	78
H(11B)	3079	2625	1227	78
H(11C)	2225	2801	121	78
H(12A)	413	2580	-625	59
H(12B)	-414	2257	-164	59
H(12C)	587	1344	211	59
H(13A)	-276	5131	3121	60
H(13B)	-990	5333	1951	60
H(13C)	-284	6617	2551	60
H(14A)	1391	6811	3701	62
H(14B)	2416	5956	4079	62
H(14C)	1445	5207	4120	62

7.2.15 Kristallstrukturdaten der Verbindung (MeVin)₃Al

Tabelle 15a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₂₁ H ₃₉ AlN ₆	
Formula weight	402.56	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 868.7(2) pm	α = 87.31(2)°.
	b = 890.4(3) pm	β = 78.23(2)°.
	c = 1700.4(2) pm	γ = 63.99(2)°.
Volume	1.1559(5) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.157 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.106 mm ⁻¹	
F(000)	440	
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	2.45 to 27.50°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 4, -10 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	8048	
Independent reflections	5227 [R(int) = 0.0363]	
Completeness to theta = 27.50°	98.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5227 / 0 / 410	
Goodness-of-fit on F ²	1.910	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1268	
R indices (all data)	R1 = 0.0748, wR2 = 0.1487	
Extinction coefficient	0.020(5)	
Largest diff. peak and hole	0.335 and -0.502 e Å ⁻³	

Tabelle 15b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	9632(1)	7593(1)	2691(1)	21(1)
N(1)	11430(2)	8473(2)	2452(1)	25(1)
N(2)	11508(2)	5375(2)	2162(1)	25(1)
N(3)	9062(2)	8360(2)	1603(1)	27(1)
N(4)	7927(2)	6612(2)	2793(1)	26(1)
N(5)	7556(2)	9715(2)	3258(1)	26(1)
N(6)	10391(2)	6939(2)	3778(1)	25(1)
C(1)	12667(3)	8037(2)	1787(1)	29(1)
C(2)	13128(3)	6619(3)	1299(1)	32(1)
C(3)	12714(3)	5283(2)	1527(1)	28(1)
C(4)	11255(3)	9816(3)	2979(1)	34(1)
C(5)	13664(4)	9064(3)	1526(2)	42(1)
C(6)	13792(4)	3661(3)	1023(2)	43(1)
C(7)	11440(3)	3803(2)	2412(1)	31(1)
C(8)	8830(3)	7403(3)	1108(1)	32(1)
C(9)	8360(3)	6118(3)	1375(1)	32(1)
C(10)	7740(3)	5889(2)	2178(1)	29(1)
C(11)	9169(3)	9868(3)	1271(1)	35(1)
C(12)	8995(5)	7709(4)	220(1)	50(1)
C(13)	6830(4)	4765(3)	2317(2)	42(1)
C(14)	6938(3)	6535(3)	3587(1)	34(1)
C(15)	7182(3)	10228(2)	4022(1)	29(1)
C(16)	8139(3)	9331(3)	4596(1)	33(1)
C(17)	9622(3)	7787(2)	4484(1)	28(1)
C(18)	6156(3)	10657(3)	2815(1)	35(1)
C(19)	5620(4)	11872(3)	4337(2)	42(1)
C(20)	10355(4)	7146(3)	5231(1)	40(1)
C(21)	12122(3)	5543(3)	3772(1)	35(1)

Tabelle 15c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-N(4)	200.02(18)	N(4)-Al(1)-N(1)	173.18(7)
Al(1)-N(1)	200.10(18)	N(4)-Al(1)-N(3)	87.39(7)
Al(1)-N(3)	202.32(17)	N(1)-Al(1)-N(3)	87.44(7)
Al(1)-N(2)	202.75(18)	N(4)-Al(1)-N(2)	87.69(7)
Al(1)-N(5)	205.52(18)	N(1)-Al(1)-N(2)	87.82(7)
Al(1)-N(6)	206.26(17)	N(3)-Al(1)-N(2)	89.38(7)
N(1)-C(1)	132.8(3)	N(4)-Al(1)-N(5)	86.19(7)
N(1)-C(4)	146.4(2)	N(1)-Al(1)-N(5)	98.37(7)
N(2)-C(3)	131.9(3)	N(3)-Al(1)-N(5)	91.39(7))
N(2)-C(7)	146.6(2)	N(2)-Al(1)-N(5)	173.79(7)
N(3)-C(8)	132.7(3)	N(4)-Al(1)-N(6)	98.88(7)
N(3)-C(11)	146.5(2)	N(1)-Al(1)-N(6)	86.33(7)
N(4)-C(10)	132.7(3)	N(3)-Al(1)-N(6)	173.73(7)
N(4)-C(14)	146.2(2)	N(2)-Al(1)-N(6)	91.07(7)
N(5)-C(15)	132.6(3)	N(5)-Al(1)-N(6)	88.84(7)
N(5)-C(18)	147.3(3)	C(1)-N(1)-C(4)	117.62(17)
N(6)-C(17)	133.0(2)	C(1)-N(1)-Al(1)	123.14(13)
N(6)-C(21)	147.0(3)	C(4)-N(1)-Al(1)	118.77(13))
C(1)-C(2)	140.0(3)	C(3)-N(2)-C(7)	116.83(16)
C(1)-C(5)	151.1(3)	C(3)-N(2)-Al(1)	122.24(13)
C(2)-C(3)	140.4(3)	C(7)-N(2)-Al(1)	120.49(13)
C(3)-C(6)	151.7(3)	C(8)-N(3)-C(11)	116.45(16)
C(8)-C(9)	140.2(3)	C(8)-N(3)-Al(1)	121.60(13)
C(8)-C(12)	151.0(3)	C(11)-N(3)-Al(1)	121.23(14)
C(9)-C(10)	140.2(3)	C(10)-N(4)-C(14)	116.99(17)
C(10)-C(13)	150.9(3)	C(10)-N(4)-Al(1)	123.12(13)
C(15)-C(16)	139.8(3)	C(14)-N(4)-Al(1)	119.65(13)
C(15)-C(19)	151.9(3)	C(15)-N(5)-C(18)	114.25(17)
C(16)-C(17)	139.9(3)	C(15)-N(5)-Al(1)	127.64(14)
C(17)-C(20)	151.4(3)	C(18)-N(5)-Al(1)	117.36(13)
C(17)-N(6)-Al(1)	127.44(14)	C(17)-N(6)-C(21)	113.97(17)
N(2)-C(3)-C(6)	120.50(18)	C(9)-C(10)-C(13)	116.64(19)
C(2)-C(3)-C(6)	116.42(19)	N(5)-C(15)-C(16)	124.20(18)
N(3)-C(8)-C(9)	122.81(18)	N(5)-C(15)-C(19)	120.8(2)
N(3)-C(8)-C(12)	120.5(2)	C(16)-C(15)-C(19)	115.04(19)
C(9)-C(8)-C(12)	116.6(2)	C(15)-C(16)-C(17)	127.77(18)

Fortsetzung von Tabelle 15c

C(10)-C(9)-C(8)	125.36(18)	N(6)-C(17)-C(16)	124.03(18)
N(4)-C(10)-C(9)	122.66(18)	N(6)-C(17)-C(20)	121.16(19)
N(4)-C(10)-C(13)	120.70(19)	C(16)-C(17)-C(20)	114.78(18)
C(21)-N(6)-Al(1)	117.73(13)	C(2)-C(1)-C(5)	116.72(18)
N(1)-C(1)-C(2)	122.62(18)	C(1)-C(2)-C(3)	125.59(18)
N(1)-C(1)-C(5)	120.65(19)	N(2)-C(3)-C(2)	123.03(17)

Tabelle 15d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	24(1)	20(1)	21(1)	3(1)	-3(1)	-12(1)
N(1)	28(1)	24(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	-15(1)
N(2)	27(1)	20(1)	27(1)	2(1)	-3(1)	-12(1)
N(3)	32(1)	25(1)	25(1)	7(1)	-8(1)	-14(1)
N(4)	26(1)	25(1)	28(1)	5(1)	-3(1)	-14(1)
N(5)	24(1)	22(1)	29(1)	1(1)	-3(1)	-10(1)
N(6)	27(1)	25(1)	26(1)	3(1)	-6(1)	-13(1)
C(1)	27(1)	30(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	-16(1)
C(2)	31(1)	35(1)	26(1)	1(1)	4(1)	-16(1)
C(3)	30(1)	27(1)	27(1)	-3(1)	-2(1)	-12(1)
C(4)	39(1)	32(1)	36(1)	-4(1)	-1(1)	-24(1)
C(5)	40(1)	42(1)	48(1)	2(1)	6(1)	-28(1)
C(6)	47(1)	35(1)	38(1)	-12(1)	5(1)	-16(1)
C(7)	34(1)	20(1)	41(1)	4(1)	-8(1)	-13(1)
C(8)	35(1)	37(1)	26(1)	5(1)	-9(1)	-17(1)
C(9)	38(1)	34(1)	32(1)	-1(1)	-11(1)	-19(1)
C(10)	30(1)	25(1)	38(1)	4(1)	-10(1)	-15(1)
C(11)	43(1)	31(1)	35(1)	15(1)	-12(1)	-20(1)
C(12)	71(2)	59(2)	27(1)	7(1)	-14(1)	-33(2)
C(13)	47(1)	42(1)	54(1)	9(1)	-17(1)	-32(1)
C(14)	36(1)	40(1)	33(1)	9(1)	-4(1)	-25(1)
C(15)	28(1)	26(1)	32(1)	-2(1)	2(1)	-14(1)

Fortsetzung von Tabelle 15d

C(16)	37(1)	34(1)	24(1)	-4(1)	1(1)	-17(1)
C(17)	37(1)	30(1)	25(1)	5(1)	-6(1)	-21(1)
C(18)	29(1)	31(1)	42(1)	1(1)	-10(1)	-9(1)
C(19)	36(1)	36(1)	44(1)	-8(1)	4(1)	-10(1)
C(20)	56(2)	42(1)	26(1)	7(1)	-15(1)	-25(1)
C(21)	31(1)	37(1)	32(1)	4(1)	-11(1)	-10(1)

Tabelle 15e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	14000(50)	6400(40)	840(20)	48(8)
H(4A)	10680(50)	10920(40)	2760(20)	49(8)
H(4B)	12350(50)	9690(40)	3055(19)	46(8)
H(4C)	10450(50)	9890(50)	3460(20)	64(10)
H(5A)	12860(50)	10280(50)	1550(20)	57(9)
H(5B)	14460(50)	8910(40)	1880(20)	57(9)
H(5C)	14400(50)	8670(50)	1030(20)	62(10)
H(6A)	14590(50)	2810(50)	1340(20)	61(10)
H(6B)	13050(60)	3190(60)	890(30)	77(12)
H(6C)	14650(60)	3720(50)	580(30)	72(11)
H(7A)	12630(40)	2930(40)	2462(17)	35(7)
H(7B)	10640(40)	3980(40)	2936(19)	44(8)
H(7C)	11030(40)	3340(40)	2045(17)	37(7)
H(9A)	8240(40)	5440(30)	968(16)	32(6)
H(11A)	10240(50)	9600(40)	890(20)	45(8)
H(11B)	8200(40)	10510(30)	1036(15)	27(6)
H(11C)	9130(30)	10590(30)	1719(16)	28(6)
H(12A)	9100(50)	6810(40)	-80(20)	52(9)
H(12B)	8030(60)	8720(50)	160(20)	68(11)
H(12C)	10170(60)	7840(50)	-30(20)	68(11)
H(13A)	7390(50)	3900(50)	2670(20)	57(9)
H(13B)	5650(50)	5390(40)	2540(20)	50(9)
H(13C)	6870(50)	4300(50)	1810(20)	60(10)

Fortsetzung von Tabelle 15e

H(14A)	7100(40)	7170(40)	3970(18)	38(7)
H(14B)	5700(50)	7070(40)	3590(20)	49(8)
H(14C)	7270(50)	5400(40)	3760(20)	50(8)
H(16A)	7760(40)	9830(40)	5100(20)	49(8)
H(18A)	4990(50)	10780(50)	3100(20)	57(9)
H(18B)	6380(40)	10040(30)	2333(16)	28(6)
H(18C)	6120(50)	11730(50)	2670(20)	55(9)
H(19A)	5540(40)	12760(40)	3963(19)	42(7)
H(19B)	4680(50)	11760(50)	4380(20)	57(10)
H(19C)	5720(50)	12150(50)	4890(20)	63(10)
H(20A)	10630(40)	5960(40)	5290(20)	49(8)
H(20B)	11410(50)	7250(40)	5210(20)	51(9)
H(20C)	9520(50)	7760(50)	5700(20)	62(10)
H(21A)	12810(50)	5860(40)	4030(20)	54(9)
H(21B)	12030(50)	4540(50)	4040(20)	67(11)
H(21C)	12730(40)	5120(40)	3247(18)	38(7)

