

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Synthese von Aluminium- und Galliumhydraziden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Andreas Vogelpohl
aus Bielefeld

2008

Dekan:

Prof. Dr. F. E. Hahn

Erster Gutachter:

Prof. Dr. W. Uhl

Zweiter Gutachter:

PD Dr. T. Nilges

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Mai 2008

Tag der Promotion:

21. Mai 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Synthese von Galliumhydraziden	
2.1	Einleitung	15
2.2	Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol	16
2.2.1	Diskussion der Molekülstruktur von 1	17
2.3	Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopiperidin	18
2.3.1	Diskussion der Molekülstruktur von 2	19
2.4	Umsetzung von $\text{Di}(\text{tert-butyl})\text{galliumhydrid}$ mit 1-Aminopyrrol	20
2.4.1	Diskussion der Molekülstruktur von 3	21
2.5	Umsetzung von $\text{Di}(\text{tert-butyl})\text{galliumhydrid}$ mit 1-Aminopiperidin	23
2.5.1	Diskussion der Molekülstruktur von 4	24
3	Umsetzungen mit Diketiminen	
3.1	Einleitung	26
3.2	Umsetzung von $[\text{H}_2\text{Ga}-\mu\text{-N}(\text{H})\text{NC}_5\text{H}_{10}]_2$ (1) mit N-Phenyl-4-phenylimino)-2-penten-2-amin	27
3.3	Umsetzungen von MH_3 (M = Al, Ga) und Hydrazinderivaten mit Diketiminen	28
4	Synthese von Aluminiumhydraziden	
4.1	Einleitung	29
4.2	Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 1-Aminopyrrol	30
4.2.1	Diskussion der Molekülstruktur von 6	31
4.3	Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 1-Aminopiperidin	33
4.3.1	Diskussion der Molekülstruktur von 7	34
4.4	Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol	36
4.4.1	Diskussion der Molekülstruktur von 8	37
4.5	Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit N,N'-Diphenylhydrazin	40
4.5.1	Diskussion der Molekülstruktur von 9	41

5	Umsetzungen mit zweifach funktionalisierten Hydrazinderivaten	
5.1	Einleitung	44
5.2	Umsetzung von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid mit 3,5-Diphenylpyrazol	46
5.2.1	Diskussion der Molekülstruktur von 10	47
5.3	Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 3,5-Diphenylpyrazol	50
5.3.1	Diskussion der Molekülstruktur von 11	53
5.4	Reaktionen mit 2,5,8-Trihydrazino-tri- <i>s</i> -triazin	56
5.5	Umsetzung von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid mit 2,5,8-Triamino-tri- <i>s</i> -triazin	57
5.5.1	Diskussion der Molekülstruktur von 12	58
6	Hydroaluminierungen	
6.1	Einleitung	63
6.2	Umsetzung von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2 : 1	64
6.3	Umsetzung von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 1 : 1	67
6.3.1	Diskussion der Molekülstruktur von 14	69
6.4	Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2:1	72
6.4.1	Diskussion der Molekülstruktur von 15	74
7	Zusammenfassung	77
8	Synthese der Ausgangsverbindungen	
8.1	Verfahren und Geräte	82
8.2	Synthese von N-Amino-phthalimid	83
8.3	Synthese von 1-Phthalimidopyrrol	84
8.4	Synthese von 1-Aminopyrrol	84
8.5	Synthese von N,N'-Diphenylhydrazin	85
8.6	Synthese von 3,5-Diphenylpyrazol	85
8.7	Synthese von 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol	86
8.8	Synthese von N-Phenyl-3-penten-2-on-4-amin	86

8.9	Synthese von N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin	86
8.10	Aluminiumtrichlorid und Aluminiumtribromid	87
8.11	Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4	87
8.12	Synthese des Alan-Aminadduktes $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$	87
8.13	Synthese von Tri(<i>tert</i> -butyl)aluminium $(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Al}$	88
8.14	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{AlH}$	88
8.15	Synthese von $\text{AlH}_2\text{-N,N-Diphenyl-1,3-dimethyldiketiminat}$	89
8.16	Galliumtrichlorid	89
8.17	Synthese von Lithiumgalliumhydrid LiGaH_4	89
8.18	Synthese von Tri(<i>tert</i> -butyl)gallium $(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Ga}$	90
8.19	Synthese von Aminaddukthydrochlorid $\text{HCl} \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$	90
8.20	Synthese des Gallan-Aminadduktes $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$	90
8.21	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)galliumhydrid $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}$	91
8.22	Synthese von $\text{GaH}_2\text{-N,N-Diphenyl-1,3-dimethyldiketiminat}$	91
9	Experimenteller Teil	
9.1	Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol	92
9.2	Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopiperidin	93
9.3	Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{GaH}$ mit 1-Aminopyrrol	94
9.4	Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{GaH}$ mit 1-Aminopiperidin	95
9.5	Umsetzung von $[\text{H}_2\text{Ga}-\mu\text{-N(H)NC}_5\text{H}_{10}]_2$ (1) mit N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin	96
9.6	Umsetzung von Et_2AlH mit 1-Aminopyrrol	96
9.7	Umsetzung von Et_2AlH mit 1-Aminopiperidin	97
9.8	Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol	98
9.9	Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit N,N'-Diphenylhydrazin	100
9.10	Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 3,5-Diphenylpyrazol	101
9.11	Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 3,5-Diphenylpyrazol	102
9.12	Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 2,5,8-Triamino-tri-s-triazin	103
9.13	Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2:1	104
9.14	Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 1:1	105

9.15	Umsetzung von Et ₂ AlH mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2:1	106
10	Anhang (Kristalldaten)	108
11	Literaturverzeichnis	199
12	Liste der verwendeten Abkürzungen	203
13	Liste der Verbindungen	204

1 Einleitung

Hydrazinverbindungen mit Elementen der dritten Hauptgruppe werden seit einigen Jahren intensiv erforscht. Dabei gilt das Interesse zum einen ihrer Fähigkeit zur Bildung interessanter Struktur motive in Form von Heterozyklen und Heterocubanen. Diese Strukturvielfalt beruht auf dem zweizähligen Charakter der Hydrazin-Einheit mit zwei freien Elektronenpaaren an benachbarten Stickstoffatomen, die beide gegenüber Lewis-sauren Metallatomen als Donoren wirken können. Zum zweiten besteht die Möglichkeit, diese Hydrazide als Vorläufermoleküle für die Synthese der entsprechenden Nitride zu verwenden.

Die Nitride der Elemente der dritten Hauptgruppe stellen keramische Materialien dar. Sie besitzen große technische Bedeutung, da sie als III/V-Halbleiter über interessante elektrische und optoelektrische Eigenschaften verfügen^[1-5]. Aluminiumnitrid wird beispielsweise in High-Tech-Keramiken und mikroelektronischen Baueinheiten verwendet, da es eine sehr hohe thermische Beständigkeit besitzt und gleichzeitig ein guter elektrischer Isolator ist. Galliumnitrid wird vor allem als Halbleiter verwendet und dient aufgrund seiner Bandlücke von 2,26 eV^[6] als Ausgangsmaterial bei der Produktion von blauen Leuchtdioden^[7] oder als Verbundschicht bei der Herstellung von Solarzellen^[8]. Um die Eigenschaften dieser Nitride auszunutzen, benötigt man sie in Form von sehr dünnen einheitlichen Schichten. Ein mögliches Verfahren zur Aufbringung dünner Schichten mit einer bekannten Schichtdicke ist die Gasphasenabscheidung aus metallorganischen Vorläufermolekülen (Metall Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD). Hierbei werden Trialkylelementverbindungen der III. Hauptgruppe mit Ammoniak mittels Trägergasen (z.B. N₂) über eine Substratoberfläche gespült und durch Erhitzen auf über 900 °C zur Reaktion gebracht^[9-11]. Bei diesem Verfahren treten aber Probleme auf. Die Reaktionsbedingungen sind relativ drastisch (hohe Temperatur, Ammoniak-Strom), wodurch die Verarbeitung der Addukte aufwendig wird. Außerdem lassen sich aufgrund der Strömungsverhältnisse innerhalb des Reaktionsraumes Unregelmäßigkeiten bei der Schichtdicke der Nitride nicht verlässlich ausschließen. Schließlich treten bei der Thermolyse Verunreinigungen der Schichten durch Kohlenstoff aus den organischen Resten am Metallatom auf. Daher wird versucht, die Reaktionsbedingungen zu mildern und Vorläufermoleküle zu synthetisieren, in denen das Metall und der Stickstoff

bereits im richtigen Mengenverhältnis vorliegen. Als Vorstufen eignen sich Addukte und Verbindungen der Elemente mit Hydrazinen. Diese stellen Single-Source-Precursoren dar und besitzen den großen Vorteil, dass die Moleküle unter relativ milden Bedingungen durch Thermolyse in die entsprechenden Nitride umgewandelt werden können^[12-24].

Um die Verunreinigung der Nitride durch Kohlenstoff möglichst zu vermeiden, versucht man Moleküle herzustellen, in denen entweder kein Kohlenstoff an das Metallatom gebunden ist (Hydrazinaddukte mit AlH_3 oder GaH_3) oder bei denen die Alkylreste durch β -Hydrid-Eliminierung leicht abgespalten werden können. Innerhalb unserer Arbeitsgruppe existiert seit einigen Jahren ein Projekt, das sich mit der Synthese und Umsetzung dieser Hydrazide beschäftigt. Dabei wurde eine Reihe von Vertretern dieser Klasse erhalten und untersucht^[25-37].

Die Synthese der Hydrazide gelingt prinzipiell über drei Wege. Die erste Methode beinhaltet die Salzeliminierung, wobei man lithiierte Hydrazine mit Dialkylelementhalogeniden zur Reaktion bringt oder Addukte aus Hydrazinen und Dialkylelementhalogeniden bildet und dieses anschließend mit Butyllithium umsetzt^[17,37-40]. Die zweite Möglichkeit besteht in den Reaktionen von Hydrazinen mit Dialkylelementhydriden oder Trialkylelementverbindungen, bei denen elementarer Wasserstoff oder das entsprechende Alkan freigesetzt wird^[32,33,38-45]. Der dritte Weg umfasst die Hydroaluminierung von Molekülen mit Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen oder von 2,3-Diazabutadienderivaten mit zwei konjugierten Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen^[46,47].

Die auf diesen Wegen gebildeten Hydrazide liegen im festen Zustand im allgemeinen als Dimere vor. Der Grund hierfür ist die starke Wechselwirkung zwischen den Lewis-sauren Metallatomen und den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome. Hierbei bilden sich vier-, fünf- oder sechsgliedrige Metall-Stickstoff-Heterozyklen (Abb. 1.1).

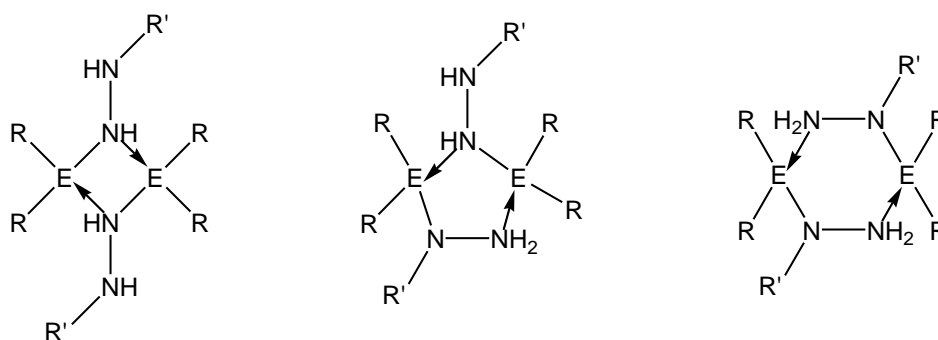


Abb. 1.1: Strukturmotive der dimeren Elementhydrazide

Die viergliedrigen Heterozyklen besitzen zwei exozyklische Stickstoff-Stickstoff-Bindungen, wobei in fast allen bekannten Verbindungen die beiden Reste *trans*-ständig zueinander angeordnet sind und ein zentrosymmetrisches Molekül vorliegt. Die einzige bisher entdeckte Ausnahme stellt Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid dar (Abb. 1.2)^[27], das eine zweizählige Drehachse senkrecht zur Molekülebene mit *cis*-ständigen Hydrazinresten besitzt.

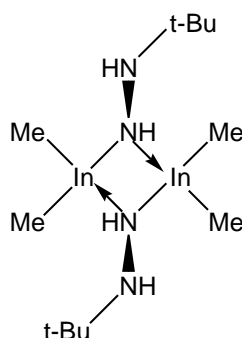


Abb. 1.2: Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid^[27]

Im Gegensatz zu den Hydraziden mit zentralem M_2N_2 -Vierring besitzen die Verbindungen mit fünfgliedrigen Heterozyklen einen exozyklischen und einen endozyklischen Hydrazinrest. Diese Ringe lassen sich nicht in zwei gleiche monomere Einheiten zerlegen, da mit $NR-NH_2$ und $NH-NHR$ zwei unterschiedliche Brückenliganden vorliegen. Der sechsgliedrige Heterozyklus ist dagegen wieder aus zwei identischen monomeren Bruchstücken aufgebaut. Beide Hydrazineinheiten sind in diesem Fall endozyklisch gebunden.

Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass der fünfgliedrige Heterozyklus die energetisch günstigste Form der Hydrazide darstellt^[48]. In diesem Fall ist der Energiegewinn durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Lewis-sauren und -basischen Atome gegenüber der transannularen Abstoßung gleichartiger Atome am größten. Der in vielen Fällen gebildete M_2N_2 -Vierring ist diesbezüglich die ungünstigste Konformation. Er bildet sich aber bevorzugt mit sperrigen Substituenten am zweiten (exozyklischen) Stickstoffatom (Abb. 1.3), da sich hier die großen Gruppen am besten ausweichen können. Insgesamt sind nur wenige Hydrazide mit fünfgliedrigem Heterozyklus bekannt^[28,35].

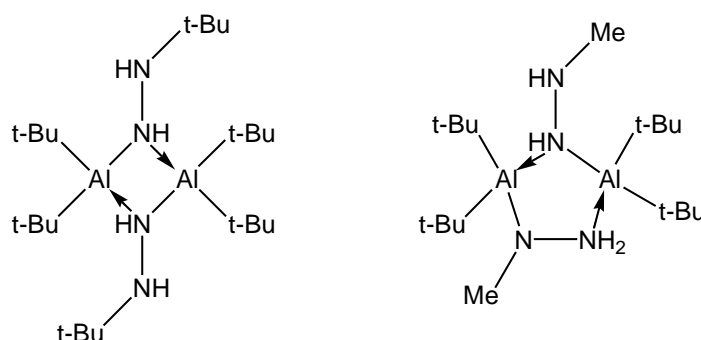


Abb. 1.3: Vier- und fünfgliedrige AlN-Heterozyklen^[34, 35] mit großen bzw. kleinen Substituenten an den Stickstoffatomen.

Frühere Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe zum Verhalten von Aluminium- und Galliumhydraziden unter Thermolysebedingungen zeigten, dass *tert*-Butylelementhydrazide mit einem Wasserstoffatom und einem Alkylrest am β -Stickstoffatom nach Wanderung des Wasserstoffatoms zuerst die Stickstoff-Stickstoff-Bindung spalten. Am Metallatom verbleiben damit die organischen Reste, die sich bei der Gasphasenabscheidung negativ auf die Reinheit des Nitrides auswirken könnten. Bei diesen Zersetzungsreaktionen bilden sich Nitren- und in der Folge auch Diazenderivate. In einem Fall wurde eine Verbindung isoliert, die über eine heterocuban-artige Struktur verfügte, an die ein Diisopropyldiazin-Molekül koordinierte^[46]. Um den Reaktionsweg der thermischen Zersetzung zu verändern, habe ich während meiner Diplomarbeit erste Hydrazide synthetisiert, deren β -Stickstoffatom in einen NC-Heterozyklus integriert ist^[26] (Abb. 1.4). Dies verhindert die Bildung von Nitrenderivaten.

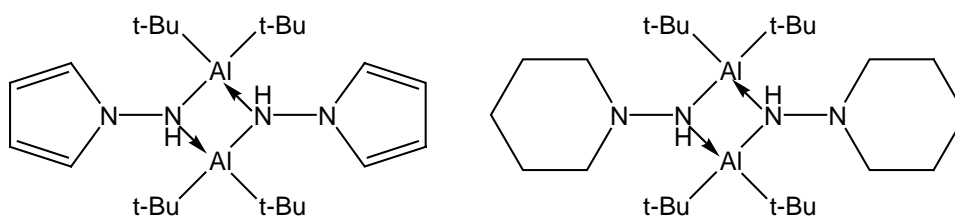


Abb. 1.4: In der Diplomarbeit isolierte Aluminiumhydrazide^[26]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere derartige Hydrazide synthetisiert werden. Da aufgrund des fest in den N-C-Ring eingebundenen Stickstoffatoms nur die Bildung von viergliedrigen M_2N_2 -Heterozyklen möglich ist, galt das besondere Interesse Hydraziden, die am Metallatom keine Alkylgruppe, sondern nur Wasserstoffatome tragen. Diese sollten sich bei einer Thermolyse besonders gut rückstandsfrei zersetzen lassen.

Der oben genannte Weg zur Herstellung von Hydraziden durch Hydroaluminierung wurde im Vergleich zu den anderen Darstellungsmethoden bisher nur wenig erforscht. 1996 gelang Power die Synthese eines Hydrazides durch Hydroaluminierung^[47]. Dabei setzte er Azobenzol mit Mesitylaluminiumdihydrid um (Abb. 1.5).

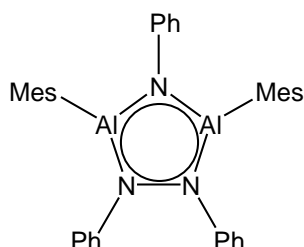


Abb. 1.5: Hydrazid von Power^[47]

In unserer Arbeitsgruppe erzeugte Molter einige Hydrazide durch Hydroaluminierung bzw. Hydrogallierung von 2,3-Diazabutadienderivaten^[30,49]. In den meisten Fällen ließen sich nicht beide Doppelbindungen zur Reaktion bringen, vielmehr bildeten sich Hydrazonderivate. Eine Ausnahme bildeten die Reaktionen von Alan-Aminaddukt $AlH_3 \cdot NMe_2Et$ mit einem methylierten Diazabutadienderivat^[46] (Abb. 1.6).

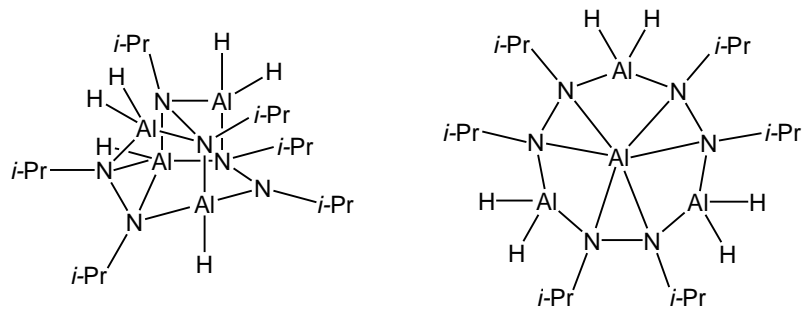


Abb. 1.6: Hydrazide aus der vollständigen Hydroaluminierung von Tetramethyl-2,3-diazabutadien von Molter^[46].

In dieser Arbeit sollten die Untersuchungen fortgeführt werden, wobei sowohl die Diazabutadienderivate als auch die sterische Abschirmung der Dialkylaluminiumhydride systematisch zu variieren waren.

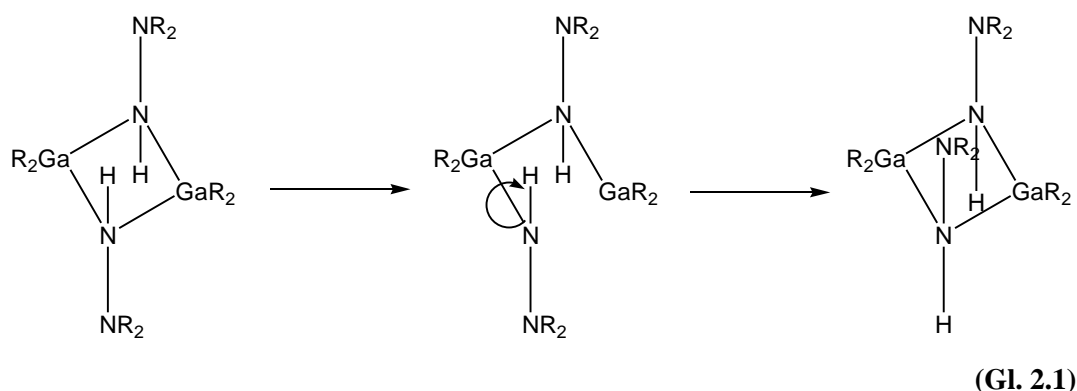
Daneben waren Umsetzungen mit oligofunktionellen Distickstoffverbindungen vorgesehen, die an einem Stickstoffatom über ein Proton und am anderen Stickstoffatom über ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom verfügen. Hier sollte sich zeigen, ob bei der Umsetzung eher die Wasserstoffeliminierung oder die Hydroaluminierung bevorzugt wird, oder ob an beiden Funktionen Reaktion eintritt.

2 Synthese von Galliumhydraziden

2.1 Einleitung

Zur Synthese von Galliumhydraziden wurde zunächst die Wasserstoffeliminierung bei der Reaktion zwischen einem Galliumhydrid und einem Hydrazinderivat ausgenutzt. Zur Anwendung gelangten Galliumtrihydrid und Di(*tert*-butyl)galliumhydrid sowie die beiden Hydrazine Aminopyrrol und Aminopiperidin. Bei den Reaktionen lag ein besonderes Augenmerk auch auf einer möglichen *cis/trans*-Isomerie, die häufiger bei Hydraziden mit viergliedrigen M_2N_2 -Heterozyklen auftritt. Hierbei stehen die Hydrazinreste entweder beide oberhalb oder alternierend ober- und unterhalb der zentralen Heterozyklen. Für die bisher bekannten Galliumhydrazide gilt, dass sie im Festkörper in Form des *trans*-Isomeren vorliegen, während sie in Lösung alle *cis/trans*-Isomerie zeigen^[17,28,39,42,45,50-52].

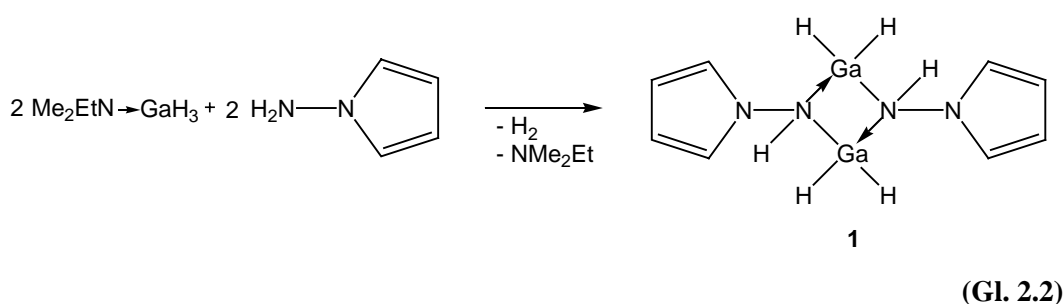
Ein möglicher Mechanismus für diese Isomerisierung wurde von Park beschrieben^[52]. Danach soll der viergliedrige Heterozyklus intermediär an einer Ga-N-Bindung geöffnet werden und sich der Hydrazinrest um die verbliebene N-Ga-Bindung drehen. Ringschluss ergibt dann das zweite Isomer (Gl. 2.1). Die Aktivierungsbarriere für diesen Austauschprozess schätzte Park auf etwa 70 kJ/mol^[42,45].



Ein nützliches Hilfsmittel für die Untersuchung der *cis/trans*-Isomerie in Lösung ist die NMR-Spektroskopie, da anstelle des einfachen Signalsatzes eines *cis*- oder *trans*-Isomers beide Signalsätze vorhanden sein müssen. Allerdings ist das Auftreten zweier Signalsätze in Lösung möglicherweise auch auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht zurückzuführen.

2.2 Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol

Bei der Umsetzung des Gallan-Aminadduktes $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol im Verhältnis 1:1 entstand ein Hydrazid mit zentralem Ga_2N_2 -Vierring (Gl. 2.2). Diese Reaktion wurde bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich innerhalb von zwölf Stunden ein farbloser unlöslicher Feststoff bildete, der abfiltriert wurde. Nach dem Aufkonzentrieren des Filtrats und Kühlung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhielt man das Produkt in Form stäbchenförmiger, farbloser Einkristalle. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen der Verbindung **1** in Form von viergliedrigen Heterozyklen, die wie erwartet in der *trans*-Form kristallisierten (Abb. 2.1).



Im ^1H -NMR-Spektrum findet man zwei Signalsätze, die im Verhältnis 1:2 vorliegen. Die Wasserstoffatome am Gallium bilden ein breites Singulett bei 5,12 ppm mit einer relativen Intensität von sechs Protonen. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen verursachen zwei Singuletts bei 4,11 ppm und bei 4,19 ppm mit Intensitäten von zwei zu eins. Die Protonen im Pyrrolring an den zum Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatomen bilden zwei pseudo-Tripletts bei 6,10 ppm und 6,03 ppm mit Intensitäten von vier bzw. zwei. Die Signale der verbliebenen Protonen des Pyrrolringes überlagern sich und bilden ein pseudo-Triplett bei 6,39 ppm mit einer relativen Intensität von sechs. Ob tatsächlich ein *cis/trans*-Isomeren-Gemisch oder ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegt, kann anhand der Spektren nicht eindeutig festgelegt werden. Ein Hinweis für das Vorliegen von *cis/trans*-Isomeren wäre das Auftreten dreier Signale für die Reste am Metallatom, in diesem Fall tritt aber nur ein sehr breites Singulett ohne weitere Aufspaltung auf.

2.2.1 Diskussion der Molekülstruktur von **1**

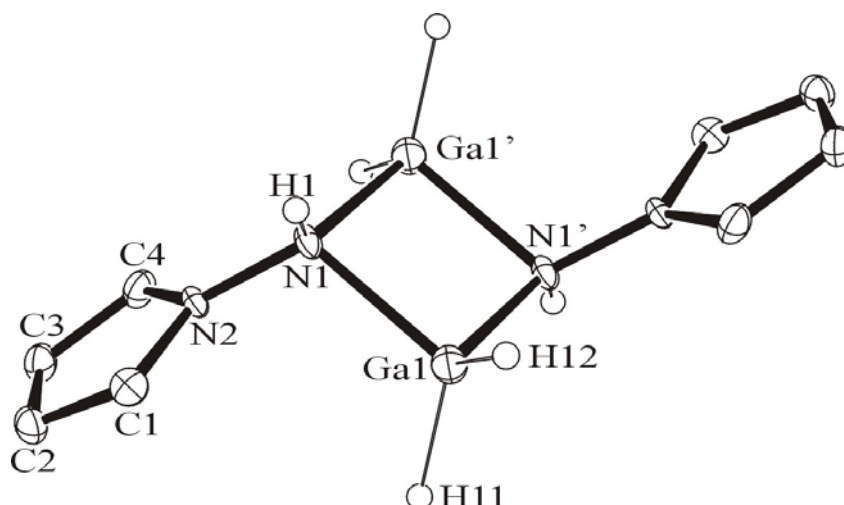


Abb. 2.1: Darstellung eines Moleküls von **1**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Ga-H- und die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten $Ga_2N_4C_8H_{14}$ pro Elementarzelle. Die Verbindung bildet ein Dimer mit einem Inversionszentrum in der Mitte eines zentralen viergliedrigen Ga_2N_2 -Ringes. Aufgrund des Inversionszentrums ist der Heterozyklus ideal planar und die Aminopyrroleinheiten stehen exozyklisch in *trans*-Stellung zueinander. Die Galliumatome sind jeweils von zwei Wasserstoffatomen und den beiden Ring-Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die endozyklischen Winkel im Ga-N-Heterozyklus sind an den Stickstoffatomen ($93,5^\circ$) größer als an den Galliumatomen ($86,5^\circ$). Die Abstände zwischen Gallium und Stickstoff liegen mit 204,4 pm und 204,5 pm im normalen Bereich, wie auch die Abstände zwischen N1 und N2 mit 144,0 pm.

Tab. 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für **1**. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.2)

Ga1-N1	204,4(2)	N1-N2	144,0(2)
Ga1-N1'	204,5(2)		

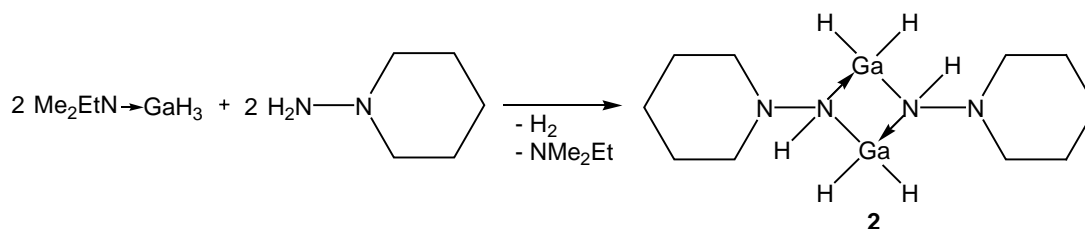
Tab. 2.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 1. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.3)

Ga1-N1-Ga1'	93,5(2)	N1-Ga1-N1'	86,5(2)
Ga1-N1-N2	113,0(3)	Ga1'-N1-N2	120,7(3)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ erzeugt.

2.3 Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopiperidin

Auch bei der Reaktion des Gallan-Aminadduktes $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopiperidin im Verhältnis 1:1 entstand das erwartete Galliumhydrazid mit viergliedrigem Ga_2N_2 -Heterozyklus (Gl. 2.3). Nachdem diese Reaktion bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, bildete sich innerhalb von zwölf Stunden ein farblos unlöslicher Feststoff, der abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Filtrat eingengt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Man erhielt das Produkt in Form stäbchenförmiger, farblos Einkristalle. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen der Verbindung **2** in Form eines viergliedrigen Heterozyklus, der wie Verbindung **1** als *trans*-Isomer kristallisierte (Abb. 2.2).



(Gl. 2.3)

Verbindung **2** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ähnliches Verhalten wie Verbindung **1**. Bei 2,34 ppm und 2,39 ppm sind zwei Singulets zu erkennen, die auf die beiden unterschiedlichen Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen zurückgehen. Sie koppeln mit den Hydridatomen am Gallium ($\delta = 5,36\text{ ppm}$). Deren Signal ist sehr breit ohne erkennbare Feinstruktur. Für die Protonen im Piperidinring finden sich die erwarteten Signale. Auch in diesem Fall kann anhand der NMR-Spektren keine Aussage darüber getroffen werden, ob ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht oder ein Gleichgewicht von *cis*- und *trans*-Isomeren vorliegt.

2.3.1 Diskussion der Molekülstruktur von 2

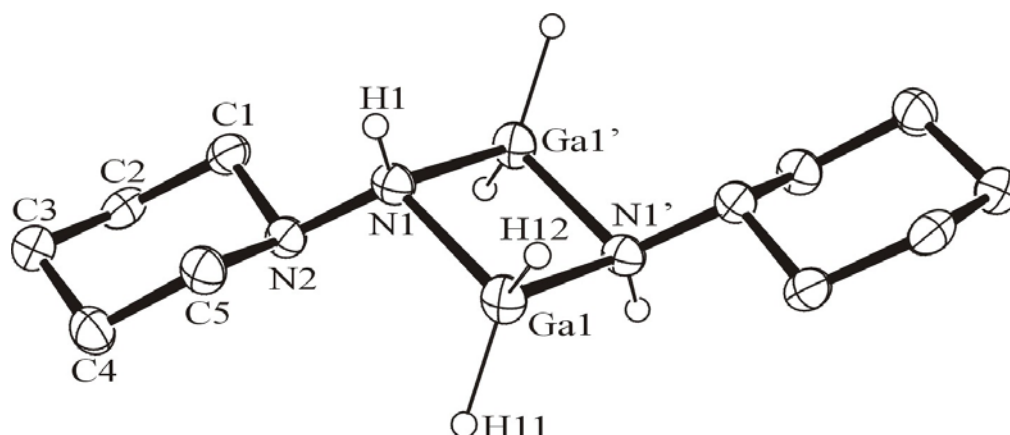


Abb. 2.2: Darstellung eines Moleküls von 2. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Ga-H- und N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten $\text{Ga}_2\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{26}$ pro Elementarzelle. Die Verbindung bildet ein Dimer mit einem Inversionszentrum in der Mitte eines zentralen viergliedrigen Ga_2N_2 -Ringes. Aufgrund des Inversionszentrums ist der Heterozyklus ideal planar und die Aminopiperidineinheiten stehen exozyklisch in *trans*-Stellung zueinander. Die Galliumatome sind jeweils von zwei Wasserstoffatomen und den beiden Ring-Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die endozyklischen Winkel im Ga-N-Heterozyklus betragen an den Galliumatomen $87,1^\circ$, während sie an den Stickstoffatomen mit $92,9^\circ$ etwas größer sind. Möglicherweise spielen hier elektrostatische Wechselwirkungen oder eine am Gallium leichter erfolgende Winkeldeformation eine Rolle. Die Abstände zwischen Gallium und Stickstoff liegen mit 199,6 pm und 200,2 pm im normalen Bereich. Die Stickstoffatome der Aminopiperidineinheit sind 144,9 pm voneinander entfernt.

Tab. 2.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 2. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.9)

Ga1-N1	199,6(2)	N1-N2	144,9(2)
Ga1-N1'	200,2(2)		

Tab. 2.4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 2. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.10)

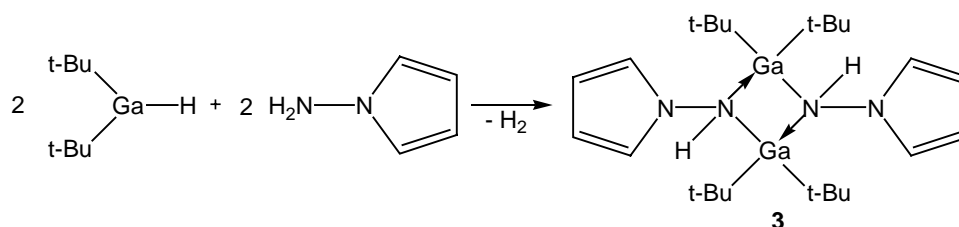
Ga1-N1-Ga1'	92,94(6)	N1-Ga1-N1'	87,06(7)
Ga1-N1-N2	114,5(1)	Ga1'-N1-N2	116,6(1)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2, -y, -z+2$ erzeugt.

2.4 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)galliumhydrid mit 1-Aminopyrrol

Nachdem die Synthese der Verbindungen **1** und **2** erfolgreich verlief, sollten Galliumhydrazide mit viergliedrigem Ga₂N₂-Heterozyklus und großen Resten an den Galliumatomen hergestellt werden. Als Edukt wurde Di(*tert*-butyl)galliumhydrid gewählt, das in Lösung dismutiert und teilweise als Sesqui-Hydrid, also in einer Form mit unterschiedlicher Anzahl *tert*-Butylgruppen an den Galliumatomen ((Me₃C)₂GaH)₂[Me₃CGaH₂]₂, vorliegt^[31]. Damit erhob sich auch die Frage, ob die Darstellung von Hydraziden mit zwei *tert*-Butylgruppen an jedem Galliumatom unter diesen Voraussetzungen überhaupt gelingt.

Die Umsetzung von Di(*tert*-butyl)galliumhydrid mit 1-Aminopyrrol in *n*-Hexan führte zum erwarteten Galliumhydrazid **3** (Gl. 2.4). Bei der Reaktion im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur beobachtete man nach der Mischung der Reaktionspartner für einige Minuten die Entwicklung von Wasserstoff, der aus der Lösung entwich. Nachdem das Filtrat eingeeengt und auf -20 °C gekühlt wurde, erhielt man das Produkt als farblosen Feststoff. Dieser wurde aus *n*-Pentan bei gleicher Temperatur umkristallisiert, wobei sich farblose Einkristalle bildeten. Auch in diesem Fall wurde durch Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen von **3** als *trans*-Isomer bestätigt (Abb. 2.3).

**(Gl. 2.4)**

Im ^1H -NMR-Spektrum besitzt Verbindung **3** eine Besonderheit. Man findet lediglich einen Signalsatz für das *trans*-Isomer in Form von zwei pseudo-Tripletts bei 6,66 ppm und 6,13 ppm für die Protonen des Pyrrolringes, einem Singulett bei 5,44 ppm für die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen und einem Singulett bei 1,11 ppm für die *tert*-Butylgruppen am Gallium. Sowohl die Integration als auch das Fehlen eines Zeichens für die Aufspaltung eines der Signale deutet auf das ausschließliche Vorhandensein des *trans*-Isomers hin. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man nur einen einfachen Signalsatz. Dies deutet im Vergleich zu den anderen bekannten Galliumhydraziden mit viergliedrigem Heterozyklus auf ein einmaliges Verhalten in Lösung hin. Möglicherweise ist dafür die hoch sterische Abschirmung dieser Verbindung verantwortlich.

2.4.1 Diskussion der Molekülstruktur von **3**

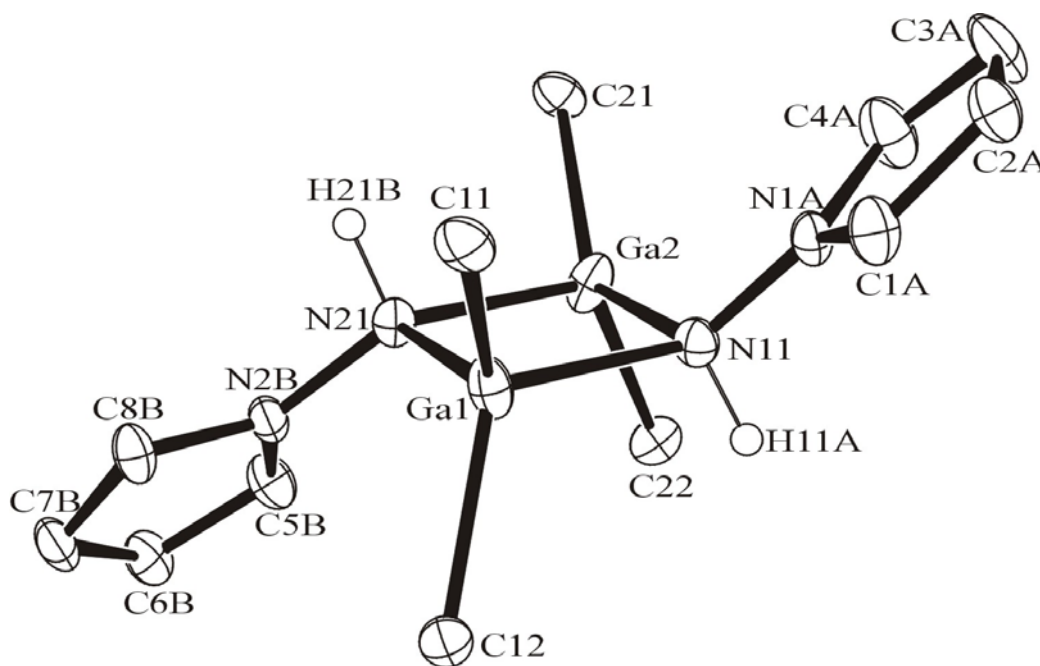


Abb. 2.3: Darstellung eines Moleküls von **3**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen verzichtet und nur die N-H-Wasserstoffatome wurden mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier dimeren Einheiten $Ga_2N_4C_{24}H_{46}$ pro Elementarzelle. Die Verbindung besitzt als zentrales Strukturelement einen viergliedrigen Ga_2N_2 -Heterozyklus. Das Molekül liegt fehlgeordnet vor, so dass Pyrrol- und *tert*-Butylgruppen jeweils auf zwei Positionen verfeinert wurden. Die Fehlordnung könnte durch alternierende Packung des *trans*-Isomers verursacht werden. Denkbar wäre auch das gleichzeitige Vorliegen von *trans*- und *cis*-Isomeren. Gegen diese Möglichkeit spricht allerdings, dass alle drei bisher nachgewiesenen *cis*-Hydrazide - $[Et_2Al-NH-NC_4H_4]_2$ **6**, $[HAl-NH-NC_4H_4]_5[NMe_2Et]_3$ **8** und $[Me_2In-NH-N(H)CMe_3]_2$ von Emden^[27] - einen gewinkelten zentralen Heterozyklus besitzen, während der Ga_2N_2 -Ring in diesem Fall nahezu ideal planar ist (der Torsionswinkel N21-Ga2-N11-Ga1 beträgt nur $0,08^\circ$). Für die *trans*-Stellung spricht ebenfalls, dass die vergleichbare Aluminiumverbindung und auch die entsprechende Galliumverbindung $[(Me_3C)_2Ga-NH-NC_5H_{10}]_2$ **4** als *trans*-Konformere kristallisieren^[26].

Die Galliumatome sind jeweils von zwei Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen und den beiden Ring-Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel im Ga_2N_2 -Heterozyklus betragen an den Galliumatomen 82° , während sie an den Stickstoffatomen mit 98° etwas aufgeweitet sind. Die Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen an den Galliumatomen sind mit 117° bis 120° aufgrund des Raumannspruches der voluminösen Substituenten und des kleinen Ringinnenwinkels im Vergleich zum idealen Tetraeder etwas vergrößert. Die Abstände zwischen den Atomen im viergliedrigen Heterozyklus sind etwa gleich groß (207 ± 1 pm). Aufgrund der Fehlordnung des Kristalls nehmen die Abstände zwischen den Galliumatomen und den *tert*-Butylgruppen einen Bereich von 191 pm bis 211 pm ein. Ähnlich verhält es sich mit den Stickstoff-Stickstoff-Abständen, die zwischen 138 pm und 149 pm liegen. Die Stickstoffatome im Ga_2N_2 -Ring sind wie die Galliumatome verzerrt tetraedrisch koordiniert, während die Stickstoffatome der Pyrrolringe erwartungsgemäß trigonal planar umgeben sind.

Tab. 2.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 3. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.16)

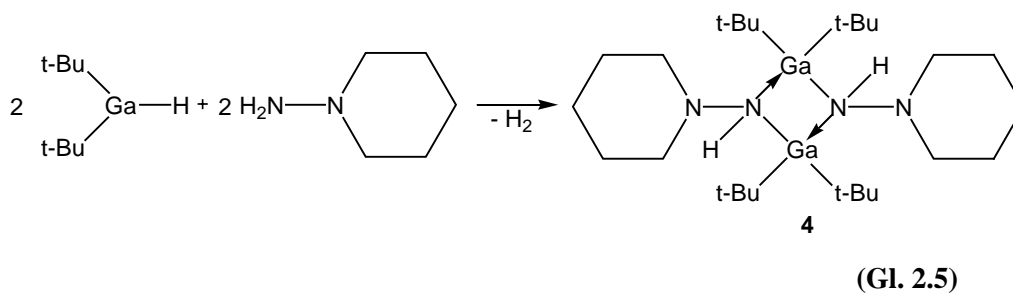
Ga1-N21	206,0(2)	Ga2-C21	193,8(5)
Ga1-N11	207,3(2)	Ga2-C22	208,5(5)
Ga2-N11	207,0(2)	N11-N1A	138,5(4)
Ga2-N21	207,8(2)	N11-N1B	147,9(4)
Ga1-C11A	191,0(9)	N21-N2A	140,2(4)
Ga1-C12	211,1(9)	N21-N2B	149,2(4)

Tab. 2.6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 3. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.17)

N21-Ga1-N11	82,26(7)	C11A-Ga1-N11	112,7(3)
N11-Ga2-N21	81,88(7)	N21-Ga1-C12	104,7(2)
Ga2-N11-Ga1	97,85(8)	N11-Ga1-C12	110,9(3)
Ga1-N21-Ga2	98,02(8)	C21-Ga2-N11	128,7(2)
C11A-Ga1-C12	120,0(3)	C21-Ga2-N21	103,7(2)
C21-Ga2-C22	117,6(2)	N11-Ga2-C22	103,0(2)
C11A-Ga1-N21	120,2(2)	N21-Ga2-C22	117,4(2)

2.5 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)galliumhydrid mit 1-Aminopiperidin

Auch die Umsetzung von Di(*tert*-butyl)galliumhydrid mit 1-Aminopiperidin in *n*-Hexan führte zum erwarteten Galliumhydrazid **4** (Gl. 2.5). Bei der Reaktion im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur bildete sich im Verlauf einige Minuten Wasserstoff, der aus der Lösung entwich. Nachdem das Filtrat eingengt und auf +3 °C gekühlt wurde, fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus. Dieser wurde in Toluol bei gleicher Temperatur umkristallisiert und bildete farblose Einkristalle. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen von Verbindung **4** in Form des *trans*-Isomers (Abb. 2.4).



Für Verbindung **4** beobachtet man in den NMR-Spektren die für ein *cis/trans*-Isomeren-Gleichgewicht erwartete Anzahl der Signale. Im Gegensatz zu den Spektren der Verbindungen **1** und **2** findet man im ¹H-NMR-Spektrum in diesem Fall jedoch drei unterschiedliche Signale für die Reste am Galliumatom. Ein Singulett erscheint bei 1,34 ppm für die vier chemisch äquivalenten *tert*-Butylgruppen des *trans*-Isomers. Zwei weitere

Singulettts liegen bei 1,21 ppm und 1,53 ppm für die zwei unterschiedlichen Gruppen des *cis*-Isomers. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen des *trans*-Isomers ergeben ein Singulett bei 3,20 ppm, die Wasserstoffatome des *cis*-Isomers eines bei 2,93 ppm. Bei den Signalen der Piperidinringe lässt sich ebenfalls erwartungsgemäß eine Aufspaltung erkennen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man drei Signalsätze für die *tert*-Butylgruppen. Die chemisch äquivalenten Gruppen des *trans*-Isomers haben chemische Verschiebungen von 24,0 ppm (Ga-C) und 33,0 ppm (Methyl-C), während die des *cis*-Isomers bei 22,8 ppm (Ga-C) bzw. 32,1 ppm (Methyl-C) und bei 25,9 ppm (Ga-C) bzw. 33,2 ppm (Methyl-C) liegen.

2.5.1 Diskussion der Molekülstruktur von **4**

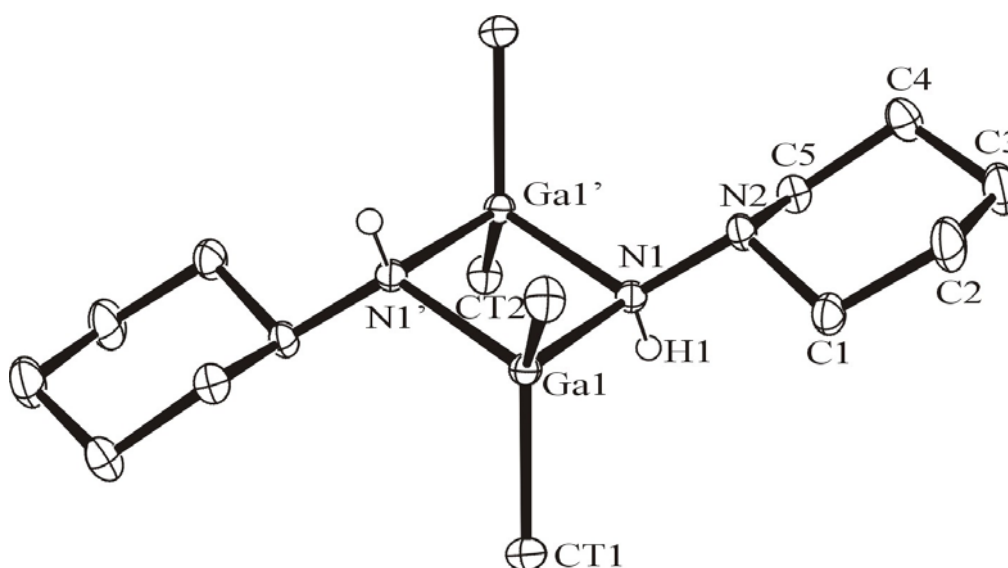


Abb. 2.4: Darstellung eines Moleküls von **4**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen verzichtet und nur die N-H-Wasserstoffatome wurden mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei dimeren Einheiten $\text{Ga}_2\text{N}_4\text{C}_{26}\text{H}_{58}$ pro Elementarzelle. Die Verbindung besitzt einen zentralen Ga_2N_2 -Heterozyklus, in dessen Mitte ein Inversionszentrum liegt. Aufgrund des Inversionszentrums ist der Heterozyklus ideal planar und die Aminopiperidineinheiten stehen exozyklisch in *trans*-Stellung

zueinander. Die Galliumatome sind jeweils von zwei Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen und den beiden Ring-Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel im Ga₂N₂-Heterozyklus betragen an den Galliumatomen 83,4°, während sie an den Stickstoffatomen mit 96,6° etwas aufgeweitet sind. Der Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen am Galliumatom ist mit 120,3° bedingt durch den Raumanspruch der Substituenten im Vergleich zum idealen Tetraeder etwas vergrößert. Die Abstände zwischen Gallium und Stickstoff liegen mit 204,0 pm und 204,6 pm im erwarteten Bereich. Die Stickstoffatome der Aminopiperidineinheit sind 145,3 pm voneinander entfernt. Eine *tert*-Butylgruppe (CT2) weist eine Rotationsfehlordnung der Methylgruppen auf.

Tab. 2.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 4. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.23)

Ga1-N1	204,0(2)	Ga1-CT2	202,9(2)
Ga1-N1'	204,6(2)	N1-N2	145,3(2)
Ga1-CT1	202,5(2)	N1-Ga1'	204,6(1)

Tab. 2.8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 4. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.24)

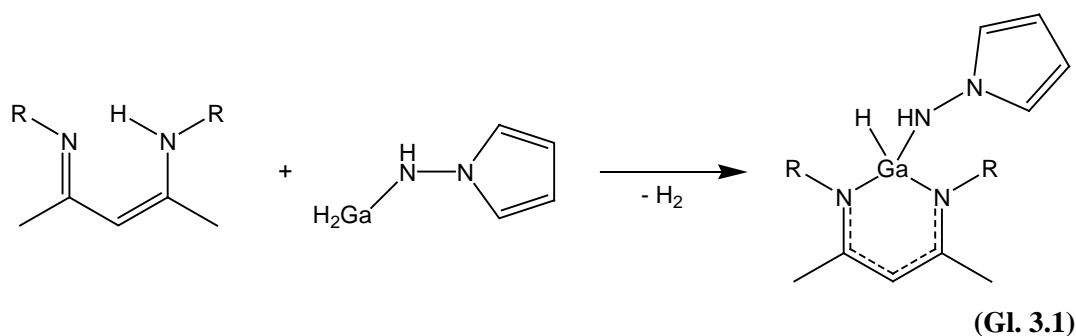
N1-Ga1-N1'	83,44(6)	CT1-Ga1-CT2	120,28(8)
CT1-Ga1-N1	105,44(7)	Ga1-N1-Ga1'	96,56(6)
CT2-Ga1-N1	117,87(7)	N2-N1-Ga1	119,4(1)
CT1-Ga1-N1'	114,85(7)	N2-N1-Ga1'	118,8(1)
CT2-Ga1-N1'	109,33(7)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z+2 erzeugt.

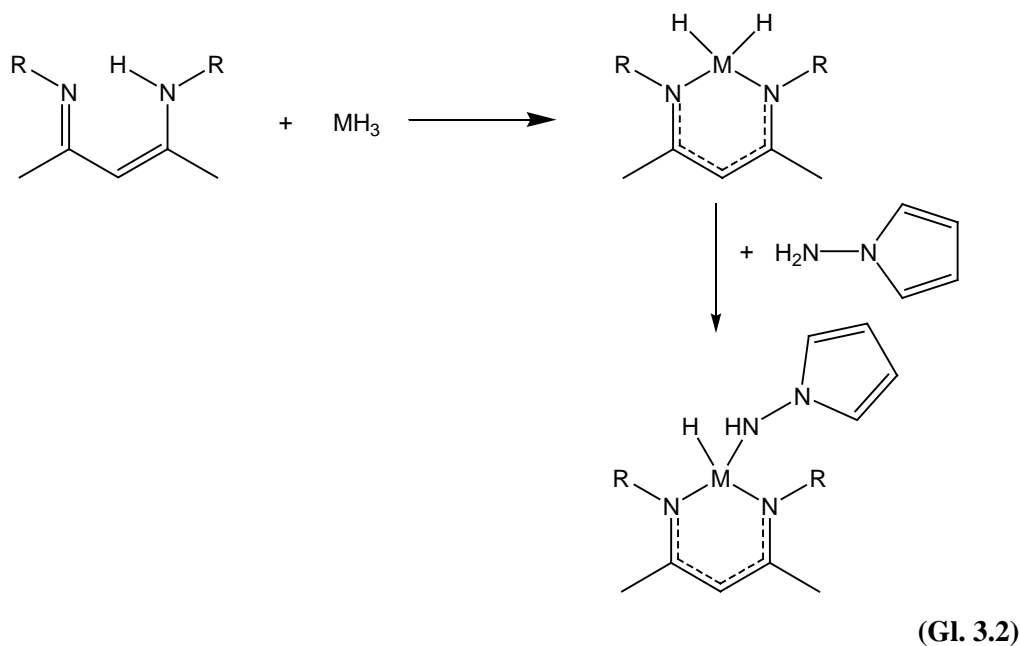
3 Umsetzungen mit Diketiminen

3.1 Einleitung

Ausgehend von den beiden Galliumhydraziden **1** und **2**, die an ihren Galliumatomen zwei Wasserstoffatome tragen, versuchte ich, unter Wasserstoffeliminierung mit Diketiminderivaten zu Diketiminatgalliumhydraziden zu gelangen (Gl. 3.1).