7.2.16 Kristallstrukturdaten der Verbindung *i*PrVinAl(H)NHC₆H₂Cl₃

Tabelle 16a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₇ H ₂₃ AlCl ₃ N ₃	
Formula weight	402.71	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoklin	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.6846(17) Å	α = 90°.
	b = 8.594(2) Å	β = 106.012(17)°.
	c = 19.180(6) Å	γ = 90°.
Volume	2009.7(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.331 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.504 mm ⁻¹	
F(000)	840	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	3.12 to 27.97°.	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 16, -1 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	6164	
Independent reflections	4825 [R(int) = 0.0204]	
Completeness to theta = 27.97°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4825 / 0 / 309	
Goodness-of-fit on F ²	0.913	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0846	
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0953	
Largest diff. peak and hole	0.282 and -0.347 e Å ⁻³	

Tabelle 16b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	8126(1)	-4255(1)	3684(1)	48(1)
Cl(2)	9607(1)	-1333(1)	1669(1)	45(1)
Cl(3)	7466(1)	1931(1)	3249(1)	35(1)
C(1)	8510(1)	132(2)	2510(1)	28(1)
C(2)	7994(1)	167(2)	3062(1)	26(1)
C(3)	7880(1)	-1143(2)	3474(1)	26(1)
C(4)	8287(1)	-2535(2)	3247(1)	29(1)
C(5)	8798(1)	-2616(2)	2699(1)	31(1)
C(6)	8918(1)	-1263(2)	2338(1)	30(1)
Al(1)	6661(1)	98(1)	4541(1)	27(1)
N(1)	5321(1)	903(2)	3961(1)	28(1)
N(2)	7339(1)	1940(2)	4987(1)	30(1)
C(11)	5068(1)	2403(2)	3978(1)	29(1)
C(12)	5772(2)	3512(2)	4399(1)	32(1)
C(13)	6823(2)	3313(2)	4867(1)	31(1)
C(14)	4531(2)	-151(2)	3458(1)	37(1)
C(15)	4772(2)	-161(3)	2723(1)	50(1)
N(3)	7423(1)	-1111(2)	4041(1)	33(1)
C(16)	4571(2)	-1783(3)	3766(1)	50(1)
C(17)	3964(2)	3006(3)	3544(1)	41(1)
C(18)	7349(2)	4760(2)	5262(1)	46(1)
C(19)	8480(2)	1877(3)	5475(1)	43(1)
C(20)	8670(2)	392(4)	5918(2)	64(1)
C(21)	9305(2)	2030(4)	5033(2)	58(1)

Tabelle 16c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Cl(1)-C(4)	1.7389(17)	N(1)-C(11)	1.331(2)
Cl(2)-C(6)	1.7396(17)	N(1)-C(14)	1.490(2)
Cl(3)-C(2)	1.7342(16)	N(2)-C(13)	1.339(2)
C(1)-C(6)	1.382(2)	N(2)-C(19)	1.492(2)
C(1)-C(2)	1.389(2)	C(11)-C(12)	1.400(3)
C(2)-C(3)	1.406(2)	C(11)-C(17)	1.511(2)
C(3)-N(3)	1.366(2)	C(12)-C(13)	1.396(3)
C(3)-C(4)	1.419(2)	C(13)-C(18)	1.512(3)
C(4)-C(5)	1.379(2)	C(14)-C(16)	1.518(3)
C(5)-C(6)	1.384(2)	C(14)-C(15)	1.523(3)
Al(1)-N(3)	1.8557(15)	C(19)-C(20)	1.515(3)
Al(1)-N(1)	1.8885(15)	C(19)-C(21)	1.524(3)
Al(1)-N(2)	1.8902(15)	C(11)-N(1)-Al(1)	121.60(12)
C(6)-C(1)-C(2)	119.20(15)	C(14)-N(1)-Al(1)	119.63(11)
C(1)-C(2)-C(3)	123.64(14)	C(13)-N(2)-C(19)	118.98(15)
C(1)-C(2)-Cl(3)	117.81(12)	C(13)-N(2)-Al(1)	121.37(12)
C(3)-C(2)-Cl(3)	118.55(12)	C(19)-N(2)-Al(1)	119.64(12)
N(3)-C(3)-C(2)	124.34(14)	N(1)-C(11)-C(12)	123.66(15)
N(3)-C(3)-C(4)	122.09(15)	N(1)-C(11)-C(17)	120.77(16)
C(2)-C(3)-C(4)	113.57(14)	C(12)-C(11)-C(17)	115.55(16)
C(5)-C(4)-C(3)	124.28(15)	C(13)-C(12)-C(11)	129.11(16)
C(5)-C(4)-Cl(1)	117.82(12)	N(2)-C(13)-C(12)	123.63(16)
C(3)-C(4)-Cl(1)	117.90(12)	N(2)-C(13)-C(18)	120.71(17)
C(4)-C(5)-C(6)	118.65(15)	C(12)-C(13)-C(18)	115.63(16)
C(1)-C(6)-C(5)	120.55(15)	N(1)-C(14)-C(16)	111.42(16)
C(1)-C(6)-Cl(2)	120.26(13)	N(1)-C(14)-C(15)	109.39(15)
C(5)-C(6)-Cl(2)	119.18(13)	C(16)-C(14)-C(15)	111.19(18)
N(3)-Al(1)-N(1)	114.38(7)	C(3)-N(3)-Al(1)	144.90(12)
N(3)-Al(1)-N(2)	117.79(7)	N(2)-C(19)-C(20)	111.07(17)
N(1)-Al(1)-N(2)	100.54(7)	N(2)-C(19)-C(21)	110.12(16)
C(11)-N(1)-C(14)	118.76(14)	C(20)-C(19)-C(21)	111.05(2)

Tabelle 16d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl(1)	68(1)	20(1)	70(1)	7(1)	41(1)	6(1)
Cl(2)	49(1)	49(1)	44(1)	0(1)	26(1)	4(1)
Cl(3)	44(1)	20(1)	42(1)	2(1)	15(1)	7(1)
C(1)	26(1)	27(1)	30(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(2)	24(1)	20(1)	32(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(3)	23(1)	22(1)	33(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(4)	32(1)	19(1)	39(1)	1(1)	11(1)	2(1)
C(5)	29(1)	25(1)	39(1)	-5(1)	10(1)	4(1)
C(6)	26(1)	35(1)	29(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
Al(1)	29(1)	24(1)	30(1)	2(1)	10(1)	5(1)
N(1)	26(1)	29(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
N(2)	30(1)	31(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(11)	28(1)	35(1)	27(1)	5(1)	11(1)	7(1)
C(12)	41(1)	24(1)	33(1)	2(1)	13(1)	10(1)
C(13)	41(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(14)	31(1)	41(1)	38(1)	-5(1)	9(1)	-8(1)
C(15)	55(1)	57(1)	36(1)	-12(1)	10(1)	-19(1)
N(3)	41(1)	21(1)	42(1)	5(1)	20(1)	7(1)
C(16)	52(1)	41(1)	57(1)	-7(1)	17(1)	-16(1)
C(17)	32(1)	47(1)	41(1)	11(1)	8(1)	12(1)
C(18)	62(1)	34(1)	39(1)	-9(1)	10(1)	-3(1)
C(19)	37(1)	47(1)	36(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
C(20)	50(1)	75(2)	55(1)	25(1)	-7(1)	6(1)
C(21)	30(1)	75(2)	62(1)	8(1)	2(1)	1(1)

Tabelle 16e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8544(15)	1050(20)	2273(10)	31(5)
H(5)	9060(16)	-3560(20)	2585(10)	34(5)
H(1A)	6499(16)	-1050(20)	5106(10)	35(5)
H(12)	5494(17)	4490(30)	4366(12)	44(6)
H(14)	3790	263	3392	44
H(151)	4730(20)	840(30)	2514(14)	58(7)
H(152)	5490(20)	-560(30)	2773(14)	65(8)
H(153)	4270(20)	-740(30)	2413(15)	68(8)
H(6)	7479(18)	-2010(30)	4236(12)	48(6)
H(161)	4482(19)	-1810(30)	4258(14)	55(7)
H(162)	5290(20)	-2290(30)	3801(12)	49(6)
H(163)	4010(20)	-2300(30)	3489(16)	74(9)
H(171)	3379(19)	2560(30)	3732(13)	51(6)
H(172)	3803(19)	2690(30)	3028(13)	52(6)
H(173)	3950(20)	4120(30)	3543(13)	59(7)
H(181)	7479(19)	4590(30)	5780(14)	53(6)
H(182)	6922(19)	5670(30)	5090(12)	48(6)
H(183)	8070(20)	4920(30)	5162(15)	73(8)
H(19)	8582	2760	5810	51
H(201)	8640(30)	-560(40)	5609(18)	90(10)
H(202)	8150(20)	390(30)	6213(16)	73(8)
H(203)	9420(20)	410(30)	6247(15)	69(8)
H(211)	9210(20)	1160(30)	4688(15)	68(8)
H(212)	10010(20)	1990(30)	5323(15)	71(8)
H(213)	9250(20)	3050(40)	4784(15)	72(8)

7.2.17 Kristallstrukturdaten der Verbindung (MeVinAlCl)₂O

Tabelle 17a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₆ Al ₂ Cl ₂ N ₄ O	
Formula weight	391.25	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 691.52(19) pm	α = 90°.
	b = 1515.6(6) pm	β = 96.47(2)°.
	c = 930.2(2) pm	γ = 90°.
Volume	0.9687(5) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.341 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.434 mm ⁻¹	
F(000)	412	
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	2.58 to 27.52°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 6, -19 ≤ k ≤ 19, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	8073	
Independent reflections	2227 [R(int) = 0.0475]	
Completeness to theta = 27.52°	99.9 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.5539 and 0.4767	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2227 / 0 / 111	
Goodness-of-fit on F ²	1.909	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0870	
R indices (all data)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0978	
Extinction coefficient	0.005(3)	
Largest diff. peak and hole	0.261 and -0.288 e Å ⁻³	

Tabelle 17b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	1091(1)	5621(1)	1346(1)	25(1)
O(1)	0	5000	0	42(1)
Cl(2)	3009(1)	4844(1)	2849(1)	40(1)
N(1)	2490(2)	6578(1)	753(2)	27(1)
N(2)	-599(2)	6228(1)	2417(2)	29(1)
C(1)	2090(3)	7415(1)	1038(2)	28(1)
C(2)	605(3)	7658(1)	1870(2)	33(1)
C(3)	-655(3)	7099(1)	2523(2)	30(1)
C(4)	4071(3)	6377(1)	-126(2)	38(1)
C(5)	3257(3)	8143(1)	445(2)	40(1)
C(6)	-2135(3)	7521(2)	3372(2)	43(1)
C(7)	-1923(4)	5692(2)	3187(3)	48(1)

Tabelle 17c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-O(1)	167.70(6)	N(2)-C(3)	132.4(2)
Al(1)-N(1)	186.11(16)	N(2)-C(7)	146.9(2)
Al(1)-N(2)	186.17(16)	C(1)-C(2)	140.3(3)
Al(1)-Cl(2)	216.40(9)	C(1)-C(5)	150.8(2)
O(1)-Al(1)#1	167.70(6)	C(2)-C(3)	140.2(3)
N(1)-C(1)	133.0(2)	C(3)-C(6)	150.4(2)
N(1)-C(4)	146.9(2)	C(3)-N(2)-C(7)	119.30(16)
O(1)-Al(1)-N(1)	114.92(6)	C(3)-N(2)-Al(1)	123.89(12)
O(1)-Al(1)-N(2)	114.84(6)	C(7)-N(2)-Al(1)	116.81(13)
N(1)-Al(1)-N(2)	98.75(7)	N(1)-C(1)-C(2)	122.82(15)
O(1)-Al(1)-Cl(2)	111.59(4)	N(1)-C(1)-C(5)	119.50(17)
N(1)-Al(1)-Cl(2)	108.34(6)	C(2)-C(1)-C(5)	117.68(16)
N(2)-Al(1)-Cl(2)	107.45(6)	C(3)-C(2)-C(1)	127.53(16)

Fortsetzung von Tabelle 17c

Al(1)#1-O(1)-Al(1)	180.00(4)	N(2)-C(3)-C(2)	123.04(16)
C(1)-N(1)-C(4)	119.52(15)	N(2)-C(3)-C(6)	119.33(18)
C(1)-N(1)-Al(1)	123.83(12)	C(2)-C(3)-C(6)	117.63(17)
C(4)-N(1)-Al(1)	116.60(12)		

Tabelle 17d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	26(1)	21(1)	28(1)	-3(1)	7(1)	-4(1)
O(1)	48(1)	40(1)	39(1)	-14(1)	10(1)	-15(1)
Cl(2)	42(1)	31(1)	48(1)	8(1)	5(1)	5(1)
N(1)	27(1)	25(1)	29(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
N(2)	27(1)	31(1)	30(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
C(1)	32(1)	24(1)	28(1)	2(1)	-3(1)	-5(1)
C(2)	42(1)	23(1)	33(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(3)	30(1)	35(1)	25(1)	-4(1)	-1(1)	8(1)
C(4)	34(1)	38(1)	44(1)	6(1)	17(1)	1(1)
C(5)	51(1)	28(1)	41(1)	6(1)	3(1)	-12(1)
C(6)	42(1)	51(1)	35(1)	-5(1)	7(1)	19(1)
C(7)	46(1)	47(1)	55(1)	2(1)	25(1)	-6(1)

Tabelle 17e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	434	8273	2008	40
H(4A)	3817	6670	-1067	56
H(4B)	4144	5738	-269	56
H(4C)	5308	6589	373	56
H(5A)	4625	8088	842	60
H(5B)	2754	8716	718	60
H(5C)	3150	8098	-612	60
H(6A)	-3445	7343	2963	64
H(6B)	-2018	8164	3323	64
H(6C)	-1907	7330	4384	64
H(7A)	-1682	5811	4227	71
H(7B)	-1698	5065	3008	71
H(7C)	-3273	5843	2839	71

7.2.18 Kristallstrukturdaten der Verbindung (*i*PrVinAlS)₂

Tabelle 18a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₂₂ H ₃₈ Al ₂ N ₄ S ₂	
Formula weight	476.64	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	monoklin	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.989(5) Å	α = 90°.
	b = 17.6371(9) Å	β = 39.533(14)°.
	c = 8.498(3) Å	γ = 90°.
Volume	1334.5(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.559 mm ⁻¹	
F(000)	512	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	5.02 to 64.88°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -9 ≤ l ≤ 1	
Reflections collected	5412	
Independent reflections	2257 [R(int) = 0.1428]	
Completeness to theta = 64.88°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2257 / 0 / 143	
Goodness-of-fit on F ²	1.616	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1037	
R indices (all data)	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1172	
Extinction coefficient	0.0023(6)	
Largest diff. peak and hole	0.520 and -0.308 e Å ⁻³	

Tabelle 18b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	5745(1)	9334(1)	299(1)	30(1)
Al(1)	4168(1)	9424(1)	274(1)	26(1)
N(1)	2231(2)	9038(1)	3108(3)	31(1)
N(2)	4703(2)	8814(1)	-2118(3)	30(1)
C(1)	1518(2)	8618(2)	2964(4)	35(1)
C(6)	1569(3)	9304(2)	5473(4)	42(1)
C(2)	2191(2)	8362(2)	717(5)	36(1)
C(3)	3710(2)	8415(2)	-1680(4)	34(1)
C(5)	4123(3)	7981(3)	-3662(6)	58(1)
C(4)	-69(2)	8330(2)	5226(5)	50(1)
C(9)	6341(2)	8856(2)	-4579(4)	38(1)
C(8)	442(3)	9938(2)	6688(5)	50(1)
C(11)	6694(3)	9280(3)	-6511(5)	70(1)
C(10)	7150(3)	8113(2)	-5408(7)	68(1)
C(7)	1108(4)	8693(2)	7164(6)	61(1)

Tabelle 18c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

S(1)-Al(1)	2.2286(11)	N(2)-C(9)	1.496(3)
S(1)-Al(1)#1	2.2285(11)	C(1)-C(2)	1.401(4)
Al(1)-N(2)	1.872(2)	C(1)-C(4)	1.516(3)
Al(1)-N(1)	1.8817(19)	C(6)-C(7)	1.488(5)
Al(1)-S(1)#1	2.2285(11)	C(6)-C(8)	1.514(4)
Al(1)-Al(1)#1	2.8451(15)	C(2)-C(3)	1.413(3)
N(1)-C(1)	1.320(3)	C(3)-C(5)	1.502(4)
N(1)-C(6)	1.499(3)	C(9)-C(11)	1.499(5)
N(2)-C(3)	1.328(3)	C(9)-C(10)	1.505(5)
Al(1)-S(1)-Al(1)#1	79.33(4)	C(6)-N(1)-Al(1)	113.11(17)
N(2)-Al(1)-N(1)	99.00(10)	C(3)-N(2)-C(9)	124.2(2)

Fortsetzung von Tabelle 18c

N(2)-Al(1)-S(1)	113.59(7)	C(3)-N(2)-Al(1)	122.99(15)
N(1)-Al(1)-S(1)	114.92(8)	C(9)-N(2)-Al(1)	112.79(16)
N(2)-Al(1)-S(1)#1	114.77(8)	N(1)-C(1)-C(2)	123.0(2)
N(1)-Al(1)-S(1)#1	114.68(8)	N(1)-C(1)-C(4)	122.8(2)
S(1)-Al(1)-S(1)#1	100.67(4)	C(2)-C(1)-C(4)	114.0(2)
N(2)-Al(1)-Al(1)#1	129.92(7)	C(7)-C(6)-N(1)	115.3(3)
N(1)-Al(1)-Al(1)#1	131.08(8)	C(7)-C(6)-C(8)	115.4(2)
S(1)-Al(1)-Al(1)#1	50.33(3)	N(1)-C(6)-C(8)	112.8(3)
S(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	50.33(3)	C(1)-C(2)-C(3)	128.7(2)
C(1)-N(1)-C(6)	124.78(19)	N(2)-C(3)-C(2)	121.6(2)
C(1)-N(1)-Al(1)	121.95(17)	N(2)-C(9)-C(11)	114.3(2)
N(2)-C(3)-C(5)	122.8(2)	N(2)-C(9)-C(10)	113.5(3)
C(2)-C(3)-C(5)	115.6(2)	C(11)-C(9)-C(10)	115.3(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z

Tabelle 18d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
S(1)	33(1)	26(1)	37(1)	1(1)	-28(1)	1(1)
Al(1)	24(1)	24(1)	27(1)	-2(1)	-19(1)	0(1)
N(1)	27(1)	29(1)	28(1)	-1(1)	-19(1)	1(1)
N(2)	27(1)	29(1)	28(1)	-5(1)	-20(1)	2(1)
C(1)	27(1)	26(1)	41(1)	5(1)	-23(1)	-1(1)
C(6)	44(1)	39(2)	31(1)	-6(1)	-26(1)	6(1)
C(2)	36(1)	30(2)	49(1)	-1(1)	-34(1)	-5(1)
C(3)	41(1)	27(2)	41(1)	-5(1)	-33(1)	2(1)
C(5)	58(2)	63(3)	58(2)	-20(2)	-46(2)	0(2)
C(4)	32(1)	41(2)	50(1)	13(2)	-25(1)	-11(1)
C(9)	30(1)	45(2)	27(1)	-5(1)	-19(1)	4(1)
C(8)	46(1)	40(2)	35(1)	-5(1)	-24(1)	9(1)
C(11)	48(1)	102(4)	42(2)	17(2)	-30(1)	-4(2)

Fortsetzung von Tabelle 18d

C(10)	45(1)	58(3)	70(2)	-16(2)	-36(2)	19(1)
C(7)	78(2)	51(3)	50(2)	0(2)	-49(2)	11(2)

Tabelle 18e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	2414	9550	4936	50
H(2)	1552	8125	817	43
H(5A)	4624	8313	-5024	87
H(5B)	3229	7783	-3008	87
H(5C)	4779	7570	-4221	87
H(4A)	-48	7893	5873	74
H(4B)	-499	8194	4775	74
H(4C)	-664	8721	6461	74
H(9)	6757	9177	-4272	46
H(8A)	876	10330	5498	74
H(8B)	175	10143	8035	74
H(8C)	-440	9743	7300	74
H(11A)	6482	8964	-7133	105
H(11B)	7737	9417	-7841	105
H(11C)	6090	9730	-5796	105
H(10A)	6867	7887	-4065	101
H(10B)	8215	8200	-6770	101
H(10C)	6886	7779	-5920	101
H(7A)	172	8479	8011	92
H(7B)	992	8901	8349	92
H(7C)	1864	8305	6223	92

7.2.19 Kristallstrukturdaten der Verbindung [MeVinBCl]⁺[AlCl₄]⁻

Tabelle 19a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₇ H ₁₃ AlBCl ₅ N ₂	
Formula weight	340.23	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 1332.8(3) pm	α = 90°.
	b = 2383.0(5) pm	β = 90°.
	c = 2880.6(10) pm	γ = 90°.
Volume	9.15(1) nm ³	
Z	26	
Density (calculated)	1.606 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.067 mm ⁻¹	
F(000)	4472	
Crystal size	0.25 x 0.45 x 0.50 mm ³	
Theta range for data collection	1.89 to 27.50°.	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 14, -1 ≤ k ≤ 30, -1 ≤ l ≤ 37	
Reflections collected	11475	
Independent reflections	9750 [R(int) = 0.0811]	
Completeness to theta = 27.50°	92.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9750 / 0 / 446	
Goodness-of-fit on F ²	1.897	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1881	
R indices (all data)	R1 = 0.2350, wR2 = 0.2819	
Extinction coefficient	0.00002(6)	
Largest diff. peak and hole	0.799 and -0.768 e Å ⁻³	

Tabelle 19b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2647(2)	1196(1)	1782(1)	38(1)
Al(2)	2477(2)	3659(1)	3465(1)	39(1)
Al(3)	2498(2)	3633(1)	144(1)	37(1)
Cl(1)	4186(2)	1210(1)	1979(1)	52(1)
Cl(2)	2404(2)	512(1)	1322(1)	58(1)
Cl(3)	2292(2)	1961(1)	1437(1)	62(1)
Cl(4)	1728(2)	1083(1)	2377(1)	65(1)
Cl(5)	2227(3)	4311(1)	2974(1)	68(1)
Cl(6)	1196(3)	3574(2)	3887(2)	107(2)
Cl(7)	3749(2)	3880(1)	3873(1)	63(1)
Cl(8)	2772(3)	2895(1)	3101(1)	65(1)
Cl(9)	2891(2)	4318(1)	-299(1)	52(1)
Cl(10)	958(2)	3703(1)	335(1)	50(1)
Cl(11)	3437(2)	3654(2)	735(1)	69(1)
Cl(12)	2681(2)	2870(1)	-234(1)	56(1)
Cl(20)	10838(2)	643(2)	124(1)	72(1)
Cl(21)	4781(3)	2323(1)	802(1)	62(1)
Cl(22)	-998(3)	4351(2)	2989(2)	104(2)
B(1)	10307(9)	983(5)	594(4)	42(3)
B(2)	4936(9)	1591(5)	794(4)	38(3)
B(3)	-337(11)	3935(6)	2611(5)	57(4)
N(1)	10243(6)	1583(3)	600(3)	38(2)
N(2)	9948(6)	683(3)	987(3)	45(2)
N(3)	5745(6)	1337(3)	1053(2)	36(2)
N(4)	4274(6)	1238(3)	540(2)	36(2)
N(5)	235(8)	4156(4)	2224(3)	53(3)
N(6)	-267(8)	3350(4)	2690(3)	57(3)
C(1)	9851(7)	1845(4)	977(4)	40(2)
C(2)	9510(9)	1536(5)	1347(4)	50(3)
C(3)	9568(8)	957(5)	1353(4)	46(3)
C(4)	10594(10)	1932(5)	210(4)	63(3)
C(5)	9805(9)	2477(4)	998(4)	58(3)
C(6)	9228(10)	655(6)	1779(4)	75(4)

Fortsetzung von Tabelle 19b

C(7)	9950(12)	50(4)	978(5)	80(5)
C(8)	5826(8)	768(4)	1060(3)	42(2)
C(9)	5168(8)	456(4)	798(3)	38(2)
C(10)	4418(7)	685(4)	540(3)	38(2)
C(11)	6466(9)	1675(5)	1314(4)	60(3)
C(12)	6624(11)	507(6)	1347(4)	71(4)
C(13)	3758(8)	313(5)	247(4)	57(3)
C(14)	3464(8)	1478(5)	259(4)	56(3)
C(15)	317(10)	3031(5)	2404(4)	61(3)
C(16)	829(9)	3293(6)	2040(4)	64(3)
C(17)	780(9)	3830(6)	1967(4)	59(3)
C(18)	-826(14)	3059(7)	3062(4)	116(7)
C(19)	452(11)	2415(4)	2438(5)	74(4)
C(20)	1330(13)	4089(8)	1559(5)	117(7)
C(21)	176(13)	4761(6)	2129(5)	98(6)