Zusätzlich wurden Reaktionen durchgeführt, bei denen das Diketiminderivat zuerst mit AlH_3 oder GaH_3 in Anlehnung an vergleichbare Arbeiten von Jana im Arbeitskreis Uhl^[53] umgesetzt werden sollte. Anschließend sollten die entstandenen Verbindungen mit Hydrazinen zu den oben genannten Verbindungen oder deren Aluminiumderivaten umgesetzt werden (Gl. 3.2).



Mit den Produkten dieser Reaktionen, wären interessante Folgereaktionen möglich. So ließe sich ein weiteres Aluminium- oder Galliumketiminatmolekül an die Aminfunktion des Hydrazides binden und eine bifunktionale M-H-Einheit erzeugen, deren aktive Zentren über nur ein Atom miteinander verbunden sind (Abb. 3.1).

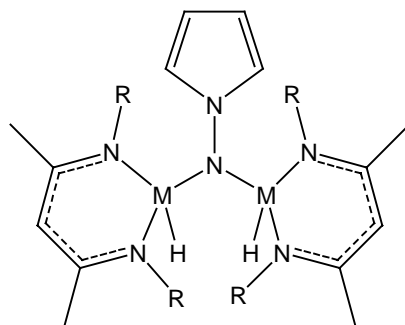
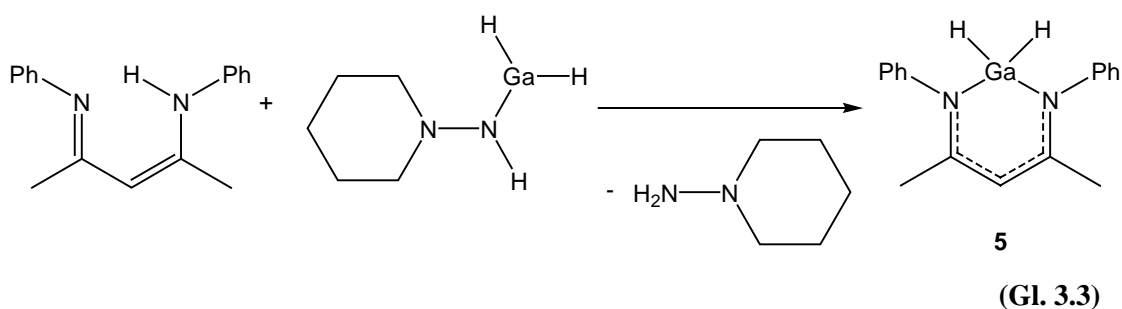


Abb. 3.1: Bifunktionale M-H-Einheit

3.2 Umsetzung von $[\text{H}_2\text{Ga}-\mu\text{-N}(\text{H})\text{NC}_5\text{H}_{10}]_2$ (**1**) mit N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-2-amin

Um die in Gleichung 3.1 gezeigte Reaktion durchzuführen, wurde zu einer Suspension von **1** in Diethylether eine Lösung von N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-2-amin im selben Lösungsmittel getropft. In der Suspension wurde ein Farbumschlag von farblos zu gelb beobachtet, allerdings entstand dabei kein Gas. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 1,2-Difluorbenzol gelöst. Aus dieser Lösung wurden farblose Einkristalle gewonnen. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass nicht wie erwartet eine Verbindung von Hydrazid und Diketimin vorlag, sondern Verbindung **5** (Gl. 3.3).



An der Stelle des Wasserstoffatoms der Aminfunktion im Ketiminmolekül bindet nun das Galliumatom an die beiden Stickstoffatome. Allerdings sind an das Galliumatom wiederum nur zwei Wasserstoffatome und kein weiteres hydrazidisches Stickstoffatom gebunden. Diese Verbindung wurde bereits von Jana im Arbeitskreis Uhl bei der Reaktion von Gallan-Aminaddukt mit N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-2-amin synthetisiert.^[54] Während der Reaktion trat damit Spaltung der Gallium-Stickstoffbindung zum Hydrazid und wahrscheinlich Freisetzung von Aminopiperidin ein.

3.3 Umsetzungen von MH_3 ($M = Al, Ga$) und Hydrazinderivaten mit Diketiminen

Auch bei den oben genannten Versuchen, die Ketiminderivate mit AlH_3 bzw. GaH_3 und direkt mit Hydrazinen umzusetzen, wurde bisher kein Erfolg erzielt.

Zwei verschiedene Reaktionswege wurden verfolgt. Im ersten Fall wurden Diketimin und MH_3 -Verbindung vorgelegt. Dabei bildete sich jeweils die von Jana bereits bekannte Aluminium- oder Galliumketiminatverbindung. Im zweiten Schritt wurde dann das Hydrazin zugegeben. Allerdings trat in keinem Fall Reaktion mit dem Hydrazin ein. Auch der Einsatz höherer Temperaturen, längerer Reaktionszeiten und die Variation der Hydrazine (*tert*-Butylhydrazin, Methylhydrazin, Phenylhydrazin, Aminopyrrol, Aminopiperidin) brachten keinen Erfolg.

Beim zweiten Reaktionsweg wurden Diketimin und Hydrazin vorgelegt und im zweiten Schritt mit MH_3 versetzt. Hierbei ließen sich bei mehreren Reaktionen Einkristalle aus der Reaktionslösung züchten. Röntgenstrukturanalysen ergaben aber in allen Fällen, dass sich wieder die bekannten Aluminium- oder Galliumketiminatverbindungen gebildet hatten, weshalb diese Umsetzungen nicht weiter verfolgt wurden.

4 Synthese von Aluminiumhydraziden

4.1 Einleitung

Wie schon die Galliumhydrazide sollten sich auch Aluminiumhydrazide durch Reaktion zwischen einem Aluminiumhydrid und einem Hydrazinderivat über Wasserstoffeliminierung herstellen lassen. Die zu den Verbindungen **3** und **4** analogen Aluminiumhydrazide (Abb. 4.1) hatte ich bereits während meiner Diplomarbeit synthetisiert^[26]. Mittlerweile stellte sich heraus, dass sie sich nicht zu thermolytischen Umsetzungen, wie in der Einleitung beschrieben, eignen. Die Produkte der entsprechenden Versuche waren unlöslich und nicht durch NMR-Spektroskopie oder Einkristallröntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Um Aluminiumhydrazide zu erhalten, die für Thermolysen geeigneter sind, habe ich im Rahmen dieser Arbeit Versuche mit Aluminiumhydriden, die kleinere Reste als *tert*-Butylgruppen tragen, unternommen. Zu diesem Zweck setzte ich Diethylaluminiumhydrid und Aluminiumtrihydrid als Dimethylethylamin-Addukt ein. Als Hydrazine kamen wieder Aminopyrrol und Aminopiperidin und zusätzlich *N,N'*-Diphenylhydrazin zur Anwendung.

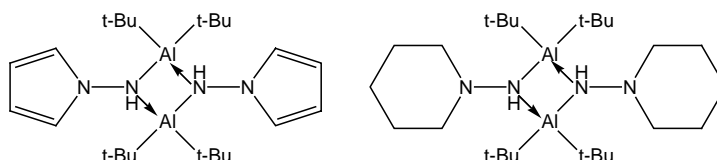
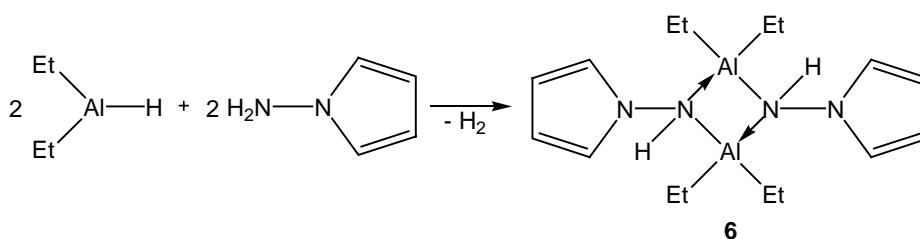


Abb. 4.1: Aluminiumhydrazide aus der Diplomarbeit

Auch bei diesen Umsetzungen galt ein Teil des Interesses der *cis/trans*-Isomerie der Hydrazide mit viergliedrigem Al_2N_2 -Heterozyklus in Lösung. Im Gegensatz zu den Galliumhydraziden, bei denen die Isomerisierung in Lösung bisher - außer im Fall der Verbindung **3** - immer beobachtet wurde, ist dieses Verhalten bei Aluminiumhydraziden eher die Ausnahme. Eine weitere Motivation war die Fragestellung, ob Aluminiumhydrazide entstehen, die als Festkörper in Form des *cis*-Isomers vorliegen. Alle bisher bekannten Verbindungen kristallisieren in der *trans*-Form.

4.2 Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 1-Aminopyrrol

Bei der Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 1-Aminopyrrol im Verhältnis 1:1 entstand das erwartete Hydrazid mit zentralem Al_2N_2 -Vierring (Gl. 4.1). Führt man diese Reaktion bei Raumtemperatur in *n*-Pentan durch, entwickelte sich nach der Zugabe des Aminopyrrols für einige Minuten Wasserstoff. Aus der Lösung fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus, der aus Toluol bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert wurde und farblose Einkristalle bildete. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen von Verbindung **6** als viergliedriger Heterozyklus. Allerdings liegt nicht das erwartete *trans*-Isomer vor. Die Verbindung kristallisiert mit *cis*-ständigen Hydrazinresten (Abb. 4.2) und stellt so neben dem Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid von Emden^[27] das zweite bisher bekannte *cis*-ständige Hydrazid mit viergliedrigem M_2N_2 -Heterozyklus dar.



(4.1)

Auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man das Vorliegen des *cis*-Isomers. Man findet nicht den einfachen, sondern den für ein *cis/trans*-Isomeren-Gleichgewicht erwarteten Signalsatz. Für das *trans*-Isomer erhält man Resonanzen der Ethylgruppen bei $-0,01\text{ ppm}$ und $0,09\text{ ppm}$ für die CH_2 -Gruppen und bei $1,03\text{ ppm}$ für die übereinanderliegenden CH_3 -Gruppen. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen besitzen eine chemische Verschiebung von $4,40\text{ ppm}$. Das *cis*-Isomer liefert zwei Signalsätze für die Ethylgruppen bei $-0,07$ und $1,10\text{ ppm}$ sowie bei $0,14$ und $1,07\text{ ppm}$. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen erscheinen bei $3,91\text{ ppm}$. Auch für die Pyrrolringe findet man zwei Signalsätze bei $6,10$ und $6,44\text{ ppm}$ sowie bei $6,11$ und $6,46\text{ ppm}$. Allerdings gelingt auch unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Spektren nicht die Zuordnung der Signale der Pyrrolringe zu einem bestimmten Isomer. Das Auftreten von *cis/trans*-Isomeren in Lösung ist für Galliumhydrazide mit viergliedrigem Heterozyklus, wie in Kapitel 2 beschrieben, bekannt. Bei Aluminiumverbindungen hingegen wurde es bisher nicht beobachtet.

4.2.1 Diskussion der Molekülstruktur von 6

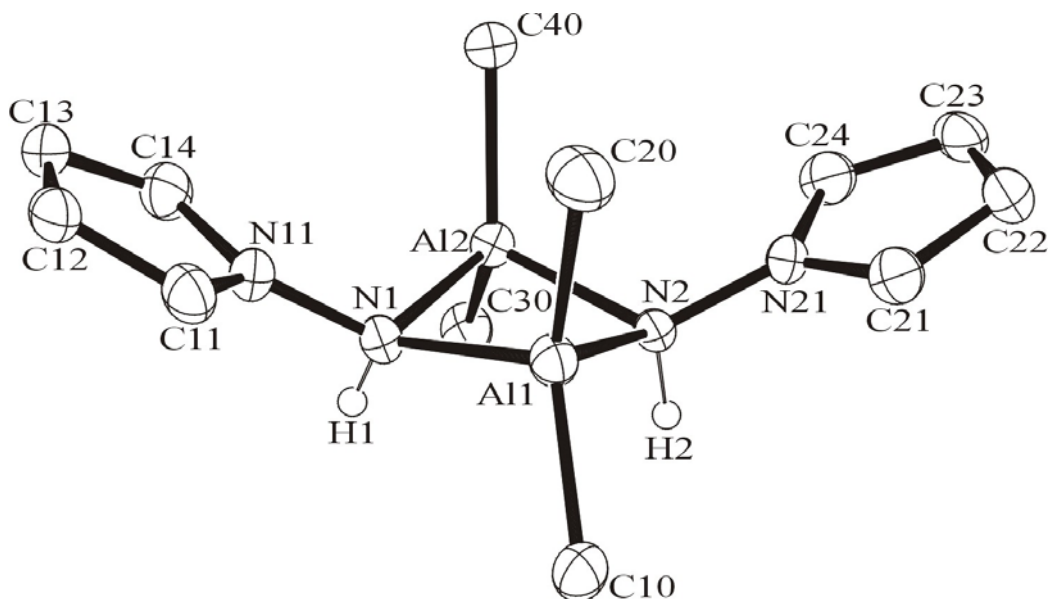


Abb. 4.2: Darstellung des Moleküls von 6. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen verzichtet und nur die N-H-Wasserstoffatome wurden mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier dimeren Einheiten $Al_2N_4C_{16}H_{30}$ pro Elementarzelle. Die Verbindung besitzt als zentrales Strukturelement einen viergliedrigen Al_2N_2 -Heterozyklus. Legt man eine Ebene durch die Atome des zentralen Heterozyklus, so ragt der Pyrrolring an N11 um $28,2^\circ$ aus dieser heraus. Für den Pyrrolring an N21 ergibt sich ein Wert von $27,2^\circ$. Die beiden Ebenen Al1-Al2-N1 und Al1-Al2-N2 schließen einen Winkel von $30,0^\circ$ ein. Der zentrale Heterozyklus ist nicht planar, sondern gewinkelt wie im Falle des *cis*-Indiumhydrazids $[Me_2In-NH-N(H)CMe_3]_2$ von Emden^[27]. Die Aluminiumatome sind jeweils von zwei Kohlenstoffatomen der Ethylgruppen und den beiden Ring-Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel im Al_2N_2 -Heterozyklus betragen an den Aluminiumatomen 84° während sie an den Stickstoffatomen mit 92° etwas aufgeweitet sind. Die Winkel zwischen den Ethylgruppen an den Aluminiumatomen sind mit $123,9^\circ$ und $125,3^\circ$ bedingt durch die kleinen Ringinnenwinkel im Vergleich zum idealen Tetraeder etwas größer. Die Abstände zwischen den Atomen im viergliedrigen Heterozyklus sind mit etwa 198 pm

gleich groß. Ähnlich verhält es sich mit den Stickstoff-Stickstoff-Abständen, welche 142,2 pm und 143,3 pm betragen.

Die Stickstoffatome im Al₂N₂-Ring sind wie die Aluminiumatome verzerrt tetraedrisch koordiniert, während die Stickstoffatome der Pyrrolringe erwartungsgemäß trigonal planar umgeben sind. Die Summe ihrer Bindungswinkel betragen 359,8° bzw. 359,9°.

Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 6. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.30)

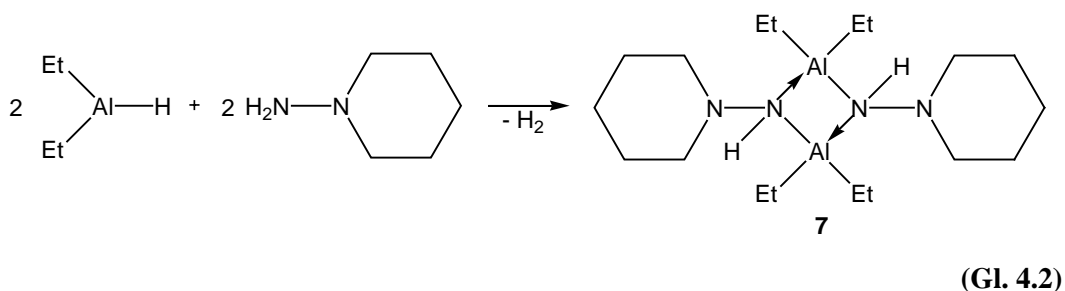
Al1-N1	198,1(4)	Al1-C20	196,9(4)
Al1-N2	197,5(3)	Al2-C30	195,7(4)
Al2-N1	198,5(4)	Al2-C40	196,0(4)
Al2-N2	198,2(3)	N1-N11	142,2(5)
Al1-C10	195,8(4)	N2-N21	143,3(4)

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 6. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.31)

N2-Al1-N1	84,2(1)	C20-Al1-N1	110,5(2)
N2-Al2-N1	83,9(1)	C30-Al2-N2	109,2(2)
Al1-N1-Al2	92,1(2)	C40-Al2-N2	111,1(2)
Al1-N2-Al2	92,4(1)	C30-Al2-N1	111,3(2)
C10-Al1-C20	125,3(2)	C40-Al2-N1	110,5(2)
C30-Al2-C40	123,9(2)	N11-N1-Al1	119,3(3)
C10-Al1-N2	109,0(2)	N11-N1-Al2	120,1(3)
C20-Al1-N2	109,3(2)	N21-N2-Al1	118,2(2)
C10-Al1-N1	110,8(2)	N21-N2-Al2	120,8(2)

4.3 Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 1-Aminopiperidin

Bei der Reaktion von Diethylaluminiumhydrid mit 1-Aminopiperidin im Verhältnis 1:1 gelangte ich zum erwarteten Hydrazid mit viergliedrigem Heterozyklus (Gl. 4.2). Nachdem die Umsetzung in *n*-Hexan bei -25 °C durchgeführt wurde, entstand nach der Zugabe für einige Minuten Wasserstoff. Nach dem Aufkonzentrieren der Reaktionslösung, erhielt ich bei +3 °C farblose Einkristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Sie bestätigte das Vorliegen von Verbindung **7** in der *trans*-Form (Abb. 4.3).



Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt in diesem Fall das für Aluminiumhydrazide erwartete, einfache Spektrum eines symmetrischen Moleküls. Damit liegt kein Isomeren-Gleichgewicht vor, auch in Lösung findet man nur das *trans*-Isomer. Die äquivalenten Ethylgruppen ergeben ein Quartett bei 0,29 ppm und ein Triplett bei 1,37 ppm. Bei 2,18 ppm ist ein breites Singulett für die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen zu sehen. Außerdem sind insgesamt fünf breite Singulett bei 1,03 ppm, 1,23 ppm, 1,47 ppm, 1,66 ppm und 3,00 ppm zu erkennen, die den Protonen der chemisch äquivalenten Piperidinringe zuzuordnen sind. Die genaue Zuordnung ist im experimentellen Teil (9.7) zu finden.

Die Messung des Schmelzpunktes von **7** ergab, dass die Verbindung bei 86 °C schmilzt und beim anschließenden Abkühlen wieder in Form eines farblosen Feststoffes erstarrt. Aufgrund dieses Verhaltens, das auf einen echten Schmelzpunkt ohne Zersetzung hinweist, erscheinen weitere Untersuchungen zur Thermolyse bei moderaten Reaktionsbedingungen möglich.

4.3.1 Diskussion der Molekülstruktur von 7

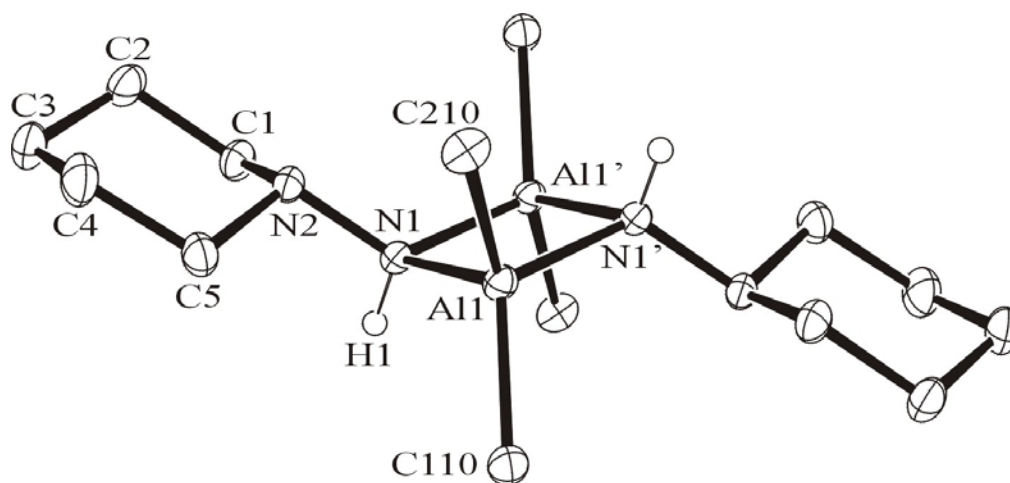


Abb. 4.3: Darstellung des Moleküls von 7. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen verzichtet und nur die N-H-Wasserstoffatome wurden mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei dimeren Einheiten $Al_2N_4C_{18}H_{42}$ pro Elementarzelle. Die Verbindung besitzt als zentrales Strukturelement einen viergliedrigen planaren Al_2N_2 -Heterozyklus, der auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt. Im Gegensatz zur vergleichbaren Aminopyrrolverbindung stehen die Piperidinringe in diesem Fall in *trans*-Stellung zueinander. Die Aluminiumatome sind jeweils von zwei Kohlenstoffatomen der Ethylgruppen und den beiden Ring-Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die endozyklischen Winkel im Al_2N_2 -Heterozyklus betragen an den Aluminiumatomen $87,6^\circ$, während sie an den Stickstoffatomen mit $92,4^\circ$ etwas aufgeweitet sind. Die Winkel zwischen den Ethylgruppen am Aluminiumatom sind mit $120,8^\circ$ bedingt durch die kleineren Ringinnenwinkel im Vergleich zum idealen Tetraeder größer. Die Abstände zwischen den Atomen im viergliedrigen Heterozyklus sind mit etwa 196 pm gleich groß. Die Bindungslänge der Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung liegt mit 145,8 pm im üblichen Rahmen. Die Stickstoffatome im Al_2N_2 -Ring sind jeweils von zwei Aluminiumatomen, einem Stickstoffatom und einem Wasserstoffatom verzerrt tetraedrisch umgeben.

Der stark gestauchte Winkel Al1'-N1-Al1 von 92,3° steht den aufgeweiteten Winkeln N2-N1-Al1' mit 121,1° und N2-N1-Al1 mit 114,2° gegenüber. Die Stickstoffatome der Piperidinringe sind ebenfalls tetraedrisch koordiniert. Hier liegen die Winkel zu den drei umgebenden Atomen bei etwa 109°.

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 7. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.37)

Al1-N1'	196,41(8)	Al1-C110	196,8(1)
Al1-C210	196,5(1)	N1-N2	145,8(1)
Al1-N1	196,73(8)	N1-Al1'	196,41(8)

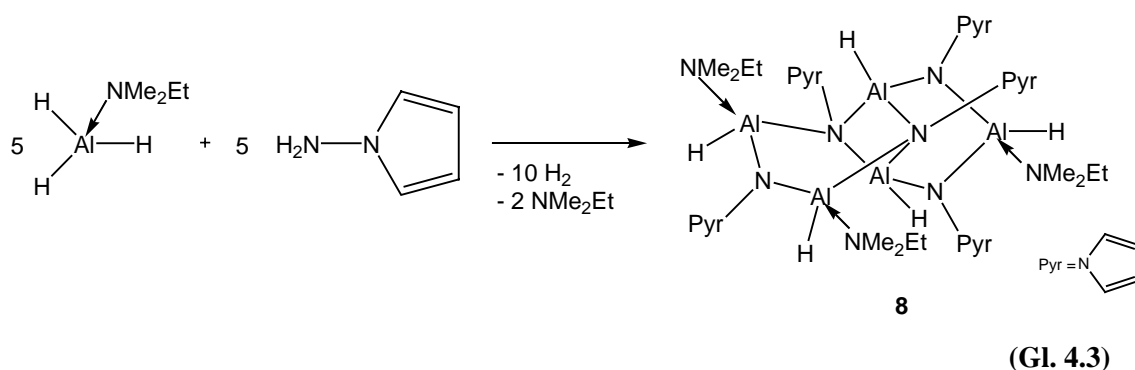
Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 7. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.38)

N1'-Al1-C210	106,02(4)	Al1'-N1-Al1	92,43(3)
N1'-Al1-N1	87,57(3)	N2-N1-H1	107,7(9)
C210-Al1-N1	111,23(4)	Al1'-N1-H1	109,4(8)
N1'-Al1-C110	116,31(4)	Al1-N1-H1	111,3(8)
C210-Al1-C110	120,76(4)	N1-N2-C5	108,12(7)
N1-Al1-C110	110,08(4)	N1-N2-C1	109,42(7)
N2-N1-Al1'	121,14(5)	C5-N2-C1	109,58(7)
N2-N1-Al1	114,16(5)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+1,-y,-z+2$ erzeugt.

4.4 Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 1-Aminopyrrol

Um die Reste am Aluminium noch kleiner zu machen und motiviert durch die erfolgreiche Synthese der Galliumhydrazide **1** und **2** wurde die Umsetzung von Aluminiumtrihydrid mit einem Hydrazin, in diesem Fall 1-Aminopyrrol, untersucht. Das Alan-Aminaddukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ wurde in *n*-Hexan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1-Aminopyrrol im Verhältnis 1:1 versetzt. Nach der Zugabe des Hydrazins wurde für ungefähr eine Minute eine heftige Wasserstoffentwicklung beobachtet. Aus der Lösung fiel daraufhin ein farbloser Feststoff aus. Nachdem der Feststoff von der Mutterlauge abgetrennt war, kristallisierte das Produkt aus der Lösung bei +3 °C in Form farbloser, quaderförmiger Einkristalle aus. NMR-Spektren des farblosen Feststoffes und der Einkristalle bestätigten die Identität der beiden Fraktionen. Eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Einkristalle zeigte, dass Verbindung **8** entstanden ist (Abb. 4.4). Hier bildete sich also nicht eine dimere Form wie bei der analogen Galliumverbindung, sondern ein interessantes Käfigmolekül mit komplexer Struktur (Gl. 4.3).



Der Grund für den außergewöhnlichen Reaktionsverlauf liegt möglicherweise in der deutlich höheren Reaktivität der Aluminium-Wasserstoff- gegenüber den Gallium-Wasserstoff-Bindungen. In der Reaktion 4.3 werden die Hydrazineinheiten an den Stickstoffatomen vollständig deprotoniert. Auch hier findet man im Zentrum des Moleküls einen Al_2N_2 -Heterozyklus. Die beiden Hydrazinreste an den Stickstoffatomen dieses Vierringes stehen in *cis*-Stellung zueinander. Diese Verbindung lässt sich also auch als *cis*-Hydrazid beschreiben. Durch weitere Verbrückung des Al_2N_2 -Ringes über Aluminium- bzw. Stickstoffatome werden zwei verknüpfte Al_3N_3 -Sechsringe gebildet. Die äußeren Aluminiumatome dieser Ringe werden durch drei Dimethylethylaminingruppen koordinativ gesättigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich fünf Signalsätze für die verschiedenen Pyrrolringe sowie drei Signalsätze für die drei Dimethylethylamin-Einheiten erkennen. Die Signale für die Pyrrolringe liegen im Bereich von 6,00 bis 6,38 ppm und bei 6,84 bis 7,43 ppm. Die Resonanzen der Methylgruppen desamins finden sich bei 1,35 bis 1,51 ppm. Die Signale der Ethylgruppen liegen bei 0,30 bis 0,45 ppm für die CH_3 -Gruppen und bei 2,02 bis 2,39 ppm für die CH_2 -Gruppen. Die Zuordnung der Resonanzen gelingt teilweise durch 2D-NMR-Experimente, eine detaillierte Auflistung ist im experimentellen Teil zu finden.

4.4.1 Diskussion der Molekülstruktur von **8**

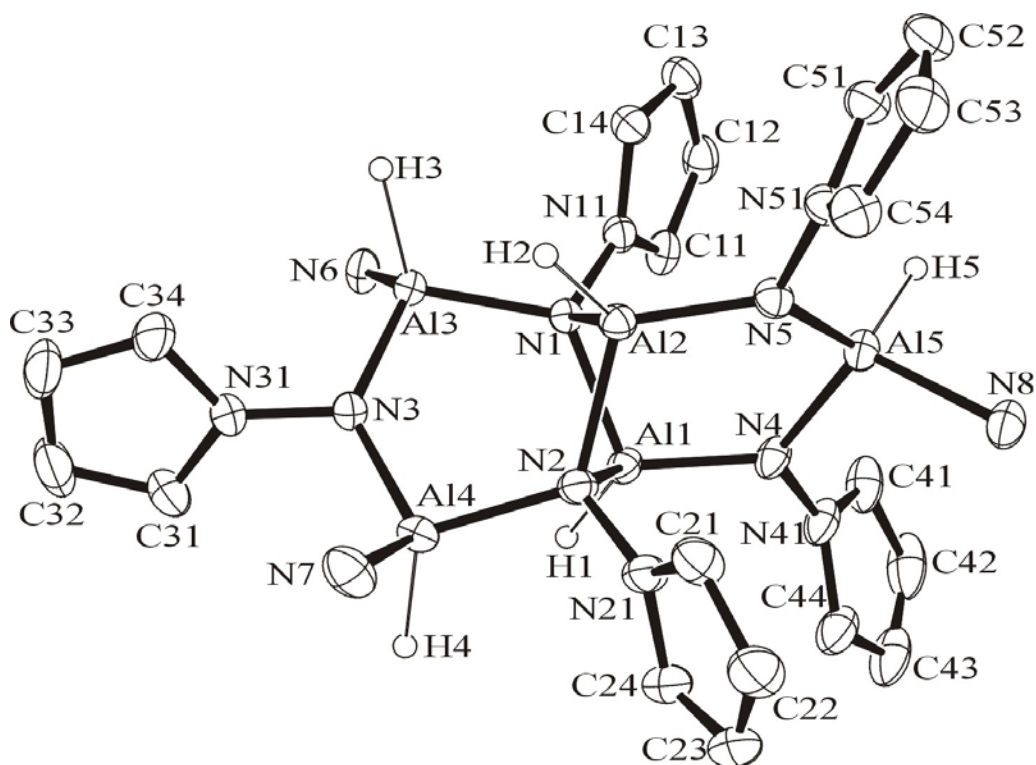


Abb. 4.4: Darstellung des Moleküls von **8**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ethyl- und Methylgruppen sowie der Wasserstoffatome (außer Al-H-Wasserstoffatome) verzichtet. Die Al-H-Wasserstoffatome sind mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

8 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten $\text{Al}_5\text{N}_{13}\text{C}_{32}\text{H}_{58}$ in der Elementarzelle. Das zentrale Strukturelement ist ein viergliedriger Aluminium-Stickstoff-Heterozyklus. Legt man eine Ebene durch die Atome des zentralen Heterozyklus, so ragt der Pyrrolring an N11 um $30,7^\circ$ aus dieser Ebene heraus. Für den Pyrrolring an N21 ergibt sich ein Wert von $29,6^\circ$. Die beiden Ebenen Al1-Al2-N1 und Al1-Al2-N2 schließen einen Winkel von $48,4^\circ$ ein. Der zentrale Heterozyklus ist also gewinkelt. Diese Beobachtung entspricht den Verhältnissen in den anderen beiden bekannten *cis*-Hydraziden ($[\text{Et}_2\text{Al-NH-NC}_4\text{H}_4]_2$ **6** und Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid von Emden^[27]). Der zentrale Vierring wird auf beiden Seiten überbrückt. Auf der einen Seite sind die beiden Aluminium-Atome durch eine Stickstoff-Aluminium-Stickstoff-Einheit, auf der anderen Seite die Stickstoffatome durch eine Aluminium-Stickstoff-Aluminium-Brücke verbunden. Diese beiden Brücken sind gegeneinander um $83,2^\circ$ gedreht. Alle Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils drei Stickstoffatomen und einem Wasserstoffatom umgeben. Die beiden Aluminiumatome des zentralen Heterozyklus binden jeweils an die Stickstoffatome dreier Aminopyrroleinheiten, während die Aluminiumatome in den Brücken jeweils von zwei Stickstoffatomen aus Aminopyrroleinheiten und einem Stickstoffatom einer Dimethylethylamin-Einheit umgeben sind. Die Stickstoffatome des Al_2N_2 -Ringes sind ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert. Sie binden an jeweils drei Aluminiumatome und ein Stickstoffatom eines Pyrrolringes. Die drei Stickstoffatome in den Brücken sind trigonal planar von jeweils zwei Aluminiumatomen und einem Stickstoffatom einer Pyrroleinheit koordiniert. Die Länge der Aluminium-Stickstoff-Bindungen unterscheiden sich zum Teil erheblich. Die längsten Abstände finden sich mit 199,7 pm bis 201,6 pm zwischen den Aluminiumatomen in den äußeren Ringen und den Stickstoffatomen der Dimethylethylamin-Einheiten. Etwas kürzer sind die Abstände zwischen den Aluminiumatomen und den Stickstoffatomen im zentralen Heterozyklus mit 196,0 pm bis 197,4 pm. Die Aluminium-Stickstoff-Abstände in den Brücken sind mit 180,9 pm bis 192,8 pm deutlich kürzer. Hier haben die Stickstoffatome bei einer Gesamtkoordinationszahl von drei nur zwei benachbarte Aluminiumatome, während sie im zentralen Vierring drei benachbarte Aluminiumatome besitzen. Die Winkel im Al_2N_2 -Heterozyklus betragen an den Aluminiumatomen 83° , während sie an den Stickstoffatomen mit 87° um nur 4° größer sind. Bei nicht verbrückten viergliedrigen Hydraziden ist diese Differenz mit etwa 10° größer. In den Brücken sind die Winkel an den Aluminiumatomen mit 102° deutlich kleiner als an den Stickstoffatomen mit 124° bis 131° .

Tab. 4.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 8. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.44)

Al1-N1	196,0(2)	Al4-N3	182,4(2)
Al1-N2	196,7(2)	Al4-N7	199,7(2)
Al1-N4	180,9(2)	Al5-N4	183,9(2)
Al2-N1	197,4(2)	Al5-N5	184,1(2)
Al2-N2	196,1(2)	Al5-N8	201,2(2)
Al2-N5	181,0(2)	N1-N11	144,0(2)
Al3-N1	190,9(2)	N2-N21	144,1(2)
Al3-N3	182,8(2)	N3-N31	142,5(2)
Al3-N6	201,6(2)	N4-N41	141,9(2)
Al4-N2	191,8(2)	N5-N51	142,8(2)

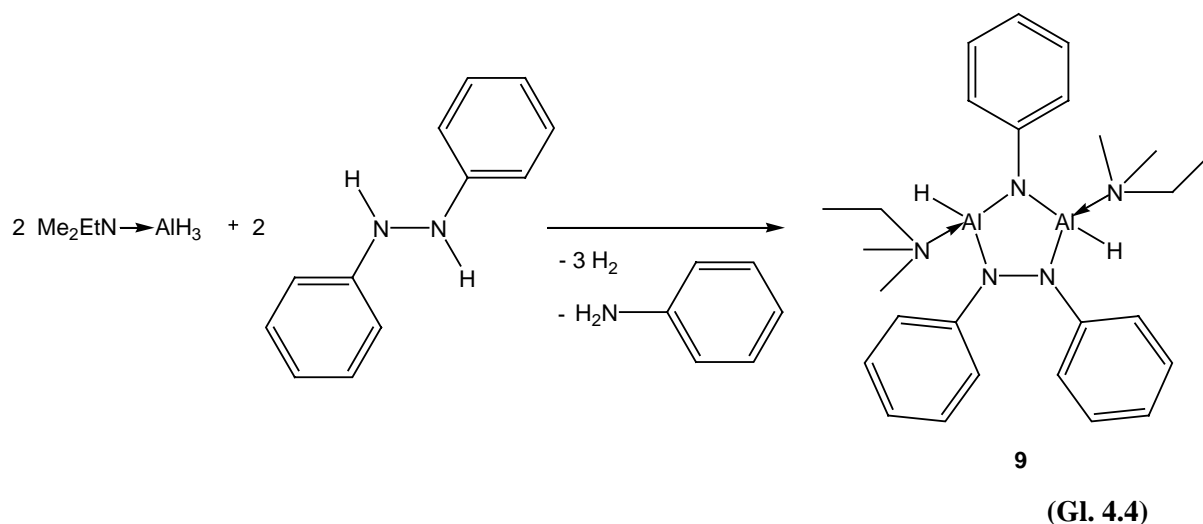
Tab. 4.6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 8. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.45)

N1-Al1-N2	83,01(7)	N3-Al3-N6	114,63(9)
N2-Al2-N1	82,81(7)	N1-Al3-N6	110,94(8)
Al1-N1-Al2	86,87(7)	Al4-N3-Al3	131,4(1)
Al2-N2-Al1	87,00(7)	N3-Al4-N2	102,77(8)
N4-Al1-N1	108,39(8)	N3-Al4-N7	112,40(9)
N4-Al1-N2	109,28(8)	N2-Al4-N7	111,22(9)
N5-Al2-N2	112,00(8)	N4-Al5-N5	102,46(8)
N5-Al2-N1	106,94(8)	N4-Al5-N8	108,80(9)
Al3-N1-Al1	121,36(9)	N5-Al5-N8	108,75(9)
Al3-N1-Al2	107,54(8)	Al1-N4-Al5	124,5(1)
Al4-N2-Al1	107,96(9)	N51-N5-Al2	117,9(1)
Al4-N2-Al2	119,79(9)	N51-N5-Al5	115,6(1)
N3-Al3-N1	102,51(8)	Al2-N5-Al5	124,1(1)

4.5 Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit N,N'-Diphenylhydrazin

Nachdem die Aluminium-Wasserstoff-Bindungen mit der Synthese von **8** ihre besondere Reaktivität gezeigt hatten, sollte eine weitere Umsetzung von Aluminiumtrihydrid mit N,N'-Diphenylhydrazin durchgeführt werden. Ich hoffte, damit zu einer Verbindung zu gelangen, in der beide Stickstoffatome als Hydrazindiid-Liganden an Aluminiumatome binden.

Für die Umsetzung löst man N,N'-Diphenylhydrazin in Toluol und versetzt es bei Raumtemperatur mit dem Alan-Aminaddukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ im Verhältnis 1 : 2. Nach dessen Zugabe entwickelte sich etwa zwei Minuten lang heftig Wasserstoff. Die vorher klare, farblose Lösung änderte innerhalb der ersten Minute nach Zugabe ihre Farbe über gelb und grün zu tiefblau. Nachdem die Lösung für weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, hellte sie sich wieder bis zu einem hellblauen Farbton auf. Aus dieser Lösung kristallisierte das Produkt bei +3 °C in Form farbloser, quaderförmiger Einkristalle. Eine Untersuchung durch Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass Verbindung **9** mit fünfgliedrigem Al_2N_3 -Heterozyklus gebildet wurde (Abb. 4.5). Somit trat die erwartete Reaktion ein, allerdings wurde die Stickstoff-Stickstoff-Bindung eines Hydrazinmoleküls gespalten (Gl. 4.4).



Die intensive intermediäre Verfärbung der Lösung gibt einen Hinweis darauf, dass möglicherweise ein homolytischer Bindungsbruch mit der Bildung radikalischer Intermediate eintritt.

Das nicht in den Heterozyklus eingebaute NC_6H_5 -Fragment wird wahrscheinlich mit einem weiteren Wasserstoffatom als Anilin in der Lösung vorgelegen haben. Dieses ließ sich aber in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht nachweisen, da es bei der Trocknung des Feststoffes im Hochvakuum wahrscheinlich entfernt wurde. Auch in einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung war es nicht zu erkennen, da es gegenüber dem Lösungsmittel Toluol nur in verschwindend geringer Konzentration vorliegt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes stimmt mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse überein. Man findet bei 4,84 ppm ein breites Singulett für die Wasserstoffatome an den Aluminiumatomen. Die Methylgruppen des Aminliganden sind aufgrund der chiralen Aluminiumatome nicht äquivalent und ergeben zwei Singuletts bei 1,81 ppm und 1,87 ppm. Die Ethylgruppe zeigt aus dem gleichen Grund zwei Quartetts bei 2,27 ppm und 2,47 ppm für die CH_2 -Einheit und ein Triplett bei 0,44 ppm für die Methylgruppe. Die insgesamt 15 Phenyl-Protonen bilden ein Multiplett im aromatischen Bereich. Während die Signale der chemisch nicht äquivalenten Phenylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht voneinander zu trennen sind, lassen sie sich im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gut unterscheiden. Die Kohlenstoffatome an der intakten Hydrazin-Einheit besitzen eine chemische Verschiebung von 154,2 ppm, während das Kohlenstoffatom am Stickstoffatom des gespaltenen Hydrazinrestes mit 157,8 ppm etwas weiter zu tiefem Feld verschoben ist.

4.5.1 Diskussion der Molekülstruktur von **9**

9 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Formeleinheiten $\text{Al}_2\text{N}_5\text{C}_{35}\text{H}_{47}$ in der Elementarzelle. Die Kristalle schließen ein halbes Molekül des Lösungsmittels Toluol pro Formeleinheit von **9** ein, das über ein Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Das zentrale Strukturelement ist ein fünfgliedriger Al_2N_3 -Heterozyklus. Die Aluminium-Stickstoff-Bindungen in diesem Ring sind mit 182-186 pm verhältnismäßig kurz, die Bindungslängen in vergleichbaren fünfgliedrigen Heterozyklen liegen im Bereich von 192-202 pm^[35]. Die Abstände der Stickstoffatome des Aminliganden von den Aluminiumatomen sind mit etwa 201 pm im üblichen Bereich für dative Aluminium-Stickstoff-Bindungen.

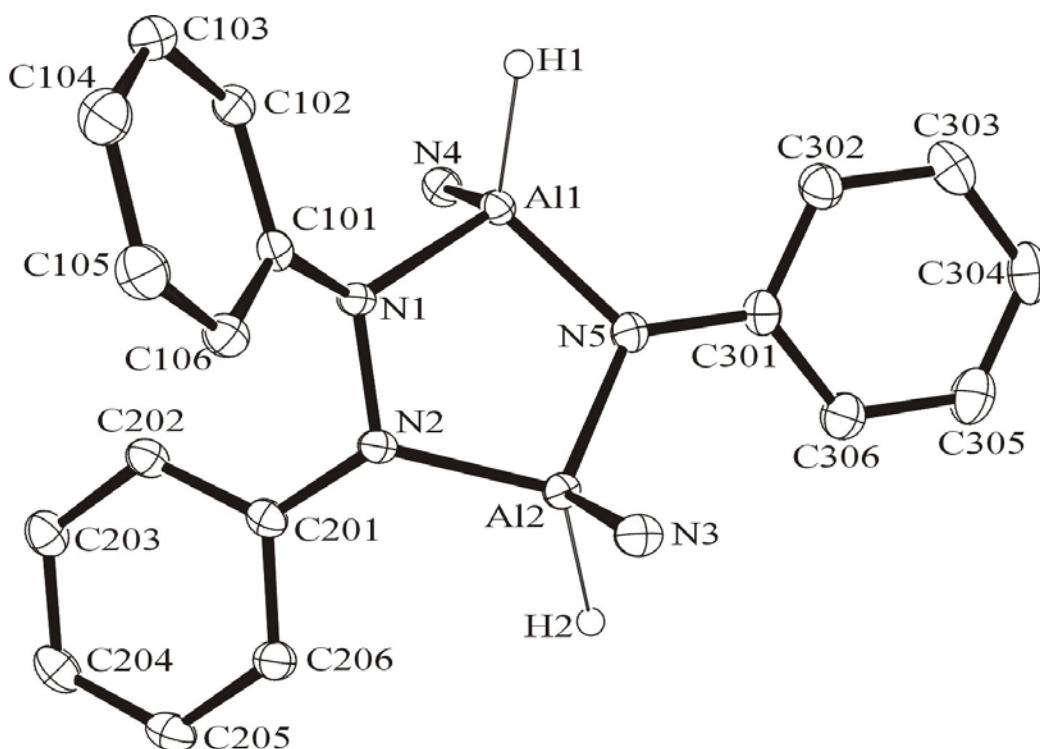


Abb. 4.5: Darstellung des Moleküls von 9. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ethyl- und Methylgruppen sowie der Wasserstoffatome (außer der Hydridatome) verzichtet. Die Wasserstoffatome an den Aluminiumatomen sind mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

Die Winkel innerhalb des Al_2N_3 -Ringes sind an den beiden Aluminiumatomen mit 101° etwas kleiner als an den Stickstoffatomen, die im Bereich von 107° bis 112° liegen. Der Heterozyklus ist nicht planar. Legt man zwei Ebenen durch Al1-N5-Al2 und N1-N2-Al2 , so schließen sie einen Winkel von $20,6^\circ$ ein. Die beiden Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils drei Stickstoffatomen und einem Wasserstoffatom umgeben. Die Stickstoffatome der intakten Hydrazin-Einheit sind pyramidal von jeweils einem Aluminium-, Kohlenstoff- und Stickstoffatom umgeben. Die an N1 und N2 gebundenen Phenylringe sind um $84,6^\circ$ gegeneinander verdreht. Der Phenylring am Stickstoffatom der gespaltenen Hydrazin-Einheit N5 steht um $24,1^\circ$ aus der Ebene Al1-N5-Al2 heraus.

Tab. 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 9. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.51)

Al1-N1	186,2(1)	Al2-N3	201,2(1)
Al1-N4	200,5(1)	Al2-N5	182,6(1)
Al1-N5	182,8(1)	Al2-H2	148(2)
Al1-H1	150(2)	N1-N2	145,5(2)
Al2-N2	186,1(1)		

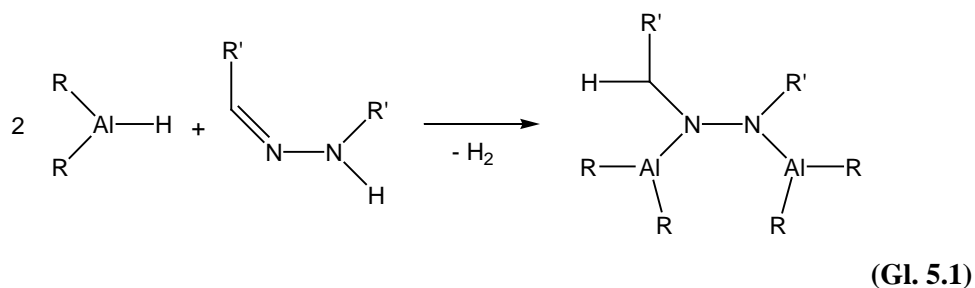
Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 9. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.52)

N5-Al1-N1	101,55(6)	N2-Al2-N3	105,98(6)
N5-Al1-N4	107,08(6)	N5-Al2-H2	123,9(8)
N1-Al1-N4	106,70(6)	N2-Al2-H2	116,5(8)
N5-Al1-H1	123,0(7)	N3-Al2-H2	98,0(8)
N1-Al1-H1	114,2(7)	N2-N1-Al1	111,87(9)
N4-Al1-H1	103,3(7)	N1-N2-Al2	112,04(9)
N5-Al2-N2	101,39(6)	Al2-N5-Al1	107,62(7)
N5-Al2-N3	109,93(6)		

5 Umsetzungen mit zweifach funktionalisierten Hydrazinderivaten

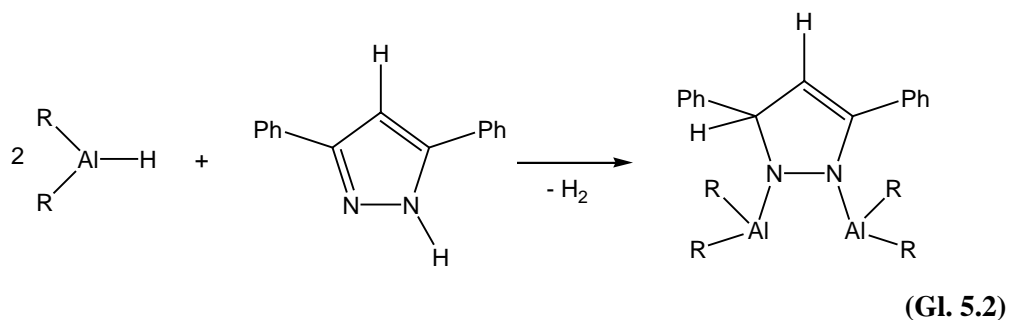
5.1 Einleitung

Moleküle mit einer Stickstoff-Stickstoff-Bindung, die neben einem Wasserstoffatom an einem Stickstoffatom eine Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung am anderen Stickstoffatom besitzen, stellen formal gesehen ebenfalls Hydrazine dar. Sie können auf zwei Arten mit Aluminiumhydriden reagieren. Zum einen ist Wasserstoffeliminierung möglich, wie in den Kapiteln 2 und 4 beschrieben, zum anderen kann aber auch die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung durch Aluminiumhydrid hydroaluminiiert werden (Gl. 5.1).



Die folgenden Versuche sollten zeigen, ob beide Reaktionswege in einer Reaktion vollzogen werden können, oder ob einer der beiden Wege bevorzugt ist.

Für die Versuche wurden Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid und Aluminiumtrihydrid verwendet. Als Hydrazinderivat kam 3,5-Diphenylpyrazol zum Einsatz. Der fünfgliedrige N₂C₃-Heterozyklus zwingt die Aluminiumatome im Falle einer erfolgreichen Reaktion auf die gleiche Seite, was zur Bildung einer chelatisierenden Lewissäure führen könnte (Gl. 5.2).



Des weiteren wurden Versuche mit 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin, das von Professor E. Kroke von der Universität Freiberg zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Diese Verbindung besitzt einen zentralen N₇C₆-Heterozyklus an dessen äußeren Kohlenstoffatomen insgesamt drei Hydrazineinheiten gebunden sind (Abb. 5.1).

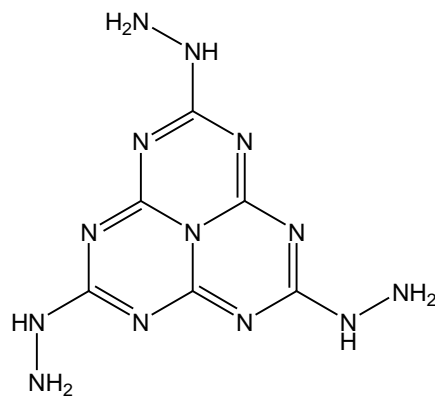
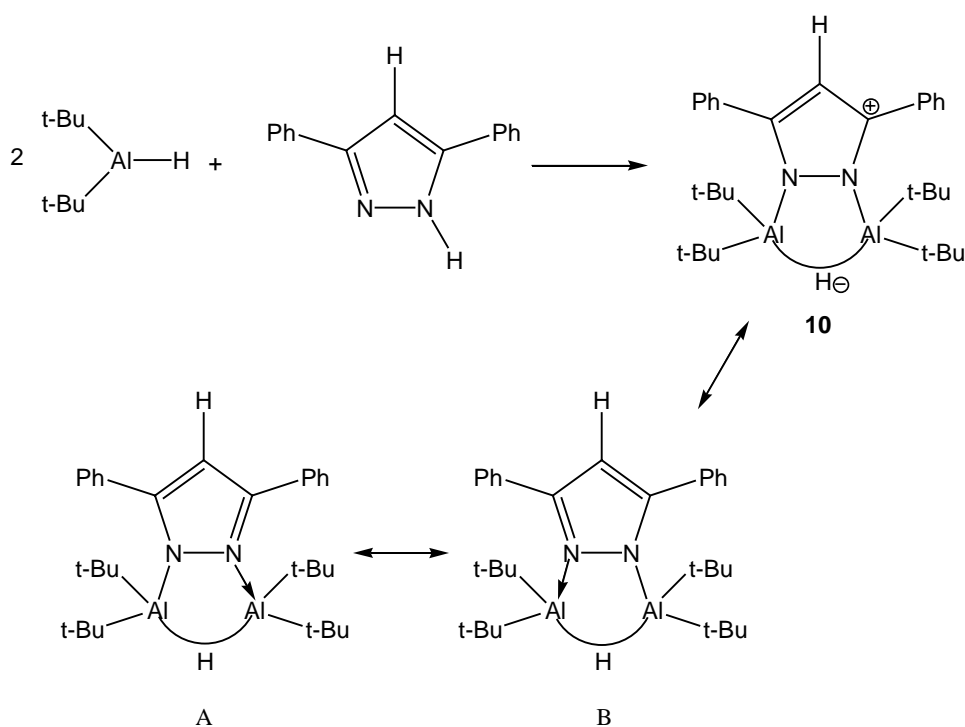


Abb. 5.1: 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin

Hier sollte vor allem die Reaktion unter Wasserstoffabspaltung an den Hydrazinfunktionen gelingen.

5.2 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 3,5-Diphenylpyrazol

Für die Umsetzung wurde eine Lösung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in *n*-Hexan zu einer Suspension von 3,5-Diphenylpyrazol in Toluol bei -10 °C im Verhältnis 2 : 1 gegeben. Die zunächst farblose Suspension klarte sofort auf und die Farbe schlug nach gelb um. Nach dem Einengen der entstandenen Lösung und Kühlung auf -15 °C, fiel das Produkt in Form farbloser Einkristalle aus. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen von Verbindung **10** (Abb. 5.2). In Übereinstimmung mit den NMR-Spektren trat zwar Wasserstoffeliminierung, nicht aber Hydroaluminierung auf. Ein Aluminiumatom bindet kovalent nach Freisetzung von Wasserstoff an ein Stickstoffatom des N₂C₃-Heterozyklus, während sich die Bindung zum zweiten Aluminiumatom als dative Wechselwirkung zum freien Elektronenpaar des zweiten Stickstoffatoms beschreiben lässt. Zwischen beiden Aluminiumatomen besteht eine 3z-2e-Al-H-Al-Brücke (Gl. 5.3).