Tabelle 19c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Al(1)-Cl(4)	212.4(4)	N(2)-C(3)	133.8(14)
Al(1)-Cl(1)	212.7(4)	N(2)-C(3)	133.8(14)
Al(1)-Cl(3)	212.9(4)	N(2)-C(7)	151.0(13)
Al(1)-Cl(2)	212.7(4)	N(3)-C(8)	136.1(13)
Al(2)-Cl(6)	210.5(4)	N(3)-C(11)	146.1(12)
Al(2)-Cl(7)	212.9(4)	N(4)-C(10)	133.3(12)
Al(2)-Cl(5)	212.8(4)	N(4)-C(14)	146.4(12)
Al(2)-Cl(8)	213.7(4)	N(5)-C(17)	129.5(15)
Al(3)-Cl(11)	211.5(4)	N(5)-C(21)	147.1(15)
Al(3)-Cl(10)	213.2(4)	N(6)-C(15)	136.5(16)
Al(3)-Cl(12)	213.3(4)	N(6)-C(18)	147.9(14)
Al(3)-Cl(9)	213.5(4)	C(1)-C(2)	137.3(15)
Cl(20)-B(1)	172.8(12)	C(1)-C(5)	150.7(14)
Cl(21)-B(2)	175.5(11)	C(2)-C(3)	138.2(15)
Cl(22)-B(3)	171.6(14)	C(3)-C(6)	149.2(15)
B(1)-N(2)	142.3(15)	C(8)-C(9)	137.6(14)
B(1)-N(1)	143.3(14)	C(8)-C(12)	148.4(15)
B(2)-N(4)	142.2(14)	C(9)-C(10)	136.0(14)

Fortsetzung von Tabelle 19c

B(2)-N(3)	144.4(14)	C(10)-C(13)	150.6(14)
B(3)-N(6)	141.4(17)	C(15)-C(16)	139.8(18)
B(3)-N(5)	145.0(18)	C(15)-C(19)	148.3(14)
N(1)-C(1)	135.8(12)	C(16)-C(17)	129.9(18)
N(1)-C(4)	147.5(13)	C(17)-C(20)	151.5(17)
Cl(4)-Al(1)-Cl(1)	110.11(17)	Cl(7)-Al(2)-Cl(8)	109.57(19)
Cl(4)-Al(1)-Cl(3)	110.88(18)	Cl(5)-Al(2)-Cl(8)	108.93(18)
Cl(1)-Al(1)-Cl(3)	108.98(18)	Cl(11)-Al(3)-Cl(10)	111.09(16)
Cl(4)-Al(1)-Cl(2)	108.57(18)	Cl(11)-Al(3)-Cl(12)	111.29(18)
Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	108.96(18)	Cl(10)-Al(3)-Cl(12)	107.93(18)
Cl(3)-Al(1)-Cl(2)	109.32(18)	Cl(11)-Al(3)-Cl(9)	108.58(19)
Cl(6)-Al(2)-Cl(7)	110.5(2)	Cl(10)-Al(3)-Cl(9)	109.31(17)
Cl(6)-Al(2)-Cl(5)	109.1(2)	Cl(12)-Al(3)-Cl(9)	108.59(16)
Cl(7)-Al(2)-Cl(5)	108.11(18)	N(2)-B(1)-N(1)	118.1(10)
Cl(6)-Al(2)-Cl(8)	110.5(2)	N(2)-B(1)-Cl(20)	121.8(8)
N(4)-B(2)-N(3)	118.7(9)	C(15)-N(6)-C(18)	117.6(12)
N(4)-B(2)-Cl(21)	121.4(9)	B(3)-N(6)-C(18)	123.1(13)
N(3)-B(2)-Cl(21)	119.9(8)	N(1)-C(1)-C(2)	120.0(9)
N(6)-B(3)-N(5)	116.5(11)	N(1)-C(1)-C(5)	120.4(10)
N(6)-B(3)-Cl(22)	120.0(11)	C(2)-C(1)-C(5)	119.5(10)
N(5)-B(3)-Cl(22)	123.3(10)	C(1)-C(2)-C(3)	121.9(11)
C(1)-N(1)-B(1)	119.5(9)	N(2)-C(3)-C(2)	119.8(10)
C(1)-N(1)-C(4)	118.1(9)	N(2)-C(3)-C(6)	121.8(11)
B(1)-N(1)-C(4)	122.3(10)	C(2)-C(3)-C(6)	118.4(11)
C(3)-N(2)-B(1)	120.7(9)	N(3)-C(8)-C(9)	118.7(9)
C(3)-N(2)-C(7)	120.1(10)	N(3)-C(8)-C(12)	118.9(10)
B(1)-N(2)-C(7)	119.1(10)	C(9)-C(8)-C(12)	122.5(10)
C(8)-N(3)-B(2)	119.0(8)	C(10)-C(9)-C(8)	123.5(9)
B(2)-N(3)-C(11)	121.7(9)	N(4)-C(10)-C(9)	120.2(9)
C(10)-N(4)-B(2)	119.8(9)	N(4)-C(10)-C(13)	119.9(10)
C(10)-N(4)-C(14)	119.4(9)	C(9)-C(10)-C(13)	120.0(9)
B(2)-N(4)-C(14)	120.7(9)	N(6)-C(15)-C(16)	118.9(11)
C(17)-N(5)-B(3)	121.1(10)	N(6)-C(15)-C(19)	125.5(13)
C(17)-N(5)-C(21)	120.8(13)	C(16)-C(15)-C(19)	115.6(14)
B(3)-N(5)-C(21)	118.1(12)	C(17)-C(16)-C(15)	122.4(12)
C(15)-N(6)-B(3)	119.3(11)	C(16)-C(17)-N(5)	121.8(12)
C(16)-C(17)-C(20)	120.1(14)	N(5)-C(17)-C(20)	118.0(14)

Tabelle 19d: Anisotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	29(2)	50(2)	34(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
Al(2)	33(2)	42(2)	43(2)	-2(1)	2(1)	-4(1)
Al(3)	29(1)	46(2)	34(1)	0(1)	2(1)	3(1)
Cl(1)	37(1)	64(2)	55(2)	3(1)	-9(1)	-3(1)
Cl(2)	56(2)	68(2)	52(2)	-13(1)	-5(1)	-7(2)
Cl(3)	54(2)	63(2)	71(2)	23(2)	-6(2)	5(2)
Cl(4)	64(2)	86(2)	45(2)	5(2)	23(1)	0(2)
Cl(5)	83(2)	64(2)	57(2)	8(2)	-26(2)	5(2)
Cl(6)	80(3)	90(3)	151(4)	-5(3)	72(3)	-20(2)
Cl(7)	69(2)	57(2)	62(2)	6(2)	-31(2)	-6(2)
Cl(8)	71(2)	54(2)	69(2)	-22(1)	-4(2)	3(2)
Cl(9)	48(2)	50(1)	57(2)	8(1)	14(1)	-3(1)
Cl(10)	34(1)	67(2)	48(1)	10(1)	8(1)	4(1)
Cl(11)	57(2)	101(2)	48(2)	-3(2)	-18(1)	15(2)
Cl(12)	64(2)	45(1)	59(2)	-6(1)	4(2)	5(1)
Cl(20)	54(2)	88(2)	72(2)	-43(2)	0(2)	8(2)
Cl(21)	95(2)	31(1)	60(2)	0(1)	12(2)	-4(2)
Cl(22)	86(3)	131(4)	96(3)	-60(3)	16(2)	3(3)
B(1)	33(7)	40(6)	52(7)	-9(5)	-6(6)	1(5)
B(2)	51(7)	39(6)	24(5)	11(5)	16(5)	-2(5)
B(3)	58(9)	63(9)	50(7)	-22(7)	-32(7)	6(7)
N(1)	32(5)	50(5)	33(4)	3(4)	-6(4)	-4(4)
N(2)	42(5)	38(4)	54(5)	-2(4)	-18(4)	-2(4)
N(3)	39(5)	44(4)	25(4)	8(3)	4(3)	-8(4)
N(4)	34(4)	44(5)	30(4)	-6(4)	-2(3)	7(4)
N(5)	73(7)	47(5)	38(5)	9(4)	-31(5)	-9(5)
N(6)	67(7)	80(7)	25(4)	1(5)	2(4)	-20(6)
C(1)	29(5)	45(6)	45(6)	-9(5)	-12(4)	5(4)
C(2)	48(7)	63(7)	39(6)	-13(5)	-4(5)	-2(6)
C(3)	40(6)	58(7)	38(6)	7(5)	-25(5)	-7(5)
C(4)	65(8)	64(7)	60(7)	14(6)	9(7)	0(7)
C(5)	55(7)	38(6)	81(8)	-6(6)	-13(7)	4(6)
C(6)	73(9)	95(10)	58(7)	22(7)	-11(7)	-25(8)
C(7)	112(11)	25(5)	104(11)	6(6)	-46(10)	0(7)

Fortsetzung von Tabelle 19d

C(8)	50(6)	55(6)	21(4)	6(4)	-1(4)	13(5)
C(9)	48(6)	32(5)	34(5)	-2(4)	6(5)	6(5)
C(10)	34(5)	42(5)	38(5)	-4(4)	18(4)	5(5)
C(11)	67(8)	70(8)	42(6)	-1(6)	-15(6)	-23(7)
C(12)	86(10)	91(9)	37(6)	18(6)	-4(6)	22(8)
C(13)	53(7)	54(7)	64(7)	-22(6)	9(6)	-5(6)
C(14)	44(7)	67(7)	57(7)	5(6)	-2(6)	22(6)
C(15)	70(8)	49(6)	63(8)	1(6)	-42(7)	-3(6)
C(16)	44(7)	84(10)	64(8)	-25(8)	-5(6)	7(7)
C(17)	41(7)	96(10)	41(6)	-18(7)	-1(5)	-24(7)
C(18)	159(18)	145(15)	44(8)	25(9)	30(10)	-69(14)
C(19)	93(10)	28(5)	100(10)	-7(6)	-51(9)	3(6)
C(20)	96(12)	180(20)	69(10)	-7(11)	32(9)	-62(13)
C(21)	129(15)	72(9)	93(11)	24(8)	-60(11)	-20(10)

Tabelle 19e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9232	1721	1600	60
H(4A)	10043	2147	89	94
H(4B)	10858	1695	-30	94
H(4C)	11110	2182	317	94
H(5A)	10471	2628	974	87
H(5B)	9512	2591	1287	87
H(5C)	9403	2614	746	87
H(6A)	8812	343	1692	113
H(6B)	8852	907	1972	113
H(6C)	9802	520	1947	113
H(7A)	10381	-89	1220	120
H(7B)	10190	-78	683	120
H(7C)	9281	-86	1028	120
H(9)	5239	68	797	46
H(11A)	6386	1604	1640	90
H(11B)	6351	2065	1252	90

Fortsetzung von Tabelle 19e

H(11C)	7135	1576	1221	90
H(12A)	7268	638	1244	107
H(12B)	6593	106	1316	107
H(12C)	6529	608	1666	107
H(13A)	3075	347	349	85
H(13B)	3972	-69	277	85
H(13C)	3806	426	-72	85
H(14A)	3619	1433	-64	84
H(14B)	3394	1869	330	84
H(14C)	2847	1287	328	84
H(16)	1219	3074	1842	77
H(18A)	-1364	2846	2928	174
H(18B)	-1095	3330	3275	174
H(18C)	-381	2811	3225	174
H(19A)	916	2331	2683	111
H(19B)	710	2273	2150	111
H(19C)	-182	2241	2504	111
H(20A)	856	4186	1322	175
H(20B)	1805	3824	1438	175
H(20C)	1677	4420	1660	175
H(21A)	814	4932	2192	147
H(21B)	-328	4927	2323	147
H(21C)	4	4820	1809	147

7.2.20 Kristallstrukturdaten der Verbindung *iPrVinBCl₂*

Tabelle 20a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

empirical formula	C ₁₁ H ₂₁ BCl ₂ N ₂	
Formula weight	263.01	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P-42(1)m	
Unit cell dimensions	a = 991.93(13) pm	α = 90°.
	b = 991.93(13) pm	β = 90°.
	c = 748.57(19) pm	γ = 90°.
Volume	0.7365(2) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.419 mm ⁻¹	
F(000)	280	
Crystal size	0.15 x 0.45 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.72 to 27.49°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	6649	
Independent reflections	921 [R(int) = 0.0846]	
Completeness to theta = 27.49°	100.0 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.2766 and 0.2301	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	921 / 0 / 73	
Goodness-of-fit on F ²	2.143	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1069	
R indices (all data)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1215	
Absolute structure parameter	0.1(2)	
Extinction coefficient	0.002(10)	
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.167 e Å ⁻³	