(Gl. 5.3)

Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man die für Verbindung **10** erwarteten Signale. Die vier äquivalenten *tert*-Butylgruppen ergeben ein Singulett bei 1,10 ppm. Bei 3,41 ppm erscheint ein breites Singulett der Hydrid-Brücke und bei 6,35 ppm ein scharfes Singulett für das C-H-Proton am N₂C₃-Heterozyklus. Außerdem sind Signale im Bereich von 7,09 bis 7,48 ppm für

die insgesamt zehn Protonen der beiden Phenylringe zu sehen. Eine Hydroaluminierung müsste sich durch eine weitere Resonanz bzw. die doppelte Intensität der bereits vorhandenen C-H-Resonanz zu erkennen geben. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich kein Anzeichen für eine Hydroaluminierung beobachten, da C1 und C3 nur ein Signal bei 156,1 ppm liefern. Die beiden Kohlenstoffatome sind also chemisch äquivalent. Dies legt die Delokalisierung der Elektronen im Pyrazolring nahe, was durch die Kristallstrukturbestimmung bestätigt wird. Die analoge Umsetzung von Di(*iso*-butyl)aluminiumhydrid mit 3,5-Diphenylpyrazol wurde bereits 2001 von Winter durchgeführt, wobei das der Verbindung **10** entsprechende Produkt postuliert wurde. Grundlage bildeten NMR-Spektren und Kristallstrukturanalysen von Folgeprodukten^[55].

5.2.1 Diskussion der Molekülstruktur von **10**

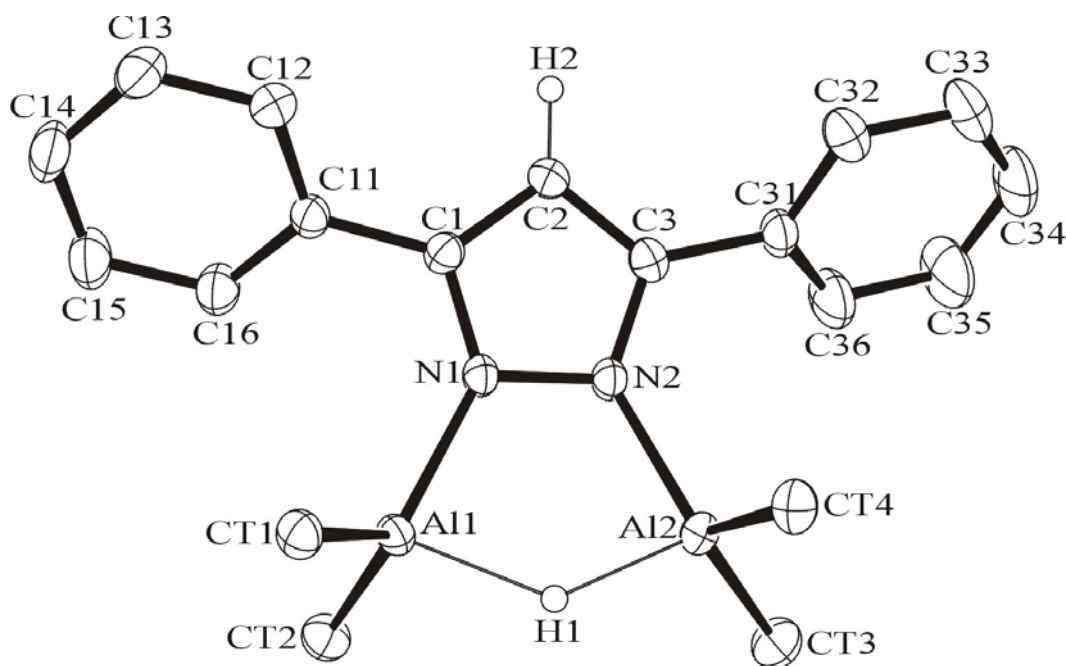


Abb. 5.2: Darstellung eines Moleküls von **10**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen und der Phenyl-Protonen verzichtet. Die Wasserstoffatome wurden mit einem künstlichen Radius abgebildet.

10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten $Al_2N_2C_{31}H_{48}$ pro Elementarzelle. Das Molekül besteht aus einem zehngliedrigen Bicyklus, der aus einem fünfgliedrigen Al_2HN_2 -Heterozyklus und dem Pyrazolring mit N1 und N2 als Brückenatomen besteht. Der Al_2HN_2 -Heterozyklus ist nahezu planar. Die Atome liegen maximal 6 pm außerhalb der gemittelten Ebene. Diese Ebene schließt mit dem Pyrazolring über die Stickstoff-Stickstoff-Achse einen Winkel von $17,4^\circ$ ein. Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Wasserstoffatom umgeben. Die beiden Aluminium-Stickstoff-Abstände sind mit 195,1 pm und 195,3 pm ungefähr gleich lang. Eine Unterscheidung von kovalent und formal dativ gebundenem Aluminiumatom lässt sich daher nicht treffen. Die Molekülstruktur lässt sich am besten durch mehrere Resonanzstrukturen beschreiben, die in Gleichung 5.3 abgebildet sind. Neben den beiden Grenzstrukturen A und B lässt sich ein Molekül konstruieren, das eine negative Ladung am verbrückenden Wasserstoffatom und eine positive Ladung im Pyrazolring aufweist. In allen Fällen sollte im Pyrazolring ein delokalisiertes, aromatisches Bindungssystem vorliegen. Das verbrückende Hydridatom liegt mit Abständen von 169 pm bzw. 177 pm ungefähr in der Mitte zwischen den beiden Aluminiumatomen. Die Winkel N-Al-H sind mit $85,8^\circ$ bzw. $87,7^\circ$ im Vergleich zum Tetraederwinkel deutlich gestaucht. Etwas ausgeglichen wird dies durch die aufgeweiteten C-Al-C-Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen mit $119,0^\circ$ bzw. $119,4^\circ$. Der Al_2HN_2 -Ring ist nahezu planar. Bezogen auf die von N2-Al2-H1 aufgespannte Ebene steht N1 um 3,3 pm aus dieser heraus. Die Phenylringe stehen in einem Winkel von $41,1^\circ$ (Ring an C1) bzw. $48,4^\circ$ (Ring an C3) zum Pyrazolring. Eine Delokalisierung der Bindungselektronen im Pyrazolring steht in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen von 135,1 pm bis 138,6 pm zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, die sich im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung befinden.

Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 10. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.58)

A11-N1	195,1(2)	A12-CT4	199,7(3)
A11-H1	177(2)	N1-N2	138,3(2)
A11-CT1	200,6(2)	N1-C1	135,1(3)
A11-CT2	200,5(2)	N2-C3	135,1(3)
A12-N2	195,3(2)	C1-C2	138,6(3)
A12-H1	169(2)	C2-C3	138,3(3)
A12-CT3	201,0(3)		

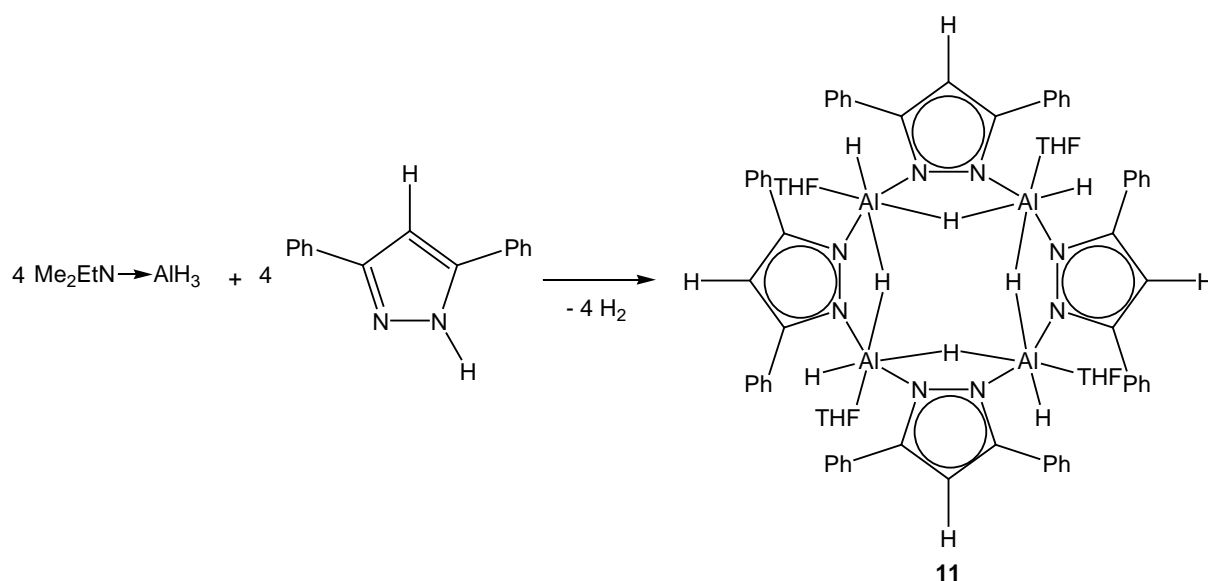
Tab. 5.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 10. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.59)

N1-A11-H1	85,8(8)	CT4-A12-CT3	119,4(1)
N1-A11-CT1	114,47(9)	C1-N1-A11	133,7(2)
N1-A11-CT2	118,2(1)	N2-N1-A11	117,5(1)
CT1-A11-H1	108,7(7)	C1-N1-N2	107,7(2)
CT2-A11-H1	103,6(8)	C3-N2-A12	131,4(2)
CT2-A11-CT1	119,0(1)	N1-N2-A12	116,2(1)
N2-A12-H1	87,7(8)	C3-N2-N1	107,7(2)
N2-A12-CT3	121,5(1)	N1-C1-C2	109,5(2)
N2-A12-CT4	109,6(1)	C3-C2-C1	105,5(2)
CT3-A12-H1	107,3(8)	N2-C3-C2	109,6(2)
CT4-A12-H1	104,9(8)		

5.3 Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 3,5-Diphenylpyrazol

Für diese Reaktion wurde 3,5-Diphenylpyrazol in *n*-Hexan in Form einer farblosen Suspension vorgelegt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Alan-Aminaddukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ im Verhältnis 1:2 versetzt. Dabei änderte die Suspension weder die Farbe noch ging der Feststoff in Lösung. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich Wasserstoff, der Niederschlag ging aber nicht in Lösung. Der farblose Feststoff löste sich nur in THF. Nachdem die Lösung eingeeengt und auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, fiel das Produkt in Form weniger farbloser Einkristalle aus. Eine Kristallstrukturanalyse ergab das Vorliegen von Verbindung **11** (Abb. 5.5).

Wie schon bei der Synthese von **10** fand lediglich eine Wasserstoffeliminierung ohne Hydroaluminierung statt. Im Unterschied zu Verbindung **10** liegen Pyrazolring und Aluminium aber im Verhältnis 1:1 vor, und es tritt Polymerisation über Al-H-Al-Bindungen auf. Nur unter Zugabe des stark koordinierenden THF löste sich der Feststoff und bildete ein Tetramer mit einem zwölfgliedrigen Al_4N_8 -Heterozyklus. Zwischen den Aluminiumatomen treten auch Hydrid-Brücken auf (Gl. 5.4).



(Gl. 5.4)

Versuche, THF durch andere koordinierende Lösungsmittel wie Di(*iso*-propyl)ether oder Diethylether zu ersetzen, blieben ohne Erfolg, da der Feststoff jeweils ungelöst blieb.

Die wenigen isolierten Einkristalle reichten nicht aus, um die Verbindung vollständig NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ließ sich das Vorliegen von **11** nicht sicher nachweisen.

Die aus THF gewachsenen Einkristalle wurden kristallstrukturanalytisch untersucht. Die Verfeinerung wurde wie üblich mit dem Programm „SHELXTL“^[56] durchgeführt. Allerdings ergab sich eine relativ große Restelektronendichte, die sich nicht bestimmten Atomen oder Molekülen zuordnen ließ. Einzelne Fragmente von THF-Molekülen deuteten aber auf die Einlagerung beträchtlicher Mengen des Lösungsmittels hin. Um dieses Problem zu lösen, wurde das Programm „PLATON/Squeeze“^[57] genutzt, das die Anzahl an „Restelektronen“ mit etwa 1430 pro Elementarzelle berechnete. Dies bedeutet, dass auf das einzelne Molekül von **11** umgerechnet ca. 360 Elektronen entfallen, was der Elektronendichte von ungefähr elf THF-Molekülen entspricht. Diese Zahl erscheint nur auf den ersten Blick sehr hoch. Sie lässt sich erklären, wenn man die Packung der Moleküle von **11** in der Elementarzelle betrachtet (Abb. 5.3). Man erkennt große Kanäle, die in der Abbildung 5.3 durch die Buchstaben A, B und C gekennzeichnet sind.

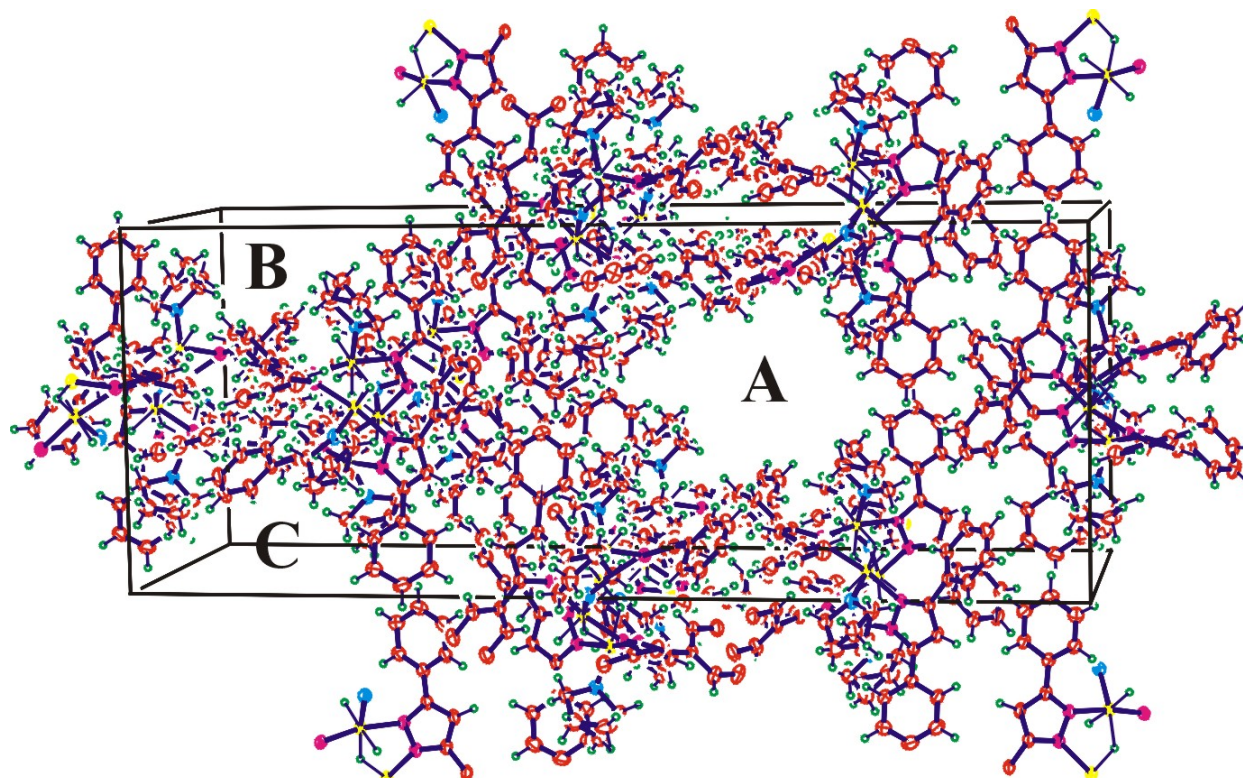


Abb. 5.3: Packung von **11** in der Elementarzelle

In diese lagern sich Lösungsmittelmoleküle ein, die nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden werden und stark fehlgeordnet sind. Dreht man die Zelle um 90° um die c-Achse, sieht man weitere gleichartige Kanäle, die im rechten Winkel zu den erstgenannten stehen. Abbildung 5.4 veranschaulicht die Verteilung der Restelektronendichte in der Elementarzelle. Die eingezeichneten Kreise entsprechen Restelektronendichten bis Werten von $0,82$ Elektronen pro \AA^3 .

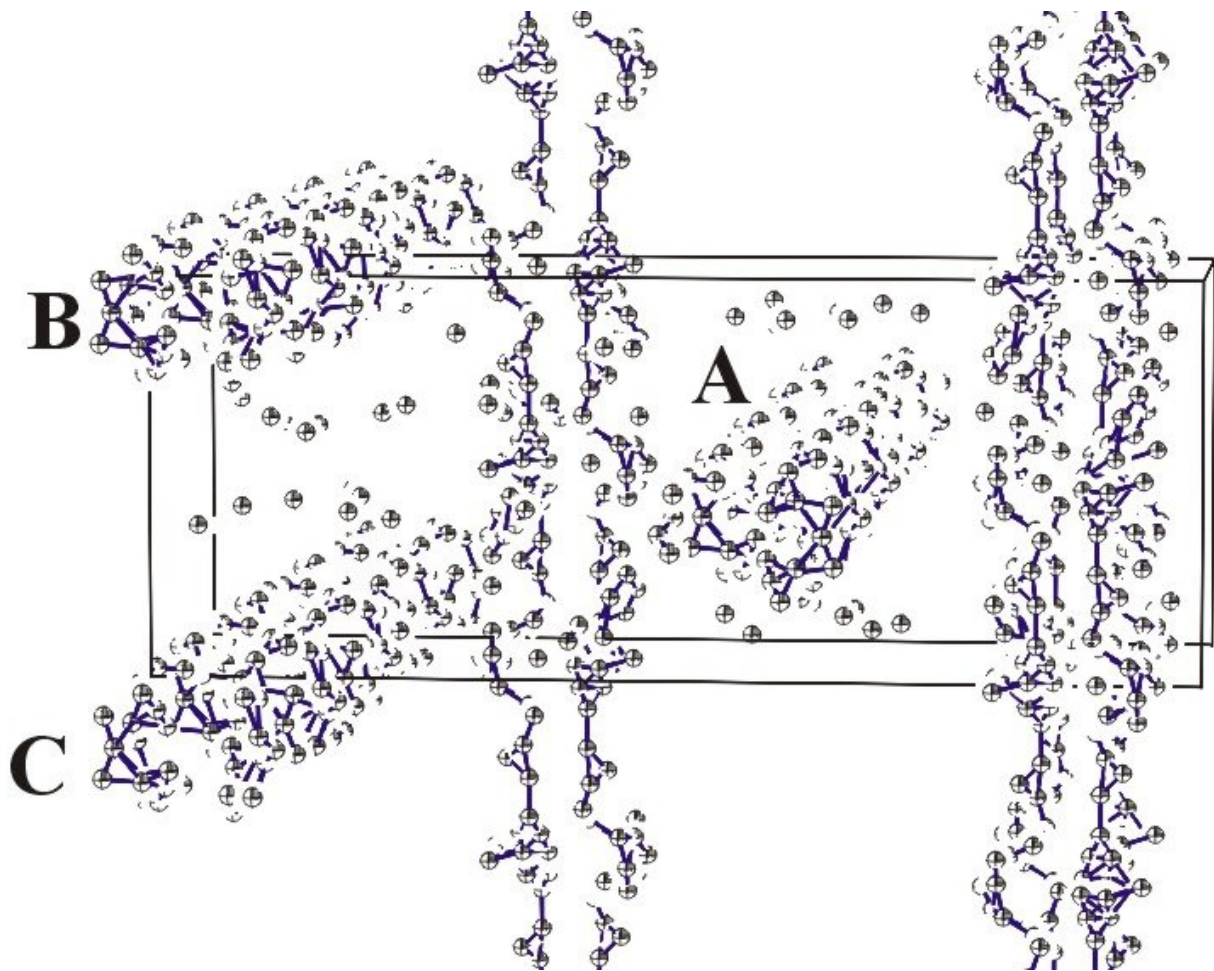


Abb. 5.4: Verteilung der Restelektronendichte in der Elementarzelle

5.3.1 Diskussion der Molekülstruktur von **11**

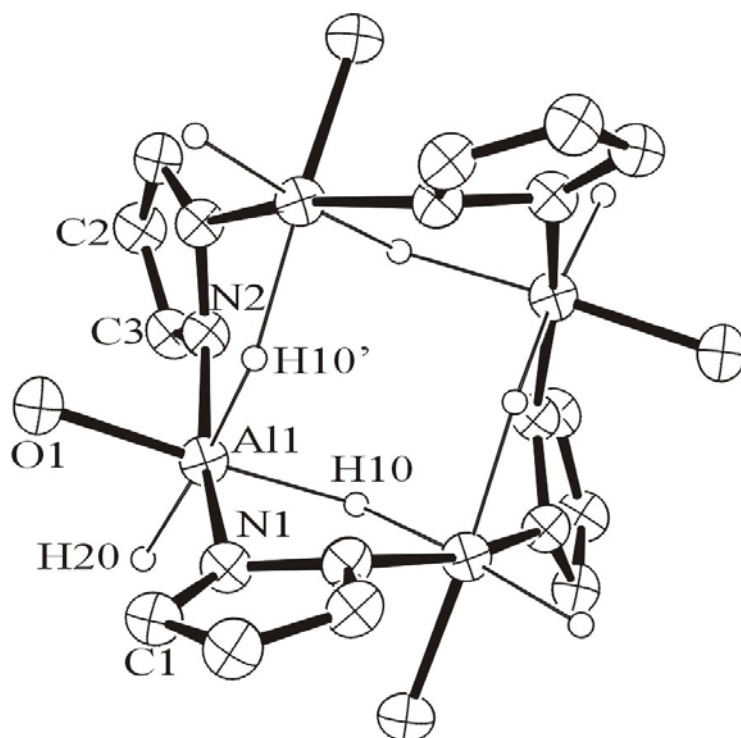


Abb. 5.5: Darstellung eines Moleküls von **11**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Phenylgruppen, der C-H-Protonen und der THF-Kohlenstoffatome verzichtet.

11 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit vier Einheiten $Al_4N_8O_4C_{76}H_{84}$ pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturelement ist ein zwölfgliedriger Aluminium-Stickstoff-Heterozyklus. Dieser wird durch kovalente und dative Bindungen zwischen den Stickstoffatomen von vier Pyrazolgruppen und vier Aluminiumatomen gebildet. Der Al_4N_8 -Ring ist nicht planar, sondern stark gefaltet (Abb. 5.6). Die vier Aluminiumatome sind zusätzlich über vier Hydridatome miteinander verbunden, so dass sich ein Al_4H_4 -Heterozyklus bildet. Die vier Aluminiumatome liegen aber nicht in einer Ebene. Zwei der Hydrid-Brücken zeigen im Bezug auf die Aluminiumatome nach oben, die anderen beiden nach unten (Abb. 5.6).

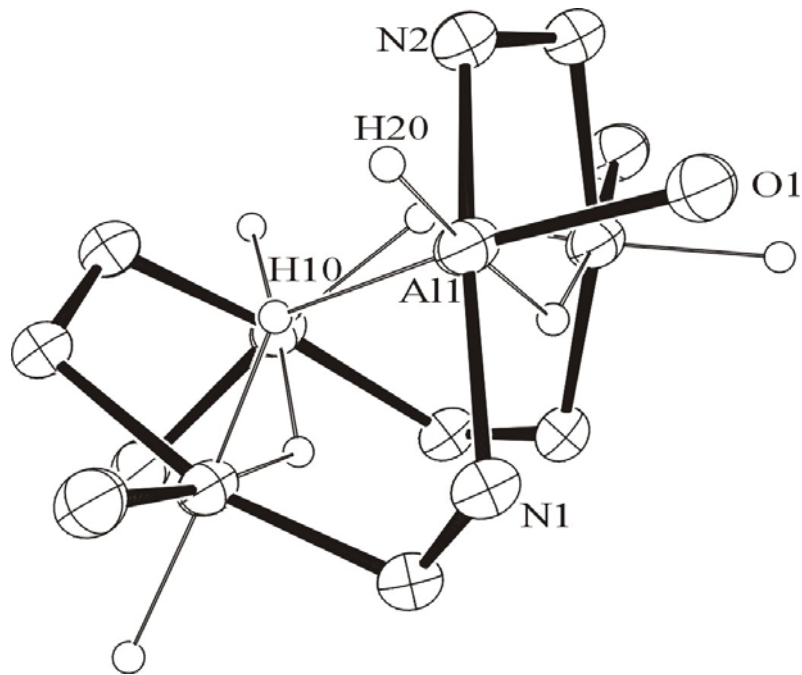


Abb. 5.6: Faltung des Al_4N_8 -Ringes.

Die Aluminiumatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Sie binden an ein terminales und zwei verbrückende Hydridatome, an zwei Stickstoffatome sowie das Sauerstoffatom eines THF-Moleküls. Während die Abstände zwischen den Stickstoffatomen und dem Aluminiumatom nahezu gleich sind (203 pm), sind bei den Wasserstoffatomen deutliche Abweichungen zu erkennen. Für die beiden endozyklischen Wasserstoffatome H10 und H10' finden sich ein langer (184 pm) und ein kurzer (162 pm) Abstand, während der Abstand zum terminalen Wasserstoffatom H20 mit 166 pm kurz ist. An den Abständen im Pyrazolring lässt sich erkennen, dass die π -Elektronen delokalisiert sind. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff- und die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen bewegen sich mit 136 pm bis 139 pm im aromatischen Bereich. Auch die Stickstoff-Stickstoff-Bindung ist mit 136,9 pm gegenüber einer Einfachbindung deutlich verkürzt. Die beiden Phenylringe eines Pyrazolringes liegen nicht in einer Ebene, sondern sind um 103° gegeneinander verdreht.

Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 11. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.65)

Al1-N1	203,7(2)	N1-N2'	136,9(2)
Al1-N2	203,3(2)	N1-C1	136,3(3)
Al1-H10	184(2)	N2-C3	135,8(3)
Al1-H10'	162(1)	C1-C2'	139,5(3)
Al1-H20	166(3)	C2-C3	138,4(3)
Al1-O1	202,5(2)		

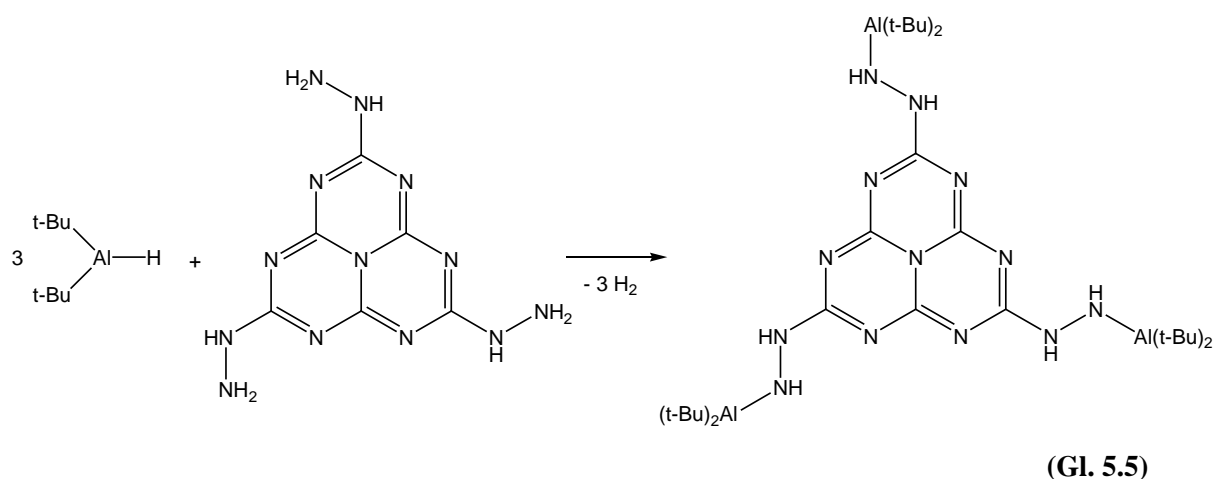
Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 11. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.66)

N2-Al1-N1	165,97(8)	C3-N2-Al1	132,3(1)
O1-Al1-N1	93,07(7)	C3-N2-N1''	107,9(2)
O1-Al1-N2	88,65(7)	N1-C1-C2'	108,3(2)
N2'-N1-Al1	110,3(1)	N1-C1-C100	124,7(2)
C1-N1-Al1	138,2(1)	C2'-C1-C100	127,1(2)
C1-N1-N2'	108,5(2)	C3-C2-C1''	106,0(2)
C11-O1-Al1	129,2(1)	N2-C3-C2	109,3(2)
C14-O1-Al1	119,6(2)	N2-C3-C200	122,7(2)
N1''-N2-Al1	115,0(1)		

Die Symmetrieäquivalenten Atome wurden durch die Symmetrieoperationen ' $y, -x+1, -z$ und '' $-y+1, x, -z$ erzeugt.

5.4 Reaktionen mit 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin

Um das 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin mit Aluminiumhydrid zur Reaktion zu bringen und jeden Hydrazinrest einmal zu aluminieren, wurde Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit dem Hydrazin zuerst im Verhältnis 3:1 umgesetzt (Gl. 5.5).

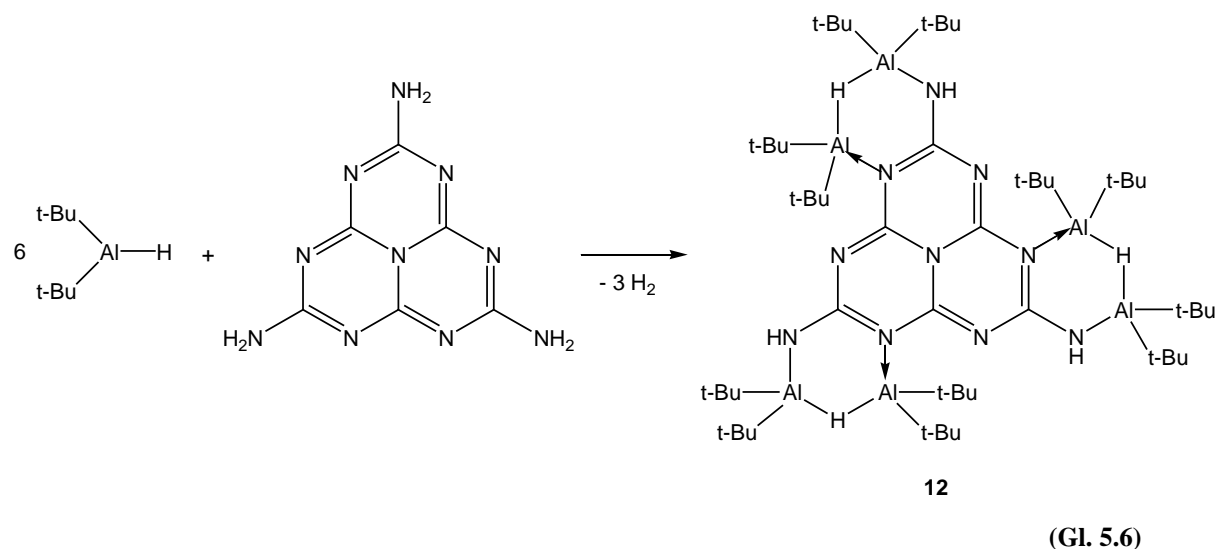


Mehrere Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen führten aber zu keinem Ergebnis. Das schwerlösliche 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin ging nicht in Lösung und wurde auch in den NMR-Spektren der Reaktionslösungen nicht identifiziert, die lediglich die Signale von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid aufweisen. Weitere Versuche mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid und Aluminiumtrihydrid, in denen sowohl unterschiedliche Verhältnisse der Edukte (von 1:1- bis zu 9:1-Umsetzungen) als auch verschiedene Reaktionsbedingungen im Bezug auf Reaktionsdauer und Temperatur gewählt wurden, blieben ebenfalls erfolglos. Da das Alan-Aminaddukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ bei Raumtemperatur flüssig ist, wurden hiermit auch Umsetzungen ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt. Auch diese Umsetzungen führten nicht zum Erfolg.

5.5 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin

Um zu klären, ob eine Reaktion mit einem solchen Heterozyklensystem wie dem des 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin überhaupt möglich ist, wurde anschließend versucht, Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin umzusetzen. Diese Verbindung ist die Ausgangsverbindung zur Synthese von 2,5,8-Trihydrazino-tri-*s*-triazin. Sie wurde erstmalig von Schnick synthetisiert^[58] und mir von Professor Kroke in Form des nicht aufgearbeiteten Rohproduktes zur Verfügung gestellt.

Das Aluminiumhydrid sollte mit dem 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin prinzipiell unter Wasserstoffeliminierung, durch dative Anlagerung oder durch Hydroaluminierung einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung reagieren können. Tatsächlich wurden die drei Aminfunktionen unter Abspaltung eines Äquivalents Wasserstoff aluminiiert. Zusätzlich lagerte sich jeweils ein weiteres Aluminiumhydridmolekül über eine dative Bindung an ein Gerüst-Stickstoffatom an, wobei zusätzlich zwischen benachbarten Aluminiumatomen eine Hydridbrücke gebildet wurde (Gl. 5.6).



Für die Reaktion wurde 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin als Suspension in Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in *n*-Hexan im molaren Verhältnis 1 : 3 umgesetzt. Die zunächst farblose Suspension änderte die Farbe nach gelb, und elementarer Wasserstoff entstand. Nachdem die ungelösten Bestandteile abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt wurde, verblieb ein lackartiger, gelb-grüner

Rückstand. Dieser wurde in 1,2-Difluorbenzol gelöst und auf -30 °C gekühlt. Das Produkt fiel in Form gelber Einkristalle aus, deren röntgenstrukturanalytische Untersuchung das Vorliegen von Verbindung **12** ergab (Abb. 5.7). Obwohl die Umsetzung im Verhältnis 1 : 3 durchgeführt wurde, bildete sich ein Produkt mit sechs Aluminiumatomen. Dies dürfte daran liegen, dass das 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin als nicht aufgereinigtes Rohprodukt eingesetzt wurde und nur ein Teil die angegebene Zusammensetzung aufwies.

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigte das Vorliegen von Verbindung **12**. Man beobachtet zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen an den kovalent bzw. dativ gebundenen Aluminiumatomen bei 1,16 ppm und 1,23 ppm. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen bilden ein Singulett bei 6,33 ppm und die Wasserstoffatome der Hydridbrücken eines bei 2,88 ppm. Das in der Kristallstruktur eingelagerte Lösungsmittel 1,2-Difluorbenzol verursacht zwei Multipletts im Bereich von 6,43 ppm bis 6,47 ppm und von 6,61 ppm bis 6,68 ppm. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man die nicht-äquivalenten *tert*-Butylgruppen. Sie liefern zwei Signalsätze bei 16,1 ppm (Al-C) und 30,8 ppm (Methyl-C) sowie bei 16,4 ppm (Al-C) und 30,9 ppm (Methyl-C). Für die Kohlenstoffatome im Triazin-Gerüst sind erwartungsgemäß zwei Signale zu sehen. Eines bei 149,3 ppm für die drei inneren, ausschließlich von tertiären Stickstoffatomen umgebenen Kohlenstoffatome und ein zweites bei 161,6 ppm für die drei äußeren Kohlenstoffatome, die je zwei tertiäre und ein sekundäres Stickstoffatom als Nachbarn haben.

5.5.1 Diskussion der Molekülstruktur von **12**

Bei den Strukturparametern handelt es sich um ein vorläufiges Ergebnis, da eine starke Fehlordnung keine vollständige Verfeinerung erlaubte. In dem Kristall sind zwei Moleküle des Lösungsmittels 1,2-Difluorbenzol pro Formeleinheit von **12** eingelagert. Diese befinden sich ober- und unterhalb des Stickstoff-Kohlenstoff-Ringsystems. Sie sind stark fehlgeordnet und ließen sich bisher nicht endgültig verfeinern.

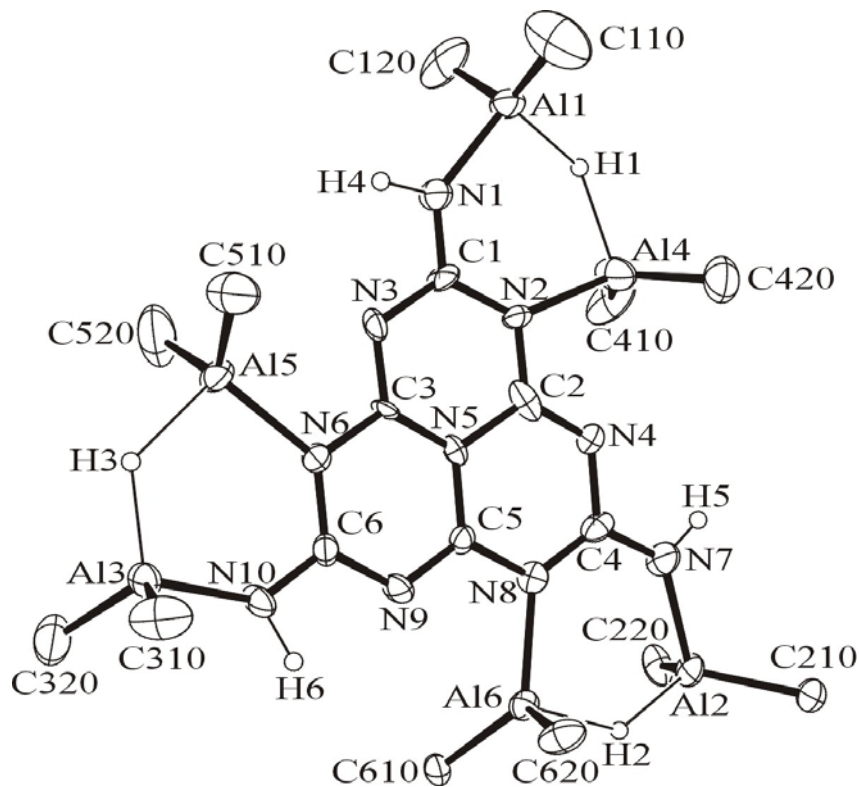


Abb. 5.7: Darstellung eines Moleküls von **12**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen verzichtet. Die Wasserstoffatome sind mit einem künstlichen Radius gezeichnet.

12 kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ mit sechs Einheiten $\text{Al}_6\text{N}_{10}\text{F}_4\text{C}_{66}\text{H}_{122}$ pro Elementarzelle. Das Molekül besteht aus einem aromatischen Stickstoff-Kohlenstoff-Ringgerüst, bei dem drei N_3C_3 -Heterozyklen miteinander verbunden sind. An den drei äußeren Kohlenstoffatomen C1, C4 und C6 befindet sich jeweils eine N-H-Einheit, an die ein Aluminiumatom gebunden ist. Diese Aluminiumatome sind an die Stickstoffatome kovalent gebunden, sie besitzen Bindungslängen zwischen 188 pm und 194 pm. Drei weitere Aluminiumatome sind jeweils benachbart zur Amino-Aluminiumeinheit an ein Stickstoffatom des Heterozyklus dativ koordiniert. Hier liegen die Al-N-Abstände zwischen 198 pm und 202 pm. Zwischen benachbarten Aluminiumatomen bildet sich jeweils eine Hydridbrücke aus. Durch diese Anordnung werden drei sechsgliedrige $\text{Al}_2\text{HN}_2\text{C}$ -Heterozyklen gebildet. Alle Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Sie binden jeweils an zwei Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen, an ein Stickstoffatom des Ringgerüsts und an das Wasserstoffatom der Hydridbrücke. Die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen am

Aluminium sind mit 120° bis 132° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppen aufgeweitet. Im $\text{Al}_2\text{HN}_2\text{C}$ -Heterozyklus sind die Winkel am Kohlenstoffatom mit 117° bis 122° nahezu im erwarteten Bereich der sp^2 -Hybridisierung. An den Stickstoffatomen sind sie dagegen mit 132° bis 137° deutlich größer. Der Grund hierfür könnte in einer Abstoßung zwischen den Aluminiumatomen liegen. Da die Kohlenstoffatome Teil eines starren, sehr inflexiblen aromatischen Systems sind, ist hier eine Winkeländerung nicht ohne weiteres möglich.

Der zentrale N_7C_6 -Heterozyklus ist aufgrund seiner Aromatizität nahezu planar. N5 ragt aus der Ebene über alle Atome des aromatischen Systems mit 7 pm am weitesten heraus. Die $\text{Al}_2\text{HN}_2\text{C}$ -Heterozyklen sind ebenfalls nahezu planar, die Aluminiumatome befinden sich in einem Bereich von 13 pm bis 27 pm ober- bzw. unterhalb der jeweiligen NCN-Ebene.

Da diese Abweichungen nicht sehr groß sind, kann man die Anordnung der Aluminium-, Stickstoff- und Ringkohlenstoffatome als nahezu planar beschreiben. Die *tert*-Butylgruppen, von denen einige eine Fehlordnung aufweisen, stehen zu dieser Ebene senkrecht und bilden dadurch ober- und unterhalb der Heterozyklenebene eine Art „Zaun“ (Abb. 5.8). In den beiden dadurch entstehenden Hohlräumen lagert sich jeweils ein Lösungsmittelmolekül ein. Wie oben erwähnt verhindert die Fehlordnung dieser Moleküle die endgültige Verfeinerung.

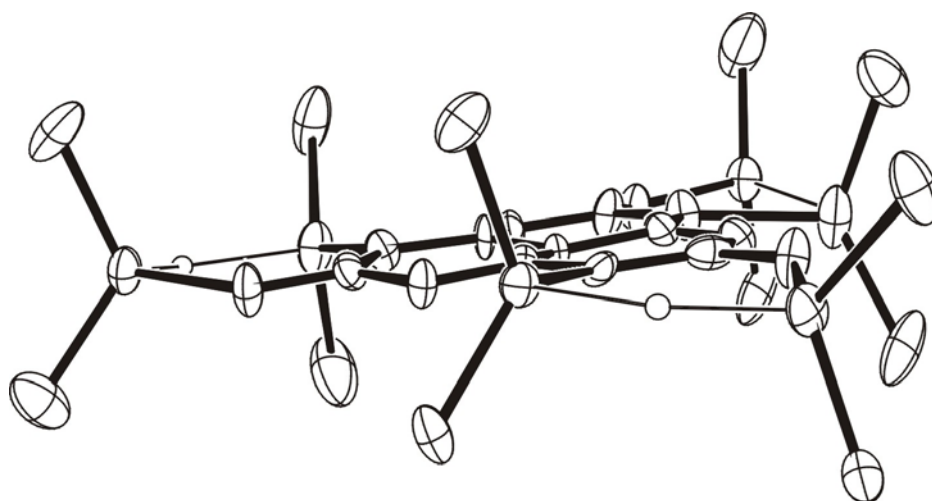


Abb. 5.8: Anordnung der *tert*-Butylgruppen von 12. Aufgrund der Fehlordnungen sind nur die inneren Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen gezeichnet.

Tab. 5.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 12. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.72)

Al1-N1	188,7(5)	Al6-C610	198,5(6)
Al1-C120	202(1)	Al6-N8	199,7(5)
Al1-C110	201(1)	Al6-H2	185(6)
Al1-H1	173(5)	N1-C1	129,8(7)
Al2-N7	192,4(6)	N2-C2	131,3(7)
Al2-C220	196,9(6)	N2-C1	138,8(6)
Al2-C210	200,6(6)	N3-C3	130,8(6)
Al2-H2	172(6)	N3-C1	135,6(7)
Al3-N10	193,7(5)	N4-C2	131,7(8)
Al3-C320	196,2(7)	N4-C4	139,4(7)
Al3-C310	200,3(7)	N5-C3	137,6(6)
Al3-H3	176(5)	N5-C5	138,3(7)
Al4-C410	197,0(9)	N5-C2	141,0(6)
Al4-N2	202,0(5)	N6-C3	135,9(6)
Al4-C420	203(1)	N6-C6	139,5(7)
Al4-H1	178(5)	N7-C4	129,1(7)
Al5-C510	200,0(7)	N8-C5	135,3(6)
Al5-N6	198,0(5)	N8-C4	137,8(7)
Al5-C520	201,0(8)	N9-C5	129,0(6)
Al5-H3	187(6)	N9-C6	137,3(7)
Al6-C620	199,7(6)	N10-C6	130,8(6)

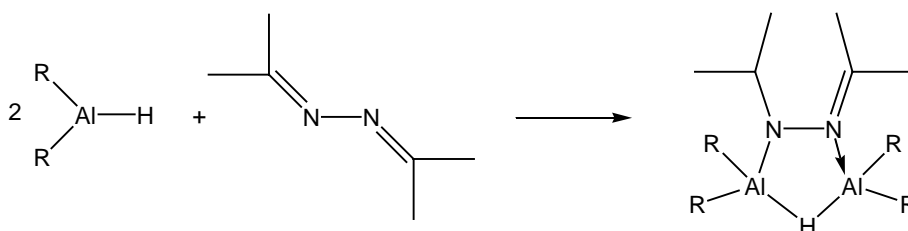
Tab. 5.6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 12. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.73)

N1-A11-C120	102,2(5)	N6-A15-C520	111,8(3)
N1-A11-C110	108,3(3)	C620-A16-C610	123,6(3)
C120-A11-C110	132,3(6)	C620-A16-N8	107,0(2)
N7-A12-C220	103,3(3)	C610-A16-N8	120,8(2)
N7-A12-C210	108,0(2)	C1-N1-A11	137,5(4)
C220-A12-C210	119,5(3)	C2-N2-A14	106,4(4)
N10-A13-C320	106,4(3)	C1-N2-A14	133,2(4)
N10-A13-C310	107,0(3)	C3-N6-A15	108,5(3)
C320-A13-C310	119,4(4)	C6-N6-A15	134,5(3)
C410-A14-N2	116,6(4)	C4-N7-A12	132,8(4)
C410-A14-C420	127,1(8)	C5-N8-A16	108,9(3)
N2-A14-C420	104,7(8)	C4-N8-A16	131,7(4)
C510-A15-N6	116,0(3)	C6-N10-A13	133,2(4)
C510-A15-C520	122,6(4)		

6 Hydroaluminierungen

6.1 Einleitung

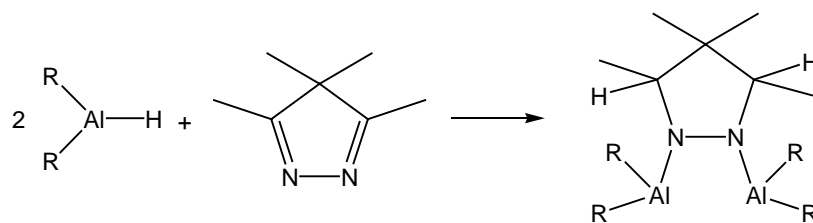
Im Rahmen seiner Doktorarbeit hat Molter bereits einige Versuche zur Synthese von Hydraziden durch Hydroaluminierung durchgeführt. Er setzte offenkettige Diazabutadiene ein und kam zu dem Ergebnis, dass sich meist nur eine der beiden Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hydroaluminieren lässt, während die andere intakt bleibt und über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms dativ an ein weiteres Aluminiumatom bindet^[30] (Gl. 6.1).



(Gl. 6.1)

Nur im Fall der Umsetzung von Aluminiumtrihydrid mit Acetonazin gelang die Hydroaluminierung beider Doppelbindungen. Allerdings ließ sich das Produkt aufgrund seiner Instabilität nur in geringen Ausbeuten isolieren^[46].

In dieser Arbeit wurden weitere Umsetzungen mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid und Diethylaluminiumhydrid durchgeführt. Als Diazinderivat kam 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol zum Einsatz. Der Vorteil dieser Verbindung liegt zum einen darin, dass aufgrund des zyklischen Aufbaus mit kleinen Alkylresten an den Ringkohlenstoffatomen beide Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen relativ frei zugänglich sind.



(Gl. 6.2)

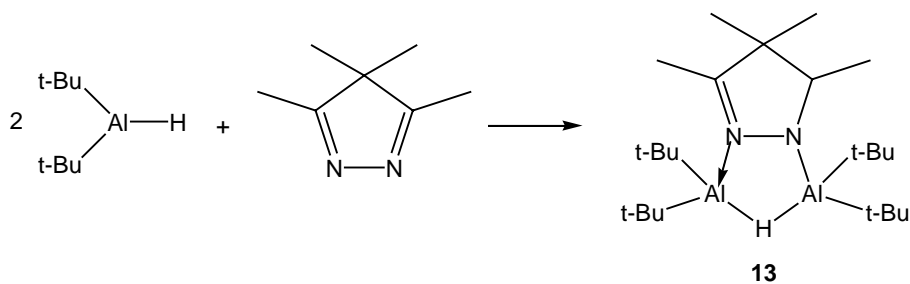
Zum anderen müssen sich beide Aluminiumatome in einem hypothetischen Produkt in die gleiche Richtung orientieren und könnten so, analog zu den Umsetzungen in Kapitel 5, zur Bildung von chelatisierenden Lewissäuren führen (Gl. 6.2).

6.2 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2 : 1

Bei der Reaktion von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol sollte prinzipiell eine beidseitige Hydroaluminierung gelingen. Im Gegensatz zu den offenkettigen Verbindungen, die Molter einsetzte, liegt hier das Diazin aufgrund der zyklischen Struktur nicht in der *trans*-Form vor.

Für die Reaktion wurde eine Lösung von 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in *n*-Pentan im Verhältnis 1 : 2 umgesetzt. Die zunächst gelbe Lösung änderte ihre Farbe sofort nach tiefrot. Nachdem die Lösung eingeeengt und auf +3 °C gekühlt wurde, fiel Verbindung **13** in Form gelber Einkristalle aus (Abb. 6.1).

Im Produkt binden zwei Di(*tert*-butyl)aluminiumhydridmoleküle an den Pyrazolring. Allerdings wird wie bei den Verbindungen von Molter^[30] nur eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung hydroaluminiert. Das zweite Aluminiumatom wird wie auch bei der Synthese von **10** koordinativ durch das freie Elektronenpaar des verbleibenden Stickstoffatoms gebunden und ist über eine 3z-2e-Al-H-Al-Bindung mit dem zweiten Metallatom verbunden (Gl. 6.3).



(Gl. 6.3)

Die einfache anstelle der eigentlich angestrebten doppelten Hydroaluminierung ließ sich leicht zum einen anhand der Ergebnisse der röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen, zum anderen durch die NMR-Spektren belegen. Diese zeigen, dass im Pyrazolring ein Kohlenstoffatom an einer Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung und eines an einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung beteiligt ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man Resonanzen bei 66,6 ppm (N-C) bzw. bei 155,9 ppm (N=C). Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei 3,43 ppm ein Quartett zu erkennen, das durch das durch Hydroaluminierung eingeführte Wasserstoffatom und seine Kopplung zur benachbarten Methylgruppe zurückzuführen ist. Die beiden Methylgruppen der CMe_2 -Gruppe bilden je ein Singulett bei 0,48 ppm und 0,63 ppm. Das Singulett der Methylgruppe am Kohlenstoffatom der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist mit 1,49 ppm deutlich zu tiefem Feld verschoben. Das Signal der Methylgruppe an der hydroaluminierten Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung spaltet aufgrund der Kopplung zum benachbarten Proton zu einem Dublett auf und liegt bei 0,98 ppm. Das Signal des Wasserstoffatoms der Hydrid-Brücke erscheint als breites Singulett bei 2,97 ppm.

Aus dem Lösungsmittelgemisch der Reaktion (Toluol/*n*-Pentan) ließen sich Einkristalle von **13** isolieren, die allerdings verzwillingt waren und eine Überlagerung von Stickstoff-Kohlenstoff-Doppel- und Einfachbindungen zeigten. Weitere Kristallzuchtversuche aus anderen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, *n*-Hexan, *c*-Pentan, Toluol, 1,2-Difluorbenzol, THF und Diethylether und mit unterschiedlichen Temperaturgradienten führten zum gleichen Ergebnis. Aus diesem Grund wird auf eine vollständige Strukturdiskussion verzichtet und statt dessen nur auf einige vorläufige Ergebnisse eingegangen.

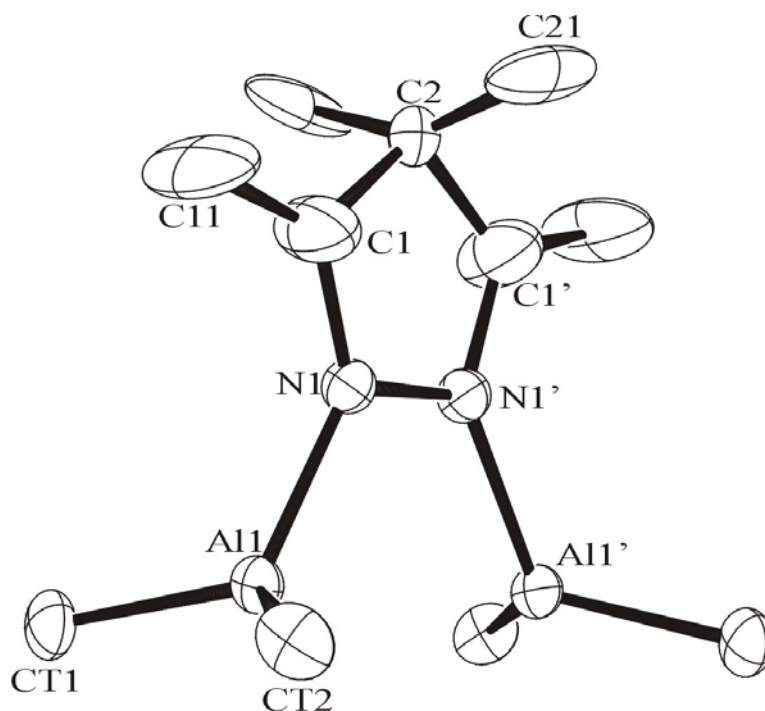


Abb. 6.1: Darstellung eines Moleküls von **13**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen an den *tert*-Butylgruppen und der Wasserstoffatome verzichtet.

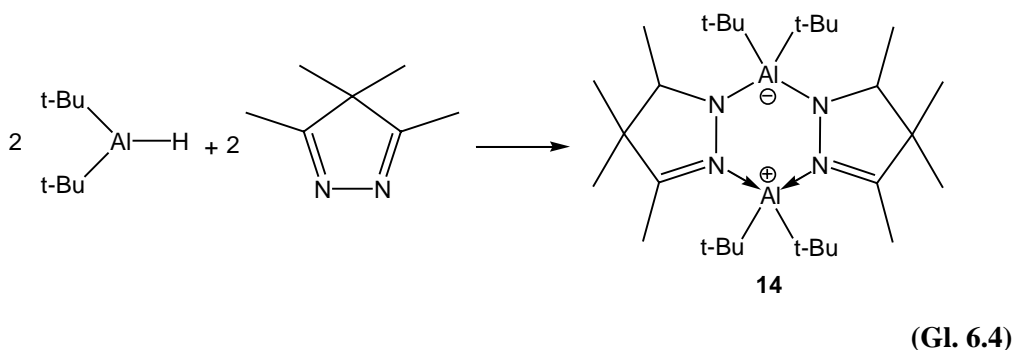
13 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2$ mit vier Einheiten $\text{Al}_2\text{N}_2\text{C}_{23}\text{H}_{50}$ pro Elementarzelle. Das Molekül enthält eine Spiegelebene, durch die beide Hälften des Moleküls ineinander überführt werden. Dadurch Überlagern sich Stickstoff-Kohlenstoff-Doppel- und Einfachbindungen. Aus diesen Gründen mitteln sich die Abstände zwischen N1 und C1 sowie N1' und C1' aus. Auch die Winkel an C1 und C1' entsprechen Mittelwerten. Die Bindungslänge N1-C1 beträgt 137 pm und liegt zwischen der Länge einer Stickstoff-Kohlenstoff-Einfach- und einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Die Struktur kann zwar nicht vollständig aufgelöst werden, sie gibt aber im Einklang mit den NMR-Spektren deutliche Hinweise auf eine einfache Hydroaluminierung.

Zur Erzielung einer vollständigen, doppelten Hydroaluminierung wurden Versuche unter Zugabe von Katalysatoren durchgeführt. Zur Anwendung kamen drei Ni^{2+} -Verbindungen und eine Zr^{4+} -Verbindung, da diese bereits früher erfolgreich bei Hydroaluminierungsreaktionen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen eingesetzt wurden^[59-62]. Diese Experimente führten zum gleichen Ergebnis wie die Umsetzungen ohne Katalysator.

6.3 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 1 : 1

Im folgenden wurde 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in *n*-Hexan im molaren Verhältnis von 1 : 1 umgesetzt. Die zunächst gelbe Lösung änderte ihre Farbe sofort nach orange. Nachdem die Lösung eingengt und auf -15 °C gekühlt wurde, fiel das Produkt in Form farbloser Einkristalle aus. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle belegte das Vorliegen von Verbindung **14** (Abb. 6.2).

Wie erwartet, wurde eine Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Pyrazolringes hydroalumiiniert. Das Molekül lag im Festkörper dimer vor. Hierbei ist erwähnenswert, dass es kein zentrosymmetrisches, sondern ein spiegelsymmetrisches Dimer bildete, bei dem die beiden neuen Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen und die beiden intakten Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen jeweils an ein Aluminiumatom binden (Gl. 6.4).

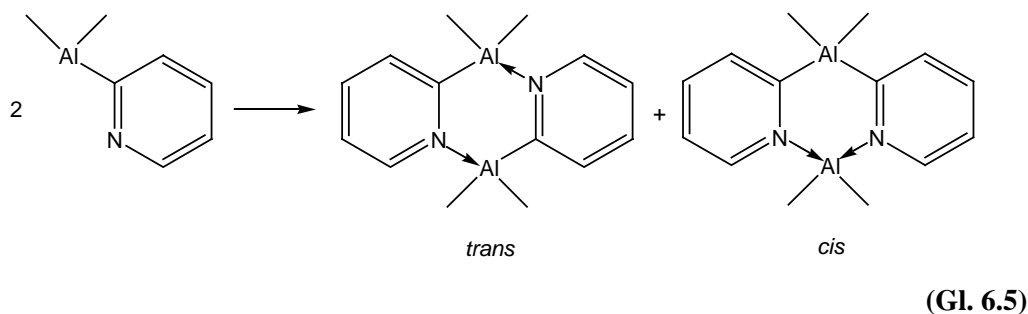


Insgesamt bildete sich also eine zwitterionische Verbindung mit einer negativen bzw. einer positiven Ladung lokalisiert an den Aluminiumatomen. Die Ursache für diese nicht erwartete Konstitution - vergleichbare Umsetzungen von Molter führten zum zentrosymmetrischen Dimer - liegt vielleicht in der bevorzugten Bildung zweier harter bzw. zweier weicher Zentren an jeweils einem Aluminiumatom.

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt diese besondere Anordnung. Die *tert*-Butylgruppen liefern zwei Singulets bei 1,11 ppm und 1,40 ppm, in Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines Dimers auch in Lösung, da im Monomer die *tert*-Butylgruppen äquivalent sind. Für die Pyrazolringe entsprechen die Signale den Erwartungen. Man findet zwei Singulets bei 0,73 ppm und 1,03 ppm für die beiden Methylgruppen am zweiten Kohlenstoffatom des

N_2C_3 -Heterozyklus sowie ein Singulett bei 1,70 ppm für die Methylgruppen an den Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Methylgruppen an den hydroaluminiumierten Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen liefern ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 1,09 ppm. Die addierten Wasserstoffatome ergeben ein Quartett bei 3,86 ppm.

Das dimere Dimethylaluminiumpyridyl entsteht wie Verbindung **14** durch die Knüpfung zweier dativer Bindungen von jeweils einem Stickstoffatom zum Aluminiumatom des anderen Monomers. Wright et al. zeigten, dass sich bei Raumtemperatur ein 50 zu 50 Gemisch aus der zu Verbindung **14** vergleichbaren *cis*-Form und der *trans*-Form bildet (Gl. 6.5)^[63].



Dieses Gemisch wandelte Wright durch Erwärmen der Reaktionsmischung vollständig in die *trans*-Form um. Versuche, aus Verbindung **14** ebenfalls auf diesem Weg das *trans*-Isomer zu erzeugen, schlugen fehl. Auch bei höheren Temperaturen und längerer Reaktionszeit (**14** in siedendem Toluol für vier Tage), wurde im NMR-Spektrum ausschließlich das *cis*-Isomer gefunden.

6.3.1 Diskussion der Molekülstruktur von **14**

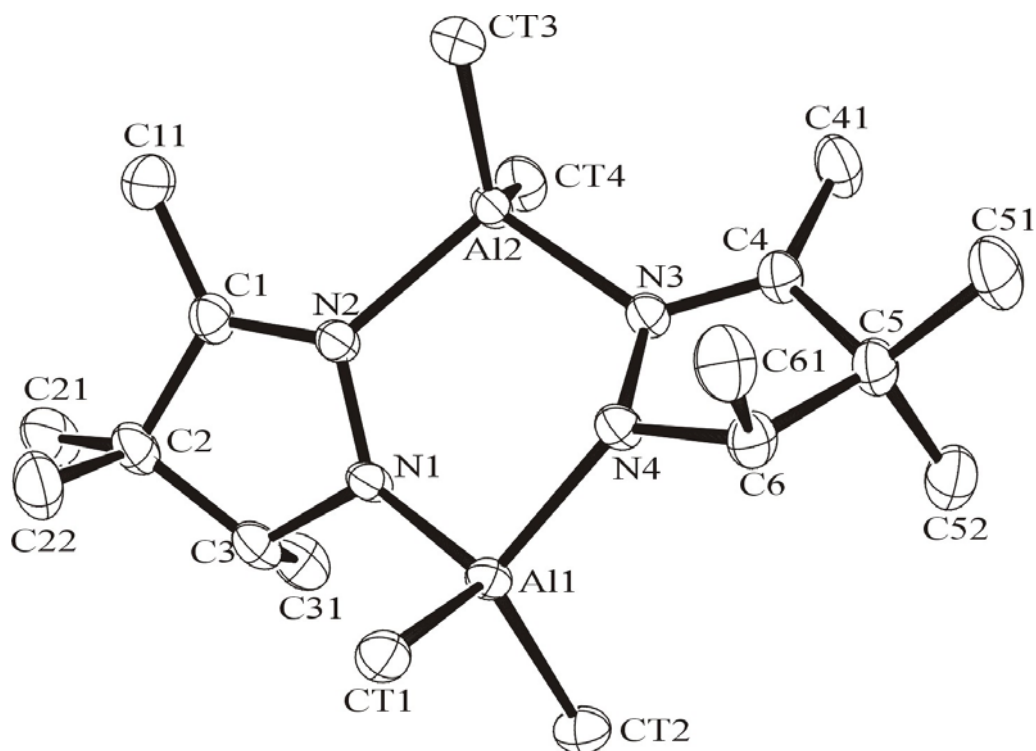


Abb. 6.2: Darstellung eines Moleküls von **14**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen an den *tert*-Butylgruppen und der Wasserstoffatome verzichtet.

14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Einheiten $Al_2N_4C_{37}H_{70}$ pro Elementarzelle. Pro Formeleinheit von **14** ist ein Lösungsmittelmolekül Toluol in den Kristall eingelagert. Die Verbindung liegt als Dimer mit einem zentralen sechsgliedrigen Al_2N_4 -Heterozyklus vor. Jeweils eine der beiden Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der Pyrazolringe wurde hydroaluminiiert. Durch die Dimerisierung entstehen unterschiedliche Bindungssituationen an den beiden Aluminiumatomen. Al1 ist vierfach kovalent gebunden mit Abständen von 190 pm zu den Stickstoffatomen und 203 pm zu den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen. Al2 hingegen ist nur an die beiden Kohlenstoffatome kovalent gebunden mit Abständen von 202 pm bzw. 203 pm. Die beiden Stickstoffatome bilden dative Bindungen aus, die mit 199 pm deutlich länger als die Bindungen an Al1 sind.

Die Winkel, die von den Stickstoffatomen an den Aluminiumatomen eingeschlossen werden, sind mit 101° etwa gleich groß. Die Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen unterscheiden

sich dagegen signifikant. Während der Winkel CT1-Al1-CT2 $114,1^\circ$ beträgt, ist der Winkel CT3-Al2-CT4 an Al2 mit $123,5^\circ$ um über 9° größer. Dies könnte mit den längeren Aluminium-Stickstoff-Bindungen an Al2 in Zusammenhang stehen, da dann die sterische Abstoßung zu den Atomen und Gruppen des Ringes kleiner wird. Die Winkel an den Stickstoffatomen innerhalb des Al_2N_4 -Ringes unterscheiden sich ebenfalls. Die Winkel an N1 und N4 sind mit 124° um 6° größer als die Winkel an N2 und N3. An den Bindungslängen in den Pyrazolringen lässt sich ebenfalls die Folge der Hydroaluminierung ablesen. So sind die Abstände zwischen N1 und C3 sowie zwischen N4 und C6 mit $149,1$ pm im Bereich einer Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung, während die Bindungen N2-C1 und N3-C4 mit 130 pm im Bereich einer Doppelbindung liegen. Die Winkel an den Kohlenstoffatomen C3 und C6 liegen im Bereich von 104° bis 110° und zeigen dadurch die verzerrt tetraedrische Koordination dieser Kohlenstoffatome. Im Gegensatz dazu liegen die Winkel N2-C1-C11 und N3-C4-C41 mit 125° im Bereich der trigonal planaren Koordination. Legt man jeweils eine Ebene durch Al1-N1-N4 und Al2-N2-N3, so sind diese beiden Ebenen entlang einer Achse Al1-Al2 um $21,8^\circ$ verdreht. Die beiden Pyrazolringe sind gegeneinander um $58,7^\circ$ gedreht. Der zentrale sechsgliedrige Al_2N_4 -Heterozyklus liegt in der Twist-Konformation vor. Für einen C_6 -Ring müssen die Torsionswinkel entlang des Ringes hierzu in der Folge +a, -b, -b, +a, -b, -b vorliegen^[64]. In Verbindung **14** betragen die Torsionswinkel entlang des Ringes $+55^\circ$, -26° , -27° , $+54^\circ$, -29° und -31° . Sie entsprechen sehr gut den Werten, die für Phosphor-Kohlenstoff-Hydrazide (PCN_4), welche in Twist-Form kristallisieren, gefunden wurden^[65,66]. Die Methylgruppen C31 und C61 stehen ungefähr 157 pm aus der Ebene des jeweiligen Pyrazolringes heraus. Die Kohlenstoffatome C3 und C6 müssen also sp^3 -hybridisiert sein, d.h. die Hydroaluminierung muss an den Bindungen N1-C3 und N4-C6 stattgefunden haben.

Tab. 6.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 14. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.78)

Al1-N1	190,2(2)	Al2-CT4	203,1(2)
Al1-N4	190,4(2)	N1-N2	140,2(2)
Al1-CT1	203,3(2)	N1-C3	149,1(3)
Al1-CT2	203,2(2)	N2-C1	130,2(3)
Al2-N2	198,9(2)	N3-N4	139,9(2)
Al2-N3	198,6(2)	N4-C6	149,1(3)
Al2-CT3	202,3(3)	N3-C4	130,0(3)

Tab. 6.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 14. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.79)

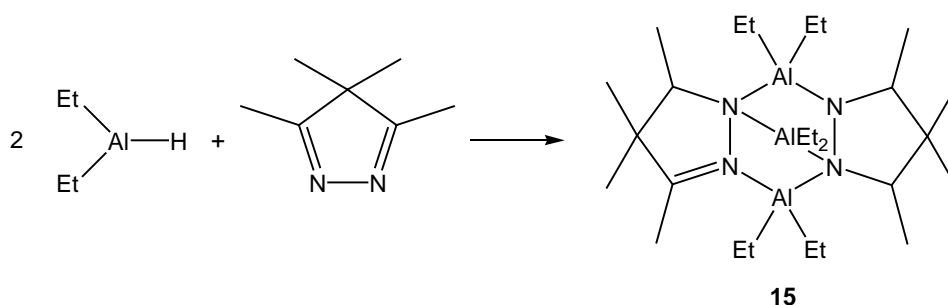
N1-Al1-N4	100,56(8)	N2-C1-C11	125,3(2)
CT2-Al1-CT1	114,1(1)	N2-C1-C2	111,7(2)
N3-Al2-N2	101,46(7)	N1-C3-C31	110,2(2)
CT3-Al2-CT4	123,5(1)	N1-C3-C2	104,2(2)
N2-N1-Al1	124,4(1)	N3-C4-C41	125,5(2)
N1-N2-Al2	118,3(1)	N3-C4-C5	112,1(2)
N4-N3-Al2	118,8(1)	N4-C6-C61	110,8(2)
N3-N4-Al1	124,3(1)	N4-C6-C5	104,2(2)

6.4 Umsetzung von Diethylaluminiumhydrid mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2 : 1

Da die Versuche mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid ähnliche Ergebnisse wie die von Molter brachten, sollten nun Reaktionen mit kleineren Alkylresten am Aluminium untersucht werden. Dazu wurde Diethylaluminiumhydrid eingesetzt, das zwar reaktiver als Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid, aber weniger reaktiv als Aluminiumtrihydrid ist.

Für die Umsetzung wurde Diethylaluminiumhydrid zu einer Lösung von 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol in Toluol im Verhältnis 2 : 1 gegeben. Die Farbe der Pyrazollösung schlug augenblicklich von gelb nach tiefrot um. Nachdem die Reaktionsmischung einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufkonzentriert wurde, erhielt man bei +3 °C das Produkt in Form gelber, tetraederförmiger Einkristalle. Die Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie zeigte, dass sich Verbindung **15** gebildet hatte.

Interessanterweise besitzt das Produkt ein Verhältnis Aluminium zu Pyrazol von 3:2. Ein Pyrazolring wurde zweifach, der andere nur einfach hydroaluminiiert (Gl. 6.6).



(Gl. 6.6)

Dem Ziel, eine vollständige Hydroaluminierung der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen zu erreichen, ist man also einen Schritt näher gekommen, da die Reduktion von drei der vier Doppelbindungen eintrat. Der Versuch, auch die vierte Bindung zu hydroaluminieren, schlug bisher fehl. Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeit als auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 111 °C führten nicht zum Erfolg.

Obwohl bei dieser Umsetzung die Edukte im Verhältnis 2:1 eingesetzt wurden, bildete sich ausschließlich das 3:2-Produkt **15**. Diese Beobachtung wiederholte sich auch bei Versuchen mit einem größeren Überschuss von Diethylaluminiumhydrid (3:1 und 9:1). Setzte man die Edukte im stöchiometrisch richtigen Verhältnis ein, bildete sich zunächst nicht die

Verbindung **15**. Die entsprechenden Signale waren in den NMR-Spektren nicht zu finden. Nachdem die Reaktionsmischung aber über einige Tage auf 70 °C aufgeheizt wurde, lieferte sie die gleichen Spektren wie **15**. Möglicherweise wirkt Aluminiumhydrid in der Reaktion gleichzeitig als Katalysator und wird daher im Überschuss benötigt. In diesem Fall könnte die 3:2-Umsetzung aufgrund des fehlenden Überschusses nicht direkt zu **15** führen. Führt man der Reaktion aber Energie in Form von Wärme zu, wird das Fehlen des Katalysators möglicherweise ausgeglichen.

Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigte das Vorliegen von Verbindung **15**. Man findet im Bereich von -0,14 ppm bis 0,58 ppm zwei Multipletts für die insgesamt sechs CH_2 -Gruppen der Ethylreste sowie ein Multiplett im Bereich von 1,36 ppm bis 1,46 ppm für die zugehörigen CH_3 -Gruppen. Im Bereich von 0,50 ppm bis 0,77 ppm finden sich vier Singulets für die Methylgruppen der beiden CMe_2 -Einheiten der Pyrazolringe. Ein Zeichen für die dreifache Hydroaluminierung sind drei Dubletts im Bereich von 1,06 ppm bis 1,18 ppm für die Methylgruppen an den hydroaluminieren Kohlenstoffatomen. Die vierte Methylgruppe zeigt ein zu tiefem Feld verschobenes Singulett bei 1,53 ppm. Außerdem findet man zwei Quartetts im Verhältnis von 2:1 bei 3,15 ppm und 3,36 ppm, die durch die zwei C-H-Protonen des einen N_2C_3 -Fünfringes und das eine C-H-Proton des anderen N_2C_3 -Heterozyklus verursacht werden.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte sich die dreifache Hydroaluminierung. Hier finden sich drei Signale bei 63,4 ppm, 64,2 ppm und 64,7 ppm für die durch Hydroaluminierung vierfach koordinierten Kohlenstoffatome, während bei 175,8 ppm das Signal für das Kohlenstoffatom der verbliebenen Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zu finden ist.

6.4.1 Diskussion der Molekülstruktur von 15

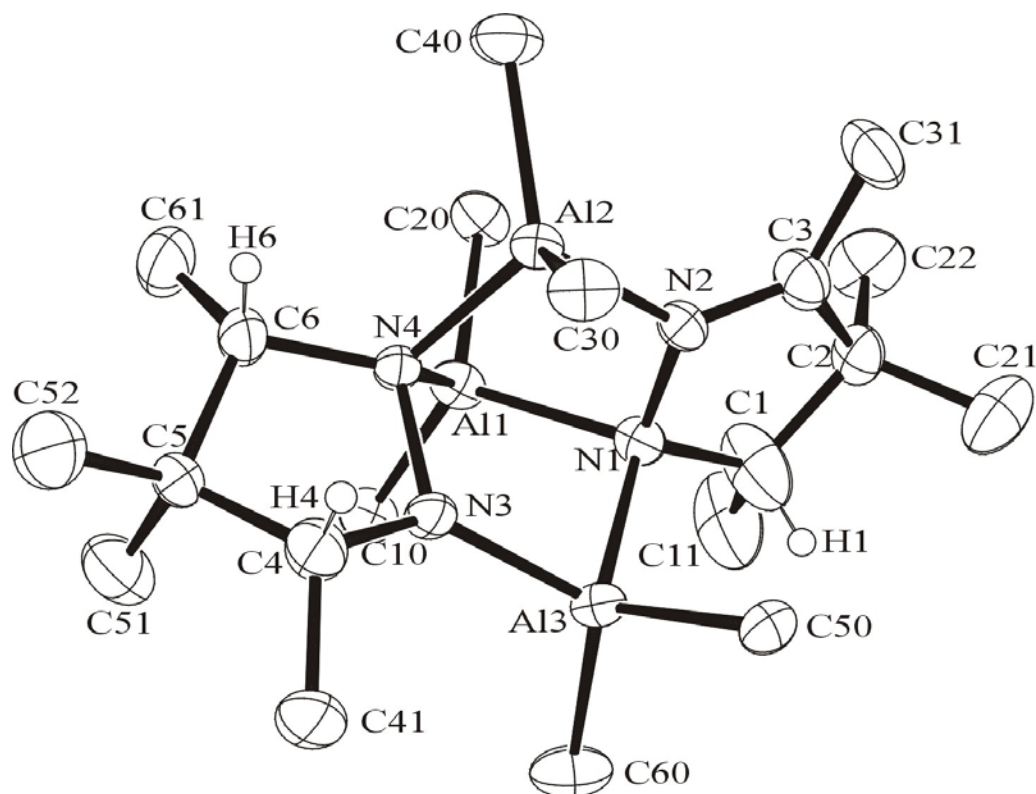


Abb. 6.3: Darstellung eines Moleküls von 15. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methylgruppen der Ethyleinheiten und der Wasserstoffatome außer den N-H-Wasserstoffatomen verzichtet. Diese sind mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

15 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Einheiten $\text{Al}_3\text{N}_4\text{C}_{26}\text{H}_{57}$ pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturelement ist ein sechsgliedriger Al_2N_4 -Heterozyklus. Dieser wird diagonal von einer weiteren Aluminiumeinheit verbrückt. Der Sechsring liegt in der Boot-Konformation vor. Legt man jeweils eine Ebene durch N1-N2-Al2-N4 bzw. N1-Al3-N3-N4, erkennt man, dass diese beiden Ebenen über die Achse N1-N4 einen Winkel von $72,7^\circ$ einschließen. Die Ebene N1-Al1-N4 am verbrückenden Aluminiumatom weist zu den vorgenannten Ebenen einen Winkel von ungefähr 53° auf. Man kann die Struktur auch als Bicyklus beschreiben, in dem zwei fünfgliedrige Al_2N_3 -Heterozyklen über die Gruppe N1-Al1-N4 miteinander verbunden sind. Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Kohlenstoffatomen der Ethylgruppen und zwei Stickstoffatomen der

Pyrazolringe koordiniert. Zwei Stickstoffatome (N2 und N3) sind jeweils von einem Aluminium-, einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom nahezu trigonal planar umgeben. Die Winkelsummen betragen an N2 $359,6^\circ$ und an N3 $359,2^\circ$. Die anderen beiden Stickstoffatome (N1 und N4) sind verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Aluminiumatomen, einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom koordiniert. Die Winkel N4-Al2-N2 mit $89,1^\circ$ und N3-Al3-N1 mit $89,8^\circ$ an den Aluminiumatomen innerhalb des zentralen sechsgliedrigen Al-N-Heterozyklus sind etwa gleich groß. Anders verhalten sich aufgrund der unterschiedlichen Koordination die Winkel an den Stickstoffatomen. An den dreifach koordinierten N2 und N3 betragen die Winkel N1-N2-Al2 $117,1^\circ$ und N4-N3-Al3 $120,8^\circ$, während an den vierfach koordinierten N1 und N4 die Winkel N2-N1-Al3 $105,8^\circ$ und N3-N4-Al2 $102,2^\circ$ betragen. Ein Vergleich der Aluminium-Stickstoff-Abstände zeigt, dass sich der doppelt hydroalumierte Pyrazolring etwas näher an der durch die drei Aluminiumatome aufgespannten Ebene befindet. Die Abstände zwischen N2 bzw. N3 und den Aluminiumatomen liegen bei etwa 200 pm, während sie zwischen N1 bzw. N4 und den Aluminiumatomen in einem Bereich von 185,7 bis 195,9 pm liegen. Die Abstände zwischen den Aluminiumatomen und den Kohlenstoffatomen der Ethylgruppen liegen mit 196,5 pm bis 198,1 pm im normalen Bereich.

Die beiden Pyrazolringe unterscheiden sich voneinander aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen. Während der Ring an N1-N2 nahezu planar ist, ist der Ring an N3-N4 aufgrund der beidseitigen Hydroaluminierung nicht planar. Dies wird durch die sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C4 und C6 verursacht. Der Pyrazolring liegt in Twist-Konformation vor. Die Abstände zwischen N3 und C4 mit 145,1 pm sowie N4 und C6 mit 151,3 pm entsprechen Einfachbindungen und zeigen, dass an diesem Pyrazolring beide Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hydroaluminert wurden. Im zweiten N_2C_3 -Heterozyklus findet man eine Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung mit einer Länge von 150,5 pm zwischen N1 und C1 sowie eine Doppelbindung mit einer Länge von 128,6 pm zwischen N2 und C3. Aus der Ebene dieses nahezu planaren Pyrazolringes steht die Methylgruppe C11 am sp^3 -hybridisierten C1 um ungefähr 52 pm heraus. Die Winkelsumme an C3 beträgt genau 360° , und C31 liegt in der Ebene des Pyrazolringes.

Tab. 6.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 15. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.85)

Al1-N1	200,3(2)	Al3-N3	185,7(2)
Al1-N4	195,9(2)	Al3-C50	197,9(3)
Al1-C10	196,5(3)	Al3-C60	198,1(3)
Al1-C20	198,0(3)	N1-N2	145,3(3)
Al2-N2	200,1(2)	N1-C1	150,5(4)
Al2-N4	193,5(2)	N2-C3	128,6(3)
Al2-C30	196,5(3)	N3-N4	150,9(3)
Al2-C40	198,0(3)	N3-C4	145,1(3)
Al3-N1	201,8(2)	N4-C6	151,3(3)

Tab. 6.4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 15. (Alle Werte: siehe Anhang Tab. 10.86)

Al1-N1-Al3	102,79(9)	N4-Al2-N2	89,10(9)
Al2-N4-Al1	107,78(9)	C30-Al2-N2	112,2(1)
N4-Al1-N1	86,79(8)	C40-Al2-N2	108,9(1)
C10-Al1-N1	115,0(1)	N3-N4-Al2	102,2(1)
C20-Al1-N1	107,7(1)	C6-N4-Al2	113,1(2)
N4-Al1-C10	116,3(1)	C3-N2-Al2	130,9(2)
N4-Al1-C20	115,3(1)	N1-N2-Al2	117,1(1)
C10-Al1-C20	112,9(1)	N3-Al3-C50	119,4(1)
N3-N4-Al1	101,9(1)	N3-Al3-C60	115,3(1)
C6-N4-Al1	123,3(2)	C50-Al3-C60	111,9(1)
N2-N1-Al1	102,5(1)	N3-Al3-N1	89,79(9)
C1-N1-Al1	125,9(2)	C50-Al3-N1	106,5(1)
N4-Al2-C30	116,1(1)	C60-Al3-N1	111,1(1)
N4-Al2-C40	112,0(1)	N2-N1-Al3	105,8(1)
C30-Al2-C40	115,4(1)	N4-N3-Al3	120,8(1)

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese einiger neuer Hydrazide (**1-4, 7**) der schweren Elemente der dritten Hauptgruppe. Diese besitzen zwar die bekannten Struktur motive, zeigen zum Teil aber Besonderheiten bezüglich ihres Verhaltens in Lösung (Abb. 7.1).

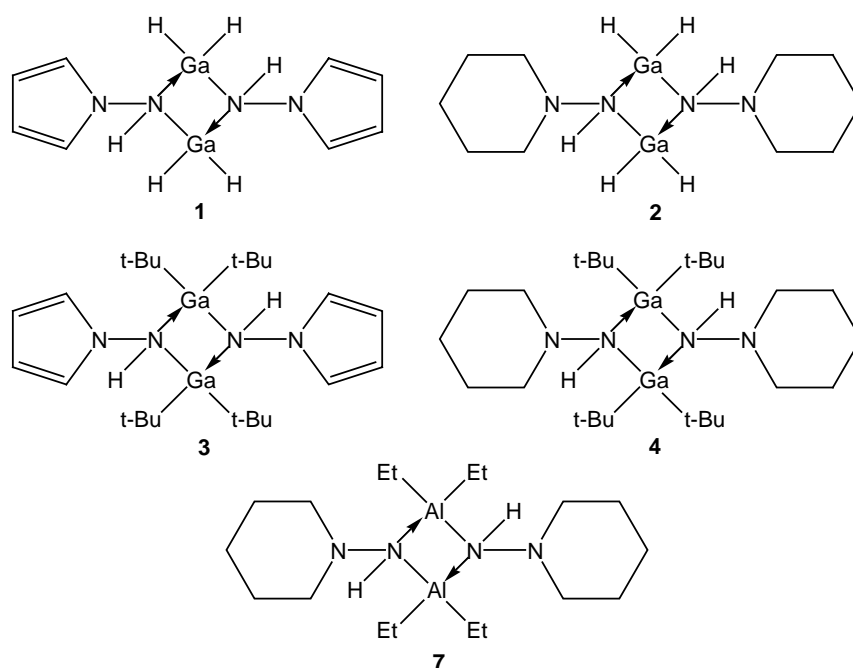


Abb. 7.1: *trans*-ständige Hydrazide

Die Verbindungen kristallisieren in dimerer Form mit einem zentralen viergliedrigen M₂N₂-Heterozyklus. Die Hydrazinreste und damit auch die Protonen an den Ringstickstoffatomen stehen im Festkörper in *trans*-Stellung zueinander. **7** zeigt das für Aluminiumhydrazide typische Verhalten in Lösung und liegt ausschließlich in der zentrosymmetrischen Form vor. Für bisher beschriebene Galliumhydrazide wurde dagegen in Lösung immer ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren nachgewiesen. Für Verbindung **3** tritt diese Isomerie erstmals nicht auf, sie liegt somit sowohl im Festkörper als auch in Lösung nur in Form des *trans*-Isomers vor.

Zwei weitere in dieser Arbeit erhaltene Aluminiumhydrazide mit zentralen viergliedrigen Al_2N_2 -Heterozyklen zeigen interessante strukturelle Besonderheiten (Abb. 7.2).

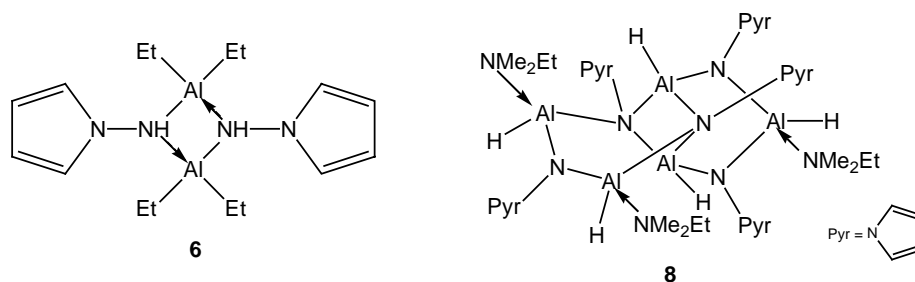


Abb. 7.2: *cis*-ständige Hydrazide

Beide Verbindungen besitzen *cis*-ständige Hydrazinreste am zentralen $\text{Al}_2\text{-N}_2$ -Heterozyklus und repräsentieren damit die ersten bekannten Vertreter mit diesem Strukturmotiv bei Aluminiumhydraziden. Aufgrund der *cis*-Anordnung der Hydrazinreste sind die Heterozyklen nicht planar. Verbindung **6** zeigt in Lösung die von den Galliumhydraziden bekannte *cis-trans*-Isomerie, die bei Aluminiumhydraziden eher eine Ausnahme darstellt. Verbindung **8** wurde unter Wasserstoffeliminierung bei der Umsetzung von Aluminiumtrihydrid mit Aminopyrrol erhalten. Aufgrund der hohen Funktionalität des Hydrids bildet sich eine einmalige Käfigverbindung, in der ein zentraler Heterozyklus jeweils von einer Al-N-Al- bzw. N-Al-N-Einheit überbrückt wird.

Die Umsetzung von Aluminiumtrihydrid mit N,N'-Diphenylhydrazin ergibt ein Hydrazid mit einem fünfgliedrigem Al_2N_3 -Heterozyklus (Abb. 7.3).

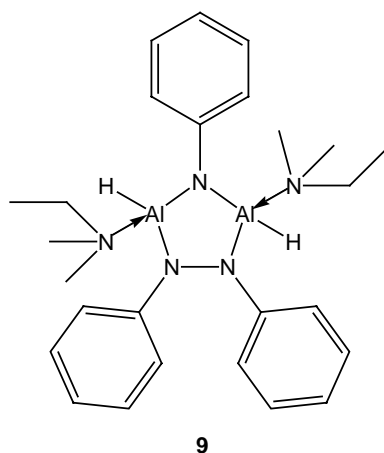


Abb. 7.3: Hydrazid mit fünfgliedrigem Heterozyklus

Während ein Hydrazinmolekül unter Bildung der erwarteten Dialuminiumhydrazindiid-Einheit vollständig deprotoniert wurde, trat vermutlich radikalische Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung im zweiten Äquivalent ein.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen sollte auch die Hydroaluminierung zur Synthese von Hydrazinderivaten eingesetzt werden. Aluminiumhydride und Diphenylpyrazol reagieren jedoch bevorzugt unter Wasserstoffeliminierung (Abb. 7.4). In Verbindung **10** wird über die Deprotonierung hinaus überschüssiges Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid über eine dative Aluminium-Stickstoff- und eine Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Al-H-Al-Bindung angelagert. Die hohe Reaktivität der Aluminium-Wasserstoff-Bindungen führt mit Aluminiumtrihydrid unter gleichen Bedingungen zu der einzigartigen tetranuklearen Verbindung **11**, in der vier Aluminiumatome durch insgesamt vier Pyrazolringe und vier Wasserstoffatome verbrückt werden.

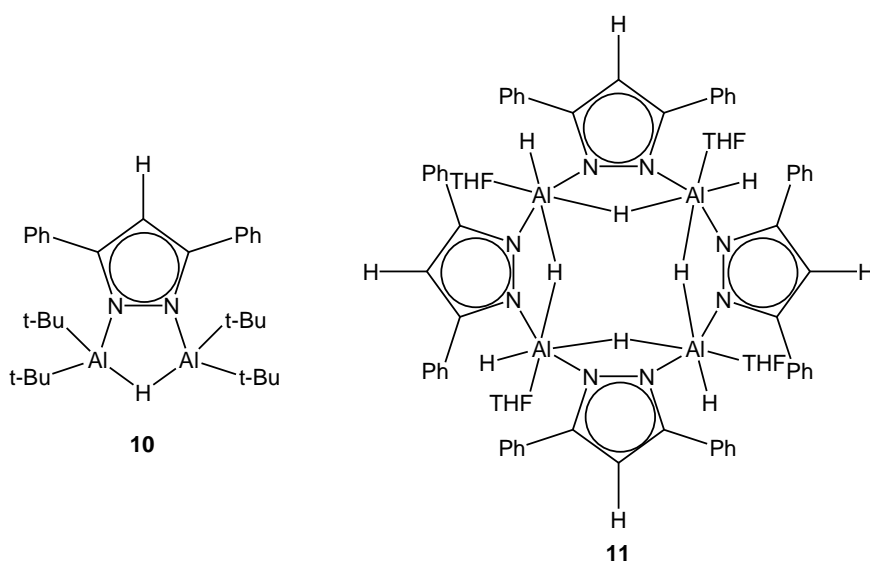


Abb. 7.4: Pyrazol-Derivate

Die Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin liefert Verbindung **12** (Abb. 7.5). An ein trizyklisches aromatisches Stickstoff-Kohlenstoff-Gerüst sind insgesamt sechs Dialkylaluminium-Einheiten gebunden, die jeweils als Paare durch Aluminium-Wasserstoff-Aluminium-Bindungen miteinander verbunden sind.

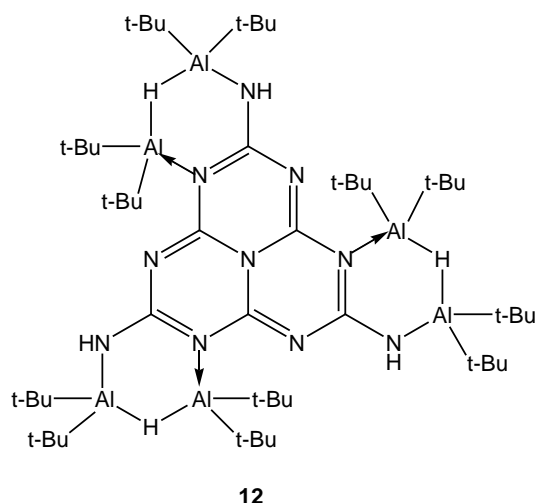


Abb. 7.5: Triazin mit sechs Dialkylaluminium-Einheiten

Wird die Bildung der aromatischen Pyrazol-Derivate verhindert, wie im Tetramethylpyrazol, tritt tatsächlich Hydroaluminierung ein.

Bei der 1:1-Umsetzung mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid bildet sich das Dimer **14** (Abb. 7.6). Dabei wird jeweils nur eine der beiden Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen reduziert. Eine zwitterionische Verbindung resultiert, in der die Aluminiumatome symmetrisch von zwei äquivalenten Stickstoffatomen koordiniert werden.

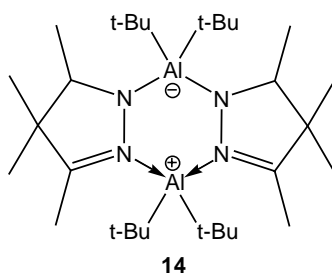


Abb. 7.6: Zwitterionisches Hydrazid

Die entsprechende Umsetzung im Verhältnis 2:1 führt zu Verbindung **13** (Abb. 7.7). Die Hydroaluminierung beider Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen eines Diazabutadien-Derivates mit einem Dialkylaluminiumhydrid gelang erstmals bei der Umsetzung von Tetramethylpyrazol mit dem sterisch weniger abgeschirmten Diethylaluminiumhydrid (**15**, Abb. 7.8).

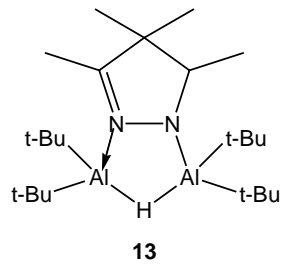


Abb. 7.7: Hydrazid durch einfache Hydroaluminierung

Im Produkt werden drei Diethylaluminium-Einheiten durch zwei N_2C_3 -Heterozyklen verbrückt, von denen einer nur über Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen verfügt, während der zweite mit einer verbliebenen Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung durch teilweise Hydroaluminierung entsteht.

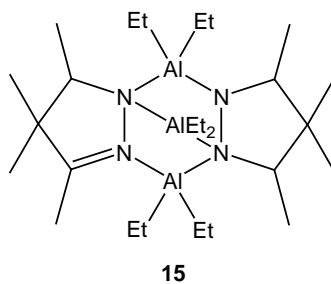


Abb. 7.8: Hydrazid durch mehrfache Hydroaluminierung von Tetramethylpyrazol

8 Synthese der Ausgangsverbindungen

8.1 Verfahren und Geräte

Alle Synthesen mit Ausnahme von 8.2 – 8.9 wurden in einer Atmosphäre aus getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator)^[67] durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt.

Diethylether	destilliert über Na/Benzophenon
1,4-Dioxan	destilliert über Na/Benzophenon
<i>n</i> -Hexan	destilliert über LiAlH ₄
<i>c</i> -Pentan	destilliert über LiAlH ₄
<i>n</i> -Pentan	destilliert über LiAlH ₄
Toluol	destilliert über Na/Benzophenon
Di(<i>iso</i> -propyl)ether	destilliert über Na/Benzophenon
Tetrahydrofuran	destilliert über Na/Benzophenon
1,2-Difluorbenzol	über Molsieb 4Å getrocknet
Pentafluorbenzol	über Molsieb 4Å getrocknet

Für die Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

¹ H-NMR-Spektren:	Bruker Avance II 200 (200 MHz)
	Bruker Avance 400 (400 MHz)
	Bruker Avance III 400 (400 MHz)
¹³ C-NMR-Spektren:	Bruker Avance II 200 (50 MHz)
	Bruker Avance 400 (100 MHz)
	Bruker Avance III 400 (100 MHz)

Als Standard bei ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dient jeweils das verwendete Lösungsmittel mit der entsprechenden chemischen Verschiebung.

IR-Spektren: Shimadzu IRPrestige-21

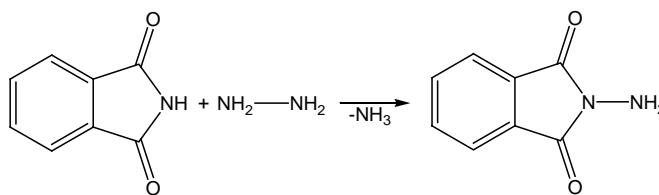
Die Intensitäten der IR-Absorptionen werden wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

Massenspektren: Varian MAT 212 (EI)
Finnigan MAT 95 (EI)

Für die Schmelzpunkt-/ Zersetzungspunktbestimmung wurde ein Stuart Scientific SMP 3 - Gerät verwendet.

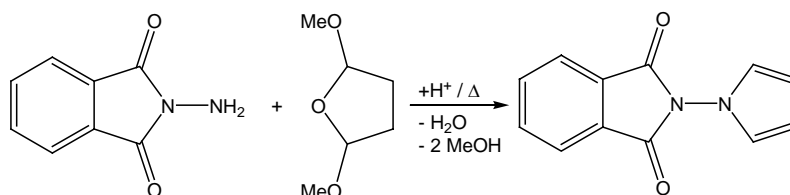
8.2 Synthese von N-Amino-phthalimid^[68]

Zu einer Suspension von Phthalimid in Ethanol wird Hydrazin-Hydrat gegeben. Die Verbindung wird zwei Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird unter Rückfluss erhitzt und nach drei Minuten Wasser hinzugefügt. Dabei entsteht eine gelbe Emulsion, die in Wasser gegeben wird. Das Lösungsmittel wird vom Feststoff abpipettiert und das verbleibende weiße Pulver im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert und wiederum im Vakuum getrocknet.



8.3 Synthese von 1-Phthalimidopyrrol ^[68]

N-Amino-phthalimid wird in getrocknetem 1,4-Dioxan suspendiert. Dazu wird Dimethoxytetrahydrofuran getropft. Die Lösung wird erwärmt bis sie gelb und klar ist. Dann wird 4 M HCl_(aq) zugegeben, wodurch sich die klare Lösung langsam dunkel rot-braun färbt. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt, der auskristallisierte Feststoff abfiltriert, mit einem Dioxan/Wasser-Gemisch (1:3) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.



8.4 Synthese von 1-Aminopyrrol ^[68]

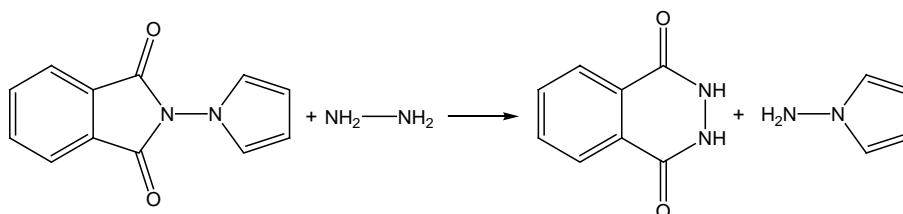
1-Phthalimidopyrrol wird in Methanol suspendiert, mit Hydrazin-Hydrat versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Man lässt die Lösung abkühlen, versetzt mit konz. Essigsäure und filtriert. Das Produkt wird mit Methanol extrahiert. Methanol wird aus dem Filtrat über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit 1 M NaOH_(aq) versetzt und fünfmal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und im Vakuum destilliert. Dabei wird bei Raumtemperatur zuerst der Ether abdestilliert und anschließend durch Erhitzen mit dem Heißluftfön auf 100 °C das Produkt, das in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben aufgefangen wird.

Man erhält sauberes Produkt mit einer Dichte von $d = 1.04 \text{ g/cm}^3$.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

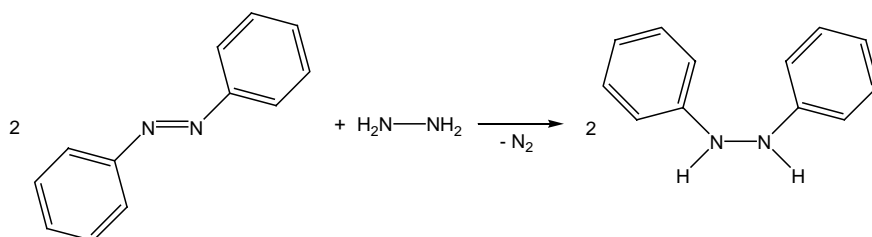
δ (ppm) = 3,70 (bs, 2H, NH₂), 6,11 (pseudo-t, 2H, NCHCH), 6,41 (pseudo-t, 2H, NCHCH)

Abschließend wird das Produkt getrocknet und entgast.



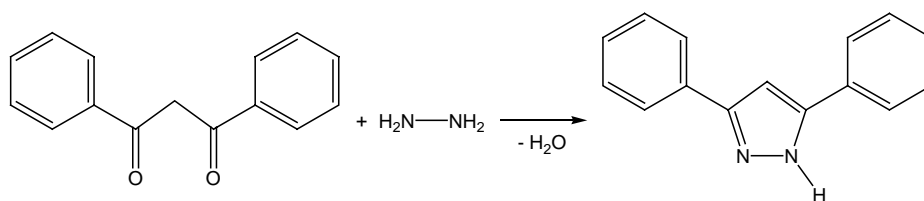
8.5 Synthese von N,N'-Diphenylhydrazin^[69]

Zu einer Lösung von Azobenzol in Ethanol wird Hydrazin-Hydrat getropft. Die rote Lösung wird 72 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis sie farblos ist. Sie wird in ein Eis/Wasser-Gemisch gegossen, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und bei -20 °C aus Ethanol umkristallisiert. Anschließend wird das Produkt noch einmal im Vakuum getrocknet und unter Schutzgas gelagert



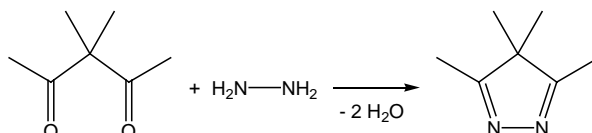
8.6 Synthese von 3,5-Diphenylpyrazol^[70]

Zu einer Suspension von Dibenzoylmethan in Ethanol wird eine äquimolare Menge von Hydrazin-Hydrat getropft. Die Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich das Produkt in Form farbloser Nadeln. Das Ethanol wird entfernt, der Feststoff im Vakuum getrocknet und unter Schutzgas gelagert.



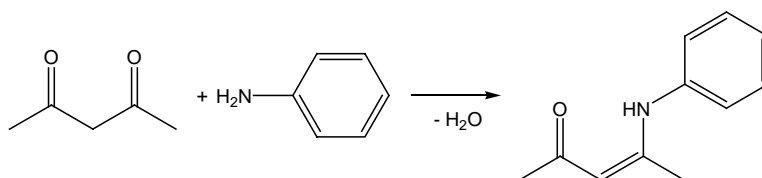
8.7 Synthese von 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol^[71]

Zu einer Lösung von 3,3-Dimethylpentan-2,4-dion in Ethanol wird eine äquimolare Menge von Hydrazin-Hydrat getropft. Die Lösung erwärmt sich und wird kurz zum Sieden erhitzt. Man lässt abkühlen und trocknet das Gemisch im Vakuum. Das Produkt wird anschließend unter Schutzgas gelagert.



8.8 Synthese von N-Phenyl-3-penten-2-on-4-amin^[72]

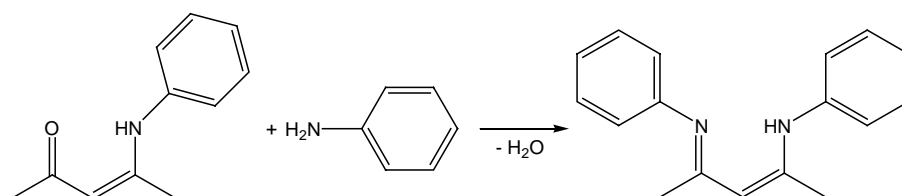
Zu einer Lösung von Acetylacetonat in Dichlormethan wird Anilin, gelöst in Dichlormethan, getropft. Die Lösung wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Dichlormethan im Vakuum abdestilliert und das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation erhalten.



8.9 Synthese von N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin^[72]

Zu einer Lösung von N-Phenyl-3-penten-2-on-4-amin in Dichlormethan wird bei Raumtemperatur eine Lösung von $[\text{BF}_4][\text{OEt}_3]$ in Dichlormethan getropft. Nach dreißigminütigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von Anilin in Dichlormethan zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Entfernung des Dichlormethans verbleibt ein gelber öliges Rückstand im Kolben. Dieser wird mit einem

Gemisch von Toluol und in Wasser gelöstem KOH aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt bis sie farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Toluol wird entfernt und das Produkt im Hochvakuum destilliert.



8.10 Aluminiumtrichlorid und Aluminiumtribromid

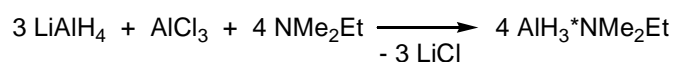
Aluminiumtrihalogenide werden zur Beseitigung von Hydrolyseprodukten einige Stunden bei 100 °C im Vakuum erhitzt und anschließend zweimal sublimiert.

8.11 Lithiumaluminiumhydrid LiAlH₄

Verunreinigtes LiAlH₄ wird in Diethylether gelöst, von den Rückständen abfiltriert und bei -20 °C umkristallisiert.

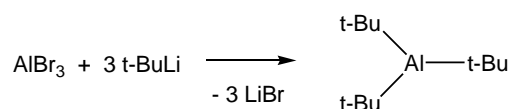
8.12 Synthese des Alan-Aminadduktes AlH₃·NMe₂Et^[73]

Zu einer Suspension von LiAlH₄ in Diethylether wird bei -50 °C eine Lösung von AlCl₃ in Diethylether und anschließend das tertiäre Amin NMe₂Et getropft. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, rührt für weitere drei Stunden und filtriert schließlich. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum bei -10 °C abdestilliert und das Produkt bei Raumtemperatur in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben destilliert.



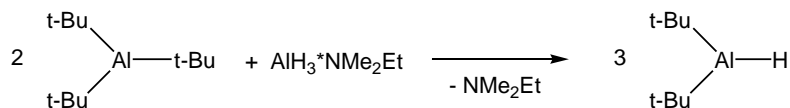
8.13 Synthese von Tri(*tert*-butyl)aluminium (Me₃C)₃Al^[74]

Aluminiumtribromid wird in *n*-Pentan gelöst und bei -30 °C zu einer 1,6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan getropft. Die entstandene Suspension lässt man langsam bis auf Raumtemperatur auftauen und filtriert das ausgefallene Lithiumbromid ab. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan gewaschen und die vereinigten Filtrate durch Abdestillieren im Vakuum von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Das verbleibende schwerflüchtige Rohprodukt wird nun bei Raumtemperatur im Hochvakuum in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben destilliert.



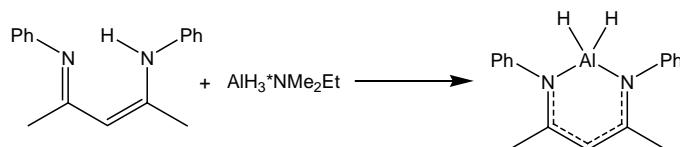
8.14 Synthese von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid (Me₃C)₂AlH^[31]

Tri(*tert*-butyl)aluminium wird in flüssigem Stickstoff eingefroren, mit dem Alan-Aminaddukt AlH₃·NMe₂Et versetzt und augenblicklich auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend 30 Minuten auf +70 °C unter Rühren erwärmt und zum Abschluss noch einmal kurz vollständig aufgeschmolzen. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden bei +70 °C im Vakuum in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben destilliert. Das farblose Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt (130 °C, 10⁻³ Torr).



8.15 Synthese von AlH_2 -N,N-Diphenyl-1,3-dimethyldiketiminat^[53]

N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin wird in *n*-Hexan vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Alan-Aminaddukt $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Das ausgefallene Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und getrocknet.

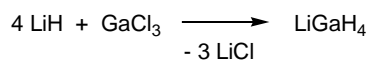


8.16 Galliumtrichlorid

Käufliches Galliumtrichlorid wird zur vollständigen Abtrennung der Hydrolyseprodukte zunächst eine Stunde evakuiert und anschließend im Vakuum sublimiert.

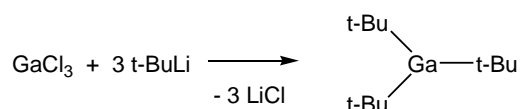
8.17 Synthese von Lithiumgalliumhydrid LiGaH_4 ^[75]

Lithiumhydrid wird in Diethylether suspendiert und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Lösung von Galliumtrichlorid in Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert.



8.18 Synthese von Tri(*tert*-butyl)gallium (Me₃C)₃Ga^[76]

Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid in *n*-Hexan wird eine Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan getropft und das Reaktionsgemisch 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird zur Reinigung im Vakuum destilliert.

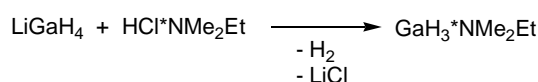


8.19 Synthese des Aminhydrochlorids HCl·NMe₂Et^[77]

Eine Lösung von HCl in Diethylether wird vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dimethylethylamin wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Der Diethylether wird vom ausgefallenen Produkt abdestilliert.