Tabelle 20b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	6084(1)	1084(1)	6090(1)	58(1)
N(1)	4092(2)	908(2)	8739(4)	43(1)
B(1)	5000	0	7631(7)	41(1)
C(2)	4128(2)	872(2)	10515(5)	43(1)
C(1)	5000	0	11407(6)	44(1)
C(3)	3256(3)	1744(3)	11687(9)	63(1)
C(4)	3185(3)	1815(3)	7657(8)	62(1)
C(5)	1688(4)	1473(6)	7914(9)	89(2)

Tabelle 20c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Cl(1)-B(1)	190.9(3)	N(1)-B(1)-Cl(1)#1	109.24(6)
N(1)-C(2)	133.1(5)	N(1)#1-B(1)-Cl(1)#1	109.24(6)
N(1)-C(4)	150.7(4)	N(1)-B(1)-Cl(1)	109.24(6)
N(1)-B(1)	152.0(4)	N(1)#1-B(1)-Cl(1)	109.24(6)
B(1)-N(1)#1	152.0(4)	Cl(1)#1-B(1)-Cl(1)	105.6(3)
B(1)-Cl(1)#1	190.9(3)	N(1)-C(2)-C(1)	120.9(3)
C(2)-C(1)	139.3(4)	N(1)-C(2)-C(3)	123.4(4)
C(2)-C(3)	150.6(5)	C(1)-C(2)-C(3)	115.7(4)
C(1)-C(2)#1	139.3(4)	C(2)-C(1)-C(2)#1	122.7(4)
C(4)-C(5)#2	153.5(6)	N(1)-C(4)-C(5)#2	112.2(3)
C(4)-C(5)	153.5(6)	N(1)-C(4)-C(5)	112.2(3))
C(2)-N(1)-C(4)	124.7(3)	C(5)#2-C(4)-C(5)	114.3(6)
C(2)-N(1)-B(1)	120.8(3)	N(1)-B(1)-N(1)#	113.9(4)
C(4)-N(1)-B(1)	114.5(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,z #2 -y+1/2,-x+1/2,z

Tabelle 20d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl(1)	68(1)	68(1)	38(1)	0(1)	0(1)	-33(1)
N(1)	46(1)	46(1)	38(1)	7(1)	-7(1)	10(1)
B(1)	48(2)	48(2)	28(2)	0	0	-4(2)
C(2)	46(1)	46(1)	37(1)	-3(1)	3(1)	12(1)
C(1)	52(2)	52(2)	27(3)	0	0	9(2)
C(3)	60(2)	60(2)	68(3)	-15(1)	15(1)	21(2)
C(4)	59(2)	59(2)	68(3)	24(2)	-24(2)	6(2)
C(5)	59(2)	93(3)	116(4)	37(3)	-24(2)	15(2)

Tabelle 20e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5000	0	12630(100)	39(15)
H(3A)	2350(80)	1440(60)	11630(100)	130(20)
H(3B)	3420(90)	1580(90)	12750(180)	140(40)
H(4)	3490(50)	1510(50)	6380(100)	72(17)
H(5A)	1540(60)	520(70)	7860(90)	100(17)
H(5B)	1270(60)	1890(60)	6960(80)	96(18)
H(5C)	1290(70)	1750(60)	9150(100)	110(20)

7.2.21 Kristallstrukturdaten der Verbindung *t*BuVinGaCl₂

Tabelle 21a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₁₃ H ₂₅ Cl ₂ GaN ₂	
Formula weight	349.97	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 950.2(9) pm	α = 90°.
	b = 1151.5(10) pm	β = 94.57(7)°.
	c = 1511.7(17) pm	γ = 90°.
Volume	1.65(1) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.410 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.980 mm ⁻¹	
F(000)	728	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	2.23 to 52.08°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	14675	
Independent reflections	3786 [R(int) = 0.0914]	
Completeness to theta = 52.08°	20.1 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3786 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	1.858	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0906	
R indices (all data)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0953	
Extinction coefficient	0.0159(14)	
Largest diff. peak and hole	1.211 and -0.499 e Å ⁻³	

Tabelle 21b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	7415(1)	7874(1)	588(1)	25(1)
Cl(1)	5336(1)	7286(1)	948(1)	44(1)
Cl(2)	9148(1)	7200(1)	1488(1)	36(1)
N(1)	7642(2)	7371(2)	-602(1)	27(1)
N(2)	7544(2)	9534(2)	592(1)	27(1)
C(1)	7890(3)	8010(3)	-2173(1)	41(1)
C(2)	7828(2)	8221(2)	-1185(1)	27(1)
C(3)	7991(2)	9396(2)	-960(1)	28(1)
C(4)	7853(2)	10017(2)	-170(1)	27(1)
C(5)	8096(3)	11312(2)	-271(2)	42(1)
C(6)	7210(2)	10233(2)	1403(1)	32(1)
C(7)	8350(4)	11104(5)	1705(3)	76(1)
C(8)	5771(3)	10775(4)	1229(2)	59(1)
C(9)	7221(5)	9419(4)	2213(2)	64(1)
C(10)	7478(3)	6107(2)	-866(2)	36(1)
C(11)	7588(5)	5350(3)	-31(2)	58(1)
C(12)	6016(3)	5908(3)	-1346(2)	48(1)
C(13)	8677(4)	5690(3)	-1425(3)	59(1)

Tabelle 21c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Ga(1)-N(2)	191.5(3)	C(2)-C(3)	140.1(3)
Ga(1)-N(1)	191.9(3)	C(3)-C(4)	140.7(3)
Ga(1)-Cl(2)	219.24(19)	C(4)-C(5)	151.8(3)
Ga(1)-Cl(1)	219.77(19)	C(6)-C(8)	150.7(3)
N(1)-C(2)	133.9(3)	C(6)-C(7)	151.9(4)
N(1)-C(10)	151.3(3)	C(6)-C(9)	154.1(4)
N(2)-C(4)	133.4(3)	C(10)-C(11)	153.1(4)
N(2)-C(6)	152.1(3)	C(10)-C(12)	153.3(4)
C(1)-C(2)	151.8(3)	C(10)-C(13)	154.8(4)

Fortsetzung von Tabelle 21c

N(2)-Ga(1)-N(1)	106.98(8)	N(2)-C(4)-C(3)	124.3(2)
N(2)-Ga(1)-Cl(2)	107.85(6)	N(2)-C(4)-C(5)	122.8(2)
N(1)-Ga(1)-Cl(2)	109.88(9)	C(3)-C(4)-C(5)	112.91(19)
N(2)-Ga(1)-Cl(1)	111.41(6)	C(8)-C(6)-C(7)	113.2(3)
N(1)-Ga(1)-Cl(1)	108.05(8)	C(8)-C(6)-N(2)	108.87(19)
Cl(2)-Ga(1)-Cl(1)	112.53(7)	C(7)-C(6)-N(2)	113.7(2)
C(2)-N(1)-C(10)	123.04(19)	C(8)-C(6)-C(9)	109.8(3)
C(2)-N(1)-Ga(1)	115.33(16)	C(7)-C(6)-C(9)	101.7(3)
C(10)-N(1)-Ga(1)	121.38(15)	N(2)-C(6)-C(9)	109.2(2)
C(4)-N(2)-C(6)	123.3(2)	N(1)-C(10)-C(11)	109.3(2)
C(4)-N(2)-Ga(1)	115.63(14)	N(1)-C(10)-C(12)	109.8(2)
C(6)-N(2)-Ga(1)	120.90(14)	C(11)-C(10)-C(12)	107.7(3)
N(1)-C(2)-C(3)	124.36(19)	N(1)-C(10)-C(13)	112.2(2)
N(1)-C(2)-C(1)	123.3(2)	C(11)-C(10)-C(13)	105.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	112.4(2)	C(12)-C(10)-C(13)	112.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	132.91(18)		

Tabelle 21d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ga(1)	24(1)	27(1)	24(1)	4(1)	3(1)	0(1)
Cl(1)	29(1)	58(1)	45(1)	16(1)	7(1)	-8(1)
Cl(2)	32(1)	44(1)	32(1)	10(1)	-4(1)	2(1)
N(1)	28(1)	27(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
N(2)	26(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(1)	46(1)	54(2)	24(1)	-4(1)	5(1)	-6(1)
C(2)	21(1)	34(1)	24(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(3)	26(1)	31(1)	27(1)	6(1)	6(1)	-1(1)
C(4)	20(1)	27(1)	34(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(5)	44(1)	28(1)	55(1)	3(1)	13(1)	-5(1)
C(6)	26(1)	36(1)	33(1)	-9(1)	2(1)	3(1)
C(7)	42(2)	123(4)	65(2)	-54(2)	12(1)	-31(2)
C(8)	37(1)	93(3)	45(1)	-20(1)	-2(1)	29(2)

Fortsetzung von Tabelle 21d

C(9)	88(2)	69(2)	35(1)	-7(1)	12(1)	17(2)
C(10)	38(1)	27(1)	41(1)	-7(1)	-4(1)	4(1)
C(11)	89(2)	26(1)	56(2)	1(1)	-10(2)	4(1)
C(12)	46(1)	38(1)	59(2)	-7(1)	-9(1)	-6(1)
C(13)	52(2)	51(2)	73(2)	-24(2)	3(1)	16(1)

Tabelle 21e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7777	7179	-2298	50
H(1B)	8804	8273	-2356	50
H(1C)	7130	8443	-2502	50
H(3A)	8246	9869	-1437	33
H(5A)	7992	11700	297	50
H(5B)	7402	11626	-723	50
H(5C)	9050	11446	-452	50
H(7A)	8068	11525	2225	92
H(7B)	8479	11655	1224	92
H(7C)	9239	10693	1859	92
H(8A)	5548	11232	1747	70
H(8B)	5062	10163	1118	70
H(8C)	5766	11284	709	70
H(9A)	7009	9867	2737	76
H(9B)	8155	9060	2317	76
H(9C)	6507	8812	2098	76
H(11A)	6850	5575	353	69
H(11B)	8517	5459	289	69
H(11C)	7467	4533	-200	69
H(12A)	5287	6172	-968	58
H(12B)	5887	5079	-1473	58
H(12C)	5938	6347	-1903	58
H(13A)	9592	5832	-1096	70
H(13B)	8631	6118	-1987	70
H(13C)	8568	4858	-1545	70

7.2.22 Kristallstrukturdaten der Verbindung $[s\text{-CollH}^+]_3[\text{BF}_4]^-[\text{SiF}_6]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 22a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BF}_{10}\text{N}_3\text{OSi}$	
Formula weight	613.47	
Temperature	213(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triklin	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 8.8430(10)$ Å	$\alpha = 91.11(3)^\circ$.
	$b = 11.339(5)$ Å	$\beta = 91.491(18)^\circ$.
	$c = 30.154(7)$ Å	$\gamma = 92.40(2)^\circ$.
Volume	$3019.2(16)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.350 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.457 mm ⁻¹	
F(000)	1280	
Crystal size	$0.70 \times 0.15 \times 0.15$ mm ³	
Theta range for data collection	5.01 to 65.14° .	
Index ranges	$-1 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-35 \leq l \leq 35$	
Reflections collected	12054	
Independent reflections	9849 [R(int) = 0.0430]	
Completeness to $\theta = 65.14^\circ$	95.4 %	
Max. and min. transmission	0.8111 and 0.4287	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9849 / 0 / 836	
Goodness-of-fit on F ²	1.246	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1687	
R indices (all data)	R1 = 0.0747, wR2 = 0.1986	
Extinction coefficient	0.0009(2)	
Largest diff. peak and hole	0.446 and -0.398 e Å ⁻³	