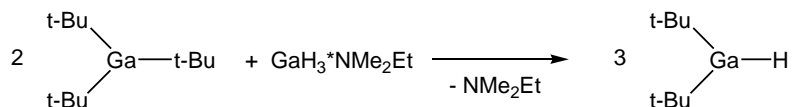
8.20 Synthese des Gallan-Aminadduktes GaH₃·NMe₂Et^[77]

Eine Lösung von LiGaH₄ in Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und über einen Zeitraum von 30 Minuten portionsweise mit festem HCl·NMe₂Et versetzt. Innerhalb von zwei Stunden wird die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird der Ether bei -30 °C abdestilliert. Das Produkt wird anschließend bei Raumtemperatur in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert.



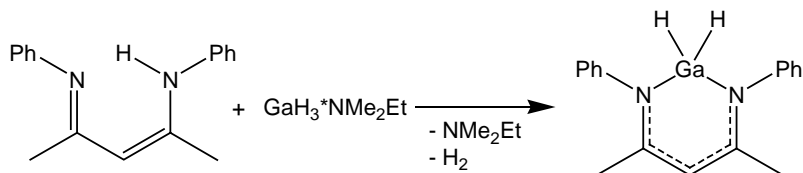
8.21 Synthese von Di(*tert*-butyl)galliumhydrid (Me₃C)₂GaH^[31]

Tri(*tert*-butyl)gallium wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und mit dem Gallan-Aminaddukt GaH₃·NMe₂Et versetzt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt, wobei ein farbloser Feststoff aus der Lösung ausfällt. Der Feststoff wird getrocknet und aus *c*-Pentan umkristallisiert.



8.22 Synthese von GaH₂-N,N-Diphenyl-1,3-dimethyldiketiminat^[54]

N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin wird in *n*-Hexan vorgelegt und bei -78 °C mit dem Gallan-Aminaddukt GaH₃·NMe₂Et versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Das ausgefallene Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und getrocknet.



9 Experimenteller Teil

9.1 Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NEtMe}_2$ mit 1-Aminopyrrol

In 25 ml *n*-Pentan werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 6,85 mmol (1,00 ml) Gallan-Aminaddukt vorgelegt. Unter Rühren werden 6,71 mmol (0,53 ml) 1-Aminopyrrol zugetropft. Die Lösung wird innerhalb von 12 Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei entsteht ein farbloser unlöslicher Feststoff, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingeeengt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Verbindung **1** kristallisiert in Form von stäbchenförmigen, farblosen Einkristallen. Die Kristalle werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,12 mmol (630 mg, 61 %).

Schmelzpunkt: $91\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz)

Isomer 1: δ (ppm) = 4,11 (s, 2H, NH), 5,12 (bs, 4H, GaH₂), 6,10 (pseudo-t, 4H, NCHCH), 6,39 (pseudo-t, 4H, NCHCH)

Isomer 2: δ (ppm) = 4,19 (s, 1H, NH), 5,12 (bs, 2H, GaH₂), 6,03 (pseudo-t, 2H, NCHCH), 6,39 (pseudo-t, 2H, NCHCH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz)

Isomer 1: δ (ppm) = 107,0 (NCC), 119,8 (NCC)

Isomer 2: δ (ppm) = 107,0 (NCC), 119,7 (NCC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3348 vw $\nu(\text{N-H})$; 3208 w, 3096 w $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$; 2926 vs, 2724 w Nujol; 1984 vw, 1941 w $\nu(\text{Ga-H})$; 1616 vw, 1538 vw Gerüstschiwingungen Aromat; 1462 vs, 1377 vs Nujol; 1303 w, 1170 vw $\nu(\text{CH}_3)$; 1081 w, 1069 w $\nu(\text{C-N})$; 961 w, 877 w, 854 vw $\nu_{\text{as}}(\text{N-N})$; 715 s Nujol; 586 w, 535 w, 497 w $\nu(\text{Ga-N})$

MS (EI, 50 eV, $100\text{ }^\circ\text{C}$)

$m/e = 306$ (1,1 %, M^+), 225 (29,2 %, $\text{M}^+\text{-N-Pyr}$), 153 (20,8 %, Monomer), 151 (23,5 %, Monomer- H_2), 97 (7,4 %, GaN_2), 82 (100 %, Aminopyrrol), 69 (34,4 %, Ga), 54

9.2 Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NEtMe}_2$ mit 1-Aminopiperidin

In 50 ml *n*-Pentan werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 3,43 mmol (0,5 ml) Gallan-Aminaddukt vorgelegt. Unter Rühren werden 3,24 mmol (0,35 ml) 1-Aminopiperidin zugetropft. Die Lösung wird innerhalb von 12 Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei entsteht ein farbloser Feststoff, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingeeengt und auf $+5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In der Lösung bilden sich stäbchenförmige, farblose Einkristalle der Verbindung **2**. Die Kristalle werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,463 mmol (250 mg, 43 %).

Schmelzpunkt: $105\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz)

Isomer 1: δ (ppm) = 0,66 (pseudo-q, 1H, axial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,14 (pseudo-t, 2H, axial H von NCH_2), 1,20 (3H, überlappende Resonanzen von äquatorial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und äquatorial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,52 (pseudo-q, 2H, axial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,34 (s, 1H, NH), 3,18 (pseudo-d, 2H, äquatorial H von NCH_2), 5,36 (s, 2H, GaH_2)

Isomer 2: δ (ppm) = 0,66 (pseudo-q, 1H, axial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,14 (pseudo-t, 2H, axial H von NCH_2), 1,20 (3H, überlappende Resonanzen von äquatorial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und äquatorial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,52 (pseudo-q, 2H, axial H von $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,39 (s, 1H, NH), 3,17 (pseudo-d, 2H, äquatorial H von NCH_2), 5,36 (s, 2H, GaH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz)

Isomer 1: δ (ppm) = 23,0 (NCCC), 25,8 (NCCC), 59,6 (NCCC)

Isomer 2: δ (ppm) = 22,9 (NCCC), 26,0 (NCCC), 59,9 (NCCC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3406 vw $\nu(\text{N-H})$; 3146 vw $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$; 2923 vs, 2728 vw Nujol; 1906 w $\nu(\text{Ga-H})$; 1589 vw Gerüstschwingungen (C-N-C); 1462 m, 1377 ms Nujol; 1303 vw, 1272 vw $\nu(\text{CH}_3)$; 1151 vw, 1099 vw $\nu(\text{C-N})$; 924 vw, 890 vw, 859 vw $\nu_{\text{as}}(\text{N-N})$; 715 w Nujol; 589 w, 556 w $\nu(\text{Ga-N})$

MS (EI, 20 eV)

$m/e = 238$ (2,3 %, M^+ -NHNC₅H₁₀-3H), 225, 223, 173 (2,4 %, M^+ -(NC₅H₁₀)₂-H), 152 (11,2 %, Ga₂N), 136, 82 (100 %, NC₅H₈), 55

9.3 Umsetzung von (*t*-Bu)₂GaH mit 1-Aminopyrrol

1,64 mmol (304 mg) (*t*-Bu)₂GaH werden in 50 ml *n*-Pentan gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 1,64 mmol (0,13 ml) 1-Aminopyrrol zugetropft, worauf für etwa fünf Minuten Gasentwicklung zu beobachten ist. Die klare Lösung wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend konzentriert. Bei -20 °C fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und erneut in *n*-Pentan gelöst. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt **3** bei -20 °C in Form farbloser Einkristalle. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,43 mmol (113 mg, 26 %). Die Verbindung zersetzt sich ab einer Temperatur von 220 °C.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ (ppm) = 1,11 (s, 18H, C(CH₃)₃), 5,44 (s, 1H, NH), 6,13 (pseudo-t, 2H, NCHCH), 6,66 (pseudo-t, 2H, NCHCH)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz)

δ (ppm) = 24,9 (C(CH₃)₃), 31,3 (C(CH₃)₃), 107,3 (NCC), 121,2 (NCC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm⁻¹)

3368 vw, 3171 vw ν (N-H); 2922 vs, 2722 m Nujol; 2669 m ν (C_{sp3}-H); 1451 vs, 1377 vs Nujol; 1306 m; 1169 w ν (CH₃); 1080 w, 1067 w ν (C-C), ν (C-N); 1007 w; 962 m; 939 w; 860 w, 847 w ν_{as} (N-N); 812 w; 708 s Nujol; 590 vw, 554 vw, 447 vw ν (Ga-N)

MS (EI)

$m/e = 529$ (12,1 %, M^+), 345 (85,1 %, M^+ -Ga(*t*-Bu)₂), 327, 289 (2,8 %, M^+ -Ga(*t*-Bu)₃), 271, 213 (70,6 %, Ga(*t*-Bu)₂), 127 (14,5 %, Ga(*t*-Bu)), 82 (42,6 %, NHNC₄H₄), 57 (100 %, *t*-Bu)

9.4 Umsetzung von (*t*-Bu)₂GaH mit 1-Aminopiperidin

3,38 mmol (625 mg) (*t*-Bu)₂GaH werden in 30 ml *n*-Hexan gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 3,43 mmol (0,37 ml) 1-Aminopiperidin zugetropft, worauf für etwa fünf Minuten eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Die klare Lösung wird weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend konzentriert. Bei +3 °C fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und in Toluol gelöst. Nach Einengen der Lösung kristallisiert die Verbindung **4** bei +3 °C in Form farbloser Einkristalle. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,10 mmol (312 mg, 21 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz)

cis-Isomer δ (ppm) = 0,86 (bs, 1H, axial H von NCH₂CH₂CH₂), 1,21 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,33 (bs, 1H, äquatorial H von NCH₂CH₂CH₂), 1,45 (bs, 4H NCH₂CH₂CH₂), 1,53 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,64 (bs, 2H, axial H von NCH₂), 2,93 (s, 1H, NH), 3,09 (bs, 2H, äquatorial H von NCH₂)

trans-Isomer δ (ppm) = 0,86 (bs, 1H, axial H von NCH₂CH₂CH₂), 1,33 (bs, 1H, äquatorial H von NCH₂CH₂CH₂), 1,34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1,44 (bs, 4H NCH₂CH₂CH₂), 1,65 (bs, 2H, axial H von NCH₂), 3,10 (bs, 2H, äquatorial H von NCH₂), 3,20 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR (C₆D₆, 100,3 MHz)

cis-Isomer δ (ppm) = 22,8 (C(CH₃)₃), 23,0 (NCCC), 25,9 (C(CH₃)₃), 26,1 (NCCC), 32,1 (C(CH₃)₃), 33,2 (C(CH₃)₃), 64,2 (NCCC)

trans-Isomer δ (ppm) = 23,1 (NCCC), 24,0 (C(CH₃)₃), 26,4 (NCCC), 33,0 (C(CH₃)₃), 63,9 (NCCC)

9.5 Umsetzung von $[\text{H}_2\text{Ga}-\mu\text{-N}(\text{H})\text{NC}_5\text{H}_{10}]_2$ (**1**) mit N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin

0,96 mmol (164 mg) der Verbindung **1** werden in 10 ml Diethylether vorgelegt. Zu dieser Suspension werden 0,89 mmol (223 mg) N-Phenyl-4-(phenylimino)-2-penten-4-amin, gelöst in 5 ml Diethylether, gegeben. Die anfangs farblose Suspension nimmt einen gelben Farbton an. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml 1,2-Difluorbenzol gelöst, die Lösung eingeengt und anschließend auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dabei bilden sich farblose Einkristalle der Verbindung **5**. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,49 mmol (157 mg, 55 %)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz)

δ (ppm) = 1,59 (s, 6H, CH_3), 4,66 (s, 1H, CH), 5,54 (bs, 2H, GaH_2), 6,85 – 7,08 (m, 10H, C_6H_5)

9.6 Umsetzung von Et_2AlH mit 1-Aminopyrrol

4,65 mmol (0,5 ml) Et_2AlH werden in 25 ml *n*-Pentan gelöst. Bei Raumtemperatur werden dann unter Rühren 4,69 mmol (0,37 ml) 1-Aminopyrrol zugetropft, worauf für etwa fünf Minuten Gasentwicklung zu beobachten ist und ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Suspension wird weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das *n*-Pentan wird entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Hierbei löst sich ein Teil des Feststoffes im Toluol. Die Mutterlauge wird nun abgenommen. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert Verbindung **6** aus der Mutterlauge in Form farbloser Einkristalle. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,79 mmol (297 mg, 39 %).

Schmelzpunkt: $140\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

cis-Isomer δ (ppm) = -0,07 (q, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 0,14 (q, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 1,07 (t, 3H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1,10 (t, 3H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 3,91 (s, 1H, $\underline{\text{N}}\text{H}$), 6,10 (pseudo-t, 2H, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6,44 (pseudo-t, 2H, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$)

trans-Isomer δ (ppm) = -0,01 (q, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 0,09 (q, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 1,03 (t, 6H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4,40 (s, 1H, $\underline{\text{N}}\text{H}$), 6,11 (pseudo-t, 2H, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6,46 (pseudo-t, 2H, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz)

cis-Isomer δ (ppm) = -1,4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 0,5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 8,8 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 9,0 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 107,6 ($\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 120,9 ($\underline{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2$)

trans-Isomer δ (ppm) = -0,1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 8,6 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 107,4 ($\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 120,7 ($\underline{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2$)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3631 vw, 3163 w $\nu(\text{N-H})$; 2953vs, 2922 vs, 2853 vs Nujol; 2723 vw, 2667 vw $\nu(\text{H-Csp}^3)$; 1616 vw, 1525 vw Gerüstschwingungen Aromat; 1460 vs, 1377 s Nujol; 1302 vw, 1269 vw, 1231 vw, 1200 vw, 1167 vw; 1082 vw, 1069 w $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{N-C})$; 988 vw, 962 w, 924 vw, 858 vw; 847 vw $\nu(\text{C-C})$; 716 m; 669 vw, 627 vw, 584 vw, 519 vw, 462 vw, 416 vw $\nu(\text{Al-C})$, $\nu(\text{Al}_2\text{N}_2)$

MS (EI, 20 eV, 40 °C)

m/e = 303 (100 %, M^+-Et), 245 (23,1 %, M^+-3Et), 208 (6,2 %, $\text{M}^+-2\text{Et-NC}_4\text{H}_4$), 127 (12,5 %, $\text{M}^+-2\text{Et-NHNC}_4\text{H}_4\text{-NC}_4\text{H}_4$), 82 (74,9 %, Al_2N_2)

9.7 Umsetzung von Et_2AlH mit 1-Aminopiperidin

4,65 mmol (0,5 ml) Et_2AlH werden in 25 ml *n*-Pentan gelöst. Bei Raumtemperatur werden dann unter Rühren 4,69 mmol (0,37 ml) 1-Aminopyrrol zugetropft, worauf für etwa fünf Minuten Gasentwicklung zu beobachten ist und ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Suspension wird weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das *n*-Pentan wird entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Hierbei löst sich ein Teil des Feststoffes im

Toluol. Die Mutterlauge wird abpipettiert. Bei -15 °C kristallisiert Verbindung **7** aus der Mutterlauge in Form farbloser Einkristalle. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,75 mmol (138 mg, 40 %).

Schmelzpunkt: 86 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz)

δ (ppm) = 0,29 (q, 4H, CH₂CH₃), 1,03 (bs, 1H, axial H von NCH₂CH₂CH₂), 1,23 (bs, 1H, äquatorial H von NCH₂CH₂CH₂), 1,37 (t, 6H, CH₂CH₃), 1,47 (bs, 4H, NCH₂CH₂CH₂), 1,66 (bs, 2H, axial H von NCH₂), 2,18 (s, 1H, NH), 3,00 (bs, 2H, äquatorial H von NCH₂)

¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz)

δ (ppm) = 0,2 (CH₂CH₃), 9,8 (CH₂CH₃), 23,2 (NCCC), 26,2 (NCCC), 62,7 (NCCC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm⁻¹)

3115 w ν(N-H); 2922 vs, 2853 vs Nujol; 2797 m, 2723 w, 2698 w, 2669 w ν(H-Csp³); 1585 vw Gerüstschwingungen (C-N-C); 1456 vs Nujol; 1406 vw; 1377 s Nujol; 1310 vw, 1281 vw, 1271 vw, 1236 vw, 1194 vw, 1152 vw; 1107 vw, 1063 vw, 1036 w ν(C-C), ν(N-C); 988 w, 952 vw, 923 w, 856 m ν(C-C); 773 m, 721 w; 671 m, 644 s, 527 vw, 447 vw, 419 vw ν(Al-C), ν(Al₂N₂)

MS (EI, 20 eV, 30 °C)

m/e = 368 (1,7 %, M⁺), 339 (55,3 %, M⁺-Et), 310 (31,2 %, M⁺-2Et), 281 (100 %, M⁺-3Et), 254, 225 (12,5 %, M⁺-2Et-NC₅H₁₀), 198 (10,8 %, M⁺-2NC₅H₁₀), 100 (8,1 %, HNNC₅H₁₀)

9.8 Umsetzung von AlH₃·NMe₂Et mit 1-Aminopyrrol

2,33 mmol (0,4 ml) Alan-Aminaddukt werden in 25 ml *n*-Hexan gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 1,90 mmol (0,15 ml) 1-Aminopyrrol zugetropft, worauf für etwa eine Minute starke Gasentwicklung zu beobachten ist und ein farbloser Feststoff ausfällt. Nachdem sich der Feststoff am Boden abgesetzt hat, wird die überstehende Mutterlauge abpipettiert.

Aus ihr wachsen bei +3 °C farblose Einkristalle der Verbindung **8**. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,19 mmol (104 mg, 51 %). Die Verbindung zersetzt sich ab einer Temperatur von 195 °C.

Im NMR-Spektrum ist die Zuordnung aller Signale zu den Pyrrol- und Amineinheiten möglich. Allerdings gelingt keine Zuordnung zu den individuellen Einheiten im Molekül. Daher sind die Gruppen in willkürlicher Reihenfolge aufgelistet:

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz)

Pyrrolring 1: δ (ppm) = 6,04 (pseudo-t, 2H, NCHCH), 6,84 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 6,87 (pseudo-q, 1H, NCHCH)

Pyrrolring 2: δ (ppm) = 6,00 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 6,02 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 7,23 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 7,43 (pseudo-q, 1H, NCHCH)

Pyrrolring 3: δ (ppm) = 6,25 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 6,38 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 7,30 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 7,34 (pseudo-q, 1H, NCHCH)

Pyrrolring 4: δ (ppm) = 6,33 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 6,35 (pseudo-q, 1H, NCHCH), 7,22 (pseudo-t, 2H, NCHCH)

Pyrrolring 5: δ (ppm) = 6,34 (pseudo-t, 2H, NCHCH), 7,02 (pseudo-t, 2H, NCHCH)

Aminogruppe 1: δ (ppm) = 0,30 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,35 (s, 3H, CH₃), 1,42 (s, 3H, CH₃), 2,07 (m, CH₂CH₃), 2,21 (m, CH₂CH₃)

Aminogruppe 2: δ (ppm) = 0,33 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,46 (s, 3H, CH₃), 1,47 (s, 3H, CH₃), 2,02 (m, CH₂CH₃), 2,14 (m, CH₂CH₃)

Aminogruppe 3: δ (ppm) = 0,45 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,45 (s, 3H, CH₃), 1,51 (s, 3H, CH₃), 2,19 (m, CH₂CH₃), 2,39 (m, CH₂CH₃)

¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz)

Pyrrolring 1: δ (ppm) = 106,1 (NCC), 121,6 (NCC), 121,7 (NCC)

Pyrrolring 2: δ (ppm) = 106,0 (NCC), 106,1 (NCC), 121,5 (NCC), 121,9 (NCC)

Pyrrolring 3: δ (ppm) = 106,6 (NCC), 106,8 (NCC), 121,7 (NCC), 121,9 (NCC)

Pyrrolring 4: δ (ppm) = 105,1 (NCC), 121,7 (NCC), 121,8 (NCC)

Pyrrolring 5: δ (ppm) = 104,9 (NCC), 122,5 (NCC)

Aminogruppe 1: δ (ppm) = 6,4 (CH_2CH_3), 40,5 (CH_3), 40,9 (CH_3), 50,9 (CH_2CH_3)

Aminogruppe 2: δ (ppm) = 5,6 (CH_2CH_3), 39,5 (CH_3), 39,8 (CH_3), 49,5 (CH_2CH_3)

Aminogruppe 3: δ (ppm) = 6,8 (CH_2CH_3), 40,5 (CH_3), 41,1 (CH_3), 51,2 (CH_2CH_3)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3401 vw; 2922 vs Nujol; 2721 vw $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}^3})$; 2666 vw; 2361 vw; 1840 vw; 1651 vw
Gerüstschwingungen Aromat; 1462 vs, 1377 m Nujol; 1308 vw, 1261 vw $\delta(\text{CH})$; 1057 vw,
1034 vw, 961 vw, 862 vw $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{N-N})$, $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{CH})$; 795 vw, 773 vw $\nu(\text{N-N})$; 721 w
Nujol; 671 vw, 638 vw, 588 vw, 571 vw, 473 vw $\nu(\text{Al-C})$, $\nu(\text{Al}_2\text{N}_2)$

MS (EI)

m/e = 142 (2,5 %, $\text{AlHNAlNMe}_2\text{Et}$), 122 (6,6 %, Al_3N_3), 82 (100 %, Al_2N_2), 73 (5,0 %, NMe_2Et), 58 (15,7 %, NMeEt), 55 (33,8 %, AlN_2)

9.9 Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ mit $\text{N,N}'$ -Diphenylhydrazin

1,63 mmol (300 mg) $\text{N,N}'$ -Diphenylhydrazin werden in 50 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur werden 1,26 mmol (0,56 ml) Alan-Aminaddukt unter Rühren zugetropft, worauf für etwa zwei Minuten eine starke Gasentwicklung zu beobachten ist. Während der ersten Minute ändert die Lösung ihre Farbe von farblos über gelb und grün zu tiefblau. Die Lösung wird weiter bei Raumtemperatur gerührt und ändert innerhalb von 12 Stunden nochmals ihre Farbe von tiefblau über türkis zu hellblau. Aus ihr wachsen bei $+3$ °C farblose Einkristalle der Verbindung **9**, die im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 0,57 mmol (271 mg, 35 %). Die Verbindung zersetzt sich ab einer Temperatur von 168 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = 0,44 (t, 6H, CH_2CH_3), 1,81 (s, 6H, CH_3), 1,87 (s, 6H, CH_3), 2,27 (q, 2H, CH_2CH_3), 2,48 (q, 2H, CH_2CH_3), 4,84 (bs, 2H, AlH), 6,74 -7,47 (m, 15H, Phenyl-H)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz)

δ (ppm) = 7,1 (CH_2CH_3), 42,0 (CH_3), 42,8 (CH_3), 52,2 (CH_2CH_3), 115,4 (*o*-Phenyl-C), 116,8 (*o*-Phenyl-C), 123,5 (*m*-Phenyl-C), 125,7 (*m*-Phenyl-C), 129,3 (*p*-Phenyl-C), 129,7 (*p*-Phenyl-C), 154,2 (*i*-Phenyl-C), 157,8 (*i*-Phenyl-C)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3630 vw, 3181 vw; 2951 vs, 2922 vs, 2851 vs Nujol; 2723 w, 2669 w $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}}^3)$; 1846 vw; 1589 vw, 1560 vw Gerüstschwingungen Aromat; 1454 vs, 1375 vs Nujol; 1302 w, 1267 vw, 1247 vw, 1200 vw; 1169 vw; 1153 vw, 1078 vw $\nu(\text{N-C})$; 1018 vw $\nu(\text{C-C})$; 966 vw, 939 vw, 887 vw, 856 vw, 721 m, 692 vw, 646 vw, 615 vw, 592 vw, 501 vw, 455 vw $\nu(\text{Al-N})$; 419 vw $\nu(\text{Al-C})$

MS (EI, 20 eV, 100 °C)

m/z = 368, 257, 184 (100 %, $\text{Ph}(\text{H})\text{NN}(\text{H})\text{Ph}$), 169 (7,1 % $\text{Me}_2\text{EtNAl}_2\text{N}_3$), 157, 129 (5,8 %, $\text{Me}_2\text{EtNAlN}_2$), 111 (9,1 %, $\text{N}(\text{H})\text{Al}_2\text{N}_3$), 105, 93 (88 %, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$), 81, 77 (32,4 %, C_6H_5), 66, 58 (20,3 %, MeNEt)

9.10 Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 3,5-Diphenylpyrazol

1,69 mmol (373 mg) 3,5-Diphenylpyrazol werden in 20 ml Toluol suspendiert. 3,39 mmol (482 mg) $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ werden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und bei -30 °C zu der farblosen Suspension gegeben. Dabei löst sich der Feststoff augenblicklich, und eine gelbe, klare Lösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der konzentrierten Lösung wachsen bei -15 °C farblose, quaderförmige Einkristalle von Verbindung **10**, die im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 1,02 mmol (513 mg, 60 %).

Schmelzpunkt: 134 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = 1,17 (s, 36H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3,41 (bs, 1H, $\text{Al}\underline{\text{H}}\text{Al}$), 6,35 (s, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}$), 7,09 (m, 2H, *p*-Phenyl-H), 7,16 (m, 4H, *m*-Phenyl-H), 7,48 (m, 4H, *o*-Phenyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz)

δ (ppm) = 16,8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31,2 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 106,9 ($\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}$), 127,8 (*o*-Phenyl-C), 129,6 (*m*-Phenyl-C), 130,1 (*p*-Phenyl-C), 131,4 (*i*-Phenyl-C), 156,1 ($\text{NC}\underline{\text{P}}\text{hCH}$)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3064 vw; 2949 vs, 2922 vs, 2851 vs Nujol; 2723 vw $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}^3})$; 2623 vw; 1558 vw, 1543 w Gerüstschwingungen Aromat; 1462 vs, 1377 m Nujol; 1300 vw, 1275 vw, 1182 vw; 1157 vw; 1098 w; 1069 w $\nu(\text{N-C})$; 1003 w $\nu(\text{C-C})$; 972 vw, 934 vw, 916 vw, 812 w, 758 m, 698 m, 579 vw, 555 vw, 451 w $\nu(\text{Al-N})$; 422 vw $\nu(\text{Al-C})$

MS (EI, 20 eV)

m/e = 461 (16,7 %, $\text{M}^+\text{-C}(\text{CH}_3)_2$), 445 (100 %, $\text{M}^+\text{-(}t\text{-Bu)}$), 403, 389 (6,4 %, $\text{M}^+\text{-Al}(t\text{-Bu})_2$), 220 (71,8 %, 3,5-Diphenylpyrazol), 57 (2,4 %, *t*-Bu)

9.11 Umsetzung von $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ mit 3,5-Diphenylpyrazol

2,07 mmol (455 mg) 3,5-Diphenylpyrazol werden in 50 ml *n*-Hexan suspendiert. Zu der auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension werden 5,29 mmol (0,91 ml) Alan-Aminaddukt getropft. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei beobachtet man Gasentwicklung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Suspension für eine halbe Stunde auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nachdem sie wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das *n*-Hexan im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende farblose Feststoff wird in THF gelöst. Aus der konzentrierten Lösung wachsen bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wenige farblose Einkristalle von Verbindung **11**, die im Hochvakuum getrocknet werden.

Schmelzpunkt: $164\text{ }^\circ\text{C}$

IR-Spektrum des Feststoffes (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3175 vw; 2951 vs, 2922 vs, 2853 vs Nujol; 2721 vw $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}^3})$; 2656 vw; 2309 vw; 1793 vw; 1684 vw, 1651 vw, 1541 w Gerüstschwingungen Aromat; 1458 vs, 1377 m Nujol; 1302 w, 1279 vw, 1169 vw; 1155 w; 1109 vw; 1070 vw $\nu(\text{N-C})$; 1028 vw, 1003 vw $\nu(\text{C-C})$; 956 vw, 914 vw, 848 vw, 756 w, 721 w, 692 vw, 619 vw, 570 vw, 455 vw $\nu(\text{Al-N})$; 420 vw $\nu(\text{Al-C})$

MS des Feststoffes (EI, 20 eV, 200 °C)

$m/e = 711$ (3,0 %, PyrAlPyrAlPyr), 697, 234, 220 (100 %, Al_4N_8), 191, 56

9.12 Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin

0,56 mmol (122 mg) 2,5,8-Triamino-tri-*s*-triazin werden in 40 ml Toluol suspendiert. 3,38 mmol (480 mg) $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ werden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur zu der farblosen Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wird 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ihre Farbe gelb wird. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet, wobei ein grüngelber Lack zurückbleibt. Dieser wird in 1,2-Difluorbenzol gelöst. Bei -30 °C wachsen in der Lösung farblose, quaderförmige Einkristalle von Verbindung **12**, die im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 0,33 mmol (346 mg, 59 %). Die Verbindung zersetzt sich langsam ab 278 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = 1,16 (s, 54H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1,23 (s, 54H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 2,88 (s, 3H, $\text{Al}\underline{\text{H}}\text{Al}$), 6,33 (s, 3H, $\text{N}\underline{\text{H}}$), 6,43 – 6,47 (m, 2H, $\text{FC}\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}$), 6,61 – 6,68 (m, 2H, $\text{FC}\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz)

δ (ppm) = 16,1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 16,4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 30,8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30,9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 117,3 117,4 117,4 117,5 ($\text{FC}\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}$), 124,5 124,6 124,6 ($\text{FC}\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}$), 149,3 ($\text{N}_{10}\underline{\text{C}}_6$, innere C), 161,6 ($\text{N}_{10}\underline{\text{C}}_6$, äußere C)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3613 vw, 3339 vw; 2951 vs, 2922 vs, 2853 vs Nujol; 2727 vw, 2700 vw $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}^3})$; 1663 w, 1611 w, 1557 m Gerüstschwingungen Aromat; 1462 s, 1377 m Nujol; 1300 vw, 1271 vw, 1167 vw; 1061 vw $\nu(\text{N-C})$; 1001 vw $\nu(\text{C-C})$; 934 vw, 853 w, 812 w, 750 vw, 721 vw, 627 vw, 598 vw, 534 vw; 463 vw $\nu(\text{Al-N})$; 415 vw $\nu(\text{Al-C})$

MS (EI, 20 eV, 200 °C)

$m/e = 368, 353 (4,2 \%, \text{N}_{10}\text{C}_6\text{Al}(t\text{-Bu})_2), 141 (5,2 \%, \text{Al}(t\text{-Bu})_2), 97, 56, 57 (22,9 \%, t\text{-Bu}), 43 (100 \%, (t\text{-Bu})_2\text{Al}(\text{H})\text{NH}), 42 (32,8 \%, (t\text{-Bu})_2\text{Al}(\text{H})\text{N}), 41 (53,1 \%, (t\text{-Bu})_2\text{AlN})$

9.13 Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2:1

1,56 mmol (194 mg) 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol werden in 20 ml Toluol gelöst. 3,12 mmol (444 mg) $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ werden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und zu der gelben Pyrazollösung gegeben. Dabei ändert die Lösung augenblicklich die Farbe zu tiefrot. Die Reaktionsmischung wird zwölf Stunden bei +50 °C gerührt. Nach dem Einengen bilden sich bei +3 °C gelbe Einkristalle von Verbindung **13**. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,12 mmol (457 mg, 72 %).

Schmelzpunkt: 143 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = 0,48 (s, 3H, NCCCH_3), 0,63 (s, 3H, NCCCH_3), 0,98 (s, 3H, NCHCH_3), 1,18 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,26 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,28 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,49 (s, 3H, NCCCH_3), 2,97 (bs, 1H, AlHAl), 3,43 (q, 1H, NCH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz)

δ (ppm) = 12,4 (NCCCH_3), 12,7 (NCHCH_3), 15,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15,7 (NCCCH_3), 16,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22,9 (NCCCH_3), 31,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50,0 (NCC), 66,6 (NCH), 155,9 (NC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

3167 vw; 2951 vs, 2920 vs, 2851 vs Nujol; 2727 w, 2698 w $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}^3})$; 1585 vw, 1506 w Gerüstschwingungen (C-N-C); 1458 vs, 1377 vs Nujol; 1323 vw, 1310 vw, 1271 vw, 1169 w, 1143 vw, 1103 vw; 1076 w, 1061 w $\nu(\text{N-C})$; 1030 w; 1016 w, 1001 w $\nu(\text{C-C})$; 951 w, 935 w, 841 w, 812 m, 779 vw, 708 m, 615 vw, 575 vw, 540 vw, 495 vw; 457 w $\nu(\text{Al-N})$; 417 w $\nu(\text{Al-C})$

MS (EI, 20 eV, 30 °C)

$m/e = 351$ (100 %, $\text{M}^+(\text{t-Bu})$), 309 (15,6 %, $\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{13}$), 295 (15 %, $\text{M}^+(\text{t-Bu})_2$), 267, 253, 211, 167 (3,7 %, $\text{CNAl}(\text{t-Bu})_2$), 57 (5,1 %, t-Bu)

9.14 Umsetzung von $(\text{t-Bu})_2\text{AlH}$ mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 1:1

1,41 mmol (175 mg) 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol werden in 20 ml Toluol gelöst. 1,41 mmol (200 mg) $(\text{t-Bu})_2\text{AlH}$ werden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und zu der gelben Pyrazollösung gegeben. Dabei nimmt die Lösung augenblicklich eine orange Farbe an. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen bilden sich bei +3 °C farblose Einkristalle von Verbindung **14**. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,47 mmol (126 mg, 34 %). Die Verbindung zersetzt sich ab einer Temperatur von 220 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = 0,73 (s, 3H, NCCCH_3), 1,03 (s, 3H, NCCCH_3), 1,09 (s, 3H, NCHCH_3), 1,11 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,40 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,70 (s, 3H, NCCCH_3), 3,86 (q, 1H, NCH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz)

δ (ppm) = 13,5 (NCCCH_3), 15,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19,1 (NCHCH_3), 19,5 (NCCCH_3), 25,2 (NCCCH_3), 32,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49,3 (NCC), 65,2 (NCH), 159,0 (NC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

2955 vs, 2924 vs, 2853 vs Nujol; 2723 vw $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}^3})$; 1580 vw, 1560 vw Gerüstschwingungen (C-N-C); 1462 vs, 1377 s Nujol; 1314 vw, 1287 vw, 1163 vw; 1059 w $\nu(\text{N-C})$; 1042 w; 1016 vw, 997 vw $\nu(\text{C-C})$; 949 vw, 928 vw, 806 vw, 723 vw, 687 vw, 629 vw, 611 vw, 581 vw, 563 vw, 542 vw; 476 vw $\nu(\text{Al-N})$; 422 vw $\nu(\text{Al-C})$

MS (EI, 20 eV, 70 °C)

$m/e = 475$ (100 %, $\text{M}^+(\text{t-Bu})$), 361 (20,6 %, $\text{M}^+\text{-Al}(\text{t-Bu})_2\text{-(t-Bu)}$), 320 (15,8 %, $\text{M}^+(\text{t-Bu})_2\text{-C}_7\text{H}_{13}$), 126 ($\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{13}$), 111 (4,1 %, Al_2N_4), 57 (5,8 %, (t-Bu))

9.15 Umsetzung von Et_2AlH mit 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol im Verhältnis 2:1

2,30 mmol (285 mg) 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol werden in 20 ml Toluol gelöst. 4,65 mmol (0,5 ml) Et_2AlH werden in 10 ml *n*-Pentan gelöst und zu der gelben Pyrazollösung getropft. Dabei ändert die Lösung augenblicklich die Farbe zu tiefrot. Die Reaktionsmischung wird zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen fällt Verbindung **15** bei +3 °C in Form gelber, tetraederförmiger Einkristalle aus. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,76 mmol (387 mg, 67 %).

Schmelzpunkt: 186 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = -0,14 bis 0,08 (m, 4H, CH_2CH_3), 0,20 bis 0,58 (m, 8H, CH_2CH_3), 0,55 (s, 3H, NCCCCH_3), 0,71 (s, 3H, NCCCCH_3), 0,77 (s, 3H, NCCCCH_3), 1,06 (d, 3H, NCHCH_3), 1,14 (d, 3H, NCHCH_3), 1,18 (d, 3H, NCHCH_3), 1,36 bis 1,46 (m, 18H, CH_2CH_3), 1,53 (s, 3H, NCCH_3), 3,15 (q, 2H, NCH), 3,36 (q, 1H, NCH)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz)

δ (ppm) = 0,2 (br, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 1,8 (br, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 2,7 (br, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 10,3 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10,4 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10,5 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10,6 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10,8 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10,9 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12,8 ($\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14,6 ($\text{NCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14,8 ($\text{NCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14,8 ($\text{NCC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14,9 ($\text{NCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18,5 ($\text{NCC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 23,8 ($\text{NCC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25,0 ($\text{NCC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 46,2 (NCC), 53,5 (NCC), 63,4 (NCH), 64,2 (NCH), 64,7 (NCH), 175,8 (NC)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten in cm^{-1})

2951 vs, 2922 vs, 2853 vs Nujol; 2722 vw $\nu(\text{H-C}_{\text{sp}}^3)$; 2666 vw, 2380 vw, 2303 vw; 1657 vw, 1634 vw, 1558 vw Gerüstschwingungen (C-N-C); 1460 s, 1377 m Nujol; 1304 vw, 1192 vw, 1109 vw; 1088 w $\nu(\text{N-C})$; 1026 vw, 986 vw $\nu(\text{C-C})$; 955 vw, 918 vw, 891 vw, 773 vw, 721 vw, 688 vw, 642 vw, 572 vw, 547 vw; 453 vw $\nu(\text{Al-N})$; 422 vw $\nu(\text{Al-C})$

MS (EI, 20 eV)

m/e = 506 (2,7 %, M^+), 477 (67,0 %, M^+-Et), 391 (42,8 %, $\text{M}^+-\text{Al}(\text{Et})_2-\text{Et}$), 363 (7,1 %, $\text{M}^+-\text{Al}(\text{Et})_2-\text{Et}_2$), 311, 126 (100 %, $\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$), 111

10 Anhang

10.1 Kristallstrukturdaten von **1**

Tab. 10.1: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **1**

Kristalldaten:	
Formel	GaN ₂ C ₄ H ₇
Molare Masse [g/mol]	152,84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z	4
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm ³]	1,811
a [Å]	4,595(2)
b [Å]	7,905(2)
c [Å]	15,551(4)
α [°]	90
β [°]	97,030(6)
γ [°]	90
V [Å ³]	560,7(3)
μ [mm ⁻¹]	4,773
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,20 * 0,05 * 0,05
Datensammlung:	
Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K _α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,64 ≤ θ ≤ 30,85
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-6 ≤ h ≤ 6 -10 ≤ k ≤ 11 -22 ≤ l ≤ 22
Symmetrieunabhängige Reflexe	6128
Messwerte F > 4σ (F)	1675

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren

Zahl der verfeinerten Parameter 67

$R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ($F > 4\sigma(F)$) 0,0918

$wR^2 = \{\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ 0,1651

(alle Daten)

max. Restelektronendichte (10^{30} e/m⁻³) 2,020

min. Restelektronendichte (10^{30} e/m⁻³) -0,802

Tab. 10.2: Bindungslängen [pm] von 1

Ga1-N1	204,4(5)	N2-C1	137,4(7)
Ga1-N1'	204,5(5)	C1-C2	136,2(8)
N1-N2	144,0(6)	C2-C3	141,8(8)
N1-Ga1'	204,5(5)	C3-C4	137,7(8)
N2-C4	136,1(7)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ erzeugt.

Tab. 10.3: Bindungswinkel [°] von 1

N1-Ga1-N1'	86,5(2)	C4-N2-N1	126,5(4)
N1-Ga1-Ga1'	43,3(1)	C1-N2-N1	124,0(4)
N1'-Ga1-Ga1'	43,3(1)	C2-C1-N2	107,8(5)
N2-N1-Ga1	113,0(3)	C1-C2-C3	107,9(5)
N2-N1-Ga1'	120,7(3)	C4-C3-C2	106,8(5)
Ga1-N1-Ga1'	93,5(2)	N2-C4-C3	108,1(5)
C4-N2-C1	109,5(4)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ erzeugt.

Tab. 10.4: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m²] von 1

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,1510(1)	0,6376(1)	0,5535(1)	0,023(1)
N1	0,006(1)	0,3982(6)	0,5740(3)	0,016(1)
H11	-0,09(2)	0,41(1)	0,601(6)	0,050
N2	0,2316(9)	0,2899(5)	0,6163(3)	0,014(1)
C1	0,389(1)	0,3252(7)	0,6951(4)	0,019(1)
C2	0,586(1)	0,1977(8)	0,7139(4)	0,022(1)
C3	0,550(1)	0,0806(8)	0,6444(4)	0,023(1)
C4	0,326(1)	0,1412(7)	0,5855(4)	0,022(1)

Tab. 10.5: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 1, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ga1	0,026(1)	0,019(1)	0,024(1)	0,001(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
N1	0,012(2)	0,022(2)	0,016(2)	0,006(2)	0,003(2)	0,007(2)
N2	0,011(2)	0,017(2)	0,012(2)	0,003(2)	0,000(2)	0,004(2)
C1	0,019(3)	0,024(3)	0,016(3)	-0,001(2)	0,007(2)	0,001(2)
C2	0,020(3)	0,028(3)	0,017(3)	0,006(2)	0,001(2)	0,001(2)
C3	0,023(3)	0,018(3)	0,027(3)	0,005(2)	0,003(2)	0,003(2)
C4	0,029(3)	0,015(2)	0,021(3)	0,001(2)	0,001(2)	-0,003(2)

Tab. 10.6: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 1, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
HA1A	0,4776	0,6579	0,5703	0,028
HA1B	-0,0040	0,7735	0,5975	0,028
H1	0,3650	0,4224	0,7306	0,023
H2	0,7245	0,1887	0,7652	0,026
H3	0,6602	-0,0213	0,6394	0,027
H4	0,2504	0,0879	0,5319	0,026

Tab. 10.7: Torsionswinkel [°] von 1

N1'-Ga1-N1-N2	125,5(4)	C4-N2-C1-C2	0,2(6)
Ga1'-Ga1-N1-N2	125,5(4)	N1-N2-C1-C2	-178,7(4)
N1'-Ga1-N1-Ga1'	0,0	N2-C1-C2-C3	0,4(6)
Ga1-N1-N2-C4	-121,6(5)	C1-C2-C3-C4	-0,8(6)
Ga1'-N1-N2-C4	-12,4(7)	C1-N2-C4-C3	-0,7(6)
Ga1-N1-N2-C1	57,1(5)	N1-N2-C4-C3	178,2(5)
Ga1'-N1-N2-C1	166,3(4)	C2-C3-C4-N2	0,9(6)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ erzeugt.

10.2 Kristallstrukturdaten von 2

Tab. 10.8: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 2

Kristalldaten:	
Formel	GaN ₂ C ₅ H ₁₃
Molare Masse [g/mol]	170,89
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z	4
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm ³]	1,499
a [Å]	11,920(2)
b [Å]	7,129(1)
c [Å]	9,618(2)
α [°]	90
β [°]	112,099(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	757,2(2)
μ [mm ⁻¹]	3,542
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,24 * 0,24 * 0,15
Datensammlung:	
Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K _α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	1,84 ≤ θ ≤ 31,28
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-16 ≤ h ≤ 17 -10 ≤ k ≤ 10 -13 ≤ l ≤ 13
Symmetrieunabhängige Reflexe	8385
Messwerte F > 4σ (F)	2305

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren

Zahl der verfeinerten Parameter 85

$R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ($F > 4\sigma(F)$) 0,0402

$wR^2 = \{\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ 0,0620

(alle Daten)

max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) 0,659

min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) -0,324

Tab. 10.9: Bindungslängen [pm] von 2

Ga1-N1	199,6(2)	N2-C5	146,8(2)
Ga1-N1'	200,2(2)	C1-C2	151,5(3)
N1-N2	144,9(2)	C2-C3	151,4(3)
N1-Ga1'	200,2(2)	C3-C4	151,9(3)
N2-C1	146,1(2)	C4-C5	151,2(3)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2, -y, -z+2$ erzeugt.

Tab. 10.10: Bindungswinkel [°] von 2

N1-Ga1-N1'	87,06(7)	N1-N2-C5	108,7(1)
N1-Ga1-Ga1'	43,61(4)	C1-N2-C5	109,3(1)
N1'-Ga1-Ga1'	43,45(4)	N2-C1-C2	110,1(2)
N2-N1-Ga1	114,5(1)	C1-C2-C3	111,0(2)
N2-N1-Ga1'	116,6(1)	C2-C3-C4	109,5(2)
Ga1-N1-Ga1'	92,94(6)	C5-C4-C3	110,8(2)
N1-N2-C1	109,6(1)	N2-C5-C4	110,2(2)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2, -y, -z+2$ erzeugt.

Tab. 10.11: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] für die Atome von 2

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,9458(1)	0,1846(1)	0,9848(1)	0,032(1)
H11	0,990(2)	0,331(3)	0,913(2)	0,041(6)
H12	0,857(2)	0,213(3)	1,036(3)	0,049(6)
N1	1,0836(1)	0,0496(2)	1,1386(2)	0,030(1)
H1	1,071(2)	0,037(2)	1,216(2)	0,020(5)
N2	1,2004(1)	0,1390(2)	1,1749(2)	0,028(1)
C1	1,2958(2)	0,0148(2)	1,2702(2)	0,032(1)
C2	1,4187(2)	0,1049(3)	1,3059(2)	0,034(1)

C3	1,4264(2)	0,2918(3)	1,3837(2)	0,039(1)
C4	1,3209(2)	0,4150(3)	1,2905(2)	0,039(1)
C5	1,2019(2)	0,3140(2)	1,2559(2)	0,034(1)

Tab. 10.12: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 2, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ga1	0,034(1)	0,025(1)	0,037(1)	-0,005(1)	0,012(1)	0,004(1)
N1	0,035(1)	0,026(1)	0,030(1)	-0,002(1)	0,015(1)	-0,001(1)
N2	0,030(1)	0,026(1)	0,028(1)	-0,001(1)	0,011(1)	0,001(1)
C1	0,039(1)	0,028(1)	0,027(1)	0,001(1)	0,010(1)	0,003(1)
C2	0,033(1)	0,042(1)	0,026(1)	0,007(1)	0,009(1)	0,007(1)
C3	0,039(1)	0,040(1)	0,032(1)	0,001(1)	0,009(1)	-0,005(1)
C4	0,039(1)	0,030(1)	0,043(1)	-0,001(1)	0,009(1)	-0,004(1)
C5	0,037(1)	0,027(1)	0,036(1)	-0,004(1)	0,014(1)	0,001(1)

Tab. 10.13: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 2, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H1A	1,2925	-0,1025	1,2197	0,039
H1B	1,2837	-0,0099	1,3617	0,039
H2A	1,4324	0,1232	1,2146	0,041
H2B	1,4806	0,0229	1,3694	0,041
H3A	1,5014	0,3525	1,3960	0,046
H3B	1,4240	0,2724	1,4813	0,046
H4A	1,3213	0,5285	1,3444	0,047
H4B	1,3297	0,4483	1,1984	0,047
H5A	1,1910	0,2865	1,3477	0,040
H5B	1,1364	0,3932	1,1960	0,040

Tab. 10.14: Torsionswinkel [°] von 2

N1'-Ga1-N1-N2	121.1(1)	C5-N2-C1-C2	-62.3(2)
Ga1'-Ga1-N1-N2	121.1(1)	N2-C1-C2-C3	58.5(2)
N1'-Ga1-N1-Ga1'	0.0	C1-C2-C3-C4	-53.5(2)
Ga1-N1-N2-C1	-171.5(1)	C2-C3-C4-C5	53.5(2)
Ga1'-N1-N2-C1	-64.5(2)	N1-N2-C5-C4	-177.8(2)
Ga1-N1-N2-C5	69.1(2)	C1-N2-C5-C4	62.5(2)
Ga1'-N1-N2-C5	176.1(1)	C3-C4-C5-N2	-58.5(2)
N1-N2-C1-C2	178.7(1)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2, -y, -z+2$ erzeugt.

10.3 Kristallstrukturdaten von 3

Tab. 10.15: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 3

Kristalldaten:	
Formel	$\text{GaN}_2\text{C}_{12}\text{H}_{23}$
Molare Masse [g/mol]	265,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	8
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm^3]	1,301
a [Å]	8,994(1)
b [Å]	19,192(3)
c [Å]	16,081(2)
α [°]	90
β [°]	102,934(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	2705,5(7)
μ [mm^{-1}]	2,008
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,20 * 0,11 * 0,03

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	$1,68 \leq \theta \leq 30,07$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-12 \leq h \leq 12$ $-25 \leq k \leq 26$ $-22 \leq l \leq 22$
Symmetrieunabhängige Reflexe	30953
Messwerte $F > 4\sigma$ (F)	7858

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren

Zahl der verfeinerten Parameter	529
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma$ (F))	0,0835
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$	0,0960
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m ⁻³)	0,662
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m ⁻³)	-0,565

Tab. 10.16: Bindungslängen [pm] von 3

Ga1-C11A	191,0(9)	C21-C211	153,0(8)
Ga1-C12B	192(1)	C21A-C2A1	151,7(7)
Ga1-N21	206,0(2)	C21A-C2A3	153,0(7)
Ga1-N11	207,3(2)	C21A-C2A2	153,5(7)
Ga1-C12	211,1(9)	C22-C222	151,1(8)
Ga1-C11	212,8(8)	C22-C221	154,0(7)
Ga2-C21	193,8(5)	C22-C223	155,0(8)
Ga2-C22B	194,2(5)	C22B-C2B1	151,7(8)
Ga2-N11	207,0(2)	C22B-C2B3	152,3(7)
Ga2-N21	207,8(2)	C22B-C2B2	154,8(8)
Ga2-C22	208,5(5)	N1A-C1A	135,6(6)
Ga2-C21A	215,5(5)	N1A-C4A	135,7(6)
N11-N1A	138,5(4)	C1A-C2A	134,8(8)
N11-N1B	147,9(4)	C2A-C3A	140,8(9)
N21-N2A	140,2(4)	C3A-C4A	136,2(7)

N21-N2B	149,2(4)	N1B-C1B	136,0(6)
C11-C111	152(1)	N1B-C4B	136,3(6)
C11-C113	152,5(8)	C1B-C2B	134(2)
C11-C112	155,1(8)	C2B-C3B	140(2)
C11A-C1A2	153,1(9)	C3B-C4B	136,9(7)
C11A-C1A3	152(1)	N2A-C8A	135,9(6)
C11A-C1A1	153(1)	N2A-C5A	136,4(6)
C12-C123	152,0(9)	C5A-C6A	136,9(7)
C12-C121	153(1)	C6A-C7A	140,4(9)
C12-C122	154(1)	C7A-C8A	137,8(8)
C12B-C1B3	150(1)	N2B-C8B	135,4(6)
C12B-C1B2	154(1)	N2B-C5B	134,9(6)
C12B-C1B1	154,1(9)	C5B-C6B	135(2)
C21-C212	151,8(7)	C6B-C7B	139(2)
C21-C213	153,5(7)	C7B-C8B	138,0(7)

Tab. 10.17: Bindungswinkel [°] von 3

C11A-Ga1-C12B	107,5(3)	N1B-N11-Ga1	120,9(2)
C11A-Ga1-N21	120,2(2)	Ga2-N11-Ga1	97,85(8)
C12B-Ga1-N21	119,0(2)	N2A-N21-Ga1	115,1(2)
C11A-Ga1-N11	112,7(3)	N2B-N21-Ga1	114,4(2)
C12B-Ga1-N11	113,0(3)	N2A-N21-Ga2	123,6(2)
N21-Ga1-N11	82,26(7)	N2B-N21-Ga2	126,8(2)
C11A-Ga1-C12	120,0(3)	Ga1-N21-Ga2	98,02(8)
C12B-Ga1-C12	14,5(2)	C111-C11-C113	108,0(9)
N21-Ga1-C12	104,7(2)	C111-C11-C112	108,3(7)
N11-Ga1-C12	110,9(3)	C113-C11-C112	106,4(6)
C11A-Ga1-C11	14,7(2)	C111-C11-Ga1	117,1(9)
C12B-Ga1-C11	118,5(3)	C113-C11-Ga1	110,2(4)
N21-Ga1-C11	105,5(2)	C112-C11-Ga1	106,2(5)
N11-Ga1-C11	113,1(2)	C1A2-C11A-C1A3	108,8(8)
C12-Ga1-C11	129,1(3)	C1A2-C11A-C1A1	107,5(6)
C21-Ga2-C22B	99,9(2)	C1A3-C11A-C1A1	109,0(8)
C21-Ga2-N11	128,7(2)	C1A2-C11A-Ga1	108,6(5)
C22B-Ga2-N11	127,0(2)	C1A3-C11A-Ga1	110,9(8)
C21-Ga2-N21	103,7(2)	C1A1-C11A-Ga1	111,9(5)
C22B-Ga2-N21	108,6(2)	C123-C12-C121	108,7(8)
C21-Ga2-C22	117,6(2)	C123-C12-C122	107,4(6)
N11-Ga2-C22	103,0(2)	N21-Ga2-C22	117,4(2)
N1B-N11-Ga2	119,9(2)	C22B-Ga2-C21A	115,5(2)
N1A-N11-Ga1	119,4(2)	N11-Ga2-C21A	98,7(1)

N21-Ga2-C21A	122,1(1)	C122-C12-Ga1	105,2(5)
C22-Ga2-C21A	118,7(2)	C1B3-C12B-C1B2	109,5(8)
N1A-N11-Ga2	116,5(2)	C1B3-C12B-C1B1	106,9(8)
C1B2-C12B-Ga1	113,4(6)	C1B2-C12B-C1B1	107,9(6)
C1B1-C12B-Ga1	107,6(5)	C1B3-C12B-Ga1	111,3(7)
C212-C21-C213	107,5(4)	C1A-N1A-N11	123,8(4)
C212-C21-C211	108,6(5)	C4A-N1A-N11	127,6(4)
C213-C21-C211	107,0(4)	C2A-C1A-N1A	109,3(5)
C212-C21-Ga2	113,0(3)	C1A-C2A-C3A	106,6(5)
C213-C21-Ga2	107,4(3)	C4A-C3A-C2A	107,5(5)
C211-C21-Ga2	113,0(4)	C3A-C4A-N1A	107,9(5)
C2A1-C21A-C2A3	109,8(4)	C1B-N1B-C4B	109,8(4)
C2A1-C21A-C2A2	107,8(4)	C1B-N1B-N11	124,6(4)
C2A3-C21A-C2A2	107,5(4)	C4B-N1B-N11	125,5(4)
C2A1-C21A-Ga2	116,0(3)	C2B-C1B-N1B	106,7(8)
C2A3-C21A-Ga2	110,6(4)	C1B-C2B-C3B	110,0(8)
C2A2-C21A-Ga2	104,6(3)	C4B-C3B-C2B	105,6(7)
C222-C22-C221	108,6(5)	N1B-C4B-C3B	107,9(5)
C222-C22-C223	106,8(5)	C8A-N2A-C5A	110,0(4)
C221-C22-C223	106,4(4)	C8A-N2A-N21	128,1(4)
C222-C22-Ga2	118,6(4)	C5A-N2A-N21	121,9(4)
C221-C22-Ga2	114,7(4)	N2A-C5A-C6A	107,7(5)
C223-C22-Ga2	100,5(3)	C5A-C6A-C7A	107,4(5)
C2B1-C22B-C2B3	108,9(5)	C8A-C7A-C6A	107,6(5)
C2B1-C22B-C2B2	107,6(5)	N2A-C8A-C7A	107,3(5)
C2B3-C22B-C2B2	107,0(5)	C8B-N2B-C5B	110,2(4)
C2B1-C22B-Ga2	112,6(4)	C8B-N2B-N21	126,1(4)
C2B3-C22B-Ga2	117,1(4)	C5B-N2B-N21	123,6(4)
C2B2-C22B-Ga2	103,0(4)	N2B-C5B-C6B	107,6(8)
C1A-N1A-C4A	108,6(4)	C5B-C6B-C7B	108,3(1)
C121-C12-C122	107,1(7)	C8B-C7B-C6B	107,0(8)
C123-C12-Ga1	111,3(5)	N2B-C8B-C7B	106,9(4)
C121-C12-Ga1	116,7(7)		

Tab. 10.18: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] für die Atome von 3

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,1745(1)	0,1872(1)	0,0815(1)	0,025(1)
Ga2	0,2168(1)	0,3445(1)	0,1306(1)	0,028(1)
N11	0,1142(2)	0,2840(1)	0,0271(1)	0,021(1)
N21	0,2770(2)	0,2473(1)	0,1845(1)	0,021(1)
C11	0,3567(8)	0,1397(4)	0,0377(5)	0,023(2)

C111	0,466(2)	0,1879(8)	0,005 (1)	0,040(2)
C112	0,4498(6)	0,0976(3)	0,1142(3)	0,032(1)
C113	0,2944(6)	0,0869(3)	-0,0323(4)	0,037(1)
C11A	0,2960(8)	0,1344(4)	0,0208(5)	0,026(2)
C1A1	0,3419(7)	0,0639(3)	0,0629(4)	0,038(1)
C1A2	0,2020(7)	0,1203(3)	-0,0694(3)	0,039(1)
C1A3	0,439(2)	0,1742(7)	0,015(1)	0,042(3)
C12	-0,012(1)	0,1398(5)	0,1189(5)	0,023(2)
C121	-0,0132(1)	0,1885(6)	0,1408(8)	0,032(2)
C122	0,0586(6)	0,0986(3)	0,2006(3)	0,033(1)
C123	-0,0914(6)	0,0876(3)	0,0526(3)	0,033(1)
C12B	0,002(1)	0,1311(5)	0,0892(5)	0,023(2)
C1B1	-0,0936(6)	0,1198(3)	-0,0021(3)	0,032(1)
C1B2	0,0452(6)	0,0591(3)	0,1292(3)	0,033(1)
C1B3	-0,0099(1)	0,1678(6)	0,1377(9)	0,041(2)
C21	0,4089(6)	0,3943(3)	0,1496(3)	0,027(1)
C211	0,3907(8)	0,4703(3)	0,1202(4)	0,036(2)
C212	0,5251(6)	0,3595(3)	0,1079(4)	0,040(1)
C213	0,4758(6)	0,3953(3)	0,2462(3)	0,035(1)
C21A	0,3672(5)	0,4042(2)	0,0709(3)	0,026(1)
C2A1	0,4663(6)	0,3625(3)	0,0241(3)	0,032(1)
C2A2	0,2606(6)	0,4499(3)	0,0051(3)	0,033(1)
C2A3	0,4670(7)	0,4528(3)	0,1356(4)	0,033(1)
C22	0,0323(6)	0,3949(3)	0,1630(4)	0,028(1)
C221	0,0743(7)	0,4421(3)	0,2423(4)	0,035(1)
C222	-0,1061(7)	0,3523(3)	0,1691(5)	0,044(2)
C223	-0,0174(7)	0,4440(3)	0,0853(4)	0,040(1)
C22B	0,1158(7)	0,3967(3)	0,2055(4)	0,030(1)
C2B1	-0,0194(7)	0,3580(3)	0,2251(4)	0,042(1)
C2B2	0,2397(6)	0,4015(3)	0,2894(3)	0,035(1)
C2B3	0,0672(7)	0,4710(3)	0,1792(4)	0,037(1)
N1A	0,1487(4)	0,3003(2)	-0,0503(2)	0,022(1)
C1A	0,1295(6)	0,2556(3)	-0,1173(3)	0,028(1)
C2A	0,1724(8)	0,2872(4)	-0,1830(4)	0,033(2)
C3A	0,2208(7)	0,3547(3)	-0,1550(3)	0,042(2)
C4A	0,2016(7)	0,3617(3)	-0,0738(3)	0,039(1)
N1B	-0,0445(4)	0,2987(2)	-0,0185(2)	0,022(1)
C1B	-0,1382(6)	0,2522(3)	-0,0683(3)	0,028(1)
C2B	-0,273(2)	0,2839(9)	-0,095(1)	0,029(2)
C3B	-0,2657(6)	0,3521(3)	-0,0632(4)	0,035(1)
C4B	-0,1202(6)	0,3599(3)	-0,0155(3)	0,031(1)

N2A	0,4271(4)	0,2283(2)	0,2231(2)	0,021(1)
C5A	0,4622(6)	0,1640(3)	0,2580(3)	0,029(1)
C6A	0,6159(6)	0,1626(3)	0,2925(3)	0,032(1)
C7A	0,6747(7)	0,2282(4)	0,2780(4)	0,031(1)
C8A	0,5547(6)	0,2684(3)	0,2356(3)	0,028(1)
N2B	0,2541(4)	0,2214(2)	0,2683(2)	0,021(1)
C5B	0,1976(6)	0,2610(3)	0,3233(3)	0,028(1)
C6B	0,190(1)	0,2206(8)	0,3912(9)	0,028(2)
C7B	0,2479(6)	0,1552(3)	0,3788(3)	0,029(1)
C8B	0,2877(6)	0,1568(3)	0,3008(3)	0,027(1)

Tab. 10.19: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 3, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ga1	0,037(1)	0,016(1)	0,018(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,003(1)
Ga2	0,028(1)	0,017(1)	0,032(1)	-0,005(1)	-0,006(1)	0,003(1)
N11	0,024(1)	0,017(1)	0,022(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
N21	0,023(1)	0,018(1)	0,019(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0,000(1)
C11	0,026(4)	0,023(3)	0,020(3)	-0,007(2)	0,002(3)	0,002(3)
C111	0,029(5)	0,045(6)	0,048(5)	0,010(4)	0,014(4)	0,005(4)
C112	0,031(3)	0,032(3)	0,033(3)	0,004(2)	0,006(2)	0,010(2)
C113	0,034(3)	0,038(3)	0,039(3)	-0,006(3)	0,005(2)	0,007(3)
C11A	0,029(4)	0,019(3)	0,030(4)	0,000(3)	0,007(3)	-0,007(3)
C1A1	0,044(3)	0,028(3)	0,041(3)	0,000(2)	0,009(3)	0,012(2)
C1A2	0,052(4)	0,036(3)	0,029(3)	-0,006(2)	0,010(3)	0,004(3)
C1A3	0,038(5)	0,036(5)	0,060(6)	-0,015(5)	0,025(4)	-0,002(4)
C12	0,025(3)	0,020(3)	0,023(4)	-0,003(3)	0,002(3)	-0,005(3)
C121	0,028(5)	0,042(6)	0,031(4)	-0,012(3)	0,016(3)	-0,005(3)
C122	0,035(3)	0,032(3)	0,031(3)	0,008(2)	0,004(2)	-0,001(2)
C123	0,040(3)	0,029(3)	0,028(3)	-0,004(2)	0,006(2)	-0,009(2)
C12B	0,024(3)	0,020(3)	0,023(4)	-0,001(3)	0,002(3)	0,004(2)
C1B1	0,033(3)	0,029(3)	0,031(3)	0,001(2)	0,000(2)	-0,004(2)
C1B2	0,038(3)	0,022(3)	0,037(3)	0,007(2)	0,005(2)	-0,010(2)
C1B3	0,034(6)	0,042(6)	0,053(5)	-0,018(5)	0,020(4)	-0,013(4)
C21	0,031(3)	0,024(3)	0,027(3)	-0,003(2)	0,008(2)	-0,010(2)
C211	0,048(4)	0,026(3)	0,031(3)	0,007(3)	0,002(3)	-0,011(3)
C212	0,031(3)	0,045(4)	0,046(3)	-0,007(3)	0,013(3)	-0,010(3)
C213	0,040(3)	0,026(3)	0,033(3)	0,002(2)	-0,004(2)	-0,005(2)
C21A	0,028(3)	0,019(2)	0,033(3)	0,001(2)	0,009(2)	-0,003(2)
C2A1	0,034(3)	0,031(3)	0,034(3)	-0,003(2)	0,011(2)	0,001(2)

C2A2	0,039(3)	0,026(3)	0,032(3)	0,004(2)	0,007(2)	0,002(2)
C2A3	0,036(4)	0,022(3)	0,038(3)	0,001(3)	0,002(3)	-0,003(3)
C22	0,025(3)	0,027(3)	0,030(3)	-0,006(2)	0,004(2)	0,000(2)
C221	0,050(3)	0,019(3)	0,036(3)	-0,005(2)	0,009(3)	0,005(2)
C222	0,029(3)	0,033(3)	0,071(5)	-0,008(3)	0,013(3)	0,003(2)
C223	0,049(4)	0,028(3)	0,038(3)	-0,001(2)	-0,002(3)	0,014(3)
C22B	0,038(3)	0,019(3)	0,033(3)	0,000(2)	0,009(3)	0,002(2)
C2B1	0,047(4)	0,037(3)	0,044(4)	-0,007(3)	0,017(3)	0,003(3)
C2B2	0,051(3)	0,026(3)	0,023(3)	0,003(2)	-0,001(2)	0,007(2)
C2B3	0,046(3)	0,029(3)	0,034(3)	-0,002(2)	0,004(3)	0,012(3)
N1A	0,027(2)	0,018(2)	0,019(2)	0,003(2)	0,000(2)	-0,003(2)
C1A	0,038(3)	0,023(2)	0,020(2)	-0,002(2)	0,003(2)	0,001(2)
C2A	0,040(3)	0,043(4)	0,017(3)	0,002(3)	0,008(3)	0,000(3)
C3A	0,059(4)	0,046(4)	0,022(3)	0,008(2)	0,010(3)	-0,023(3)
C4A	0,058(4)	0,027(3)	0,028(3)	0,002(2)	0,005(3)	-0,017(3)
N1B	0,020(2)	0,023(2)	0,020(2)	0,003(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
C1B	0,031(3)	0,024(2)	0,023(2)	0,000(2)	-0,004(2)	-0,004(2)
C2B	0,025(5)	0,041(4)	0,015(5)	0,001(3)	-0,008(3)	-0,011(4)
C3B	0,027(3)	0,045(3)	0,030(3)	-0,003(3)	0,003(2)	0,008(2)
C4B	0,034(3)	0,025(3)	0,029(3)	-0,007(2)	-0,003(2)	0,009(2)
N2A	0,021(2)	0,023(2)	0,018(2)	0,002(2)	0,003(2)	0,003(2)
C5A	0,032(3)	0,022(2)	0,031(3)	0,005(2)	0,001(2)	0,005(2)
C6A	0,032(3)	0,036(3)	0,025(3)	0,006(2)	0,004(2)	0,016(2)
C7A	0,021(3)	0,045(4)	0,027(3)	-0,005(3)	0,001(3)	0,003(2)
C8A	0,029(3)	0,022(2)	0,029(3)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,005(2)
N2B	0,025(2)	0,020(2)	0,018(2)	0,004(2)	0,003(2)	-0,002(2)
C5B	0,041(3)	0,019(2)	0,025(2)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,001(2)
C6B	0,039(6)	0,029(4)	0,015(5)	-0,002(3)	0,004(4)	-0,005(4)
C7B	0,036(3)	0,026(3)	0,023(3)	0,009(2)	0,001(2)	-0,009(2)
C8B	0,037(3)	0,016(2)	0,025(2)	0,004(2)	0,004(2)	0,001(2)

Tab. 10.20: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 3, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H11A	0,0063	0,2889	0,0196	0,026
H11B	0,1741	0,2903	-0,0145	0,026
H21A	0,2194	0,2407	0,2270	0,025
H21B	0,3839	0,2431	0,1883	0,025
H11C	0,5402	0,1606	-0,0144	0,048
H11D	0,5156	0,2179	0,0507	0,048
H11E	0,4092	0,2155	-0,0409	0,048

H11F	0,5280	0,0716	0,0961	0,039
H11G	0,3832	0,0662	0,1347	0,039
H11H	0,4958	0,1291	0,1590	0,039
H11I	0,2305	0,1103	-0,0800	0,044
H11J	0,2358	0,0523	-0,0107	0,044
H11K	0,3777	0,0648	-0,0503	0,044
H1A1	0,2522	0,0391	0,0690	0,045
H1A2	0,4077	0,0710	0,1181	0,045
H1A3	0,3947	0,0372	0,0280	0,045
H1A4	0,2643	0,0969	-0,1019	0,047
H1A5	0,1666	0,1637	-0,0964	0,047
H1A6	0,1161	0,0915	-0,0663	0,047
H1A7	0,4993	0,1829	0,0708	0,051
H1A8	0,4108	0,2178	-0,0140	0,051
H1A9	0,4971	0,1472	-0,0171	0,051
H12A	-0,1699	0,2188	0,0934	0,039
H12B	-0,0865	0,2158	0,1900	0,039
H12C	-0,2143	0,1615	0,1529	0,039
H12D	0,1056	0,1304	0,2448	0,040
H12E	0,1341	0,0669	0,1891	0,040
H12F	-0,0199	0,0729	0,2189	0,040
H12G	-0,1692	0,0637	0,0736	0,039
H12H	-0,0183	0,0545	0,0414	0,039
H12I	-0,1368	0,1117	0,0008	0,039
H1B1	-0,1865	0,0960	0,0001	0,039
H1B2	-0,0362	0,0923	-0,0338	0,039
H1B3	-0,1173	0,1641	-0,0296	0,039
H1B4	0,0997	0,0648	0,1873	0,040
H1B5	0,1087	0,0354	0,0976	0,040
H1B6	-0,0456	0,0324	0,1275	0,040
H1B7	-0,1857	0,1391	0,1393	0,050
H1B8	-0,1331	0,2111	0,1100	0,050
H1B9	-0,0429	0,1768	0,1948	0,050
H21C	0,4887	0,4927	0,1323	0,043
H21D	0,3242	0,4940	0,1499	0,043
H21E	0,3479	0,4719	0,0600	0,043
H21F	0,4863	0,3579	0,0472	0,048
H21G	0,5441	0,3130	0,1295	0,048
H21H	0,6185	0,3856	0,1205	0,048
H21I	0,4894	0,3483	0,2671	0,042
H21J	0,4072	0,4194	0,2742	0,042

H21K	0,5725	0,4187	0,2577	0,042
H2A1	0,4025	0,0352	-0,0199	0,039
H2A2	0,5317	0,3321	0,0635	0,039
H2A3	0,5272	0,3937	-0,0010	0,039
H2A4	0,3201	0,4789	-0,0236	0,039
H2A5	0,2000	0,4786	0,0336	0,039
H2A6	0,1948	0,4207	-0,0358	0,039
H2A7	0,5373	0,4256	0,1768	0,039
H2A8	0,4036	0,4798	0,1641	0,039
H2A9	0,5229	0,4834	0,1065	0,039
H22A	-0,0113	0,4710	0,2455	0,042
H22B	0,1596	0,4709	0,2381	0,042
H22C	0,1009	0,4138	0,2926	0,042
H22D	-0,0788	0,3193	0,2150	0,053
H22E	-0,1428	0,3278	0,1165	0,053
H22F	-0,1846	0,3826	0,1798	0,053
H22G	-0,0367	0,4171	0,0337	0,048
H22H	0,0623	0,4771	0,0843	0,048
H22I	-0,1087	0,4683	0,0896	0,048
H2B1	-0,0635	0,3852	0,2636	0,050
H2B2	0,0141	0,3140	0,2510	0,050
H2B3	-0,0943	0,3504	0,1732	0,050
H2B4	0,1989	0,4251	0,3320	0,042
H2B5	0,3258	0,4269	0,2792	0,042
H2B6	0,2713	0,3554	0,3089	0,042
H2B7	-0,0097	0,4702	0,1271	0,044
H2B8	0,1538	0,4969	0,1706	0,044
H2B9	0,0268	0,4927	0,2232	0,044
H1A	0,0914	0,2089	-0,1177	0,033
H2A	0,1704	0,2675	-0,2381	0,039
H3A	0,2601	0,3895	-0,1873	0,051
H4A	0,2219	0,4029	-0,0392	0,046
H1B	-0,1126	0,2056	-0,0819	0,033
H2B	-0,3622	0,2629	-0,1302	0,035
H3B	-0,3457	0,3862	-0,0729	0,042
H4B	-0,0787	0,4012	0,0147	0,037
H5A	0,3919	0,1264	0,2584	0,035
H6A	0,6729	0,1240	0,3212	0,038
H7A	0,7795	0,2423	0,2946	0,038
H8A	0,5602	0,3160	0,2182	0,033
H5B	0,1681	0,3090	0,3157	0,033

H6B	0,1514	0,2347	0,4396	0,034
H7B	0,2582	0,1164	0,4173	0,035
H8B	0,3310	0,1192	0,2746	0,032

Tab. 10.21: Torsionswinkel [°] von 3

C21-Ga2-N11-N1A	27,4(3)	N21-Ga1-N11-N1A	126,5(2)
C22B-Ga2-N11-N1A	124,3(3)	C12-Ga1-N11-N1A	-130,7(3)
N21-Ga2-N11-N1A	-128,5(2)	C11-Ga1-N11-N1A	22,9(3)
C22-Ga2-N11-N1A	115,2(3)	C11A-Ga1-N11-N1B	108,3(3)
C21A-Ga2-N11-N1A	-7,0(3)	C12B-Ga1-N11-N1B	-13,7(3)
C21-Ga2-N11-N1B	-126,2(3)	N21-Ga1-N11-N1B	-132,1(2)
C22B-Ga2-N11-N1B	25,5(3)	C12-Ga1-N11-N1B	-29,3(3)
N21-Ga2-N11-N1B	132,7(2)	C11-Ga1-N11-N1B	124,4(3)
C22-Ga2-N11-N1B	16,4(3)	C11A-Ga1-N11-Ga2	-119,7(2)
C21A-Ga2-N11-N1B	-105,8(2)	C12B-Ga1-N11-Ga2	118,2(2)
C21-Ga2-N11-Ga1	101,2(2)	N21-Ga1-N11-Ga2	-0,08(7)
C22B-Ga2-N11-Ga1	-107,2(2)	C12-Ga1-N11-Ga2	102,7(2)
N21-Ga2-N11-Ga1	0,08(7)	C11-Ga1-N11-Ga2	-103,7(2)
C22-Ga2-N11-Ga1	-116,3(2)	C11A-Ga1-N21-N2A	-21,2(4)
C21A-Ga2-N11-Ga1	121,5(1)	C12B-Ga1-N21-N2A	115,0(4)
C11A-Ga1-N11-N1A	6,9(3)	N11-Ga1-N21-N2A	-133,0(2)
C12B-Ga1-N11-N1A	-115,2(3)	C12-Ga1-N21-N2A	117,4(3)
C11-Ga1-N21-N2A	-21,1(3)	C12-Ga1-C11-C112	-65,9(5)
C11A-Ga1-N21-N2B	-111,4(3)	C12B-Ga1-C11A-C1A2	62,4(6)
C12B-Ga1-N21-N2B	24,8(4)	N21-Ga1-C11A-C1A2	-156,9(4)
N11-Ga1-N21-N2B	136,8(2)	N11-Ga1-C11A-C1A2	-62,7(5)
C12-Ga1-N21-N2B	27,2(3)	C12-Ga1-C11A-C1A2	70,7(6)
C11-Ga1-N21-N2B	-111,3(3)	C11-Ga1-C11A-C1A2	-157(2)
C11A-Ga1-N21-Ga2	111,8(3)	C12B-Ga1-C11A-C1A3	-178,0(8)
C12B-Ga1-N21-Ga2	-112,0(3)	N21-Ga1-C11A-C1A3	-37,4(9)
N11-Ga1-N21-Ga2	0,08(7)	N11-Ga1-C11A-C1A3	56,9(8)
C12-Ga1-N21-Ga2	-109,6(3)	C12-Ga1-C11A-C1A3	-169,8(8)
C11-Ga1-N21-Ga2	112,0(2)	C11-Ga1-C11A-C1A3	-38(2)
C21-Ga2-N21-N2A	-0,6(3)	C12B-Ga1-C11A-C1A1	-56,0(5)
C22B-Ga2-N21-N2A	-106,2(3)	N21-Ga1-C11A-C1A1	84,6(5)
N11-Ga2-N21-N2A	127,3(2)	N11-Ga1-C11A-C1A1	178,9(4)
C22-Ga2-N21-N2A	-132,2(3)	C12-Ga1-C11A-C1A1	-47,8(6)
C21A-Ga2-N21-N2A	32,1(3)	C11-Ga1-C11A-C1A1	84(2)
C21-Ga2-N21-N2B	103,2(3)	C11A-Ga1-C12-C123	-35,7(7)
C22B-Ga2-N21-N2B	-2,4(3)	C12B-Ga1-C12-C123	-3(2)
N11-Ga2-N21-N2B	-128,8(2)	N21-Ga1-C12-C123	-174,4(5)

C22-Ga2-N21-N2B	-28,4(3)	N11-Ga1-C12-C123	98,4(6)
C21A-Ga2-N21-N2B	136,0(3)	C11-Ga1-C12-C123	-49,8(7)
C21-Ga2-N21-Ga1	-128,0(2)	C11A-Ga1-C12-C121	-161,2(7)
C22B-Ga2-N21-Ga1	126,3(2)	C12B-Ga1-C12-C121	-128(2)
N11-Ga2-N21-Ga1	-0,08(7)	N21-Ga1-C12-C121	60,1(7)
C22-Ga2-N21-Ga1	100,4(2)	N11-Ga1-C12-C121	-27,0(7)
C21A-Ga2-N21-Ga1	-95,3(2)	C11-Ga1-C12-C121	-175,3(6)
C11A-Ga1-C11-C111	117(2)	C11A-Ga1-C12-C122	80,3(5)
C12B-Ga1-C11-C111	160,9(8)	C12B-Ga1-C12-C122	113(2)
N21-Ga1-C11-C111	-62,7(8)	N21-Ga1-C12-C122	-58,4(5)
N11-Ga1-C11-C111	25,3(8)	N11-Ga1-C12-C122	-145,6(4)
C12-Ga1-C11-C111	173,0(8)	C11-Ga1-C12-C122	66,2(5)
C11A-Ga1-C11-C113	-7(1)	C11A-Ga1-C12B-C1B3	178,8(7)
C12B-Ga1-C11-C113	36,9(6)	N21-Ga1-C12B-C1B3	37,6(8)
N21-Ga1-C11-C113	173,2(4)	N11-Ga1-C12B-C1B3	-56,3(8)
N11-Ga1-C11-C113	-98,7(5)	C12-Ga1-C12B-C1B3	29(2)
C12-Ga1-C11-C113	49,0(7)	C11-Ga1-C12B-C1B3	168,1(7)
C11A-Ga1-C11-C112	-122(2)	C11A-Ga1-C12B-C1B2	54,9(5)
C12B-Ga1-C11-C112	-78,0(5)	N21-Ga1-C12B-C1B2	-86,3(5)
N21-Ga1-C11-C112	58,3(5)	N11-Ga1-C12B-C1B2	179,8(4)
N11-Ga1-C11-C112	146,4(4)	C12-Ga1-C12B-C1B2	-95(2)
C11-Ga1-C12B-C1B2	44,2(5)	C21A-Ga2-C22-C222	154,5(4)
C11A-Ga1-C12B-C1B1	-64,4(6)	C21-Ga2-C22-C221	-35,0(5)
N21-Ga1-C12B-C1B1	154,5(4)	C22B-Ga2-C22-C221	14,5(4)
N11-Ga1-C12B-C1B1	60,6(5)	N11-Ga2-C22-C221	177,4(4)
C12-Ga1-C12B-C1B1	145(2)	N21-Ga2-C22-C221	89,9(4)
C11-Ga1-C12B-C1B1	-75,1(6)	C21A-Ga2-C22-C221	-75,0(4)
C22B-Ga2-C21-C212	172,3(4)	C21-Ga2-C22-C223	78,7(4)
N11-Ga2-C21-C212	-30,4(5)	C22B-Ga2-C22-C223	128,2(7)
N21-Ga2-C21-C212	60,2(4)	N11-Ga2-C22-C223	-68,9(3)
C22-Ga2-C21-C212	-168,4(4)	N21-Ga2-C22-C223	-156,4(3)
C21A-Ga2-C21-C212	-67,0(4)	C21A-Ga2-C22-C223	38,7(4)
C22B-Ga2-C21-C213	53,9(4)	C21-Ga2-C22B-C2B1	-163,1(4)
N11-Ga2-C21-C213	-148,7(3)	N11-Ga2-C22B-C2B1	39,0(5)
N21-Ga2-C21-C213	-58,2(4)	N21-Ga2-C22B-C2B1	-54,9(5)
C22-Ga2-C21-C213	73,3(4)	C22-Ga2-C22B-C2B1	60,1(6)
C21A-Ga2-C21-C213	174,6(6)	C21A-Ga2-C22B-C2B1	163,7(4)
C22B-Ga2-C21-C211	-63,8(4)	C21-Ga2-C22B-C2B3	69,6(5)
N11-Ga2-C21-C211	93,5(4)	N11-Ga2-C22B-C2B3	-88,3(5)
N21-Ga2-C21-C211	-175,9(4)	N21-Ga2-C22B-C2B3	177,8(4)
C22-Ga2-C21-C211	-44,5(5)	C22-Ga2-C22B-C2B3	-67,2(6)

C21A-Ga2-C21-C211	56,9(4)	C21A-Ga2-C22B-C2B3	36,4(5)
C21-Ga2-C21A-C2A1	100,6(5)	C21-Ga2-C22B-C2B2	-47,5(4)
C22B-Ga2-C21A-C2A1	170,4(4)	N11-Ga2-C22B-C2B2	154,6(3)
N11-Ga2-C21A-C2A1	-51,3(4)	N21-Ga2-C22B-C2B2	60,7(3)
N21-Ga2-C21A-C2A1	34,6(4)	C22-Ga2-C22B-C2B2	175,6(7)
C22-Ga2-C21A-C2A1	-161,3(4)	C21A-Ga2-C22B-C2B2	-80,7(4)
C21-Ga2-C21A-C2A3	-25,3(4)	N1B-N11-N1A-C1A	-79,4(4)
C22B-Ga2-C21A-C2A3	44,5(4)	Ga2-N11-N1A-C1A	160,1(3)
N11-Ga2-C21A-C2A3	-177,2(3)	Ga1-N11-N1A-C1A	42,9(5)
N21-Ga2-C21A-C2A3	-91,3(4)	N1B-N11-N1A-C4A	98,6(5)
C22-Ga2-C21A-C2A3	72,8(4)	Ga2-N11-N1A-C4A	-21,9(5)
C21-Ga2-C21A-C2A2	-140,8(5)	Ga1-N11-N1A-C4A	-139,1(4)
C22B-Ga2-C21A-C2A2	-71,1(4)	C4A-N1A-C1A-C2A	1,2(6)
N11-Ga2-C21A-C2A2	67,3(3)	N11-N1A-C1A-C2A	179,6(4)
N21-Ga2-C21A-C2A2	153,1(3)	N1A-C1A-C2A-C3A	0,1(7)
C22-Ga2-C21A-C2A2	-42,7(4)	C1A-C2A-C3A-C4A	-1,4(8)
C21-Ga2-C22-C222	-165,5(4)	C2A-C3A-C4A-N1A	2,2(7)
C22B-Ga2-C22-C222	-116,0(8)	C1A-N1A-C4A-C3A	-2,1(6)
N11-Ga2-C22-C222	46,9(5)	N11-N1A-C4A-C3A	179,6(4)
N21-Ga2-C22-C222	-40,6(5)	N1A-N11-N1B-C1B	83,8(4)
Ga2-N11-N1B-C1B	-158,9(3)	N21-N2A-C5A-C6A	-178,2(4)
Ga1-N11-N1B-C1B	-37,1(5)	N2A-C5A-C6A-C7A	0,2(6)
N1A-N11-N1B-C4B	-97,9(5)	C5A-C6A-C7A-C8A	0,6(7)
Ga2-N11-N1B-C4B	19,3(5)	C5A-N2A-C8A-C7A	1,3(6)
Ga1-N11-N1B-C4B	141,2(4)	N21-N2A-C8A-C7A	178,4(4)
C4B-N1B-C1B-C2B	-1(1)	C6A-C7A-C8A-N2A	-1,2(6)
N11-N1B-C1B-C2B	177,1(9)	N2A-N21-N2B-C8B	-58,4(4)
N1B-C1B-C2B-C3B	1,3(14)	Ga1-N21-N2B-C8B	54,8(5)
C1B-C2B-C3B-C4B	-1(1)	Ga2-N21-N2B-C8B	176,8(3)
C1B-N1B-C4B-C3B	0,9(6)	N2A-N21-N2B-C5B	120,6(4)
N11-N1B-C4B-C3B	-177,5(4)	Ga1-N21-N2B-C5B	-126,2(4)
C2B-C3B-C4B-N1B	-0,2(10)	Ga2-N21-N2B-C5B	-4,2(5)
N2B-N21-N2A-C8A	-124,9(5)	C8B-N2B-C5B-C6B	-2,0(7)
Ga1-N21-N2A-C8A	122,8(4)	N21-N2B-C5B-C6B	178,9(6)
Ga2-N21-N2A-C8A	3,0(5)	N2B-C5B-C6B-C7B	1,9(9)
N2B-N21-N2A-C5A	51,9(4)	C5B-C6B-C7B-C8B	-1,2(9)
Ga1-N21-N2A-C5A	-60,4(4)	C5B-N2B-C8B-C7B	1,2(6)
Ga2-N21-N2A-C5A	179,8(3)	N21-N2B-C8B-C7B	-179,7(4)
C8A-N2A-C5A-C6A	-0,9(6)	C6B-C7B-C8B-N2B	0,0(7)

10.4 Kristallstrukturdaten von **4**

Tab. 10.22: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **4**

Kristalldaten:

Formel	GaN ₂ C ₁₃ H ₂₉
Molare Masse [g/mol]	283,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z	4
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm ³]	1,289
a [Å]	9,148(2)
b [Å]	16,461(3)
c [Å]	9,993(2)
α [°]	90
β [°]	104,192(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	1458,8(4)
μ [mm ⁻¹]	1,866
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,07 * 0,06 * 0,26

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K _α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,30 ≤ θ ≤ 30,04
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-12 ≤ h ≤ 12 -23 ≤ k ≤ 23 -13 ≤ l ≤ 14
Symmetrieunabhängige Reflexe	16496
Messwerte F > 4σ (F)	4233

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter	186
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma(F)$)	0,0412
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$	0,0790
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3})	0,617
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3})	-0,295

Tab. 10.23: Bindungslängen [pm] von 4

Ga1-CT1	202,5(2)	C4-C5	151,7(2)
Ga1-CT2	202,9(2)	CT1-CT12	152,1(3)
Ga1-N1	204,0(2)	CT1-CT13	152,5(3)
Ga1-N1'	204,6(2)	CT1-CT11	152,4(3)
N1-N2	145,3(2)	CT2-CT2C	151,9(9)
N1-Ga1'	204,6(1)	CT2-CT23	152(1)
N2-C5	145,6(2)	CT2-CT2B	152(1)
N2-C1	146,3(2)	CT2-CT22	152,8(7)
C1-C2	151,6(3)	CT2-CT2A	152,7(7)
C2-C3	151,6(3)	CT2-CT21	154,8(9)
C3-C4	151,2(3)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z+2 erzeugt.

Tab. 10.24: Bindungswinkel [°] von 4

CT1-Ga1-CT2	120,28(8)	CT11-CT1-Ga1	114,8(1)
CT1-Ga1-N1	105,44(7)	CT2C-CT2-CT23	121,3(6)
CT2-Ga1-N1	117,87(7)	CT2C-CT2-CT2B	107,5(6)
CT1-Ga1-N1'	114,85(7)	CT23-CT2-CT2B	17,1(8)
CT2-Ga1-N1'	109,33(7)	CT2C-CT2-CT22	108,4(7)
N1-Ga1-N1'	83,44(6)	CT23-CT2-CT22	90,2(8)
N2-N1-Ga1	119,4(1)	CT2B-CT2-CT22	105,1(8)
N2-N1-Ga1'	118,8(1)	CT2C-CT2-CT2A	87,5(8)
Ga1-N1-Ga1'	96,56(6)	CT23-CT2-CT2A	110,6(9)
N1-N2-C5	109,8(1)	CT2B-CT2-CT2A	122,9(8)
N1-N2-C1	109,3(1)	CT22-CT2-CT2A	23,5(3)
C5-N2-C1	108,4(1)	CT2C-CT2-CT21	21,4(3)
N2-C1-C2	110,3(2)	CT23-CT2-CT21	105,7(5)
C3-C2-C1	111,2(2)	CT2B-CT2-CT21	89,9(6)
C4-C3-C2	110,3(2)	CT22-CT2-CT21	126,3(6)
C3-C4-C5	110,7(2)	CT2A-CT2-CT21	107,6(7)
N2-C5-C4	109,9(2)	CT2C-CT2-Ga1	109,6(4)

CT12-CT1-CT13	107,9(2)	CT23-CT2-Ga1	115,4(7)
CT12-CT1-CT11	107,4(2)	CT2B-CT2-Ga1	116,5(7)
CT13-CT1-CT11	107,3(2)	CT22-CT2-Ga1	109,4(3)
CT12-CT1-Ga1	110,5(1)	CT2A-CT2-Ga1	108,5(3)
CT13-CT1-Ga1	108,7(1)	CT21-CT2-Ga1	108,7(4)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z+2 erzeugt.

Tab. 10.25: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] für die Atome von 4

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,0103(1)	0,0547(1)	0,8795(1)	0,016(1)
N1	0,0714(2)	0,0577(1)	1,0899(2)	0,017(1)
N2	0,2259(2)	0,0777(1)	1,1599(2)	0,019(1)
H1	0,019(2)	0,089(1)	1,116(2)	0,017(5)
C1	0,2612(2)	0,1595(1)	1,1198(2)	0,025(1)
C2	0,4248(2)	0,1798(1)	1,1850(2)	0,035(1)
C3	0,4595(2)	0,1729(1)	1,3409(2)	0,035(1)
C4	0,4070(2)	0,0916(1)	1,3822(2)	0,027(1)
C5	0,2434(2)	0,0766(1)	1,3087(2)	0,022(1)
CT1	-0,1487(2)	0,1421(1)	0,8231(2)	0,025(1)
CT11	-0,2236(3)	0,1452(1)	0,6691(2)	0,045(1)
CT12	-0,2729(2)	0,1311(1)	0,8986(3)	0,042(1)
CT13	-0,0755(3)	0,2246(1)	0,8636(3)	0,040(1)
CT2	0,1760(2)	0,0426(1)	0,7781(2)	0,023(1)
CT21	0,201(1)	0,1257(5)	0,715(1)	0,041(2)
CT22	0,1604(9)	-0,0396(5)	0,705(1)	0,033(2)
CT23	0,329(2)	0,0175(9)	0,867(2)	0,042(3)
CT2A	0,123(1)	-0,0171(7)	0,6591(9)	0,040(2)
CT2B	0,337(2)	0,0445(8)	0,866(2)	0,038(2)
CT2C	0,161(1)	0,1091(6)	0,670(1)	0,041(2)

Tab. 10.26: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 4, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2 a^2 + U_{22} * k^2 b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ga1	0,015(1)	0,016(1)	0,017(1)	0,001(1)	0,004(1)	0,000(1)
N1	0,015(1)	0,017(1)	0,020(1)	-0,003(1)	0,004(1)	0,001(1)
N2	0,016(1)	0,020(1)	0,019(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,004(1)
C1	0,025(1)	0,022(1)	0,026(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,007(1)
C2	0,030(1)	0,036(1)	0,034(1)	0,003(1)	0,002(1)	-0,017(1)
C3	0,031(1)	0,037(1)	0,032(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	-0,012(1)

C4	0,024(1)	0,034(1)	0,021(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,004(1)
C5	0,021(1)	0,024(1)	0,021(1)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,002(1)
CT1	0,023(1)	0,020(1)	0,030(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,004(1)
CT11	0,048(1)	0,040(1)	0,038(1)	0,005(1)	-0,009(1)	0,016(1)
CT12	0,028(1)	0,036(1)	0,064(2)	0,011(1)	0,017(1)	0,014(1)
CT13	0,036(1)	0,020(1)	0,059(2)	0,001(1)	0,001(1)	0,002(1)
CT2	0,022(1)	0,027(1)	0,023(1)	-0,003(1)	0,010(1)	-0,003(1)
CT21	0,046(5)	0,044(4)	0,040(5)	0,014(3)	0,022(4)	0,001(3)
CT22	0,025(3)	0,041(4)	0,035(4)	-0,012(2)	0,014(3)	-0,007(2)
CT23	0,028(4)	0,063(7)	0,040(4)	0,012(5)	0,018(3)	0,009(4)
CT2A	0,035(4)	0,059(5)	0,031(4)	-0,017(3)	0,017(3)	-0,009(3)
CT2B	0,023(3)	0,062(7)	0,030(3)	-0,001(5)	0,010(2)	-0,002(4)
CT2C	0,042(4)	0,054(5)	0,035(4)	0,014(3)	0,023(3)	0,002(3)

Tab. 10.27: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 4, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H1A	0,1970	0,1982	1,1490	0,030
H1B	0,2429	0,1625	1,0211	0,030
H2A	0,4888	0,1434	1,1503	0,041
H2B	0,4457	0,2341	1,1600	0,041
H3A	0,5661	0,1784	1,3789	0,042
H3B	0,4096	0,2158	1,3773	0,042
H4A	0,4179	0,0906	1,4802	0,032
H4B	0,4687	0,0492	1,3593	0,032
H5A	0,2119	0,0249	1,3361	0,027
H5B	0,1810	0,1178	1,3341	0,027
HT1A	-0,2844	0,1933	0,6489	0,054
HT1B	-0,2862	0,0981	0,6435	0,054
HT1C	-0,1475	0,1461	0,6179	0,054
HT1D	-0,2312	0,1365	0,9962	0,050
HT1E	-0,3170	0,0782	0,8789	0,050
HT1F	-0,3490	0,1718	0,8683	0,050
HT1G	0,0028	0,2333	0,8163	0,048
HT1H	-0,0330	0,2260	0,9615	0,048
HT1I	-0,1501	0,2666	0,8385	0,048
HT2A	0,2337	0,1648	0,7873	0,050
HT2B	0,1085	0,1436	0,6541	0,050
HT2C	0,2768	0,1202	0,6637	0,050
HT2D	0,2337	-0,0436	0,6508	0,039
HT2E	0,0610	-0,0444	0,6452	0,039

HT2F	0,1766	-0,0824	0,7720	0,039
HT2G	0,4020	0,0184	0,8122	0,050
HT2H	0,3226	-0,0364	0,9017	0,050
HT2I	0,3593	0,0546	0,9427	0,050
HT2J	0,1979	-0,0214	0,6072	0,048
HT2K	0,0300	0,0020	0,6000	0,048
HT2L	0,1068	-0,0695	0,6954	0,048
HT2M	0,3464	0,0076	0,9419	0,045
HT2N	0,3609	0,0986	0,9003	0,045
HT2O	0,4044	0,0286	0,8109	0,045
HT2P	0,1665	0,1612	0,7143	0,050
HT2Q	0,0662	0,1038	0,6038	0,050
HT2R	0,2416	0,1043	0,6245	0,050

Tab. 10.28: Torsionswinkel [°] von 4

CT1-Ga1-N1-N2	-117,6(1)	N1'-Ga1-CT1-CT13	155,8(1)
CT2-Ga1-N1-N2	19,9(1)	CT2-Ga1-CT1-CT11	49,8(2)
N1'-Ga1-N1-N2	128,3(2)	N1-Ga1-CT1-CT11	-173,9(2)
CT1-Ga1-N1-Ga1'	114,03(7)	N1'-Ga1-CT1-CT11	-84,0(2)
CT2-Ga1-N1-Ga1'	-108,42(7)	CT1-Ga1-CT2-CT2C	3,3(5)
N1'-Ga1-N1-Ga1'	0,0	N1-Ga1-CT2-CT2C	-127,9(5)
Ga1-N1-N2-C5	179,8(1)	N1'-Ga1-CT2-CT2C	139,4(5)
Ga1'-N1-N2-C5	-63,0(2)	CT1-Ga1-CT2-CT23	144,5(6)
Ga1-N1-N2-C1	60,9(2)	N1-Ga1-CT2-CT23	13,4(6)
Ga1'-N1-N2-C1	178,2(1)	N1'-Ga1-CT2-CT23	-79,4(6)
N1-N2-C1-C2	-176,7(2)	CT1-Ga1-CT2-CT2B	125,5(6)
C5-N2-C1-C2	63,6(2)	N1-Ga1-CT2-CT2B	-5,6(6)
N2-C1-C2-C3	-57,4(2)	N1'-Ga1-CT2-CT2B	-98,4(6)
C1-C2-C3-C4	51,2(2)	CT1-Ga1-CT2-CT22	-115,5(4)
C2-C3-C4-C5	-52,0(2)	N1-Ga1-CT2-CT22	113,4(4)
N1-N2-C5-C4	176,0(1)	N1'-Ga1-CT2-CT22	20,6(4)
C1-N2-C5-C4	-64,6(2)	CT1-Ga1-CT2-CT2A	-90,7(5)
C3-C4-C5-N2	59,4(2)	N1-Ga1-CT2-CT2A	138,2(5)
CT2-Ga1-CT1-CT12	171,4(1)	N1'-Ga1-CT2-CT2A	45,4(5)
N1-Ga1-CT1-CT12	-52,3(2)	CT1-Ga1-CT2-CT21	26,0(5)
N1'-Ga1-CT1-CT12	37,6(2)	N1-Ga1-CT2-CT21	-105,2(4)
CT2-Ga1-CT1-CT13	-70,4(2)	N1'-Ga1-CT2-CT21	162,1(4)
N1-Ga1-CT1-CT13	65,9(2)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z+2 erzeugt.

10.5 Kristallstrukturdaten von 6

Tab. 10.29: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Struktur-Bestimmung von 6

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{C}_{16}\text{H}_{30}$
Molare Masse [g/mol]	332,40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm^3]	1,127
a [Å]	8,0880(5)
b [Å]	14,3242(7)
c [Å]	17,023(1)
α [°]	90
β [°]	96,814(4)
γ [°]	90
V [Å ³]	1958,3(2)
μ [mm^{-1}]	1,346
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,25 * 0,22 * 0,07
Datensammlung:	
Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Cu-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	$4,05 \leq \theta \leq 71,51$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-8 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-20 \leq l \leq 18$
Symmetrieunabhängige Reflexe	10632
Messwerte $F > 4\sigma$ (F)	3438

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter 211

$R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ($F > 4\sigma(F)$) 0,0688

$wR^2 = \{\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ 0,1656

(alle Daten)

max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) 0,428

min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) -0,260

Tab. 10.30: Bindungslängen [pm] von 6

A11-C10	195,8(4)	N2-H2	92(4)
A11-C20	196,9(4)	N21-C21	135,8(5)
A11-N2	197,5(3)	N21-C24	135,9(5)
A11-N1	198,1(4)	C11-C12	136,1(6)
A11-A12	285,6(2)	C12-C13	139,9(7)
A12-C30	195,7(4)	C13-C14	136,2(6)
A12-C40	196,0(4)	C21-C22	136,6(6)
A12-N2	198,2(3)	C22-C23	139,0(7)
A12-N1	198,5(4)	C23-C24	137,5(6)
N1-N11	142,2(5)	C10-C101	151,5(6)
N1-H1	70(4)	C20-C201	150,1(7)
N11-C11	135,3(5)	C30-C301	152,2(6)
N11-C14	136,2(5)	C40-C401	151,9(6)
N2-N21	143,3(4)		

Tab.: 10.31: Bindungswinkel [°] von 6

C10-A11-C20	125,3(2)	A12-N1-H1	111(4)
C10-A11-N2	109,0(2)	C11-N11-C14	109,7(3)
C20-A11-N2	109,3(2)	C11-N11-N1	124,5(3)
C10-A11-N1	110,8(2)	C14-N11-N1	125,7(3)
C20-A11-N1	110,5(2)	N21-N2-A11	118,2(2)
N2-A11-N1	84,2(1)	N21-N2-A12	120,8(2)
C10-A11-A12	131,4(1)	A11-N2-A12	92,4(1)
C20-A11-A12	103,3(2)	N21-N2-H2	108(3)
N2-A11-A12	43,9(1)	A11-N2-H2	108(3)
N1-A11-A12	44,0(1)	A12-N2-H2	108(3)
C30-A12-C40	123,9(2)	C21-N21-C24	110,0(4)

C30-AI2-N2	109,2(2)	C21-N21-N2	124,7(3)
C40-AI2-N2	111,1(2)	C24-N21-N2	125,1(3)
C30-AI2-N1	111,3(2)	N11-C11-C12	107,6(4)
C40-AI2-N1	110,5(2)	C11-C12-C13	107,7(4)
N2-AI2-N1	83,9(1)	C14-C13-C12	107,4(4)
C30-AI2-AI1	131,6(1)	N11-C14-C13	107,6(4)
C40-AI2-AI1	104,5(1)	N21-C21-C22	107,6(4)
N2-AI2-AI1	43,7(1)	C21-C22-C23	107,6(4)
N1-AI2-AI1	43,9(1)	C24-C23-C22	107,8(4)
N11-N1-AI1	119,3(3)	N21-C24-C23	107,0(4)
N11-N1-AI2	120,1(3)	C101-C10-AI1	115,8(3)
AI1-N1-AI2	92,1(2)	C201-C20-AI1	120,1(4)
N11-N1-H1	99(4)	C301-C30-AI2	117,3(3)
AI1-N1-H1	117(4)	C401-C40-AI2	116,9(3)

Tab. 10.32: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 6

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
AI1	0,1625(1)	0,6771(1)	0,3362(1)	0,029(1)
AI2	0,0720(1)	0,6773(1)	0,1688(1)	0,028(1)
N1	0,1612(5)	0,5846(2)	0,2496(2)	0,029(1)
H1	0,239(6)	0,568(3)	0,241(3)	0,03(1)
N11	0,0783(4)	0,4979(2)	0,2560(2)	0,031(1)
N2	0,1592(4)	0,7697(2)	0,2501(2)	0,026(1)
H2	0,267(6)	0,783(3)	0,242(2)	0,03(1)
N21	0,0743(4)	0,8563(2)	0,2583(2)	0,030(1)
C11	0,0791(5)	0,4486(3)	0,3238(3)	0,036(1)
C12	-0,0084(5)	0,3686(3)	0,3063(3)	0,040(1)
C13	-0,0635(5)	0,3695(3)	0,2253(3)	0,042(1)
C14	-0,0072(5)	0,4499(3)	0,1951(3)	0,038(1)
C21	0,0770(5)	0,9049(3)	0,3269(3)	0,040(1)
C22	-0,0110(6)	0,9854(3)	0,3104(3)	0,046(1)
C23	-0,0653(5)	0,9859(3)	0,2299(3)	0,044(1)
C24	-0,0101(5)	0,9051(3)	0,1979(3)	0,039(1)
C10	0,3804(5)	0,6806(3)	0,4000(2)	0,038(1)
C101	0,4104(6)	0,6064(4)	0,4636(3)	0,057(1)
C20	-0,0539(6)	0,6783(3)	0,3784(3)	0,047(1)
C201	-0,0751(8)	0,6267(5)	0,4533(3)	0,074(2)
C30	0,2069(5)	0,6817(3)	0,0808(2)	0,038(1)
C301	0,1894(6)	0,6009(4)	0,0223(3)	0,053(1)
C40	-0,1720(5)	0,6755(3)	0,1555(3)	0,038(1)
C401	-0,2580(6)	0,6618(4)	0,0720(3)	0,057(1)

Tab. 10.33: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 6, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,031(1)	0,026(1)	0,031(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,001(1)
Al2	0,027(1)	0,025(1)	0,032(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
N1	0,027(2)	0,022(2)	0,039(2)	-0,002(1)	0,004(2)	0,002(2)
N11	0,032(2)	0,023(2)	0,039(2)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,001(1)
N2	0,022(2)	0,021(2)	0,036(2)	0,000(1)	0,004(1)	0,001(1)
N21	0,029(2)	0,020(2)	0,041(2)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C11	0,038(2)	0,029(2)	0,039(2)	0,005(2)	0,003(2)	0,005(2)
C12	0,031(2)	0,026(2)	0,063(3)	0,009(2)	0,010(2)	0,001(2)
C13	0,032(2)	0,027(2)	0,068(3)	-0,009(2)	0,003(2)	0,000(2)
C14	0,041(3)	0,034(2)	0,039(3)	-0,009(2)	0,000(2)	0,002(2)
C21	0,037(2)	0,041(2)	0,043(3)	-0,009(2)	0,006(2)	0,001(2)
C22	0,035(2)	0,033(2)	0,072(4)	-0,010(2)	0,011(2)	0,003(2)
C23	0,032(2)	0,025(2)	0,076(4)	0,010(2)	0,005(2)	0,004(2)
C24	0,037(2)	0,036(2)	0,043(3)	0,007(2)	0,001(2)	-0,002(2)
C10	0,040(2)	0,034(2)	0,037(2)	-0,005(2)	-0,004(2)	-0,001(2)
C101	0,053(3)	0,056(3)	0,056(3)	0,011(3)	-0,017(2)	-0,003(3)
C20	0,042(3)	0,044(3)	0,057(3)	0,007(2)	0,016(2)	0,003(2)
C201	0,070(4)	0,092(5)	0,068(4)	0,015(4)	0,037(3)	0,006(4)
C30	0,041(2)	0,037(2)	0,037(2)	0,003(2)	0,009(2)	0,000(2)
C301	0,051(3)	0,066(3)	0,042(3)	-0,013(3)	0,008(2)	0,002(3)
C40	0,027(2)	0,034(2)	0,052(3)	-0,002(2)	0,003(2)	-0,001(2)
C401	0,036(3)	0,084(4)	0,049(3)	0,015(3)	-0,003(2)	-0,009(3)

Tab. 10.34: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 6, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H11	0,1317	0,4668	0,3751	0,043
H12	-0,0286	0,3202	0,3430	0,048
H13	-0,1289	0,3222	0,1963	0,051
H14	-0,0246	0,4693	0,1408	0,046
H21	0,1308	0,8861	0,3778	0,048
H22	-0,0315	1,0330	0,3477	0,056
H23	-0,1298	1,0340	0,2015	0,053
H24	-0,0278	0,8867	0,1434	0,047
H10A	0,4648	0,6748	0,3652	0,045
H10B	0,3937	0,7408	0,4249	0,045
H10C	0,3273	0,6115	0,4992	0,068

H10D	0,5188	0,6150	0,4923	0,068
H10E	0,4040	0,5458	0,4394	0,068
H20A	-0,0822	0,7424	0,3863	0,056
H20B	-0,1352	0,6542	0,3377	0,056
H20C	-0,0709	0,5607	0,4439	0,089
H20D	-0,1807	0,6425	0,4702	0,089
H20E	0,0127	0,6438	0,4937	0,089
H30A	0,1800	0,7383	0,0518	0,046
H30B	0,3217	0,6858	0,1025	0,046
H30C	0,2145	0,5434	0,0501	0,064
H30D	0,2653	0,6096	-0,0164	0,064
H30E	0,0775	0,5989	-0,0037	0,064
H40A	-0,2077	0,6265	0,1881	0,046
H40B	-0,2103	0,7334	0,1754	0,046
H40C	-0,2205	0,7087	0,0379	0,069
H40D	-0,3763	0,6670	0,0722	0,069
H40E	-0,2314	0,6010	0,0533	0,069

Tab. 10.35: Torsionswinkel [°] von 6

C10-A11-A12-C30	-0,4(3)	C10-A11-N2-A12	130,5(2)
C20-A11-A12-C30	177,0(2)	C20-A11-N2-A12	-89,3(2)
N2-A11-A12-C30	72,9(2)	N1-A11-N2-A12	20,5(1)
N1-A11-A12-C30	-77,1(2)	C30-A12-N2-N21	104,0(3)
C10-A11-A12-C40	-178,7(2)	C40-A12-N2-N21	-36,0(3)
C20-A11-A12-C40	-1,3(2)	N1-A12-N2-N21	-145,6(3)
N2-A11-A12-C40	-105,4(2)	A11-A12-N2-N21	-125,2(3)
N1-A11-A12-C40	104,6(2)	C30-A12-N2-A11	-130,9(2)
C10-A11-A12-N2	-73,3(2)	C40-A12-N2-A11	89,2(2)
C20-A11-A12-N2	104,1(2)	N1-A12-N2-A11	-20,4(1)
N1-A11-A12-N2	-150,0(2)	A11-N2-N21-C21	39,2(5)
C10-A11-A12-N1	76,7(2)	A12-N2-N21-C21	151,2(3)
C20-A11-A12-N1	-105,9(2)	A11-N2-N21-C24	-145,9(3)
N2-A11-A12-N1	150,0(2)	A12-N2-N21-C24	-33,9(5)
C10-A11-N1-N11	104,8(3)	C14-N11-C11-C12	-0,6(5)
C20-A11-N1-N11	-38,5(3)	N1-N11-C11-C12	-178,0(4)
N2-A11-N1-N11	-147,0(3)	N11-C11-C12-C13	0,1(5)
A12-A11-N1-N11	-126,6(3)	C11-C12-C13-C14	0,4(5)
C10-A11-N1-A12	-128,6(2)	C11-N11-C14-C13	0,9(5)
C20-A11-N1-A12	88,0(2)	N1-N11-C14-C13	178,3(4)
N2-A11-N1-A12	-20,4(1)	C12-C13-C14-N11	-0,8(5)
C30-A12-N1-N11	-105,5(3)	C24-N21-C21-C22	1,5(5)

C40-AI2-N1-N11	36,1(3)	N2-N21-C21-C22	177,0(3)
N2-AI2-N1-N11	146,3(3)	N21-C21-C22-C23	-1,0(5)
A11-AI2-N1-N11	125,9(4)	C21-C22-C23-C24	0,2(5)
C30-AI2-N1-AI1	128,6(2)	C21-N21-C24-C23	-1,3(5)
C40-AI2-N1-AI1	-89,9(2)	N2-N21-C24-C23	-176,9(3)
N2-AI2-N1-AI1	20,4(1)	C22-C23-C24-N21	0,7(5)
A11-N1-N11-C11	-38,6(5)	C20-A11-C10-C101	54,0(4)
AI2-N1-N11-C11	-150,5(3)	N2-A11-C10-C101	-173,7(3)
A11-N1-N11-C14	144,4(3)	N1-A11-C10-C101	-82,7(4)
AI2-N1-N11-C14	32,4(5)	AI2-A11-C10-C101	-129,0(3)
C10-A11-N2-N21	-102,4(3)	C10-A11-C20-C201	-37,2(5)
C20-A11-N2-N21	37,8(3)	N2-A11-C20-C201	-169,4(4)
N1-A11-N2-N21	147,6(3)	N1-A11-C20-C201	99,6(5)
AI2-A11-N2-N21	127,1(3)	AI2-A11-C20-C201	145,1(4)
C40-AI2-C30-C301	-61,2(4)	C30-AI2-C40-C401	9,7(5)
N2-AI2-C30-C301	165,1(3)	N2-AI2-C40-C401	142,7(4)
N1-AI2-C30-C301	74,3(4)	N1-AI2-C40-C401	-126,1(4)
A11-AI2-C30-C301	120,7(3)	A11-AI2-C40-C401	-171,8(3)

10.6 Kristallstrukturdaten von 7

Tab. 10.36: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Struktur-Bestimmung von 7

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{C}_{18}\text{H}_{42}$
Molare Masse [g/mol]	368,52
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	2
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm^3]	1,077
a [Å]	9,3519(5)
b [Å]	12,2102(7)
c [Å]	9,9485(6)

α [°]	90
β [°]	90,680(1)
γ [°]	90
V [Å ³]	1135,9(1)
μ [mm ⁻¹]	0,136
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,17 * 0,20 * 0,26

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,18 ≤ θ ≤ 31,81
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-13 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 17 -13 ≤ l ≤ 14
Symmetrieunabhängige Reflexe	13713
Messwerte F > 4 σ (F)	3670

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter	115
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0323
$wR^2 = \{ \Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$	0,0899
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	0,336
min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	-0,160

Tab. 10.37: Bindungslängen [pm] von 7

A11-N1'	196,41(8)	N2-C5	146,5(1)
A11-C210	196,5(1)	N2-C1	146,7(1)
A11-N1	196,73(8)	C1-C2	152,4(1)
A11-C110	196,8(1)	C2-C3	152,0(2)
A11-A11'	283,82(5)	C3-C4	152,1(2)
N1-N2	145,8(1)	C4-C5	152,2(1)

N1-A11'	196,41(8)	C110-C111	153,7(2)
N1-H1	85(1)	C210-C211	153,4(1)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+1,-y,-z+2$ erzeugt.