Tabelle 22b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	7988(1)	2147(1)	2219(1)	48(1)
Si(2)	1860(1)	7204(1)	2772(1)	54(1)
F(11)	7042(2)	963(2)	1973(1)	56(1)
F(12)	7399(2)	1667(2)	2716(1)	66(1)
F(13)	9517(2)	1328(2)	2284(1)	64(1)
F(14)	6459(2)	2922(2)	2161(1)	69(1)
F(15)	8605(3)	2581(2)	1732(1)	77(1)
F(16)	8910(2)	3291(2)	2483(1)	74(1)
F(21)	2250(3)	8558(2)	2558(1)	70(1)
F(22)	1338(3)	5864(2)	2970(1)	78(1)
F(23)	1169(4)	6794(2)	2271(1)	107(1)
F(24)	159(3)	7661(2)	2913(1)	105(1)
F(25)	3490(4)	6738(4)	2625(1)	129(1)
F(26)	2507(4)	7621(3)	3260(1)	117(1)
N(11)	7653(3)	2750(2)	3507(1)	55(1)
C(12)	6287(4)	2648(3)	3704(1)	59(1)
C(13)	6265(5)	2853(3)	4154(1)	69(1)
C(14)	7571(5)	3154(3)	4396(1)	70(1)
C(15)	8930(4)	3260(3)	4174(1)	64(1)
C(16)	8961(4)	3047(3)	3723(1)	55(1)
C(112)	4930(5)	2330(4)	3419(1)	78(1)
C(114)	7549(7)	3383(6)	4888(1)	104(2)
C(116)	10377(4)	3125(4)	3462(1)	69(1)
N(21)	1847(3)	5091(2)	1473(1)	55(1)
C(22)	3225(4)	5094(3)	1292(1)	57(1)
C(23)	3337(4)	5388(3)	852(1)	65(1)
C(24)	2059(5)	5675(3)	605(1)	66(1)
C(25)	689(4)	5695(3)	817(1)	62(1)
C(26)	576(4)	5391(3)	1254(1)	56(1)
C(122)	4527(5)	4794(4)	1584(2)	77(1)
C(124)	2156(7)	5955(5)	121(1)	96(1)
C(126)	-859(4)	5366(4)	1500(1)	71(1)
N(31)	8271(3)	6058(2)	3335(1)	55(1)

Fortsetzung von Tabelle 22b

C(32)	7002(4)	5802(2)	3094(1)	52(1)
C(33)	5662(4)	5667(3)	3313(1)	57(1)
C(34)	5627(4)	5796(3)	3769(1)	63(1)
C(35)	6981(4)	6067(3)	4000(1)	63(1)
C(36)	8321(4)	6203(3)	3780(1)	59(1)
C(132)	7114(5)	5703(3)	2602(1)	66(1)
C(134)	4160(5)	5665(6)	4005(2)	97(2)
C(136)	9816(5)	6489(5)	4002(1)	83(1)
N(41)	4568(3)	1525(2)	1515(1)	49(1)
C(42)	3265(3)	1557(2)	1738(1)	45(1)
C(43)	1954(3)	1807(2)	1505(1)	49(1)
C(44)	1982(4)	2036(2)	1055(1)	51(1)
C(45)	3371(4)	2013(3)	845(1)	56(1)
C(46)	4659(4)	1747(3)	1077(1)	55(1)
C(142)	3342(4)	1333(3)	2224(1)	56(1)
C(144)	564(4)	2298(3)	803(1)	62(1)
C(146)	6195(5)	1681(5)	880(1)	81(1)
N(51)	8104(3)	9475(2)	3512(1)	58(1)
C(52)	8282(4)	9690(3)	3952(1)	65(1)
C(56)	6766(4)	9145(3)	3317(1)	60(1)
C(53)	7035(5)	9602(4)	4212(1)	76(1)
C(55)	5517(5)	9053(3)	3573(1)	72(1)
C(54)	5620(5)	9295(4)	4027(2)	80(1)
C(156)	6729(5)	8896(3)	2827(1)	76(1)
C(152)	9845(5)	9988(4)	4128(2)	87(1)
C(154)	4237(7)	9250(7)	4303(2)	122(2)
N(61)	1895(3)	8519(2)	1627(1)	51(1)
C(62)	578(4)	8745(2)	1422(1)	52(1)
C(63)	583(4)	8977(3)	976(1)	57(1)
C(64)	1931(4)	8986(3)	747(1)	60(1)
C(65)	3246(4)	8750(3)	979(1)	59(1)
C(66)	3237(4)	8508(3)	1424(1)	54(1)
C(162)	-818(4)	8734(3)	1695(1)	67(1)
C(166)	4606(4)	8243(4)	1699(1)	69(1)
C(164)	1947(6)	9271(5)	263(1)	86(1)
O(1)	1737(3)	4150(2)	2292(1)	65(1)
O(2)	490(4)	238(2)	3029(1)	71(1)
B(3)	6878(5)	7543(4)	450(1)	65(1)

Fortsetzung von Tabelle 22b

F(31)	5628(9)	7352(11)	187(3)	119(4)
F(32)	8168(13)	7374(12)	233(4)	108(4)
F(33)	6783(6)	6910(7)	819(2)	99(2)
F(34)	6923(8)	8716(5)	582(3)	122(3)
F(31A)	5660(20)	7740(30)	213(7)	151(11)
F(32A)	8180(30)	7650(30)	228(7)	128(9)
F(33A)	6912(17)	8160(40)	803(6)	220(17)
F(34A)	6800(20)	6370(19)	550(16)	233(16)
B(4)	2480(6)	2573(5)	4789(1)	76(1)
F(41)	2493(6)	2310(7)	4349(2)	96(2)
F(42)	2064(10)	3706(5)	4846(2)	138(3)
F(43)	3772(7)	2394(9)	5017(2)	121(3)
F(44)	1328(9)	1887(7)	4960(2)	122(3)
F(41A)	1351(17)	2650(30)	5023(5)	189(18)
F(42A)	2610(20)	3080(30)	4383(7)	189(14)
F(43A)	3770(30)	3100(30)	4971(5)	173(13)
F(44A)	2760(40)	1480(20)	4716(12)	253(16)

Tabelle 22c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Si(1)-F(14)	1.6504(19)	C(33)-C(34)	1.381(5)
Si(1)-F(15)	1.656(2)	C(34)-C(35)	1.390(5)
Si(1)-F(13)	1.6809(19)	C(34)-C(134)	1.500(5)
Si(1)-F(16)	1.680(2)	C(35)-C(36)	1.378(5)
Si(1)-F(12)	1.693(2)	C(36)-C(136)	1.487(5)
Si(1)-F(11)	1.6991(19)	N(41)-C(46)	1.354(4)
Si(2)-F(26)	1.619(3)	N(41)-C(42)	1.350(4)
Si(2)-F(25)	1.626(3)	C(42)-C(43)	1.381(4)
Si(2)-F(23)	1.664(2)	C(42)-C(142)	1.493(4)
Si(2)-F(24)	1.673(3)	C(43)-C(44)	1.389(4)
Si(2)-F(22)	1.694(2)	C(44)-C(45)	1.397(5)
Si(2)-F(21)	1.702(2)	C(44)-C(144)	1.493(4)
N(11)-C(16)	1.340(4)	C(45)-C(46)	1.369(5)
N(11)-C(12)	1.362(5)	C(46)-C(146)	1.501(5)
C(12)-C(13)	1.372(5)	N(51)-C(52)	1.348(4)

Fortsetzung von Tabelle 22c

C(12)-C(112)	1.486(5)	N(51)-C(56)	1.344(4)
C(13)-C(14)	1.377(6)	C(52)-C(53)	1.370(6)
C(14)-C(15)	1.392(6)	C(52)-C(152)	1.490(5)
C(14)-C(114)	1.504(5)	C(56)-C(55)	1.367(6)
C(15)-C(16)	1.379(4)	C(56)-C(156)	1.496(5)
C(16)-C(116)	1.497(5)	C(53)-C(54)	1.385(7)
N(21)-C(26)	1.348(4)	C(55)-C(54)	1.389(6)
N(21)-C(22)	1.349(5)	C(54)-C(154)	1.498(7)
C(22)-C(23)	1.379(5)	N(61)-C(62)	1.340(4)
C(22)-C(122)	1.485(5)	N(61)-C(66)	1.350(4)
C(23)-C(24)	1.392(5)	C(62)-C(63)	1.378(5)
C(24)-C(25)	1.385(6)	C(62)-C(162)	1.500(5)
C(24)-C(124)	1.503(5)	C(63)-C(64)	1.392(5)
C(25)-C(26)	1.375(5)	C(64)-C(65)	1.380(5)
C(26)-C(126)	1.485(5)	C(64)-C(164)	1.502(5)
N(31)-C(32)	1.340(4)	C(65)-C(66)	1.373(5)
N(31)-C(36)	1.347(4)	C(66)-C(166)	1.494(5)
C(32)-C(33)	1.376(5)	B(3)-F(33A)	1.261(13))
C(32)-C(132)	1.489(4)	B(3)-F(31)	1.351(8)
B(3)-F(33)	1.336(6)	B(3)-F(34A)	1.368(19)
B(3)-F(32)	1.349(10)	B(4)-F(41A)	1.242(14)
B(3)-F(31A)	1.311(19)	B(4)-F(44A)	1.29(2)
B(3)-F(32A)	1.35(2)	B(4)-F(42A)	1.368(17)
B(3)-F(34)	1.380(8)	B(4)-F(43A)	1.36(2)
F(14)-Si(1)-F(15)	91.34(13)	N(11)-C(12)-C(13)	117.4(3)
F(14)-Si(1)-F(13)	178.45(12)	N(11)-C(12)-C(112)	117.9(3)
F(15)-Si(1)-F(13)	89.87(11)	C(13)-C(12)-C(112)	124.7(4)
F(14)-Si(1)-F(16)	90.72(11)	C(12)-C(13)-C(14)	121.3(4)
F(15)-Si(1)-F(16)	91.73(13)	C(13)-C(14)-C(15)	118.6(3)
F(13)-Si(1)-F(16)	90.20(11)	C(13)-C(14)-C(114)	121.4(4)
F(14)-Si(1)-F(12)	90.48(12)	C(15)-C(14)-C(114)	120.0(4)
F(15)-Si(1)-F(12)	178.11(12)	C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)
F(13)-Si(1)-F(12)	88.30(11)	N(11)-C(16)-C(15)	118.2(3)
F(16)-Si(1)-F(12)	88.76(12)	N(11)-C(16)-C(116)	118.3(3)
F(14)-Si(1)-F(11)	89.73(10)	C(15)-C(16)-C(116)	123.5(3)
F(15)-Si(1)-F(11)	90.68(12)	C(26)-N(21)-C(22)	124.0(3)
F(13)-Si(1)-F(11)	89.29(10)	N(21)-C(22)-C(23)	118.1(3)
F(16)-Si(1)-F(11)	177.54(12)	N(21)-C(22)-C(122)	117.5(3)

Fortsetzung von Tabelle 22c

F(12)-Si(1)-F(11)	88.82(10)	C(23)-C(22)-C(122)	124.4(3)
F(26)-Si(2)-F(25)	92.7(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(4)
F(26)-Si(2)-F(23)	178.9(2)	C(23)-C(24)-C(25)	118.1(3)
F(25)-Si(2)-F(23)	88.3(2)	C(23)-C(24)-C(124)	121.1(4)
F(26)-Si(2)-F(24)	88.7(2)	C(25)-C(24)-C(124)	120.7(4)
F(25)-Si(2)-F(24)	178.5(2)	C(26)-C(25)-C(24)	121.2(3)
F(23)-Si(2)-F(24)	90.3(2)	N(21)-C(26)-C(25)	117.9(3)
F(26)-Si(2)-F(22)	90.28(14)	N(21)-C(26)-C(126)	117.9(3)
F(25)-Si(2)-F(22)	91.67(16)	C(25)-C(26)-C(126)	124.2(3)
F(23)-Si(2)-F(22)	90.19(12)	C(32)-N(31)-C(36)	124.2(3)
F(24)-Si(2)-F(22)	87.79(13)	N(31)-C(32)-C(33)	118.2(3)
F(26)-Si(2)-F(21)	92.24(14)	N(31)-C(32)-C(132)	118.2(3)
F(25)-Si(2)-F(21)	91.62(15)	C(33)-C(32)-C(132)	123.6(3)
F(23)-Si(2)-F(21)	87.24(12)	C(32)-C(33)-C(34)	120.9(3)
F(24)-Si(2)-F(21)	88.85(12)	C(33)-C(34)-C(35)	118.2(3)
F(22)-Si(2)-F(21)	175.76(13)	C(33)-C(34)-C(134)	120.6(4)
C(16)-N(11)-C(12)	124.2(3)	C(35)-C(34)-C(134)	121.2(4)
C(36)-C(35)-C(34)	120.8(3)	C(66)-C(65)-C(64)	121.3(3)
N(31)-C(36)-C(35)	117.7(3)	N(61)-C(66)-C(65)	117.5(3)
N(31)-C(36)-C(136)	118.1(3)	N(61)-C(66)-C(166)	117.8(3)
C(35)-C(36)-C(136)	124.2(3)	C(65)-C(66)-C(166)	124.7(3)
C(46)-N(41)-C(42)	123.3(3)	F(33A)-B(3)-F(31)	123.8(10)
N(41)-C(42)-C(43)	118.4(2)	F(33A)-B(3)-F(33)	66.2(18)
N(41)-C(42)-C(142)	117.5(3)	F(31)-B(3)-F(33)	110.9(6)
C(43)-C(42)-C(142)	124.1(3)	F(33A)-B(3)-F(32)	119.9(10)
C(42)-C(43)-C(44)	120.7(3)	F(31)-B(3)-F(32)	112.5(8)
C(43)-C(44)-C(45)	118.2(3)	F(33)-B(3)-F(32)	112.6(7)
C(43)-C(44)-C(144)	120.8(3)	F(33A)-B(3)-F(31A)	110.0(15)
C(45)-C(44)-C(144)	121.0(3)	F(31)-B(3)-F(31A)	19.4(16)
C(46)-C(45)-C(44)	120.6(3)	F(33)-B(3)-F(31A)	120.3(13)
N(41)-C(46)-C(45)	118.8(3)	F(32)-B(3)-F(31A)	117.7(11)
C(45)-C(46)-C(146)	124.6(3)	F(31)-B(3)-F(32A)	114.1(11)
C(52)-N(51)-C(56)	123.1(3)	F(33)-B(3)-F(32A)	121.5(12)
N(51)-C(52)-C(53)	118.7(3)	F(32)-B(3)-F(32A)	13.4(18)
N(51)-C(52)-C(152)	117.4(4)	F(31A)-B(3)-F(32A)	114.5(15)
C(53)-C(52)-C(152)	123.9(4)	F(33A)-B(3)-F(34)	40.7(18)
N(51)-C(56)-C(55)	118.5(3)	F(31)-B(3)-F(34)	107.1(7)
N(51)-C(56)-C(156)	117.9(4)	F(33)-B(3)-F(34)	106.9(5)

Fortsetzung von Tabelle 22c

C(55)-C(56)-C(156)	123.6(3)	F(32)-B(3)-F(34)	106.4(8)
C(52)-C(53)-C(54)	120.7(4)	F(31A)-B(3)-F(34)	87.9(14)
C(56)-C(55)-C(54)	121.0(4)	F(32A)-B(3)-F(34)	93.6(14)
C(53)-C(54)-C(55)	117.9(4)	F(33A)-B(3)-F(34A)	110(2)
C(53)-C(54)-C(154)	121.3(5)	F(31)-B(3)-F(34A)	88.4(16)
C(55)-C(54)-C(154)	120.9(5)	F(33)-B(3)-F(34A)	43.7(19)
C(62)-N(61)-C(66)	124.3(3)	F(32)-B(3)-F(34A)	89.5(13)
N(61)-C(62)-C(63)	118.3(3)	F(31A)-B(3)-F(34A)	106.7(18)
N(61)-C(62)-C(162)	117.9(3)	F(32A)-B(3)-F(34A)	102.7(17)
C(63)-C(62)-C(162)	123.8(3)	F(34)-B(3)-F(34A)	151(2)
C(62)-C(63)-C(64)	120.3(3)	F(41A)-B(4)-F(44A)	110(2)
C(65)-C(64)-C(63)	118.3(3)	F(41A)-B(4)-F(42A)	123.8(19))
C(65)-C(64)-C(164)	121.3(4)	F(44A)-B(4)-F(42A)	104(2)
C(63)-C(64)-C(164)	120.5(3)	F(41A)-B(4)-F(43A)	114.4(14)
F(44A)-B(4)-F(43A)	107(2)	F(42A)-B(4)-F(43A)	95.7(15)

Tabelle 22d: Anisotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹). The anisotropic displacement

factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Si(1)	46(1)	47(1)	50(1)	1(1)	-2(1)	4(1)
Si(2)	57(1)	50(1)	54(1)	9(1)	-6(1)	-2(1)
F(11)	60(1)	51(1)	58(1)	-9(1)	-8(1)	12(1)
F(12)	75(1)	72(1)	52(1)	-6(1)	13(1)	-6(1)
F(13)	50(1)	73(1)	70(1)	10(1)	0(1)	15(1)
F(14)	56(1)	53(1)	98(1)	-14(1)	-14(1)	14(1)
F(15)	83(1)	83(1)	67(1)	23(1)	10(1)	6(1)
F(16)	67(1)	60(1)	92(1)	-5(1)	-20(1)	-7(1)
F(21)	80(1)	54(1)	77(1)	8(1)	14(1)	-9(1)
F(22)	124(2)	52(1)	58(1)	12(1)	-2(1)	-2(1)
F(23)	186(3)	69(1)	64(1)	15(1)	-39(2)	-28(2)
F(24)	70(2)	82(2)	168(3)	47(2)	36(2)	10(1)
F(25)	99(2)	163(3)	134(3)	82(2)	42(2)	70(2)
F(26)	151(3)	128(2)	63(1)	4(1)	-19(2)	-74(2)

Fortsetzung von Tabelle 22d

N(11)	67(2)	56(1)	42(1)	1(1)	0(1)	12(1)
C(12)	68(2)	57(2)	54(2)	-1(1)	1(1)	11(1)
C(13)	76(2)	76(2)	56(2)	0(2)	12(2)	11(2)
C(14)	90(3)	74(2)	46(2)	1(1)	4(2)	10(2)
C(15)	76(2)	69(2)	46(2)	3(1)	-4(1)	9(2)
C(16)	67(2)	52(2)	47(1)	5(1)	-1(1)	10(1)
C(112)	70(2)	90(3)	73(2)	-10(2)	-1(2)	10(2)
C(114)	113(4)	150(5)	48(2)	-9(2)	10(2)	-3(3)
C(116)	70(2)	83(2)	56(2)	5(2)	4(2)	6(2)
N(21)	63(2)	46(1)	55(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(22)	58(2)	47(1)	65(2)	4(1)	-1(1)	-3(1)
C(23)	68(2)	60(2)	66(2)	6(1)	4(2)	-5(2)
C(24)	85(3)	56(2)	57(2)	9(1)	-5(2)	-9(2)
C(25)	68(2)	52(2)	64(2)	6(1)	-12(2)	-3(1)
C(26)	62(2)	43(1)	63(2)	1(1)	-6(1)	1(1)
C(122)	67(2)	79(2)	86(2)	13(2)	-14(2)	2(2)
C(124)	122(4)	108(3)	57(2)	22(2)	-3(2)	-12(3)
C(126)	62(2)	71(2)	78(2)	4(2)	1(2)	8(2)
N(31)	57(2)	53(1)	54(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(32)	62(2)	42(1)	53(2)	3(1)	-2(1)	5(1)
C(33)	53(2)	57(2)	60(2)	9(1)	-4(1)	7(1)
C(34)	62(2)	68(2)	62(2)	15(1)	10(2)	13(2)
C(35)	71(2)	70(2)	50(2)	8(1)	5(1)	9(2)
C(36)	68(2)	58(2)	52(2)	5(1)	-2(1)	1(1)
C(132)	80(2)	63(2)	54(2)	-9(1)	-2(2)	3(2)
C(134)	66(3)	141(4)	88(3)	17(3)	24(2)	18(3)
C(136)	73(3)	107(3)	66(2)	-1(2)	-11(2)	-16(2)
N(41)	47(1)	54(1)	46(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(42)	47(2)	44(1)	43(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(43)	49(2)	50(1)	47(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(44)	56(2)	49(1)	47(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
C(45)	60(2)	66(2)	40(1)	0(1)	1(1)	-5(1)
C(46)	54(2)	67(2)	45(1)	-1(1)	8(1)	-5(1)
C(142)	55(2)	69(2)	44(1)	8(1)	3(1)	2(1)
C(144)	60(2)	75(2)	52(2)	-1(1)	-7(1)	9(2)
C(146)	56(2)	130(4)	56(2)	2(2)	12(2)	3(2)
N(51)	68(2)	47(1)	58(1)	7(1)	-13(1)	-2(1)
C(52)	78(2)	54(2)	61(2)	8(1)	-17(2)	-6(2)

Fortsetzung von Tabelle 22d

C(56)	70(2)	41(1)	67(2)	9(1)	-16(2)	-2(1)
C(53)	93(3)	71(2)	63(2)	6(2)	-3(2)	-2(2)
C(55)	70(2)	60(2)	84(2)	11(2)	-19(2)	-4(2)
C(54)	80(3)	72(2)	90(3)	18(2)	10(2)	1(2)
C(156)	104(3)	60(2)	62(2)	4(2)	-25(2)	-6(2)
C(152)	89(3)	89(3)	81(3)	13(2)	-33(2)	-20(2)
C(154)	102(4)	136(5)	131(5)	27(4)	30(4)	10(4)
N(61)	56(2)	50(1)	48(1)	3(1)	1(1)	7(1)
C(62)	54(2)	41(1)	59(2)	-3(1)	-1(1)	5(1)
C(63)	64(2)	51(2)	55(2)	-3(1)	-11(1)	4(1)
C(64)	77(2)	55(2)	48(2)	-5(1)	-3(1)	3(1)
C(65)	65(2)	59(2)	54(2)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(66)	58(2)	49(1)	55(2)	-1(1)	-1(1)	5(1)
C(162)	61(2)	66(2)	76(2)	3(2)	10(2)	10(2)
C(166)	61(2)	80(2)	67(2)	7(2)	-4(2)	14(2)
C(164)	110(3)	102(3)	47(2)	-1(2)	-2(2)	13(2)
O(1)	78(2)	58(1)	60(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
O(2)	87(2)	62(1)	66(1)	3(1)	5(1)	16(1)
B(3)	57(2)	86(3)	54(2)	13(2)	-1(2)	7(2)
F(31)	76(5)	213(8)	63(3)	11(4)	-19(3)	-48(6)
F(32)	81(7)	166(6)	81(5)	-1(4)	19(4)	44(6)
F(33)	98(3)	133(5)	66(3)	44(3)	-3(2)	4(3)
F(34)	101(4)	82(3)	184(8)	-3(3)	10(5)	12(2)
F(31A)	92(13)	300(30)	72(9)	33(12)	14(8)	109(16)
F(32A)	73(13)	250(20)	55(8)	17(10)	10(7)	-57(12)
F(33A)	85(8)	460(50)	105(11)	-180(20)	-6(8)	2(18)
F(34A)	131(13)	113(13)	460(50)	60(20)	50(20)	5(10)
B(4)	73(3)	101(3)	52(2)	0(2)	-6(2)	-1(2)
F(41)	77(3)	163(5)	46(2)	-11(3)	4(2)	-8(3)
F(42)	177(7)	91(3)	141(5)	-20(3)	-38(5)	-1(3)
F(43)	63(3)	217(8)	83(3)	42(4)	-16(2)	8(4)
F(44)	115(5)	169(6)	77(4)	27(4)	-4(3)	-44(4)
F(41A)	55(8)	450(50)	63(7)	-67(18)	10(5)	45(17)
F(42A)	122(12)	320(30)	120(15)	120(20)	-40(10)	-88(18)
F(43A)	131(15)	320(30)	55(7)	-43(13)	11(7)	-100(19)
F(44A)	330(40)	160(19)	270(30)	-100(20)	10(30)	20(20)

Tabelle 22e: H-Atomkoordinaten (x 10⁴) und isotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹).

	x	y	z	U(eq)
H(13)	5340	2785	4300	83
H(15)	9831	3477	4333	76
H(11A)	5231	2232	3114	116
H(11B)	4214	2953	3438	116
H(11C)	4460	1597	3518	116
H(11D)	6522	3268	4990	156
H(11E)	7911	4187	4955	156
H(11F)	8199	2839	5038	156
H(11G)	10135	2940	3152	104
H(11H)	11087	2567	3575	104
H(11I)	10828	3918	3490	104
H(23)	4285	5395	718	78
H(25)	-178	5921	659	74
H(12A)	4172	4617	1877	116
H(12B)	5255	5458	1603	116
H(12C)	5006	4111	1460	116
H(12D)	1160	6131	5	144
H(12E)	2527	5281	-39	144
H(12F)	2845	6633	86	144
H(12G)	-661	5130	1803	106
H(12H)	-1582	4806	1356	106
H(12I)	-1269	6146	1501	106
H(33)	4759	5485	3150	68
H(35)	6983	6159	4310	76
H(13A)	8160	5839	2521	99
H(13B)	6495	6287	2464	99
H(13C)	6760	4920	2502	99
H(13D)	3344	5475	3791	146
H(13E)	3964	6400	4159	146
H(13F)	4221	5036	4217	146
H(13G)	10592	6537	3781	124
H(13H)	10047	5875	4210	124
H(13I)	9783	7240	4160	124
H(43)	1033	1821	1654	59
H(45)	3420	2181	541	67