Tab. 10.38: Bindungswinkel [°] von 7

N1'-A11-C210	106,02(4)	N2-N1-H1	107,7(9)
N1'-A11-N1	87,57(3)	A11'-N1-H1	109,4(8)
C210-A11-N1	111,23(4)	A11-N1-H1	111,3(8)
N1'-A11-C110	116,31(4)	N1-N2-C5	108,12(7)
C210-A11-C110	120,76(4)	N1-N2-C1	109,42(7)
N1-A11-C110	110,08(4)	C5-N2-C1	109,58(7)
N1'-A11-A11'	43,83(2)	N2-C1-C2	110,14(8)
C210-A11-A11'	116,23(3)	C3-C2-C1	110,81(9)
N1-A11-A11'	43,74(2)	C2-C3-C4	109,54(8)
C110-A11-A11'	123,00(3)	C3-C4-C5	110,68(9)
N2-N1-A11'	121,14(5)	N2-C5-C4	110,71(8)
N2-N1-A11	114,16(5)	C111-C110-A11	116,71(7)
A11'-N1-A11	92,43(3)	C211-C210-A11	114,14(7)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+1,-y,-z+2$ erzeugt.

Tab. 10.39: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m²] von 7

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
A11	0,4613(1)	0,0865(1)	0,9115(1)	0,019(1)
N1	0,4252(1)	0,0484(1)	1,1002(1)	0,020(1)
H1	0,466(1)	0,093(1)	1,153(1)	0,028(3)
N2	0,2741(1)	0,0452(1)	1,1348(1)	0,020(1)
C1	0,2588(1)	0,0000(1)	1,2704(1)	0,025(1)
C2	0,1014(1)	-0,0042(1)	1,3082(1)	0,031(1)
C3	0,0351(1)	0,1093(1)	1,3022(1)	0,036(1)
C4	0,0606(1)	0,1596(1)	1,1647(1)	0,036(1)
C5	0,2190(1)	0,1575(1)	1,1314(1)	0,028(1)
C110	0,5682(1)	0,2251(1)	0,9017(1)	0,027(1)
C111	0,7089(1)	0,2314(1)	0,9828(1)	0,037(1)
C210	0,2904(1)	0,0622(1)	0,7986(1)	0,027(1)
C211	0,3217(1)	0,0500(1)	0,6483(1)	0,035(1)

Tab. 10.40: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 7, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
A11	0,019(1)	0,020(1)	0,019(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,001(1)
N1	0,017(1)	0,021(1)	0,020(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,002(1)
N2	0,018(1)	0,021(1)	0,021(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
C1	0,024(1)	0,031(1)	0,021(1)	0,001(1)	0,005(1)	-0,001(1)
C2	0,026(1)	0,039(1)	0,029(1)	-0,001(1)	0,009(1)	-0,005(1)
C3	0,025(1)	0,044(1)	0,039(1)	-0,011(1)	0,011(1)	0,001(1)
C4	0,027(1)	0,037(1)	0,044(1)	-0,003(1)	0,006(1)	0,010(1)
C5	0,028(1)	0,023(1)	0,032(1)	-0,001(1)	0,006(1)	0,005(1)
C110	0,029(1)	0,021(1)	0,032(1)	0,002(1)	0,008(1)	-0,002(1)
C111	0,036(1)	0,032(1)	0,041(1)	-0,004(1)	0,001(1)	-0,012(1)
C210	0,025(1)	0,032(1)	0,025(1)	0,007(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
C211	0,043(1)	0,035(1)	0,026(1)	0,001(1)	-0,005(1)	0,000(1)

Tab. 10.41: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 7, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H1A	0,3103	0,0448	1,3338	0,030
H1B	0,2986	-0,0725	1,2737	0,030
H2A	0,0510	-0,0520	1,2474	0,037
H2B	0,0926	-0,0332	1,3974	0,037
H3A	0,0769	0,1549	1,3708	0,043
H3B	-0,0658	0,1044	1,3180	0,043
H4A	0,0269	0,2338	1,1638	0,043
H4B	0,0078	0,1194	1,0976	0,043
H5A	0,2328	0,1881	1,0436	0,033
H5B	0,2710	0,2016	1,1952	0,033
H11A	0,5892	0,2392	0,8091	0,033
H11B	0,5068	0,2829	0,9318	0,033
H11C	0,6910	0,2141	1,0752	0,044
H11D	0,7474	0,3041	0,9767	0,044
H11E	0,7761	0,1800	0,9470	0,044
H21A	0,2429	-0,0028	0,8290	0,033
H21B	0,2261	0,1226	0,8104	0,033
H21C	0,3755	0,1121	0,6183	0,042
H21D	0,2332	0,0459	0,5987	0,042
H21E	0,3758	-0,0157	0,6340	0,042

Tab. 10.42: Torsionswinkel [°] von 7

N1'-Al1-N1-N2	-125,9(1)	C1-C2-C3-C4	54,1(1)
C210-Al1-N1-N2	-19,64(7)	C2-C3-C4-C5	-53,6(1)
C110-Al1-N1-N2	116,9(1)	N1-N2-C5-C4	179,1(1)
Al1'-Al1-N1-N2	-125,9(1)	C1-N2-C5-C4	-61,6(1)
N1'-Al1-N1-Al1'	0,0	C3-C4-C5-N2	58,0(1)
C210-Al1-N1-Al1'	106,2(1)	N1'-Al1-C110-C111	-42,99(9)
C110-Al1-N1-Al1'	-117,2(1)	C210-Al1-C110-C111	-173,7(1)
Al1'-N1-N2-C5	-178,3(1)	N1-Al1-C110-C111	54,50(8)
Al1-N1-N2-C5	-69,35(8)	Al1'-Al1-C110-C111	7,33(9)
Al1'-N1-N2-C1	62,37(8)	N1'-Al1-C210-C211	-65,65(8)
Al1-N1-N2-C1	171,3(1)	N1-Al1-C210-C211	-159,3(1)
N1-N2-C1-C2	-179,9(1)	C110-Al1-C210-C211	69,37(9)
C5-N2-C1-C2	61,7(1)	Al1'-Al1-C210-C211	-111,6(1)
N2-C1-C2-C3	-58,6(1)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+1,-y,-z+2$ erzeugt.

10.7 Kristallstrukturdaten von 8

Tab. 10.43: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Struktur-Bestimmung von 8

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_5\text{N}_{13}\text{C}_{32}\text{H}_{58}$
Molare Masse [g/mol]	759,81
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm ³]	1,171
a [Å]	12,2275(1)
b [Å]	13,0246(3)
c [Å]	142750(2)
α [°]	72,257(2)
β [°]	86,807(2)
γ [°]	84,583(2)

V [\AA^3]	2154,7(1)
μ [mm^{-1}]	1,510
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,30 * 0,28 * 0,27

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Cu-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [$^\circ$]	$3,25 \leq \theta \leq 72,40$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-14 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 17$
Symmetrieunabhängige Reflexe	12984
Messwerte $F > 4\sigma$ (F)	7344

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter	480
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma$ (F))	0,0461
$wR^2 = \{ \Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$	0,1287
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3})	0,980
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3})	-0,454

Tab. 10.44: Bindungslängen [pm] von 8

A11-N4	180,9(2)	N21-C21	136,9(3)
A11-N1	196,0(2)	N3-N31	142,5(2)
A11-N2	196,7(2)	N31-C31	136,2(3)
A11-H1	151(3)	N31-C34	136,4(3)
A12-N5	181,0(2)	N4-N41	141,9(2)
A12-N2	196,1(2)	N41-C41	135,5(4)
A12-N1	197,4(2)	N41-C44	136,1(3)
A12-H2	147(3)	N5-N51	142,8(2)
A13-N3	182,8(2)	N51-C54	135,5(3)

A13-N1	190,9(2)	N51-C51	135,8(3)
A13-N6	201,6(2)	N6-C62	149,0(3)
A13-H3	152(3)	N6-C61	149,9(3)
A14-N3	182,4(2)	N6-C63	150,7(3)
A14-N2	191,8(2)	N7-C73	147,3(4)
A14-N7	199,7(2)	N7-C71	149,6(3)
A14-H4	145(3)	N7-C72	153,2(4)
A15-N4	183,9(2)	N8-C82	148,7(3)
A15-N5	184,1(2)	N8-C81	148,8(3)
A15-N8	201,2(2)	N8-C83	149,1(3)
A15-H5	153(3)	C11-C12	137,4(3)
N1-N11	144,0(2)	C12-C13	140,3(4)
N11-C14	136,6(3)	C13-C14	137,5(3)
N11-C11	136,6(3)	C21-C22	137,3(4)
N2-N21	144,1(2)	C22-C23	140,3(4)
N21-C24	136,7(3)	C23-C24	136,9(4)
C31-C32	137,8(4)	C51-C52	137,9(4)
C32-C33	139,8(5)	C52-C53	139,5(4)
C33-C34	137,6(4)	C53-C54	137,6(4)
C41-C42	137,4(4)	C63-C64	149,6(4)
C42-C43	138,4(5)	C73-C74	151,7(4)
C43-C44	138,5(4)	C83-C84	151,9(4)

Tab. 10.45: Bindungswinkel [°] von 8

N4-A11-N1	108,39(8)	N7-A14-H4	99,2(1)
N4-A11-N2	109,28(8)	N4-A15-N5	102,46(8)
N1-A11-N2	83,01(7)	N4-A15-N8	108,80(9)
N4-A11-A12	92,11(6)	N5-A15-N8	108,75(9)
N1-A11-A12	46,77(5)	N4-A15-H5	117,7(1)
N2-A11-A12	46,41(5)	N5-A15-H5	120,3(1)
N4-A11-H1	119,0(1)	N8-A15-H5	98,3(1)
N1-A11-H1	117,0(1)	N11-N1-A13	109,1(1)
N2-A11-H1	115,0(1)	N11-N1-A11	115,8(1)
A12-A11-H1	150,0(1)	A13-N1-A11	121,36(9)
N5-A12-N2	112,00(8)	N11-N1-A12	114,1(1)
N5-A12-N1	106,94(8)	A13-N1-A12	107,54(8)
N2-A12-N1	82,81(7)	A11-N1-A12	86,87(7)
N5-A12-A11	93,06(6)	C14-N11-C11	109,4(2)
N2-A12-A11	46,59(6)	C14-N11-N1	125,3(2)
N1-A12-A11	46,36(5)	C11-N11-N1	125,3(2)
N5-A12-H2	118,3(1)	N21-N2-A14	108,4(1)
N2-A12-H2	114,9(1)	N21-N2-A12	117,6(1)
N1-A12-H2	116,5(1)	A14-N2-A12	119,79(9)

A11-A12-H2	148,6(1)	N21-N2-A11	114,3(1)
N3-A13-N1	102,51(8)	A14-N2-A11	107,96(9)
N3-A13-N6	114,63(9)	A12-N2-A11	87,00(7)
N1-A13-N6	110,94(8)	C24-N21-C21	109,7(2)
N3-A13-H3	120,6(1)	C24-N21-N2	124,7(2)
N1-A13-H3	111,7(1)	C21-N21-N2	125,6(2)
N6-A13-H3	96,7(1)	N31-N3-A14	115,3(1)
N3-A14-N2	102,77(8)	N31-N3-A13	113,4(1)
N3-A14-N7	112,40(9)	A14-N3-A13	131,4(1)
N2-A14-N7	111,22(9)	C31-N31-C34	109,9(2)
N3-A14-H4	119,3(1)	C31-N31-N3	125,6(2)
N2-A14-H4	112,2(1)	C34-N31-N3	124,5(2)
N41-N4-A11	117,7(1)	C82-N8-A15	109,4(2)
N41-N4-A15	116,9(1)	C81-N8-A15	107,4(2)
A11-N4-A15	124,5(1)	C83-N8-A15	108,0(2)
C41-N41-C44	109,7(2)	N11-C11-C12	107,9(2)
C41-N41-N4	125,7(2)	C11-C12-C13	107,5(2)
C44-N41-N4	124,4(2)	C14-C13-C12	107,5(2)
N51-N5-A12	117,9(1)	N11-C14-C13	107,8(2)
N51-N5-A15	115,6(1)	N21-C21-C22	107,3(2)
A12-N5-A15	124,1(1)	C21-C22-C23	107,7(2)
C54-N51-C51	109,7(2)	C24-C23-C22	107,7(2)
C54-N51-N5	124,6(2)	N21-C24-C23	107,6(2)
C51-N51-N5	125,2(2)	N31-C31-C32	107,5(3)
C62-N6-C61	106,4(2)	C31-C32-C33	107,4(3)
C62-N6-C63	107,4(2)	C34-C33-C32	107,8(2)
C61-N6-C63	109,9(2)	N31-C34-C33	107,3(3)
C62-N6-A13	107,9(2)	N41-C41-C42	108,1(3)
C61-N6-A13	107,2(1)	C41-C42-C43	107,3(3)
C63-N6-A13	117,4(2)	C42-C43-C44	108,0(3)
C73-N7-C71	110,8(2)	N41-C44-C43	106,9(3)
C73-N7-C72	113,0(2)	N51-C51-C52	107,5(2)
C71-N7-C72	107,0(2)	C51-C52-C53	107,7(2)
C73-N7-A14	110,5(2)	C54-C53-C52	107,0(2)
C71-N7-A14	107,7(2)	N51-C54-C53	108,1(2)
C72-N7-A14	107,7(2)	C64-C63-N6	115,0(2)
C82-N8-C81	108,4(2)	N7-C73-C74	114,5(2)
C82-N8-C83	112,0(2)	N8-C83-C84	116,2(2)
C81-N8-C83	111,5(2)		

Tab. 10.46: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 8

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
A11	0,7982(1)	0,8637(1)	0,1978(1)	0,026(1)
H1	0,8200(20)	0,9140(20)	0,0890(20)	0,049(8)
A12	0,7128(1)	0,8817(1)	0,3715(1)	0,024(1)
H2	0,6550(20)	0,9500(20)	0,4270(20)	0,043(7)
A13	0,8154(1)	1,0962(1)	0,2519(1)	0,025(1)
H3	0,8260(20)	1,1360(20)	0,3400(20)	0,047(8)
A14	0,5931(1)	1,0341(1)	0,1631(1)	0,030(1)
H4	0,5780(20)	1,0340(20)	0,0630(20)	0,046(8)
A15	0,8488(1)	0,6534(1)	0,3849(1)	0,028(1)
H5	0,9630(20)	0,6130(20)	0,4270(20)	0,043(7)
N1	0,8383(1)	0,9424(1)	0,2863(1)	0,024(1)
N11	0,9434(1)	0,9082(1)	0,3313(1)	0,026(1)
N2	0,6483(1)	0,8948(1)	0,2452(1)	0,027(1)
N21	0,5727(2)	0,8170(2)	0,2436(1)	0,033(1)
N3	0,6870(2)	1,1242(1)	0,1855(1)	0,028(1)
N31	0,6569(2)	1,2368(2)	0,1437(2)	0,033(1)
N4	0,8402(2)	0,7217(1)	0,2519(1)	0,030(1)
N41	0,8878(2)	0,6636(2)	0,1883(1)	0,037(1)
N5	0,7561(2)	0,7428(1)	0,4374(1)	0,027(1)
N51	0,7444(2)	0,7093(1)	0,5422(1)	0,029(1)
N6	0,9448(2)	1,1668(2)	0,1729(2)	0,033(1)
N7	0,4376(2)	1,0701(2)	0,2002(2)	0,044(1)
N8	0,7856(2)	0,5093(2)	0,4160(2)	0,036(1)
C11	1,0341(2)	0,8685(2)	0,2891(2)	0,033(1)
C12	1,1184(2)	0,8477(2)	0,3536(2)	0,039(1)
C13	1,0775(2)	0,8757(2)	0,4371(2)	0,040(1)
C14	0,9688(2)	0,9126(2)	0,4219(2)	0,033(1)
C21	0,5037(2)	0,7683(2)	0,3197(2)	0,040(1)
C22	0,4438(2)	0,7021(2)	0,2877(2)	0,051(1)
C23	0,4781(2)	0,7106(2)	0,1904(2)	0,052(1)
C24	0,5578(2)	0,7821(2)	0,1644(2)	0,042(1)
C31	0,6500(2)	1,2901(2)	0,0457(2)	0,044(1)
C32	0,6193(3)	1,3973(2)	0,0360(3)	0,057(1)
C33	0,6078(2)	1,4079(2)	0,1307(3)	0,058(1)
C34	0,6309(2)	1,3073(2)	0,1968(2)	0,044(1)
C41	0,9946(2)	0,6258(2)	0,1858(2)	0,045(1)
C42	1,0064(3)	0,5673(2)	0,1198(2)	0,062(1)
C43	0,9043(4)	0,5713(2)	0,0811(2)	0,064(1)
C44	0,8302(3)	0,6310(2)	0,1250(2)	0,049(1)

C51	0,8284(2)	0,6866(2)	0,6055(2)	0,037(1)
C52	0,7852(3)	0,6425(2)	0,6989(2)	0,047(1)
C53	0,6724(2)	0,6398(2)	0,6913(2)	0,047(1)
C54	0,6492(2)	0,6816(2)	0,5930(2)	0,038(1)
C61	0,9142(2)	1,2863(2)	0,1390(2)	0,039(1)
C62	1,0376(2)	1,1493(2)	0,2408(2)	0,047(1)
C63	0,9867(2)	1,1289(2)	0,0867(2)	0,047(1)
C64	0,9059(3)	1,1465(2)	0,0073(2)	0,049(1)
C71	0,4056(2)	1,1843(2)	0,1413(2)	0,051(1)
C72	0,3654(2)	0,9979(3)	0,1677(2)	0,054(1)
C73	0,4266(2)	1,0570(3)	0,3064(2)	0,056(1)
C74	0,3093(3)	1,0700(3)	0,3441(2)	0,060(1)
C81	0,7861(2)	0,4599(2)	0,5247(2)	0,041(1)
C82	0,8570(3)	0,4377(2)	0,3703(2)	0,054(1)
C83	0,6717(2)	0,5285(2)	0,3785(2)	0,049(1)
C84	0,6046(3)	0,4307(3)	0,4052(2)	0,064(1)

Tab. 10.47: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 8, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
A11	0,033(1)	0,023(1)	0,023(1)	-0,009(1)	0,002(1)	-0,005(1)
A12	0,026(1)	0,026(1)	0,022(1)	-0,008(1)	-0,001(1)	0,000(1)
A13	0,028(1)	0,021(1)	0,026(1)	-0,008(1)	-0,003(1)	0,000(1)
A14	0,031(1)	0,032(1)	0,027(1)	-0,008(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
A15	0,031(1)	0,023(1)	0,029(1)	-0,007(1)	0,003(1)	-0,003(1)
N1	0,025(1)	0,022(1)	0,025(1)	-0,008(1)	-0,003(1)	0,000(1)
N11	0,026(1)	0,023(1)	0,030(1)	-0,006(1)	-0,004(1)	0,000(1)
N2	0,028(1)	0,029(1)	0,025(1)	-0,009(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
N21	0,034(1)	0,035(1)	0,030(1)	-0,009(1)	-0,006(1)	-0,010(1)
N3	0,033(1)	0,023(1)	0,029(1)	-0,008(1)	-0,006(1)	0,003(1)
N31	0,035(1)	0,027(1)	0,037(1)	-0,009(1)	-0,009(1)	0,005(1)
N4	0,041(1)	0,024(1)	0,029(1)	-0,013(1)	0,008(1)	-0,003(1)
N41	0,056(1)	0,024(1)	0,032(1)	-0,012(1)	0,012(1)	-0,007(1)
N5	0,030(1)	0,028(1)	0,022(1)	-0,006(1)	0,002(1)	-0,002(1)
N51	0,033(1)	0,029(1)	0,023(1)	-0,007(1)	0,001(1)	-0,002(1)
N6	0,033(1)	0,023(1)	0,042(1)	-0,006(1)	0,000(1)	-0,003(1)
N7	0,030(1)	0,050(1)	0,047(1)	-0,009(1)	-0,009(1)	0,002(1)
N8	0,045(1)	0,026(1)	0,037(1)	-0,008(1)	0,004(1)	-0,006(1)
C11	0,030(1)	0,024(1)	0,043(1)	-0,009(1)	0,002(1)	0,000(1)
C12	0,028(1)	0,029(1)	0,057(2)	-0,007(1)	-0,007(1)	0,001(1)

C13	0,038(1)	0,033(1)	0,046(1)	-0,003(1)	-0,017(1)	-0,003(1)
C14	0,037(1)	0,030(1)	0,031(1)	-0,006(1)	-0,006(1)	-0,005(1)
C21	0,033(1)	0,045(1)	0,035(1)	-0,003(1)	-0,004(1)	-0,010(1)
C22	0,043(2)	0,052(2)	0,055(2)	-0,002(1)	-0,012(1)	-0,021(1)
C23	0,059(2)	0,047(2)	0,055(2)	-0,013(1)	-0,025(1)	-0,016(1)
C24	0,051(2)	0,043(1)	0,037(1)	-0,015(1)	-0,012(1)	-0,008(1)
C31	0,048(2)	0,038(1)	0,038(1)	-0,002(1)	-0,012(1)	0,003(1)
C32	0,057(2)	0,034(1)	0,067(2)	0,005(1)	-0,019(2)	0,006(1)
C33	0,055(2)	0,031(1)	0,090(2)	-0,022(2)	-0,020(2)	0,013(1)
C34	0,040(1)	0,037(1)	0,058(2)	-0,024(1)	-0,011(1)	0,010(1)
C41	0,057(2)	0,029(1)	0,042(1)	-0,008(1)	0,019(1)	0,002(1)
C42	0,100(3)	0,033(1)	0,046(2)	-0,011(1)	0,029(2)	0,009(2)
C43	0,126(3)	0,032(1)	0,037(2)	-0,019(1)	0,015(2)	-0,006(2)
C44	0,081(2)	0,034(1)	0,036(1)	-0,015(1)	0,004(1)	-0,013(1)
C51	0,039(1)	0,037(1)	0,035(1)	-0,012(1)	-0,008(1)	0,003(1)
C52	0,068(2)	0,042(1)	0,027(1)	-0,007(1)	-0,011(1)	0,006(1)
C53	0,063(2)	0,044(2)	0,029(1)	-0,006(1)	0,010(1)	-0,006(1)
C54	0,036(1)	0,042(1)	0,034(1)	-0,010(1)	0,007(1)	-0,007(1)
C61	0,045(1)	0,022(1)	0,048(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	-0,006(1)
C62	0,033(1)	0,033(1)	0,070(2)	-0,005(1)	-0,011(1)	-0,007(1)
C63	0,048(2)	0,034(1)	0,054(2)	-0,010(1)	0,019(1)	-0,003(1)
C64	0,072(2)	0,035(1)	0,037(1)	-0,011(1)	0,018(1)	-0,009(1)
C71	0,037(1)	0,052(2)	0,057(2)	-0,009(1)	-0,011(1)	0,008(1)
C72	0,044(2)	0,062(2)	0,056(2)	-0,020(2)	-0,004(1)	-0,002(1)
C73	0,038(2)	0,077(2)	0,047(2)	-0,016(2)	-0,002(1)	0,011(1)
C74	0,055(2)	0,076(2)	0,056(2)	-0,031(2)	0,002(1)	-0,001(2)
C81	0,048(1)	0,030(1)	0,039(1)	-0,003(1)	0,003(1)	-0,006(1)
C82	0,078(2)	0,027(1)	0,056(2)	-0,015(1)	0,021(2)	-0,007(1)
C83	0,052(2)	0,044(2)	0,049(2)	-0,006(1)	-0,005(1)	-0,021(1)
C84	0,076(2)	0,061(2)	0,058(2)	-0,015(2)	-0,005(2)	-0,038(2)

Tab. 10.48: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 8, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H11	1,0381	0,8570	0,2256	0,039
H12	1,1919	0,8192	0,3435	0,047
H13	1,1179	0,8702	0,4945	0,048
H14	0,9196	0,9371	0,4669	0,040
H21	0,4982	0,7786	0,3837	0,048
H22	0,3885	0,6579	0,3252	0,062
H23	0,4507	0,6730	0,1494	0,063

H24	0,5962	0,8039	0,1019	0,050
H31	0,6640	1,2587	-0,0070	0,052
H32	0,6080	1,4543	-0,0247	0,068
H33	0,5873	1,4737	0,1467	0,069
H34	0,6292	1,2900	0,2672	0,052
H41	1,0521	0,6377	0,2235	0,053
H42	1,0732	0,5305	0,1036	0,075
H43	0,8876	0,5384	0,0324	0,077
H44	0,7530	0,6464	0,1131	0,059
H51	0,9041	0,6990	0,5883	0,044
H52	0,8256	0,6180	0,7586	0,056
H53	0,6207	0,6137	0,7445	0,056
H54	0,5779	0,6898	0,5653	0,045
H61A	0,8925	1,3107	0,1949	0,047
H61B	0,8542	1,3016	0,0949	0,047
H61C	0,9762	1,3230	0,1057	0,047
H62A	1,0963	1,1917	0,2075	0,057
H62B	1,0634	1,0742	0,2611	0,057
H62C	1,0129	1,1710	0,2975	0,057
H63A	1,0506	1,1659	0,0586	0,056
H63B	1,0092	1,0531	0,1105	0,056
H64A	0,8393	1,1146	0,0352	0,058
H64B	0,9364	1,1135	-0,0411	0,058
H64C	0,8901	1,2227	-0,0234	0,058
H71A	0,3283	1,2004	0,1505	0,061
H71B	0,4222	1,1932	0,0729	0,061
H71C	0,4459	1,2325	0,1627	0,061
H72A	0,3746	0,9254	0,2112	0,064
H72B	0,3864	0,9983	0,1018	0,064
H72C	0,2897	1,0250	0,1697	0,064
H73A	0,4680	1,1093	0,3206	0,067
H73B	0,4585	0,9865	0,3417	0,067
H74A	0,2784	1,1422	0,3132	0,072
H74B	0,3086	1,0566	0,4141	0,072
H74C	0,2665	1,0193	0,3289	0,072
H81A	0,7343	0,5010	0,5550	0,049
H81B	0,8583	0,4599	0,5478	0,049
H81C	0,7659	0,3869	0,5413	0,049
H82A	0,8330	0,3659	0,3929	0,065
H82B	0,9317	0,4359	0,3886	0,065
H82C	0,8524	0,4649	0,3000	0,065

H83A	0,0761	0,5571	0,3081	0,059
H83B	0,6327	0,5830	0,4029	0,059
H84A	0,6462	0,3722	0,3885	0,076
H84B	0,5377	0,4490	0,3695	0,076
H84C	0,5874	0,4093	0,4746	0,076

Tab. 10.49: Torsionswinkel [°] von 8

N4-A11-A12-N5	2,86(9)	N3-A13-N1-A11	35,8(1)
N1-A11-A12-N5	-110,6(1)	N6-A13-N1-A11	-87,0(1)
N2-A11-A12-N5	117,8(1)	N3-A13-N1-A12	-61,4(1)
N4-A11-A12-N2	-114,9(1)	N6-A13-N1-A12	175,8(1)
N1-A11-A12-N2	131,6(1)	N4-A11-N1-N11	40,3(2)
N4-A11-A12-N1	113,5(1)	N2-A11-N1-N11	148,4(4)
N2-A11-A12-N1	-131,6(1)	A12-A11-N1-N11	115,3(2)
N3-A13-N1-N11	174,3(1)	N4-A11-N1-A13	176,4(1)
N6-A13-N1-N11	51,5(1)	N2-A11-N1-A13	-75,6(1)
A12-A11-N1-A13	-108,7(1)	A12-N2-N21-C24	-149,7(2)
N4-A11-N1-A12	-74,98(9)	A11-N2-N21-C24	-49,9(3)
N2-A11-N1-A12	33,06(7)	A14-N2-N21-C21	-108,3(2)
N5-A12-N1-N11	-39,2(1)	A12-N2-N21-C21	31,5(3)
N2-A12-N1-N11	-150,1(1)	A11-N2-N21-C21	131,3(2)
A11-A12-N1-N11	-116,9(1)	N2-A14-N3-N31	-171,8(1)
N5-A12-N1-A13	-160,4(1)	N7-A14-N3-N31	-52,2(2)
N2-A12-N1-A13	88,77(9)	N2-A14-N3-A13	8,9(2)
A11-A12-N1-A13	122,0(1)	N7-A14-N3-A13	128,5(1)
N5-A12-N1-A11	77,68(8)	N1-A13-N3-N31	-174,6(1)
N2-A12-N1-A11	-33,19(7)	N6-A13-N3-N31	-54,3(2)
A13-N1-N11-C14	69,8(2)	N1-A13-N3-A14	4,8(2)
A11-N1-N11-C14	-149,1(2)	N6-A13-N3-A14	125,0(1)
A12-N1-N11-C14	-50,5(2)	A14-N3-N31-C31	-63,9(3)
A13-N1-N11-C11	-108,8(2)	A13-N3-N31-C31	115,5(2)
A11-N1-N11-C11	32,3(2)	A14-N3-N31-C34	116,4(2)
A12-N1-N11-C11	130,9(2)	A13-N3-N31-C34	-64,2(3)
N3-A14-N2-N21	173,0(1)	N1-A11-N4-N41	-139,2(2)
N7-A14-N2-N21	52,5(2)	N2-A11-N4-N41	132,0(2)
N3-A14-N2-A12	34,3(1)	A12-A11-N4-N41	176,1(2)
N7-A14-N2-A12	-86,2(1)	N1-A11-N4-A15	29,3(2)
N3-A14-N2-A11	-62,8(1)	N2-A11-N4-A15	-59,6(1)
N7-A14-N2-A11	176,8(9)	A12-A11-N4-A15	-15,5(1)
N5-A12-N2-N21	43,5(2)	N5-A15-N4-N41	-169,3(2)
N1-A12-N2-N21	148,9(2)	N8-A15-N4-N41	-54,3(2)

A11-A12-N2-N21	115,9(2)	N5-A15-N4-A11	22,2(2)
N5-A12-N2-A14	178,6(1)	N8-A15-N4-A11	137,2(1)
N1-A12-N2-A14	-76,0(1)	A11-N4-N41-C41	109,8(2)
A11-A12-N2-A14	-109,0(1)	A15-N4-N41-C41	-59,5(3)
N5-A12-N2-A11	-72,36(9)	A11-N4-N41-C44	-75,1(2)
N1-A12-N2-A11	33,05(7)	A15-N4-N41-C44	115,6(2)
N4-A11-N2-N21	-45,2(2)	N2-A12-N5-N51	-144,6(1)
N1-A11-N2-N21	-152,3(1)	N1-A12-N5-N51	126,4(1)
A12-A11-N2-N21	-119,0(2)	A11-A12-N5-N51	171,5(1)
N4-A11-N2-A14	-165,8(1)	N2-A12-N5-A15	53,7(1)
N1-A11-N2-A14	87,11(9)	N1-A12-N5-A15	-35,3(1)
A12-A11-N2-A14	120,4(1)	A11-A12-N5-A15	9,8(1)
N4-A11-N2-A12	73,79(9)	N4-A15-N5-N51	179,2(1)
N1-A11-N2-A12	-33,29(7)	N8-A15-N5-N51	64,2(2)
A14-N2-N21-C24	70,5(2)	N4-A15-N5-A12	-18,7(1)
N8-A15-N5-A12	-133,8(1)	C21-N21-C24-C23	0,1(3)
A12-N5-N51-C54	80,4(2)	N2-N21-C24-C23	-178,8(2)
A15-N5-N51-C54	-116,4(2)	C22-C23-C24-N21	0,1(3)
A12-N5-N51-C51	-108,8(2)	C34-N31-C31-C32	0,2(3)
A15-N5-N51-C51	54,4(2)	N3-N31-C31-C32	-179,5(2)
N3-A13-N6-C62	172,0(2)	N31-C31-C32-C33	0,1(3)
N1-A13-N6-C62	-72,5(2)	C31-C32-C33-C34	-0,3(4)
N3-A13-N6-C61	57,8(2)	C31-N31-C34-C33	-0,4(3)
N1-A13-N6-C61	173,3(1)	N3-N31-C34-C33	179,3(2)
N3-A13-N6-C63	-66,5(2)	C32-C33-C34-N31	0,4(3)
N1-A13-N6-C63	49,1(2)	C44-N41-C41-C42	-0,2(3)
N3-A14-N7-C73	-62,4(2)	N4-N41-C41-C42	175,6(2)
N2-A14-N7-C73	52,2(2)	N41-C41-C42-C43	0,7(3)
N3-A14-N7-C71	58,7(2)	C41-C42-C43-C44	-0,9(3)
N2-A14-N7-C71	173,3(2)	C41-N41-C44-C43	-0,4(3)
N3-A14-N7-C72	173,8(2)	N4-N41-C44-C43	-176,2(2)
N2-A14-N7-C72	-71,6(2)	C42-C43-C44-N41	0,8(3)
N4-A15-N8-C82	66,7(2)	C54-N51-C51-C52	0,5(3)
N5-A15-N8-C82	177,6(2)	N5-N51-C51-C52	-171,4(2)
N4-A15-N8-C81	-175,8(2)	N51-C51-C52-C53	-0,6(3)
N5-A15-N8-C81	-65,0(2)	C51-C52-C53-C54	0,5(3)
N4-A15-N8-C83	-55,5(2)	C51-N51-C54-C53	-0,2(3)
N5-A15-N8-C83	55,4(2)	N5-N51-C54-C53	171,8(2)
C14-N11-C11-C12	-0,2(2)	C52-C53-C54-N51	-0,2(3)
N1-N11-C11-C12	178,5(2)	C62-N6-C63-C64	-176,5(2)
N11-C11-C12-C13	0,0(3)	C61-N6-C63-C64	-61,1(3)

C11-C12-C13-C14	0,2(3)	Al3-N6-C63-C64	61,8(3)
C11-N11-C14-C13	0,4(2)	C71-N7-C73-C74	67,4(3)
N1-N11-C14-C13	-178,3(2)	C72-N7-C73-C74	-52,7(4)
C12-C13-C14-N11	-0,4(3)	Al4-N7-C73-C74	-173,3(2)
C24-N21-C21-C22	-0,3(3)	C82-N8-C83-C84	66,3(3)
N2-N21-C21-C22	178,6(2)	C81-N8-C83-C84	-55,3(3)
N21-C21-C22-C23	0,4(3)	Al5-N8-C83-C84	-173,2(2)
C21-C22-C23-C24	-0,3(3)		

10.8 Kristallstrukturdaten von **9**

Tab. 10.50: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **9**

Kristalldaten:

Formel	$\text{Al}_2\text{N}_5\text{C}_{26}\text{H}_{39}$
Molare Masse [g/mol]	475,14
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Z	2
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm^3]	1,184
a [Å]	10,8372(3)
b [Å]	11,9000(4)
c [Å]	13,9907(4)
α [°]	91,719(2)
β [°]	111,703(2)
γ [°]	116,442(2)
V [Å ³]	1459,33(8)
μ [mm^{-1}]	0,126
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,17 * 0,13 * 0,02

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
-------	-------------------

Strahlung	Cu-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	1,61 ≤ θ ≤ 26,09
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Symmetrieunabhängige Reflexe	8766
Messwerte F > 4 σ (F)	4970

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren

Zahl der verfeinerten Parameter	354
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0384
$wR^2 = \{ \Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$	0,1074
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	0,340
min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	-0,356

Tab. 10.51: Bindungslängen [pm] von 9

A11-N5	182,8(1)	C205-C206	138,1(2)
A11-N1	186,2(1)	N5-C301	139,8(2)
A11-N4	200,5(1)	C301-C302	140,4(2)
A11-H1	150(2)	C301-C306	140,5(2)
A12-N5	182,6(1)	C302-C303	138,7(2)
A12-N2	186,1(1)	C303-C304	138,1(3)
A12-N3	201,2(1)	C304-C305	138,2(3)
A12-H2	148(2)	C305-C306	138,7(2)
N1-C101	139,4(2)	N3-C1	148,7(2)
N1-N2	145,5(2)	N3-C3	149,1(2)
N2-C201	139,0(2)	N3-C2	149,4(2)
C101-C106	140,1(2)	C1-C11	154,4(3)
C101-C102	141,0(2)	C3-C31	133,3(5)
C102-C103	138,4(2)	N4-C6	148,5(2)
C103-C104	138,6(2)	N4-C5	149,1(2)
C104-C105	138,7(2)	N4-C4	150,5(2)
C105-C106	139,1(2)	C4-C41	150,9(3)

C201-C202	140,3(2)	CT1-CT2	134,8(5)
C201-C206	141,5(2)	CT1-CT3	140,2(5)
C202-C203	139,0(2)	CT2-CT3'	138,5(4)
C203-C204	138,7(2)	CT3-CT31	123,2(6)
C204-C205	138,8(3)	CT3-CT2'	138,5(4)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2,-y+2,-z+1$ erzeugt.

Tab. 10.52: Bindungswinkel [°] von 9

N5-A11-N1	101,55(6)	C101-N1-A11	125,2(1)
N5-A11-N4	107,08(6)	N2-N1-A11	111,87(9)
N1-A11-N4	106,70(6)	C201-N2-N1	114,7(1)
N5-A11-H1	123,0(7)	C201-N2-A12	128,67(1)
N1-A11-H1	114,2(7)	N1-N2-A12	112,04(9)
N4-A11-H1	103,3(7)	N1-C101-C106	124,5(1)
N5-A12-N2	101,39(6)	N1-C101-C102	118,3(1)
N5-A12-N3	109,93(6)	C106-C101-C102	117,2(1)
N2-A12-N3	105,98(6)	C103-C102-C101	121,2(1)
N5-A12-H2	123,9(8)	C102-C103-C104	121,0(2)
N2-A12-H2	116,5(8)	C103-C104-C105	118,4(2)
N3-A12-H2	98,0(8)	C104-C105-C106	121,3(2)
C101-N1-N2	115,2(1)	C105-C106-C101	120,8(2)
N2-C201-C202	123,8(1)	C1-N3-C2	110,3(2)
N2-C201-C206	119,1(1)	C3-N3-C2	108,8(2)
C202-C201-C206	117,1(1)	C1-N3-A12	110,2(1)
C203-C202-C201	120,9(2)	C3-N3-A12	112,6(1)
C204-C203-C202	121,2(2)	C2-N3-A12	105,3(1)
C203-C204-C205	118,5(2)	N3-C1-C11	110,7(2)
C206-C205-C204	121,1(2)	C31-C3-N3	128,3(3)
C205-C206-C201	121,1(2)	C6-N4-C5	108,6(1)
C301-N5-A12	124,6(1)	C6-N4-C4	111,0(1)
C301-N5-A11	127,3(1)	C5-N4-C4	107,0(1)
A12-N5-A11	107,62(7)	C6-N4-A11	110,5(1)
N5-C301-C302	121,8(1)	C5-N4-A11	108,5(1)
N5-C301-C306	122,3(1)	C4-N4-A11	111,1(1)
C302-C301-C306	115,9(2)	N4-C4-C41	115,3(1)
C303-C302-C301	121,9(2)	CT2-CT1-CT3	120,9(3)
C304-C303-C302	121,0(2)	CT1-CT2-CT3'	120,9(4)
C303-C304-C305	118,3(2)	CT31-CT3-CT2'	122,5(4)
C304-C305-C306	121,0(2)	CT31-CT3-CT1	119,3(4)

C305-C306-C301	121,8(2)	CT2'-CT3-CT1	118,2(4)
C1-N3-C3	109,6(1)		

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2,-y+2,-z+1$ erzeugt.

Tab. 10.53: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 9

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Al1	0,3486(1)	0,8107(1)	0,1968(1)	0,017(1)
H1	0,202(2)	0,815(2)	0,148(2)	0,026(5)
Al2	0,4660(1)	0,6283(1)	0,2448(1)	0,018(1)
H2	0,587(2)	0,607(2)	0,319(2)	0,036(5)
N1	0,4125(1)	0,7723(1)	0,0998(1)	0,018(1)
N2	0,5072(1)	0,7131(1)	0,1417(1)	0,019(1)
C101	0,3291(2)	0,7366(1)	-0,0098(1)	0,019(1)
C102	0,2505(2)	0,8025(2)	-0,0572(1)	0,023(1)
C103	0,1583(2)	0,7667(2)	-0,1648(1)	0,027(1)
C104	0,1417(2)	0,6657(2)	-0,2297(1)	0,031(1)
C105	0,2239(2)	0,6040(2)	-0,1849(1)	0,030(1)
C106	0,3184(2)	0,6398(2)	-0,0771(1)	0,024(1)
C201	0,6410(2)	0,7661(1)	0,1282(1)	0,020(1)
C202	0,6868(2)	0,8712(2)	0,0816(1)	0,023(1)
C203	0,8235(2)	0,9210(2)	0,0723(1)	0,027(1)
C204	0,9184(2)	0,8678(2)	0,1075(1)	0,028(1)
C205	0,8729(2)	0,7620(2)	0,1515(1)	0,027(1)
C206	0,7373(2)	0,7110(2)	0,1613(1)	0,023(1)
N5	0,3759(2)	0,7061(1)	0,2860(1)	0,022(1)
C301	0,3215(2)	0,6762(2)	0,3634(1)	0,022(1)
C302	0,2016(2)	0,6943(2)	0,3624(1)	0,028(1)
C303	0,1437(2)	0,6602(2)	0,4368(1)	0,034(1)
C304	0,2025(2)	0,6068(2)	0,5156(1)	0,035(1)
C305	0,3221(2)	0,5897(2)	0,5193(1)	0,037(1)
C306	0,3818(2)	0,6249(2)	0,4459(1)	0,032(1)
N3	0,3118(2)	0,4430(1)	0,1689(1)	0,023(1)
C1	0,2684(2)	0,3669(2)	0,2447(2)	0,038(1)
C11	0,1778(3)	0,2208(3)	0,1934(3)	0,035(1)
C2	0,3901(2)	0,3956(2)	0,1241(2)	0,046(1)
C3	0,1722(2)	0,4289(2)	0,0806(2)	0,037(1)
C31	0,0806(5)	0,4737(5)	0,0840(4)	0,033(1)
N4	0,5024(2)	0,9932(1)	0,2786(1)	0,023(1)
C4	0,4808(2)	1,0254(2)	0,3740(1)	0,030(1)
C41	0,3408(2)	1,0386(2)	0,3505(2)	0,041(1)
C5	0,6576(2)	1,0069(2)	0,3183(1)	0,030(1)

C6	0,4944(2)	1,0844(2)	0,2095(2)	0,033(1)
CT1	0,9331(3)	0,8816(4)	0,4341(2)	0,086(1)
CT2	0,9942(3)	0,9892(4)	0,4002(3)	0,089(1)
CT3	0,9377(3)	0,8895(4)	0,5356(2)	0,084(1)
CT31	0,8783(6)	0,7894(5)	0,5636(4)	0,058(1)

Tab. 10.54: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 9, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2 a^2 + U_{22} * k^2 b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,018(1)	0,019(1)	0,017(1)	0,004(1)	0,008(1)	0,011(1)
Al2	0,020(1)	0,019(1)	0,018(1)	0,006(1)	0,008(1)	0,011(1)
N1	0,020(1)	0,021(1)	0,019(1)	0,006(1)	0,009(1)	0,014(1)
N2	0,020(1)	0,023(1)	0,020(1)	0,007(1)	0,009(1)	0,014(1)
C101	0,019(1)	0,022(1)	0,021(1)	0,007(1)	0,011(1)	0,009(1)
C102	0,026(1)	0,025(1)	0,023(1)	0,007(1)	0,013(1)	0,016(1)
C103	0,029(1)	0,036(1)	0,026(1)	0,012(1)	0,013(1)	0,021(1)
C104	0,031(1)	0,042(1)	0,018(1)	0,005(1)	0,007(1)	0,019(1)
C105	0,036(1)	0,031(1)	0,024(1)	0,002(1)	0,014(1)	0,018(1)
C106	0,028(1)	0,026(1)	0,024(1)	0,006(1)	0,013(1)	0,017(1)
C201	0,019(1)	0,021(1)	0,017(1)	0,001(1)	0,007(1)	0,010(1)
C202	0,023(1)	0,022(1)	0,026(1)	0,004(1)	0,012(1)	0,012(1)
C203	0,026(1)	0,022(1)	0,031(1)	0,004(1)	0,015(1)	0,009(1)
C204	0,020(1)	0,030(1)	0,032(1)	0,000(1)	0,013(1)	0,008(1)
C205	0,023(1)	0,034(1)	0,025(1)	0,002(1)	0,007(1)	0,018(1)
C206	0,024(1)	0,027(1)	0,021(1)	0,006(1)	0,009(1)	0,016(1)
N5	0,025(1)	0,024(1)	0,021(1)	0,007(1)	0,012(1)	0,014(1)
C301	0,024(1)	0,021(1)	0,019(1)	0,003(1)	0,010(1)	0,008(1)
C302	0,027(1)	0,033(1)	0,025(1)	0,008(1)	0,012(1)	0,015(1)
C303	0,030(1)	0,040(1)	0,034(1)	0,004(1)	0,019(1)	0,014(1)
C304	0,039(1)	0,036(1)	0,027(1)	0,006(1)	0,021(1)	0,010(1)
C305	0,045(1)	0,043(1)	0,027(1)	0,015(1)	0,018(1)	0,021(1)
C306	0,036(1)	0,040(1)	0,027(1)	0,013(1)	0,016(1)	0,022(1)
N3	0,023(1)	0,022(1)	0,026(1)	0,005(1)	0,009(1)	0,012(1)
C1	0,036(1)	0,030(1)	0,036(1)	0,015(1)	0,011(1)	0,010(1)
C11	0,033(2)	0,027(2)	0,050(2)	0,018(1)	0,023(1)	0,014(1)
C2	0,030(1)	0,037(1)	0,062(1)	-0,016(1)	0,013(1)	0,015(1)
C3	0,025(1)	0,049(1)	0,031(1)	0,016(1)	0,010(1)	0,015(1)
N4	0,023(1)	0,023(1)	0,021(1)	0,003(1)	0,010(1)	0,011(1)
C4	0,034(1)	0,029(1)	0,024(1)	-0,003(1)	0,012(1)	0,013(1)
C41	0,044(1)	0,048(1)	0,038(1)	0,000(1)	0,021(1)	0,026(1)

C5	0,022(1)	0,032(1)	0,031(1)	0,000(1)	0,008(1)	0,011(1)
C6	0,037(1)	0,025(1)	0,036(1)	0,009(1)	0,016(1)	0,015(1)
CT1	0,043(1)	0,113(3)	0,066(2)	-0,055(2)	-0,013(1)	0,043(2)
CT2	0,042(2)	0,123(3)	0,067(2)	-0,054(2)	-0,005(1)	0,041(2)
CT3	0,040(1)	0,114(3)	0,067(2)	-0,039(2)	-0,006(1)	0,041(2)
CT31	0,053(3)	0,062(3)	0,041(2)	0,017(2)	0,013(2)	0,020(2)

Tab. 10.55: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 9, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H102	0,2612	0,8735	-0,0141	0,027
H103	0,1050	0,8124	-0,1949	0,033
H104	0,0750	0,6392	-0,3038	0,037
H105	0,2154	0,5352	-0,2291	0,035
H106	0,3770	0,5978	-0,0485	0,029
H202	0,6226	0,9092	0,0559	0,027
H203	0,8529	0,9936	0,0408	0,032
H204	1,0133	0,9034	0,1016	0,034
H205	0,9369	0,7235	0,1755	0,032
H206	0,7079	0,6370	0,1911	0,028
H302	0,1584	0,7314	0,3086	0,033
H303	0,0615	0,6739	0,4335	0,041
H304	0,1614	0,5823	0,5664	0,042
H305	0,3645	0,5528	0,5736	0,045
H306	0,4666	0,6139	0,4517	0,038
H1A	0,2074	0,3909	0,2663	0,045
H1B	0,3587	0,3859	0,3065	0,045
H11A	0,0872	0,2017	0,1318	0,042
H11B	0,1501	0,1734	0,2432	0,042
H11C	0,2397	0,1964	0,1733	0,042
H2A	0,3188	0,3100	0,0802	0,056
H2B	0,4728	0,3941	0,1808	0,056
H2C	0,4291	0,4521	0,0825	0,056
H3A	0,2046	0,4632	0,0276	0,045
H3B	0,1070	0,3376	0,0516	0,045
H31A	0,0584	0,4556	0,1439	0,039
H31B	-0,0126	0,4325	0,0203	0,039
H31C	0,1301	0,5652	0,0903	0,039
H4A	0,5690	1,1050	0,4192	0,036
H4B	0,4756	0,9593	0,4125	0,036
H41A	0,3527	1,1142	0,3234	0,050

H41B	0,3280	1,0464	0,4142	0,050
H41C	0,2528	0,9637	0,2988	0,050
H5A	0,6741	0,9837	0,2596	0,036
H5B	0,6657	0,9510	0,3655	0,036
H5C	0,7328	1,0947	0,3553	0,036
H6A	0,5609	1,1714	0,2513	0,039
H6B	0,3916	1,0691	0,1765	0,039
H6C	0,5255	1,0715	0,1561	0,039
HT1	0,8857	0,7985	0,3881	0,103
HT2	0,9905	0,9816	0,3305	0,107
HT3A	0,7694	0,7494	0,5265	0,069
HT3B	0,9082	0,8093	0,6384	0,069
HT3C	0,9112	0,7313	0,5477	0,069

Tab. 10.56: Torsionswinkel [°] von 9

N1-A11-A12-N5	-174,7(1)	N5-A11-N1-C101	128,2(1)
N4-A11-A12-N5	86,90(8)	N4-A11-N1-C101	-119,9(1)
N5-A11-A12-N2	-172,4(1)	A12-A11-N1-C101	131,3(1)
N1-A11-A12-N2	12,89(6)	N5-A11-N1-N2	-19,4(1)
N4-A11-A12-N2	-85,49(6)	N4-A11-N1-N2	92,6(1)
N5-A11-A12-N3	90,51(9)	A12-A11-N1-N2	-16,24(8)
N1-A11-A12-N3	-84,22(6)	C101-N1-N2-C201	76,6(2)
N4-A11-A12-N3	177,4(1)	A11-N1-N2-C201	-132,3(1)
C101-N1-N2-A12	-125,3(1)	N3-A12-N5-A11	-104,8(1)
A11-N1-N2-A12	25,8(1)	N1-A11-N5-C301	-167,5(1)
N5-A12-N2-C201	133,4(1)	N4-A11-N5-C301	80,9(1)
N3-A12-N2-C201	-111,8(1)	A12-A11-N5-C301	-172,4(2)
A11-A12-N2-C201	138,0(1)	N1-A11-N5-A12	4,90(8)
N5-A12-N2-N1	-20,9(1)	N4-A11-N5-A12	-106,8(1)
N3-A12-N2-N1	93,9(1)	A12-N5-C301-C302	-152,6(1)
A11-A12-N2-N1	-16,28(7)	A11-N5-C301-C302	18,6(2)
N2-N1-C101-C106	7,6(2)	A12-N5-C301-C306	26,7(2)
A11-N1-C101-C106	-139,0(1)	A11-N5-C301-C306	-162,2(1)
N2-N1-C101-C102	-171,9(1)	N5-C301-C302-C303	177,6(2)
A11-N1-C101-C102	41,5(2)	C306-C301-C302-C303	-1,7(2)
N1-C101-C102-C103	-176,1(1)	C301-C302-C303-C304	0,1(3)
C106-C101-C102-C103	4,4(2)	C302-C303-C304-C305	0,8(3)
C101-C102-C103-C104	-0,8(3)	C303-C304-C305-C306	-0,1(3)
C102-C103-C104-C105	-2,2(3)	C304-C305-C306-C301	-1,6(3)
C103-C104-C105-C106	1,4(3)	N5-C301-C306-C305	-176,8(2)
C104-C105-C106-C101	2,3(3)	C302-C301-C306-C305	2,4(3)

N1-C101-C106-C105	175,4(2)	N5-A12-N3-C1	-70,0(1)
C102-C101-C106-C105	-5,1(2)	N2-A12-N3-C1	-178,8(1)
N1-N2-C201-C202	2,2(2)	A11-A12-N3-C1	-108,9(1)
A12-N2-C201-C202	-151,6(1)	N5-A12-N3-C3	52,7(1)
N1-N2-C201-C206	-176,9(1)	N2-A12-N3-C3	-56,1(1)
A12-N2-C201-C206	29,4(2)	A11-A12-N3-C3	13,8(1)
N2-C201-C202-C203	178,8(1)	N5-A12-N3-C2	171,2(1)
C206-C201-C202-C203	-2,2(2)	N2-A12-N3-C2	62,4(1)
C201-C202-C203-C204	0,7(2)	A11-A12-N3-C2	132,2(1)
C202-C203-C204-C205	0,8(2)	C3-N3-C1-C11	67,6(2)
C203-C204-C205-C206	-0,7(2)	C2-N3-C1-C11	-52,2(2)
C204-C205-C206-C201	-0,9(2)	A12-N3-C1-C11	-167,9(2)
N2-C201-C206-C205	-178,7(1)	C1-N3-C3-C31	68,4(3)
C202-C201-C206-C205	2,3(2)	C2-N3-C3-C31	-171,0(3)
N2-A12-N5-C301	179,7(1)	A12-N3-C3-C31	-54,7(3)
N3-A12-N5-C301	67,9(1)	N5-A11-N4-C6	176,4(1)
A11-A12-N5-C301	172,6(2)	N1-A11-N4-C6	68,3(1)
N2-A12-N5-A11	7,06(8)	A12-A11-N4-C6	138,4(1)
N5-A11-N4-C5	57,4(1)	C6-N4-C4-C41	52,1(2)
N1-A11-N4-C5	-50,7(1)	C5-N4-C4-C41	170,4(2)
A12-A11-N4-C5	19,4(1)	A11-N4-C4-C41	-71,3(2)
N5-A11-N4-C4	-60,0(1)	CT3-CT1-CT2-CT3'	-0,5(5)
N1-A11-N4-C4	-168,1(1)	CT2-CT1-CT3-CT31	178,7(4)
A12-A11-N4-C4	-98,0(1)	CT2-CT1-CT3-CT2'	0,5(5)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x+2,-y+2,-z+1$ erzeugt.