Fortsetzung von Tabelle 22d

H(14A)	4375	1177	2313	84
H(14B)	2684	656	2289	84
H(14C)	3017	2022	2386	84
H(14D)	-281	2279	1001	94
H(14E)	379	1711	567	94
H(14F)	673	3075	675	94
H(14G)	6926	1476	1108	121
H(14H)	6492	2441	760	121
H(14I)	6162	1085	645	121
H(53)	7141	9752	4519	91
H(55)	4574	8821	3441	86
H(15A)	7737	9023	2713	114
H(15B)	6042	9421	2682	114
H(15C)	6382	8084	2769	114
H(15D)	10542	9999	3885	131
H(15E)	10138	9400	4340	131
H(15F)	9871	10759	4274	131
H(15G)	3357	9024	4117	183
H(15H)	4102	10021	4437	183
H(15I)	4355	8675	4534	183
H(65)	4166	8755	830	71
H(16A)	-553	8555	1999	101
H(16B)	-1545	8138	1576	101
H(16C)	-1259	9503	1685	101
H(16D)	4315	8101	2001	104
H(16E)	5330	8909	1695	104
H(16F)	5063	7547	1578	104
H(16G)	2972	9240	158	129
H(16H)	1582	10058	221	129
H(16I)	1296	8702	97	129
H(11)	7660(50)	2550(40)	3255(16)	70(12)
H(21)	1700(60)	4850(50)	1790(20)	105(16)
H(31)	9180(60)	6110(50)	3176(17)	92(15)
H(61)	1850(50)	8360(40)	1908(16)	80(13)
H(1A)	710(70)	3670(60)	2340(20)	119(19)
H(1B)	1920(80)	4720(60)	2480(20)	130(20)
H(2A)	80(70)	600(60)	2780(20)	116(19)
H(2B)	1030(70)	-330(60)	2948(19)	105(18)

7.2.23 Kristallstrukturdaten der Verbindung [CollH]⁺ [HF₂]⁻

Tabelle 23a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	C ₈ H ₁₃ F ₂ N	
Formula weight	161.19	
Temperature	213(2) K	
Wavelength	1.54056 Å	
Crystal system	monoklin	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 6.8743(5) Å	α = 90°.
	b = 15.0206(15) Å	β = 99.729(13)°.
	c = 8.4671(17) Å	γ = 90°.
Volume	861.7(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.243 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.880 mm ⁻¹	
F(000)	344	
Crystal size	0.35 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	5.89 to 64.82°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 17, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	5591	
Independent reflections	1459 [R(int) = 0.1915]	
Completeness to theta = 64.82°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.9171 and 0.7481	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1459 / 0 / 153	
Goodness-of-fit on F ²	1.673	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1238	
R indices (all data)	R1 = 0.1671, wR2 = 0.1795	
Extinction coefficient	0.0022(15)	
Largest diff. peak and hole	0.256 and -0.281 e Å ⁻³	

Tabelle 23b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	2445(6)	2396(2)	6226(4)	63(1)
N(1)	2526(6)	4039(2)	5713(4)	33(1)
F(2)	1910(6)	6316(2)	518(4)	82(1)
C(4)	2371(8)	5213(3)	3887(6)	39(1)
C(3)	2583(8)	5822(3)	5120(6)	38(1)
C(1)	2731(8)	4617(3)	6968(6)	36(1)
C(2)	2775(8)	5512(3)	6674(6)	38(1)
C(7)	2122(11)	3620(4)	2924(7)	50(2)
C(5)	2347(8)	4317(3)	4189(5)	37(1)
C(6)	2871(12)	4219(4)	8600(7)	55(2)
C(8)	2604(12)	6810(4)	4790(9)	60(2)

Tabelle 23c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

N(1)-C(5)	1.342(5)	C(3)-C(8)	1.510(7)
N(1)-C(1)	1.361(6)	C(1)-C(2)	1.369(6)
C(4)-C(5)	1.372(6)	C(1)-C(6)	1.494(7)
C(4)-C(3)	1.377(7)	C(7)-C(5)	1.486(7)
C(3)-C(2)	1.381(7)		
C(5)-N(1)-C(1)	122.2(4)	N(1)-C(1)-C(6)	116.7(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(5)	C(2)-C(1)-C(6)	124.1(5)
C(2)-C(3)-C(4)	118.7(5)	C(1)-C(2)-C(3)	120.2(5)
C(2)-C(3)-C(8)	120.3(5)	N(1)-C(5)-C(4)	118.9(4)
C(4)-C(3)-C(8)	121.0(5)	N(1)-C(5)-C(7)	117.1(4)
N(1)-C(1)-C(2)	119.2(4)	C(4)-C(5)-C(7)	124.0(5)

Tabelle 23d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
F(1)	101(3)	35(2)	57(2)	1(1)	27(2)	4(2)
N(1)	38(3)	25(2)	38(2)	3(2)	9(2)	0(2)
F(2)	120(4)	67(2)	64(2)	21(2)	26(2)	-8(2)
C(4)	39(3)	47(3)	32(3)	2(2)	9(2)	2(2)
C(3)	36(3)	32(2)	50(3)	3(2)	17(2)	0(2)
C(1)	38(3)	35(3)	35(3)	1(2)	11(2)	1(2)
C(2)	38(3)	36(3)	42(3)	-8(2)	13(2)	2(2)
C(7)	64(4)	48(3)	37(3)	-5(3)	4(3)	4(3)
C(5)	39(3)	36(3)	36(3)	5(2)	11(2)	-1(2)
C(6)	76(5)	49(3)	41(3)	-3(3)	15(3)	-1(3)
C(8)	76(5)	35(3)	75(5)	8(3)	31(4)	0(3)

Tabelle 23e: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2450(80)	3370(40)	5900(60)	52(15)
H(12)	2660(110)	1780(50)	5300(80)	100(20)
H(2A)	2970(70)	5910(30)	7500(60)	35(13)
H(4A)	2330(70)	5360(30)	2750(50)	25(11)
H(6A)	2980(110)	4670(50)	9450(80)	100(20)
H(6B)	1760(140)	3720(60)	8630(100)	130(30)
H(6C)	3900(120)	3860(40)	8750(80)	90(30)
H(7A)	1610(100)	3850(40)	1970(80)	80(20)
H(7B)	1110(100)	3160(40)	3100(70)	90(20)
H(7C)	3200(140)	3190(60)	3030(100)	140(30)
H(8A)	2730(110)	7170(50)	5850(90)	110(30)
H(8B)	3440(80)	6910(40)	4180(70)	54(17)
H(8C)	1370(150)	7050(60)	4140(110)	140(30)

7.2.24 Kristallstrukturdaten der Verbindung $[iPrCarbenH]^+ [HF_2]^-$

Tabelle 24a: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Empirical formula	$C_{11}H_{23}F_2N_2$	
Formula weight	221.31	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 1147.1(9) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 794.0(6) pm	$\beta = 108.98(5)^\circ$.
	c = 1504(2) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1.30(1) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.135 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹	
F(000)	484	
Crystal size	0.25 x 0.45 x 0.45 mm ³	
Theta range for data collection	2.71 to 19.99°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	4546	
Independent reflections	1205 [R(int) = 0.0583]	
Completeness to theta = 19.99°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1205 / 0 / 143	
Goodness-of-fit on F ²	1.577	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0940, wR2 = 0.3186	
R indices (all data)	R1 = 0.1008, wR2 = 0.3341	
Extinction coefficient	0.09(3)	
Largest diff. peak and hole	0.656 and -0.302 e Å ⁻³	

Tabelle 24b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ohne H-Atome. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2096(3)	4802(4)	8803(3)	61(2)
N(2)	280(3)	5873(5)	8502(3)	71(2)
C(2)	2249(4)	6285(5)	9287(3)	59(2)
C(4)	3060(4)	3584(6)	8799(3)	73(2)
C(1)	895(4)	4568(6)	8338(4)	70(2)
C(3)	1114(4)	6954(6)	9123(3)	69(2)
C(5)	3486(4)	6899(6)	9866(4)	79(2)
C(7)	-1073(4)	6085(7)	8138(4)	87(2)
C(6)	715(6)	8534(8)	9479(5)	107(2)
F(1)	9609(4)	1187(6)	7842(3)	147(2)
C(11)	2953(6)	3131(8)	7815(4)	113(2)
F(2)	9823(5)	1332(8)	6500(4)	188(3)
C(8)	-1576(6)	5491(13)	7151(5)	141(3)
C(10)	3044(5)	2126(8)	9394(5)	109(2)
C(9)	-1610(5)	5204(12)	8768(6)	160(4)

Tabelle 24c: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

N(1)-C(1)	134.0(6)	C(4)-C(10)	146.7(8)
N(1)-C(2)	136.5(6)	C(4)-C(11)	148.8(8)
N(1)-C(4)	147.0(6)	C(3)-C(6)	149.3(7)
N(2)-C(1)	132.1(6)	C(7)-C(9)	146.6(8)
N(2)-C(3)	139.4(6)	C(7)-C(8)	148.3(10)
N(2)-C(7)	147.8(6)	C(2)-C(5)	148.5(6)
C(2)-C(3)	135.3(6)	N(1)-C(2)-C(5)	121.9(4)
C(1)-N(1)-C(2)	109.3(4)	C(10)-C(4)-N(1)	111.1(4)
C(1)-N(1)-C(4)	123.6(4)	C(10)-C(4)-C(11)	113.7(5)
C(2)-N(1)-C(4)	127.1(4)	N(1)-C(4)-C(11)	110.1(4)
C(1)-N(2)-C(3)	108.4(4)	N(2)-C(1)-N(1)	108.3(4)
C(1)-N(2)-C(7)	125.5(4)	C(2)-C(3)-N(2)	106.9(4)

Fortsetzung von Tabelle 24b

C(3)-N(2)-C(7)	126.0(4)	C(2)-C(3)-C(6)	130.9(5)
C(3)-C(2)-N(1)	107.0(4)	N(2)-C(3)-C(6)	122.2(5)
C(3)-C(2)-C(5)	131.1(5)	C(9)-C(7)-N(2)	108.5(4)
N(2)-C(7)-C(8)	110.8(5)	C(9)-C(7)-C(8)	112.8(6)

Tabelle 24d: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	47(3)	57(3)	77(3)	-3(2)	18(2)	3(2)
N(2)	53(3)	78(3)	81(3)	17(2)	21(2)	6(2)
C(2)	64(4)	54(3)	63(3)	-5(2)	25(2)	0(2)
C(4)	46(3)	68(4)	97(4)	-18(3)	13(2)	1(2)
C(1)	47(3)	61(3)	95(4)	-2(2)	14(3)	6(2)
C(3)	67(3)	63(3)	86(3)	11(2)	35(3)	17(3)
C(5)	74(4)	76(3)	88(3)	-22(3)	25(3)	-8(3)
C(7)	50(3)	107(4)	101(4)	31(3)	21(3)	24(3)
C(6)	112(4)	88(4)	131(5)	-8(3)	55(4)	26(3)
F(1)	110(3)	184(4)	131(3)	-17(3)	18(2)	1(3)
C(11)	109(5)	98(5)	136(6)	-26(4)	45(4)	23(4)
F(2)	140(4)	255(6)	197(5)	47(5)	96(3)	43(4)
C(8)	65(4)	248(9)	102(5)	56(5)	15(3)	35(4)
C(10)	88(4)	89(5)	138(5)	15(4)	19(3)	30(3)
C(9)	53(3)	281(11)	153(7)	103(7)	45(4)	34(4)

Tabelle 24e: H-Atomkoordinaten (x 10⁴) und isotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	3856	4147	9076	87
H(1)	552	3644	7964	84
H(5A)	3825	6153	10389	119
H(5B)	3412	8010	10094	119
H(5C)	4019	6931	9490	119
H(7)	-1259	7288	8150	104
H(6A)	1415	9063	9924	160
H(6B)	115	8267	9778	160
H(6C)	356	9286	8962	160
H(11A)	2166	2616	7514	170
H(11B)	3597	2356	7820	170
H(11C)	3026	4130	7478	170
H(8A)	-2460	5532	6949	212
H(8B)	-1313	4354	7112	212
H(8C)	-1281	6203	6755	212
H(10A)	2293	1507	9124	164
H(10B)	3096	2505	10012	164
H(10C)	3735	1410	9435	164
H(9A)	-1227	5594	9401	239
H(9B)	-1476	4015	8740	239
H(9C)	-2480	5426	8578	239

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, G. Häfelinger, H. P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, D. Krug, N. Kuhn, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, H. A. Mayer, U. Nagel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, V. Schurig, F. F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K. P. Zeller.