10.9 Kristallstrukturdaten von **10**

Tab. 10.57: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **10**

Kristalldaten:

Formel	$\text{Al}_2\text{N}_2\text{C}_{31}\text{H}_{48}$
Molare Masse [g/mol]	502,67
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
Z	4
Messtemperatur [K]	153

Dichte [g/cm ³]	1,076
a [Å]	9,0200(2)
b [Å]	45,658(3)
c [Å]	8,1976(4)
α [°]	90
β [°]	113,228(4)
γ [°]	90
V [Å ³]	3102,4(3)
μ [mm ⁻¹]	0,114
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,06 * 0,10 * 0,14

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Cu-K _α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	0,89 ≤ θ ≤ 26,05
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-10 ≤ h ≤ 10 -54 ≤ k ≤ 47 -9 ≤ l ≤ 9
Symmetrieunabhängige Reflexe	18308
Messwerte F > 4σ (F)	5841

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter	332
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4σ (F))	0,0714
$wR^2 = \{ \Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$	0,1492
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	0,460
min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	-0,261

Tab. 10.58: Bindungslängen [pm] von 10

Al1-N1	195,1(2)	Al2-N2	195,3(2)
Al1-CT2	200,5(2)	Al2-CT4	199,7(3)
Al1-CT1	200,6(2)	Al2-CT3	201,0(3)
Al1-H1	177(2)	Al2-H1	169(2)
CT1-CT12	151,8(4)	CT3-CT33	152,3(4)
CT1-CT11	152,7(3)	CT3-CT32	152,3(4)
CT1-CT13	153,6(3)	CT3-CT31	154,5(4)
CT2-CT23	151,9(4)	CT4-CT42	152,5(4)
CT2-CT21	154,4(4)	CT4-CT43	152,9(3)
CT2-CT22	154,4(4)	CT4-CT41	153,1(4)
N1-C1	135,1(3)	C15-C16	138,9(3)
N1-N2	138,3(2)	C2-C3	138,3(3)
N2-C3	135,1(3)	C3-C31	147,8(3)
C1-C2	138,6(3)	C31-C36	137,9(4)
C1-C11	146,9(3)	C31-C32	138,7(4)
C11-C16	138,8(3)	C32-C33	138,9(4)
C11-C12	139,0(3)	C33-C34	137,4(5)
C12-C13	138,9(3)	C34-C35	136,9(5)
C13-C14	137,5(4)	C35-C36	138,6(4)
C14-C15	137,8(4)		

Tab. 10.59: Bindungswinkel [°] von 10

N1-Al1-CT2	118,2(1)	CT4-Al2-CT3	119,4(1)
N1-Al1-CT1	114,47(9)	N2-Al2-H1	87,7(8)
CT2-Al1-CT1	119,0(1)	CT4-Al2-H1	104,9(8)
N1-Al1-H1	85,8(8)	CT3-Al2-H1	107,3(8)
CT2-Al1-H1	103,6(8)	CT33-CT3-CT32	107,4(3)
CT1-Al1-H1	108,7(7)	CT33-CT3-CT31	107,7(3)
CT12-CT1-CT11	109,2(2)	CT32-CT3-CT31	106,7(3)
CT12-CT1-CT13	107,1(2)	CT33-CT3-Al2	111,3(2)
CT11-CT1-CT13	106,2(2)	CT32-CT3-Al2	117,7(2)
CT12-CT1-Al1	115,3(2)	CT31-CT3-Al2	105,4(2)
CT11-CT1-Al1	107,5(2)	CT42-CT4-CT43	107,9(2)
CT13-CT1-Al1	111,1(2)	CT42-CT4-CT41	107,8(2)
CT23-CT2-CT21	107,3(2)	CT43-CT4-CT41	107,8(2)
CT23-CT2-CT22	108,6(3)	CT42-CT4-Al2	110,0(2)
CT21-CT2-CT22	106,1(2)	CT43-CT4-Al2	114,3(2)
CT23-CT2-Al1	112,1(2)	CT41-CT4-Al2	108,8(2)
CT21-CT2-Al1	117,0(2)	C1-N1-N2	107,7(2)
CT22-CT2-Al1	105,3(2)	C1-N1-Al1	133,7(2)

N2-AI2-CT4	109,6(1)	N2-N1-AI1	117,5(1)
N2-AI2-CT3	121,5(1)	C3-N2-N1	107,7(2)
C3-N2-AI2	131,4(2)	C3-C2-C1	105,5(2)
N1-N2-AI2	116,2(1)	N2-C3-C2	109,6(2)
N1-C1-C2	109,5(2)	N2-C3-C31	121,2(2)
N1-C1-C11	121,1(2)	C2-C3-C31	129,2(2)
C2-C1-C11	129,4(2)	C36-C31-C32	119,4(2)
C16-C11-C12	119,0(2)	C36-C31-C3	120,0(2)
C16-C11-C1	120,6(2)	C32-C31-C3	120,5(2)
C12-C11-C1	120,4(2)	C31-C32-C33	119,9(3)
C13-C12-C11	120,3(2)	C34-C33-C32	120,2(3)
C14-C13-C12	120,1(3)	C35-C34-C33	120,0(3)
C15-C14-C13	120,1(2)	C34-C35-C36	120,4(3)
C14-C15-C16	120,0(3)	C31-C36-C35	120,1(3)
C11-C16-C15	120,4(2)		

Tab. 10.60: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 10

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
AI1	0,4541(1)	0,0900(1)	0,1788(1)	0,024(1)
CT1	0,3939(3)	0,0588(1)	0,3139(3)	0,030(1)
CT11	0,4781(4)	0,0660(1)	0,5111(3)	0,047(1)
CT12	0,2144(3)	0,0552(1)	0,2665(4)	0,049(1)
CT13	0,4585(4)	0,0287(1)	0,2887(4)	0,053(1)
CT2	0,6532(3)	0,0847(1)	0,1293(3)	0,034(1)
CT21	0,6679(3)	0,0559(1)	0,0384(4)	0,048(1)
CT22	0,7947(3)	0,0847(1)	0,3132(4)	0,057(1)
CT23	0,6773(4)	0,1097(1)	0,0202(5)	0,063(1)
AI2	0,4019(1)	0,1563(1)	0,2544(1)	0,026(1)
CT3	0,5740(3)	0,1856(1)	0,2727(4)	0,041(1)
CT31	0,7310(4)	0,1735(1)	0,4169(5)	0,064(1)
CT32	0,6092(4)	0,1910(1)	0,1080(5)	0,065(1)
CT33	0,5399(4)	0,2153(1)	0,3358(6)	0,074(1)
CT4	0,2828(3)	0,1601(1)	0,4134(3)	0,034(1)
CT41	0,4020(4)	0,1558(1)	0,6059(4)	0,057(1)
CT42	0,1545(4)	0,1363(1)	0,3706(5)	0,057(1)
CT43	0,1999(4)	0,1897(1)	0,4017(4)	0,051(1)
N1	0,2709(2)	0,1105(1)	0,0028(2)	0,024(1)
H1	0,491(3)	0,1230(5)	0,302(3)	0,029(6)
N2	0,2582(2)	0,1402(1)	0,0259(2)	0,025(1)
C1	0,1318(3)	0,1015(1)	-0,1276(3)	0,026(1)
C11	0,1072(3)	0,0707(1)	-0,1838(3)	0,028(1)

C12	-0,0398(3)	0,0571(1)	-0,2174(3)	0,036(1)
C13	-0,0601(3)	0,0275(1)	-0,2609(4)	0,045(1)
C14	0,0648(4)	0,0116(1)	-0,2727(4)	0,046(1)
C15	0,2103(4)	0,0250(1)	-0,2426(4)	0,047(1)
C16	0,2314(3)	0,0545(1)	-0,1990(3)	0,036(1)
C2	0,0281(3)	0,1252(1)	-0,1884(3)	0,028(1)
C3	0,1114(3)	0,1489(1)	-0,0904(3)	0,027(1)
C31	0,0614(3)	0,1800(1)	-0,1024(3)	0,032(1)
C32	-0,0899(3)	0,1874(1)	-0,1088(4)	0,040(1)
C33	-0,1363(4)	0,2166(1)	-0,1230(4)	0,051(1)
C34	-0,0339(4)	0,2381(1)	-0,1339(5)	0,065(1)
C35	0,1142(5)	0,2307(1)	-0,1311(6)	0,077(1)
C36	0,1623(4)	0,2016(1)	-0,1158(5)	0,055(1)

Tab. 10.61: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 10, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2 a^2 + U_{22} * k^2 b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,024(1)	0,021(1)	0,026(1)	0,002(1)	0,009(1)	0,002(1)
CT1	0,034(1)	0,026(1)	0,028(1)	0,004(1)	0,011(1)	0,001(1)
CT11	0,054(2)	0,054(2)	0,031(1)	0,008(1)	0,013(1)	-0,008(1)
CT12	0,043(2)	0,049(2)	0,054(2)	0,013(1)	0,020(1)	-0,006(1)
CT13	0,082(2)	0,031(1)	0,056(2)	0,009(1)	0,037(2)	0,007(1)
CT2	0,031(1)	0,038(1)	0,035(1)	0,001(1)	0,015(1)	0,002(1)
CT21	0,040(2)	0,051(2)	0,058(2)	-0,003(1)	0,023(1)	0,011(1)
CT22	0,030(2)	0,086(2)	0,055(2)	-0,010(2)	0,015(1)	0,003(2)
CT23	0,072(2)	0,058(2)	0,083(3)	0,023(2)	0,055(2)	0,012(2)
Al2	0,027(1)	0,021(1)	0,029(1)	-0,003(1)	0,010(1)	-0,002(1)
CT3	0,037(2)	0,033(1)	0,052(2)	-0,003(1)	0,016(1)	-0,010(1)
CT31	0,043(2)	0,069(2)	0,067(2)	-0,003(2)	0,006(2)	-0,019(2)
CT32	0,053(2)	0,069(2)	0,080(3)	-0,003(2)	0,034(2)	-0,023(2)
CT33	0,068(2)	0,038(2)	0,126(3)	-0,023(2)	0,050(2)	-0,022(2)
CT4	0,039(1)	0,030(1)	0,035(1)	-0,004(1)	0,017(1)	0,002(1)
CT41	0,064(2)	0,069(2)	0,041(2)	0,001(2)	0,023(2)	0,018(2)
CT42	0,062(2)	0,057(2)	0,068(2)	-0,010(2)	0,043(2)	-0,015(2)
CT43	0,057(2)	0,045(2)	0,057(2)	-0,003(1)	0,031(2)	0,013(1)
N1	0,028(1)	0,018(1)	0,027(1)	0,000(1)	0,010(1)	0,001(1)
N2	0,028(1)	0,019(1)	0,026(1)	0,000(1)	0,010(1)	0,001(1)
C1	0,028(1)	0,024(1)	0,024(1)	-0,001(1)	0,009(1)	-0,001(1)
C11	0,033(1)	0,022(1)	0,022(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,003(1)
C12	0,032(1)	0,031(1)	0,037(1)	-0,004(1)	0,006(1)	0,000(1)

C13	0,042(2)	0,033(1)	0,049(2)	-0,003(1)	0,006(1)	-0,008(1)
C14	0,062(2)	0,022(1)	0,046(2)	-0,005(1)	0,014(1)	-0,003(1)
C15	0,056(2)	0,030(1)	0,058(2)	-0,007(1)	0,025(2)	0,005(1)
C16	0,039(2)	0,030(1)	0,042(2)	-0,005(1)	0,018(1)	0,000(1)
C2	0,027(1)	0,026(1)	0,027(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,003(1)
C3	0,030(1)	0,025(1)	0,027(1)	0,002(1)	0,012(1)	0,004(1)
C31	0,038(1)	0,023(1)	0,031(1)	0,000(1)	0,011(1)	0,006(1)
C32	0,041(2)	0,035(1)	0,042(2)	0,006(1)	0,017(1)	0,011(1)
C33	0,054(2)	0,041(2)	0,059(2)	0,008(1)	0,025(2)	0,024(1)
C34	0,076(2)	0,025(2)	0,093(3)	0,002(2)	0,032(2)	0,016(1)
C35	0,069(2)	0,024(2)	0,139(4)	0,007(2)	0,044(2)	0,001(1)
C36	0,049(2)	0,028(1)	0,089(2)	0,002(1)	0,030(2)	0,003(1)

Tab. 10.62: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 10, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H12	-0,1276	0,0681	-0,2105	0,043
H13	-0,1616	0,0182	-0,2829	0,054
H14	0,0506	-0,0088	-0,3018	0,055
H15	0,2970	0,0139	-0,2519	0,056
H16	0,3326	0,0638	-0,1793	0,044
H2	-0,0790	0,1250	-0,2793	0,034
H32	-0,1624	0,1724	-0,1034	0,047
H33	-0,2402	0,2218	-0,1251	0,061
H34	-0,0662	0,2583	-0,1436	0,078
H35	0,1851	0,2457	-0,1397	0,092
H36	0,2661	0,1966	-0,1146	0,065
HT1A	0,4330	0,0836	0,5362	0,057
HT1B	0,5913	0,0688	0,5410	0,057
HT1C	0,4629	0,0502	0,5800	0,057
HT1D	0,1979	0,0428	0,3525	0,058
HT1E	0,1646	0,0465	0,1509	0,058
HT1F	0,1671	0,0741	0,2661	0,058
HT1G	0,4323	0,0144	0,3586	0,064
HT1H	0,5735	0,0297	0,3260	0,064
HT1I	0,4102	0,0233	0,1657	0,064
HT2A	0,5891	0,0557	-0,0816	0,058
HT2B	0,6496	0,0396	0,1020	0,058
HT2C	0,7740	0,0545	0,0383	0,058
HT2D	0,8948	0,0833	0,2985	0,069
HT2E	0,7842	0,0683	0,3811	0,069

HT2F	0,7929	0,1025	0,3745	0,069
HT2G	0,6793	0,1280	0,0793	0,076
HT2H	0,5902	0,1099	-0,0948	0,076
HT2I	0,7776	0,1071	0,0070	0,076
HT3A	0,8146	0,1880	0,4451	0,077
HT3B	0,7633	0,1561	0,3737	0,077
HT3C	0,7125	0,1689	0,5216	0,077
HT3D	0,5217	0,2017	0,0221	0,078
HT3E	0,6208	0,1725	0,0581	0,078
HT3F	0,7071	0,2020	0,1399	0,078
HT3G	0,6284	0,2283	0,3531	0,088
HT3H	0,5272	0,2129	0,4459	0,088
HT3I	0,4428	0,2233	0,2484	0,088
HT4A	0,4790	0,1715	0,6394	0,069
HT4B	0,4573	0,1375	0,6165	0,069
HT4C	0,3444	0,1557	0,6825	0,069
HT4D	0,1084	0,1366	0,4580	0,068
HT4E	0,2028	0,1176	0,3715	0,068
HT4F	0,0715	0,1399	0,2553	0,068
HT4G	0,1319	0,1938	0,2801	0,061
HT4H	0,2800	0,2048	0,4463	0,061
HT4I	0,1357	0,1891	0,4711	0,061

Tab. 10.63: Torsionswinkel [°] von 10

N1-A11-CT1-CT12	-1,2(2)	N2-A12-CT4-CT41	148,8(2)
CT2-A11-CT1-CT12	-149,1(2)	CT3-A12-CT4-CT41	-64,4(2)
N1-A11-CT1-CT11	-123,3(2)	CT2-A11-N1-C1	99,3(2)
CT2-A11-CT1-CT11	88,8(2)	CT1-A11-N1-C1	-48,8(2)
N1-A11-CT1-CT13	120,9(2)	CT2-A11-N1-N2	-94,1(2)
CT2-A11-CT1-CT13	-27,0(2)	CT1-A11-N1-N2	117,8(2)
N1-A11-CT2-CT23	31,2(2)	C1-N1-N2-C3	0,2(2)
CT1-A11-CT2-CT23	177,9(2)	A11-N1-N2-C3	-169,7(1)
N1-A11-CT2-CT21	-93,4(2)	C1-N1-N2-A12	158,7(1)
CT1-A11-CT2-CT21	53,3(2)	A11-N1-N2-A12	-11,2(2)
N1-A11-CT2-CT22	149,2(2)	CT4-A12-N2-C3	53,9(2)
CT1-A11-CT2-CT22	-64,2(2)	CT3-A12-N2-C3	-92,2(2)
N2-A12-CT3-CT33	114,1(2)	CT4-A12-N2-N1	-98,3(2)
CT4-A12-CT3-CT33	-28,8(3)	CT3-A12-N2-N1	115,6(2)
N2-A12-CT3-CT32	-10,6(3)	N2-N1-C1-C2	-0,6(2)
CT4-A12-CT3-CT32	-153,4(2)	A11-N1-C1-C2	166,9(2)
N2-A12-CT3-CT31	-129,4(2)	N2-N1-C1-C11	-179,9(2)

CT4-AI2-CT3-CT31	87,8(2)	AI1-N1-C1-C11	-12,4(3)
N2-AI2-CT4-CT42	30,9(2)	N1-C1-C11-C16	-40,3(3)
CT3-AI2-CT4-CT42	177,7(2)	C2-C1-C11-C16	140,5(3)
N2-AI2-CT4-CT43	-90,7(2)	N1-C1-C11-C12	137,7(2)
CT3-AI2-CT4-CT43	56,2(2)	C2-C1-C11-C12	-41,5(4)
C16-C11-C12-C13	1,7(4)	C1-C2-C3-N2	-0,6(3)
C1-C11-C12-C13	-176,4(2)	C1-C2-C3-C31	178,1(2)
C11-C12-C13-C14	-0,6(4)	N2-C3-C31-C36	49,1(3)
C12-C13-C14-C15	-0,5(4)	C2-C3-C31-C36	-129,5(3)
C13-C14-C15-C16	0,5(4)	N2-C3-C31-C32	-134,0(2)
C12-C11-C16-C15	-1,7(4)	C2-C3-C31-C32	47,5(4)
C1-C11-C16-C15	176,4(2)	C36-C31-C32-C33	-2,0(4)
C14-C15-C16-C11	0,6(4)	C3-C31-C32-C33	-179,0(2)
N1-C1-C2-C3	0,7(3)	C31-C32-C33-C34	1,2(5)
C11-C1-C2-C3	180,0(2)	C32-C33-C34-C35	0,1(6)
N1-N2-C3-C2	0,3(2)	C33-C34-C35-C36	-0,5(6)
AI2-N2-C3-C2	-153,7(2)	C32-C31-C36-C35	1,6(5)
N1-N2-C3-C31	-178,5(2)	C3-C31-C36-C35	178,6(3)
AI2-N2-C3-C31	27,5(3)	C34-C35-C36-C31	-0,3(6)

10.10 Kristallstrukturdaten von **11**

Tab. 10.64: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Struktur-Bestimmung von 11

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{C}_{76}\text{H}_{84}$
Molare Masse [g/mol]	1281,43
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$\bar{I}4\ 2d$
Z	4
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm ³]	0,768
a [Å]	16,1870(2)
b [Å]	16,1870(2)
c [Å]	42,2972(7)
α [°]	90

β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	11082,7(3)
μ [mm ⁻¹]	0,663
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,29 * 0,12 * 0,12

Datensammlung:

Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Cu-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	$2,92 \leq \theta \leq 72,38$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-19 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 19$ $-48 \leq l \leq 48$
Symmetrieunabhängige Reflexe	31521
Messwerte $F > 4\sigma$ (F)	5354

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter	226
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma$ (F))	0,0501
$wR^2 = \{ \Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$	0,1420
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m ⁻³)	0,295
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m ⁻³)	-0,215

Tab. 10.65: Bindungslängen [pm] von 11

A11-O1	202,5(2)	C1-C2'	139,5(3)
A11-N2	203,3(2)	C1-C100	145,5(3)
A11-N1	203,7(2)	C2-C3	138,4(3)
A11-H10	184(2)	C2-C1''	139,5(3)
A11-H10'	162(1)	C3-C200	147,9(3)
A11-H20	166(3)	C100-C101	138,2(3)
O1-C11	145,7(3)	C100-C105	140,0(3)
O1-C14	146,9(3)	C101-C102	138,7(3)

C11-C12	149,3(4)	C102-C103	140,7(4)
C12-C13	143(2)	C103-C104	136,9(4)
C12-C13A	161,6(6)	C104-C105	137,6(4)
C13-C14	150(2)	C200-C201	138,0(3)
C13A-C14	142,3(5)	C200-C205	139,6(4)
N1-C1	136,3(3)	C201-C202	139,8(4)
N1-N2'	136,9(2)	C202-C203	135,8(5)
N2-C3	135,8(3)	C203-C204	140,5(4)
N2-N1''	136,9(2)	C204-C205	138,4(3)

Die Symmetrieäquivalenten Atome wurden durch die Symmetrieoperationen ' y,-x+1,-z und '' -y+1,x,-z erzeugt.

Tab. 10.66: Bindungswinkel [°] von 11

O1-A11-N2	88,65(7)	C3-N2-A11	132,3(1)
O1-A11-N1	93,07(7)	N1''-N2-A11	115,0(1)
N2-A11-N1	165,97(8)	N1-C1-C2'	108,3(2)
O1-A11-H10	173,3(6)	N1-C1-C100	124,7(2)
N2-A11-H10	94,2(6)	C2'-C1-C100	127,1(2)
N1-A11-H10	82,7(6)	C3-C2-C1''	106,0(2)
O1-A11-H20	89,2(9)	N2-C3-C2	109,3(2)
N2-A11-H20	96,1(9)	N2-C3-C200	122,7(2)
N1-A11-H20	97,8(9)	C2-C3-C200	127,9(2)
H10-A11-H20	97(1)	C101-C100-C105	117,6(2)
C11-O1-C14	109,3(2)	C101-C100-C1	122,7(2)
C11-O1-A11	129,2(1)	C105-C100-C1	119,6(2)
C14-O1-A11	119,6(2)	C100-C101-C102	121,5(2)
O1-C11-C12	105,5(2)	C101-C102-C103	119,4(3)
C13-C12-C11	107,1(6)	C104-C103-C102	119,5(2)
C13-C12-C13A	37,4(5)	C103-C104-C105	120,3(3)
C11-C12-C13A	98,9(3)	C104-C105-C100	121,7(3)
C12-C13-C14	107,8(8)	C201-C200-C205	119,3(2)
C14-C13A-C12	102,3(3)	C201-C200-C3	120,8(2)
C13A-C14-O1	105,8(3)	C205-C200-C3	119,8(2)
C13A-C14-C13	39,6(5)	C200-C201-C202	120,1(3)
O1-C14-C13	101,9(5)	C203-C202-C201	121,4(2)
C1-N1-N2'	108,5(2)	C202-C203-C204	118,7(2)
C1-N1-A11	138,2(1)	C205-C204-C203	120,7(3)
N2'-N1-A11	110,3(1)	C204-C205-C200	119,8(2)
C3-N2-N1''	107,9(2)		

Die Symmetrieäquivalenten Atome wurden durch die Symmetrieoperationen ' y,-x+1,-z und '' -y+1,x,-z erzeugt.

Tab. 10.67: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 11

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Al1	0,6335(1)	0,4748(1)	0,0084(1)	0,036(1)
H10	0,537(1)	0,417(1)	0,0147(4)	0,029(5)
H20	0,693(2)	0,415(2)	0,0305(6)	0,045(6)
O1	0,7345(1)	0,5416(1)	-0,0035(1)	0,045(1)
C11	0,7468(2)	0,5968(2)	-0,0303(1)	0,052(1)
C12	0,8059(2)	0,6612(2)	-0,0190(1)	0,086(1)
C13	0,8208(8)	0,646(1)	0,0138(3)	0,083(6)
C13A	0,8603(3)	0,6051(4)	0,0047(1)	0,076(2)
C14	0,7989(2)	0,5571(2)	0,0203(1)	0,063(1)
N1	0,6376(1)	0,4066(1)	-0,0320(1)	0,038(1)
N2	0,6089(1)	0,5594(1)	0,0427(1)	0,038(1)
C1	0,6921(1)	0,3904(1)	-0,0558(1)	0,041(1)
C2	0,6349(2)	0,6473(1)	0,0823(1)	0,044(1)
C3	0,6325(1)	0,5650(1)	0,0734(1)	0,042(1)
C100	0,7814(1)	0,3965(1)	-0,0530(1)	0,043(1)
C101	0,8233(2)	0,3771(2)	-0,0255(1)	0,051(1)
C102	0,9089(2)	0,3794(2)	-0,0239(1)	0,065(1)
C103	0,9543(2)	0,4028(2)	-0,0508(1)	0,066(1)
C104	0,9135(2)	0,4223(2)	-0,0782(1)	0,063(1)
C105	0,8286(2)	0,4195(2)	-0,0793(1)	0,050(1)
C200	0,6456(2)	0,4916(1)	0,0937(1)	0,044(1)
C201	0,7059(2)	0,4914(2)	0,1167(1)	0,056(1)
C202	0,7131(2)	0,4243(2)	0,1373(1)	0,065(1)
C203	0,6614(2)	0,3585(2)	0,1354(1)	0,063(1)
C204	0,5995(2)	0,3588(2)	0,1121(1)	0,056(1)
C205	0,5925(2)	0,4240(2)	0,0911(1)	0,047(1)

**Tab. 10.68: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 11, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck:
 $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2 a^2 + U_{22} * k^2 b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,040(1)	0,042(1)	0,027(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,000(1)
O1	0,042(1)	0,054(1)	0,038(1)	-0,001(1)	0,000(1)	-0,006(1)
C11	0,057(1)	0,057(1)	0,043(1)	-0,002(1)	0,005(1)	-0,003(1)
C12	0,084(2)	0,080(2)	0,092(3)	0,007(2)	0,004(2)	-0,029(2)
C13	0,039(6)	0,122(12)	0,087(10)	-0,061(9)	0,003(5)	0,008(6)
C13A	0,058(3)	0,113(4)	0,058(2)	0,000(2)	-0,005(2)	-0,024(3)
C14	0,045(1)	0,093(2)	0,051(2)	-0,011(1)	-0,012(1)	-0,013(1)
N1	0,041(1)	0,042(1)	0,029(1)	-0,002(1)	0,000(1)	0,002(1)

N2	0,040(1)	0,042(1)	0,030(1)	0,001(1)	-0,003(1)	0,002(1)
C1	0,048(1)	0,043(1)	0,031(1)	0,001(1)	0,004(1)	0,003(1)
C2	0,053(1)	0,052(1)	0,028(1)	-0,007(1)	-0,005(1)	0,002(1)
C3	0,044(1)	0,052(1)	0,030(1)	-0,001(1)	0,000(1)	0,005(1)
C100	0,042(1)	0,049(1)	0,038(1)	-0,003(1)	0,003(1)	0,000(1)
C101	0,049(1)	0,064(2)	0,042(1)	0,001(1)	0,007(1)	0,004(1)
C102	0,052(1)	0,084(2)	0,057(2)	-0,003(1)	-0,002(1)	0,007(1)
C103	0,043(1)	0,085(2)	0,069(2)	-0,009(1)	0,009(1)	0,002(1)
C104	0,054(1)	0,075(2)	0,058(2)	-0,008(1)	0,014(1)	-0,005(1)
C105	0,050(1)	0,063(1)	0,038(1)	-0,006(1)	0,009(1)	-0,004(1)
C200	0,057(1)	0,050(1)	0,025(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,008(1)
C201	0,070(2)	0,059(1)	0,040(1)	-0,002(1)	-0,014(1)	0,008(1)
C202	0,080(2)	0,072(2)	0,043(1)	0,006(1)	-0,021(1)	0,014(2)
C203	0,084(2)	0,065(2)	0,041(1)	0,011(1)	-0,004(1)	0,010(1)
C204	0,064(2)	0,062(1)	0,043(1)	0,011(1)	0,002(1)	0,003(1)
C205	0,049(1)	0,056(1)	0,034(1)	0,003(1)	-0,001(1)	0,000(1)

Tab. 10.69: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 11. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H11A	0,6955	0,6215	-0,0366	0,062
H11B	0,7694	0,5672	-0,0480	0,062
H12A	0,8566	0,6581	-0,0307	0,103
H12B	0,7827	0,7153	-0,0218	0,103
H13A	0,7876	0,6816	0,0266	0,099
H13B	0,8779	0,6552	0,0188	0,099
H13C	0,8983	0,5706	-0,0067	0,092
H13D	0,8905	0,6386	0,0195	0,092
H14A	0,8455	0,5214	0,0173	0,075
H14B	0,7779	0,5501	0,0413	0,075
H2	0,6507	0,6691	0,1025	0,053
H101	0,7924	0,3615	-0,0070	0,061
H102	0,9368	0,3652	-0,0047	0,077
H103	1,0135	0,4051	-0,0500	0,079
H104	0,9442	0,4380	-0,0966	0,075
H105	0,8009	0,4337	-0,0986	0,060
H201	0,7429	0,5375	0,1186	0,067
H202	0,7556	0,4247	0,1532	0,078
H203	0,6670	0,3126	0,1496	0,076
H204	0,5615	0,3133	0,1108	0,068
H205	0,5512	0,4227	0,0748	0,056

Tab. 10.70: Torsionswinkel [°] von 11

N2-A11-O1-C11	-103.7(2)	A11-N1-C1-C100	24.9(3)
N1-A11-O1-C11	62.3(2)	N1''-N2-C3-C2	-1.9(2)
N2-A11-O1-C14	58.7(2)	A11-N2-C3-C2	151.3(2)
N1-A11-O1-C14	-135.3(2)	N1''-N2-C3-C200	173.4(2)
C14-O1-C11-C12	-14.5(3)	A11-N2-C3-C200	-33.5(3)
A11-O1-C11-C12	149.3(2)	C1''-C2-C3-N2	1.4(3)
O1-C11-C12-C13	-4.2(7)	C1''-C2-C3-C200	-173.5(2)
O1-C11-C12-C13A	33.3(3)	N1-C1-C100-C101	34.7(3)
C11-C12-C13-C14	21.0(9)	C2'-C1-C100-C101	-143.1(3)
C13A-C12-C13-C14	-61.3(9)	N1-C1-C100-C105	-148.2(2)
C13-C12-C13A-C14	64(1)	C2'-C1-C100-C105	34.0(4)
C11-C12-C13A-C14	-42.3(4)	C105-C100-C101-C102	-0.5(4)
C12-C13A-C14-O1	34.6(4)	C1-C100-C101-C102	176.6(3)
C12-C13A-C14-C13	-55.1(8)	C100-C101-C102-C103	0.5(5)
C11-O1-C14-C13A	-14.3(4)	C101-C102-C103-C104	-0.5(5)
A11-O1-C14-C13A	-179.9(3)	C102-C103-C104-C105	0.4(5)
C11-O1-C14-C13	26.4(6)	C103-C104-C105-C100	-0.3(5)
A11-O1-C14-C13	-139.2(5)	C101-C100-C105-C104	0.4(4)
C12-C13-C14-C13A	71.6(9)	C1-C100-C105-C104	-176.8(3)
C12-C13-C14-O1	-28.9(9)	N2-C3-C200-C201	146.1(2)
O1-A11-N1-C1	14.7(2)	C2-C3-C200-C201	-39.6(4)
N2-A11-N1-C1	111.5(3)	N2-C3-C200-C205	-39.0(3)
O1-A11-N1-N2'	-142.6(1)	C2-C3-C200-C205	135.3(3)
N2-A11-N1-N2'	-45.8(4)	C205-C200-C201-C202	-0.2(4)
O1-A11-N2-C3	-89.3(2)	C3-C200-C201-C202	174.8(2)
N1-A11-N2-C3	173.4(3)	C200-C201-C202-C203	-0.5(4)
O1-A11-N2-N1''	62.4(1)	C201-C202-C203-C204	-0.2(4)
N1-A11-N2-N1''	-34.9(4)	C202-C203-C204-C205	1.5(4)
N2'-N1-C1-C2'	0.7(2)	C203-C204-C205-C200	-2.2(4)
A11-N1-C1-C2'	-156.9(2)	C201-C200-C205-C204	1.6(3)
N2'-N1-C1-C100	-177.6(2)	C3-C200-C205-C204	-173.5(2)

Die Symmetrieäquivalenten Atome wurden durch die Symmetrieeoperationen ' $y, -x+1, -z$ und '' $-y+1, x, -z$ erzeugt.

10.11 Kristallstrukturdaten von **12**

Vorläufige Tabellen ohne Werte für die Lösungsmittelmoleküle und die berechneten Wasserstoffatome!

Tab. 10.71: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 12

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_6\text{N}_{10}\text{F}_4\text{C}_{66}\text{H}_{122}$
Molare Masse [g/mol]	1293,62
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6_3
Z	6
Messtemperatur [K]	153(2)
Dichte [g/cm^3]	1,066
a [Å]	28,757(4)
b [Å]	28,757(4)
c [Å]	16,889(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
V [Å ³]	12095(3)
μ [mm^{-1}]	0,130
Datensammlung:	
Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	$1,64 \leq \theta \leq 28,08$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-37 \leq h \leq 37$ $-37 \leq k \leq 38$ $-21 \leq l \leq 21$
Symmetrieunabhängige Reflexe	69612
Messwerte $F > 4\sigma$ (F)	18638

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern

Zahl der verfeinerten Parameter 1016

$R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ($F > 4\sigma(F)$) 0,0774

$wR^2 = \{\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ 0,1742

(alle Daten)

max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) 0,357

min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) -0,431

Tab. 10.72: Bindungslängen [pm] von 12

A11-N1	188,7(5)	C420-C423	152(2)
A11-C120	202(1)	C42A-C425	149(1)
A11-C12A	201,5(9)	C42A-C426	151(1)
A11-C110	201(1)	C42A-C424	154,1(9)
A11-H1	173(5)	A15-C510	200,0(7)
C110-C113	148(1)	A15-N6	198,0(5)
C110-C111	154(2)	A15-C520	201,0(8)
C110-C112	158(1)	A15-H3	187(6)
C120-C122	150(1)	C510-C515	153,3(9)
C120-C121	150(1)	C510-C513	152(2)
C120-C123	152(2)	C510-C514	155,5(8)
C12A-C126	146(1)	C510-C512	152(2)
C12A-C125	152(1)	C510-C516	150,6(8)
C12A-C124	154(1)	C510-C511	154(2)
A12-N7	192,4(6)	C520-C525	151(1)
A12-C220	196,9(6)	C520-C521	152(1)
A12-C210	200,6(6)	C520-C522	152(1)
A12-H2	172(6)	C520-C524	153(1)
C210-C212	153,8(8)	C520-C523	153(1)
C210-C213	153,5(9)	C520-C526	156(1)
C210-C211	153,8(7)	A16-C620	199,7(6)
C220-C223	150,3(9)	A16-C610	198,5(6)
C220-C221	152(1)	A16-N8	199,7(5)
C220-C222	152,6(9)	A16-H2	185(6)
A13-N10	193,7(5)	C610-C611	149,7(8)
A13-C320	196,2(7)	C610-C613	153,1(9)
A13-C310	200,3(7)	C610-C612	157,1(8)
A13-H3	176(5)	C620-C622	154,2(8)

C310-C312	151,4(9)	C620-C623	155(1)
C310-C313	156(1)	C620-C621	155,7(8)
C310-C311	162(1)	N1-C1	129,8(7)
C320-C322	150(1)	N2-C2	131,3(7)
C320-C321	155(1)	N2-C1	138,8(6)
C320-C323	157(1)	N3-C3	130,8(6)
A14-C410	197,0(9)	N3-C1	135,6(7)
A14-C42A	198,4(9)	N4-C2	131,7(8)
A14-N2	202,0(5)	N4-C4	139,4(7)
A14-C420	203(1)	N5-C3	137,6(6)
A14-C41A	203(1)	N5-C5	138,3(7)
A14-H1	178(5)	N5-C2	141,0(6)
C410-C412	149(1)	N6-C3	135,9(6)
C410-C411	154(1)	N6-C6	139,5(7)
C410-C413	150(1)	N7-C4	129,1(7)
C41A-C415	153(1)	N8-C5	135,3(6)
C41A-C414	153(1)	N8-C4	137,8(7)
C41A-C416	151(1)	N9-C5	129,0(6)
C420-C422	153(2)	N9-C6	137,3(7)
C420-C421	153(2)	N10-C6	130,8(6)

Tab. 10.73: Bindungswinkel [°] von 12

N1-A11-C120	102,2(5)	C424-C42A-A14	106,3(7)
N1-A11-C12A	109,9(4)	C510-A15-N6	116,0(3)
C120-A11-C12A	19,8(5)	C510-A15-C520	122,6(4)
N1-A11-C110	108,3(3)	N6-A15-C520	111,8(3)
C120-A11-C110	132,3(6)	C510-A15-H3	104(2)
C12A-A11-C110	112,9(5)	N6-A15-H3	98(2)
N1-A11-H1	96(2)	C520-A15-H3	99(2)
C120-A11-H1	98(2)	C515-C510-C513	115(1)
C12A-A11-H1	114(2)	C515-C510-C514	109,2(7)
C110-A11-H1	114(2)	C513-C510-C514	103(1)
C113-C110-C111	107 (1)	C515-C510-C512	5(1)
C113-C110-C112	118 (1)	C513-C510-C512	110(2)
C111-C110-C112	101,8(8)	C514-C510-C512	113(1)
C113-C110-A11	113,4(7)	C515-C510-C516	110,7(8)
C111-C110-A11	109,2(8)	C513-C510-C516	6(1)
C112-C110-A11	105,9(7)	C514-C510-C516	108,5(6)
C122-C120-C121	111(1)	C512-C510-C516	105(1)
C122-C120-C123	111(1)	C515-C510-C511	103(1)
C121-C120-C123	110(2)	C513-C510-C511	109(2)

C122-C120-A11	110(1)	C514-C510-C511	7(1)
C121-C120-A11	106(1)	C512-C510-C511	107(2)
C123-C120-A11	109(1)	C516-C510-C511	114(1)
C126-C12A-C125	111(1)	C515-C510-A15	111,4(5)
C126-C12A-C124	113(1)	C513-C510-A15	111(2)
C125-C12A-C124	102(1)	C514-C510-A15	106,7(5)
C126-C12A-A11	113,9(9)	C512-C510-A15	113(2)
C125-C12A-A11	109,8(8)	C516-C510-A15	110,2(6)
C124-C12A-A11	106,5(8)	C511-C510-A15	107(2)
N7-A12-C220	103,3(3)	C521-C520-C522	108(2)
N7-A12-C210	108,0(2)	C525-C520-C524	107(1)
C220-A12-C210	119,5(3)	C521-C520-C524	13(2)
N7-A12-H2	101(2)	C522-C520-C524	98(2)
C220-A12-H2	110(2)	C525-C520-C523	92(2)
C210-A12-H2	113(2)	C521-C520-C523	109(1)
C212-C210-C213	110,5(7)	C522-C520-C523	109(2)
C212-C210-C211	109,3(6)	C524-C520-C523	121(2)
C213-C210-C211	106,8(6)	C525-C520-C526	109(1)
C212-C210-A12	110,9(5)	C521-C520-C526	97(2)
C213-C210-A12	111,8(4)	C522-C520-C526	126(2)
C211-C210-A12	107,3(4)	C524-C520-C526	110(1)
C223-C220-C221	110,6(7)	C523-C520-C526	18(2)
C223-C220-C222	105,7(5)	C525-C520-A15	119(1)
C221-C220-C222	107,0(6)	C521-C520-A15	109(1)
C223-C220-A12	109,7(4)	C522-C520-A15	110(1)
C221-C220-A12	111,6(4)	C524-C520-A15	105,7(9)
C222-C220-A12	112,2(5)	C523-C520-A15	112(1)
N10-A13-C320	106,4(3)	C526-C520-A15	106,5(8)
N10-A13-C310	107,0(3)	C620-A16-C610	123,6(3)
C320-A13-C310	119,4(4)	C620-A16-N8	107,0(2)
N10-A13-H3	103(2)	C610-A16-N8	120,8(2)
C320-A13-H3	108(2)	C620-A16-H2	104(2)
C310-A13-H3	112(2)	C610-A16-H2	99,4(16)
C312-C310-C313	109,7(7)	N8-A16-H2	96,4(18)
C312-C310-C311	111,9(6)	C611-C610-C613	109,8(6)
C313-C310-C311	103,2(7)	C611-C610-C612	107,1(5)
C312-C310-A13	114,4(6)	C613-C610-C612	105,3(5)
C313-C310-A13	110,8(5)	C611-C610-A16	111,1(4)
C311-C310-A13	106,3(5)	C613-C610-A16	115,8(4)
C322-C320-C321	109,8(7)	C612-C610-A16	107,2(5)
C322-C320-C323	102,6(7)	C622-C620-C623	107,6(6)

C321-C320-C323	102,9(6)	C622-C620-C621	107,3(5)
C322-C320-AI3	117,8(6)	C623-C620-C621	109,4(6)
C321-C320-AI3	110,4(5)	C622-C620-AI6	114,0(5)
C323-C320-AI3	112,0(6)	C623-C620-AI6	110,6(4)
C410-AI4-C42A	109,2(6)	C621-C620-AI6	107,8(4)
C410-AI4-N2	116,6(4)	C1-N1-AI1	137,5(4)
C42A-AI4-N2	121,7(4)	C2-N2-C1	119,9(5)
C410-AI4-C420	127,1(8)	C2-N2-AI4	106,4(4)
C42A-AI4-C420	18,5(8)	C1-N2-AI4	133,2(4)
N2-AI4-C420	104,7(8)	C3-N3-C1	118,2(4)
C410-AI4-C41A	23,8(5)	C2-N4-C4	119,4(5)
C42A-AI4-C41A	132,9(7)	C3-N5-C5	119,1(5)
N2-AI4-C41A	98,1(5)	C3-N5-C2	119,2(5)
C420-AI4-C41A	150,8(9)	C5-N5-C2	120,1(5)
C410-AI4-H1	102(2)	C3-N6-C6	116,7(4)
C42A-AI4-H1	111(2)	C3-N6-AI5	108,5(3)
N2-AI4-H1	94(2)	C6-N6-AI5	134,5(3)
C420-AI4-H1	107(2)	C4-N7-AI2	132,8(4)
C41A-AI4-H1	89(2)	C5-N8-C4	119,0(5)
C412-C410-C411	104,2(9)	C5-N8-AI6	108,9(3)
C412-C410-C413	111(1)	C4-N8-AI6	131,7(4)
C411-C410-C413	110(1)	C5-N9-C6	118,1(5)
C412-C410-AI4	115,9(8)	C6-N10-AI3	133,2(4)
C411-C410-AI4	107,8(8)	N1-C1-N3	120,6(5)
C413-C410-AI4	107,7(7)	N1-C1-N2	117,2(5)
C415-C41A-C414	107(2)	N3-C1-N2	121,9(5)
C415-C41A-C416	106(2)	N2-C2-N4	121,8(5)
C414-C41A-C416	107(2)	N2-C2-N5	118,1(5)
C415-C41A-AI4	114(1)	N4-C2-N5	119,4(5)
C414-C41A-AI4	107(1)	N3-C3-N6	117,9(4)
C416-C41A-AI4	115(1)	N3-C3-N5	121,0(4)
C422-C420-C421	105(2)	N6-C3-N5	120,1(4)
C422-C420-C423	110(2)	N7-C4-N8	121,9(5)
C421-C420-C423	108(2)	N7-C4-N4	116,6(5)
C422-C420-AI4	116(2)	N8-C4-N4	121,3(5)
C421-C420-AI4	107(2)	N9-C5-N8	118,2(5)
C423-C420-AI4	111(2)	N9-C5-N5	121,8(5)
C425-C42A-C426	111(1)	N8-C5-N5	119,5(5)
C425-C42A-C424	110(1)	N10-C6-N9	117,9(5)
C426-C42A-C424	108(1)	N10-C6-N6	119,1(5)
C425-C42A-AI4	111,1(9)	N9-C6-N6	122,8(4)

Tab. 10.74: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 12

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
A11	0,8709(1)	0,8393(1)	0,6501(1)	0,039(1)
C110	0,9053(4)	0,8590(4)	0,5428(6)	0,103(4)
C111	0,8613(7)	0,8353(8)	0,4787(5)	0,23(1)
C112	0,9339(4)	0,8246(5)	0,5311(6)	0,125(4)
C113	0,9369(8)	0,9174(5)	0,529(1)	0,29(1)
C120	0,9018(6)	0,8538(6)	0,7608(8)	0,080(3)
C121	0,9429(8)	0,836(1)	0,762(1)	0,139(9)
C122	0,9277(6)	0,9127(6)	0,779(1)	0,092(7)
C123	0,8574(9)	0,8210(9)	0,820(1)	0,135(8)
C12A	0,9247(5)	0,8604(5)	0,7387(6)	0,059(3)
C124	0,9411(7)	0,8171(5)	0,742(1)	0,095(6)
C125	0,9768(5)	0,9100(4)	0,715(1)	0,098(6)
C126	0,9054(8)	0,869(1)	0,8147(8)	0,138(8)
A12	0,4928(1)	0,6990(1)	0,6254(1)	0,037(1)
C210	0,4699(2)	0,7327(2)	0,5412(4)	0,052(2)
C211	0,5166(3)	0,7903(2)	0,5286(5)	0,064(2)
C212	0,4197(3)	0,7347(4)	0,5670(7)	0,125(4)
C213	0,4601(4)	0,7035(3)	0,4615(4)	0,100(3)
C220	0,4829(3)	0,7105(2)	0,7376(4)	0,048(2)
C221	0,5109(3)	0,6899(3)	0,7920(4)	0,074(2)
C222	0,4239(3)	0,6818(3)	0,7615(5)	0,080(3)
C223	0,5034(4)	0,7692(3)	0,7521(5)	0,077(3)
A13	0,6341(1)	0,4612(1)	0,6133(1)	0,037(1)
C310	0,6237(3)	0,4371(3)	0,5002(4)	0,064(2)
C311	0,5595(3)	0,4015(4)	0,4866(5)	0,090(3)
C312	0,6520(4)	0,4067(4)	0,4773(5)	0,094(3)
C313	0,6408(4)	0,4855(4)	0,4430(5)	0,101(3)
C320	0,6022(3)	0,4075(3)	0,6979(5)	0,067(2)
C321	0,5427(3)	0,3917(3)	0,7110(6)	0,083(3)
C322	0,6307(4)	0,4199(4)	0,7757(5)	0,108(3)
C323	0,5982(3)	0,3529(3)	0,6744(6)	0,089(3)
A14	0,7523(1)	0,8294(1)	0,6494(1)	0,055(1)
C410	0,7291(4)	0,8451(4)	0,7507(6)	0,080(3)
C411	0,7716(5)	0,9023(5)	0,776(1)	0,107(5)
C412	0,6780(5)	0,8464(8)	0,749(1)	0,20(1)
C413	0,7259(9)	0,8049(6)	0,8104(7)	0,166(8)
C41A	0,7422(7)	0,8274(7)	0,7687(8)	0,052(2)

C414	0,779(1)	0,8843(8)	0,800(2)	0,094(9)
C415	0,6849(8)	0,811(1)	0,794(2)	0,103(9)
C416	0,757(1)	0,791(1)	0,813(1)	0,066(7)
C420	0,7426(9)	0,852(1)	0,540(1)	0,067(2)
C421	0,774(2)	0,914(1)	0,537(2)	0,108(3)
C422	0,685(1)	0,837(2)	0,517(2)	0,090(3)
C423	0,766(1)	0,832(2)	0,477(2)	0,13(2)
C42A	0,7385(4)	0,8676(4)	0,5629(8)	0,106(4)
C424	0,7892(4)	0,9235(3)	0,557(1)	0,136(7)
C425	0,6907(5)	0,8732(6)	0,581(2)	0,22(1)
C426	0,7318(8)	0,8385(5)	0,4859(8)	0,166(8)
Al5	0,7415(1)	0,5792(1)	0,6409(1)	0,042(1)
C510	0,7927(2)	0,6000(2)	0,5501(5)	0,071(2)
C511	0,79(2)	0,549(5)	0,52(3)	0,064(2)
C512	0,78(2)	0,62(3)	0,48(2)	0,125(4)
C513	0,849(5)	0,64(2)	0,58(1)	0,126(4)
C514	0,7963(4)	0,5494(3)	0,5279(8)	0,119(5)
C515	0,7727(5)	0,6176(5)	0,4782(5)	0,123(3)
C516	0,8477(2)	0,6438(4)	0,5748(7)	0,126(4)
C520	0,7656(4)	0,5878(3)	0,7544(5)	0,097(3)
C521	0,780(2)	0,545(1)	0,774(2)	0,13(1)
C522	0,816(1)	0,6423(8)	0,766(2)	0,20(2)
C523	0,722(1)	0,583(1)	0,812(1)	0,16(1)
C524	0,792(1)	0,5529(9)	0,764(2)	0,16(1)
C525	0,8049(8)	0,6430(6)	0,785(1)	0,100(7)
C526	0,7138(7)	0,5644(10)	0,8059(9)	0,136(7)
Al6	0,5035(1)	0,5917(1)	0,5989(1)	0,030(1)
C610	0,4641(2)	0,5376(2)	0,6825(4)	0,039(1)
C611	0,4105(3)	0,5324(3)	0,6984(5)	0,079(2)
C612	0,4534(3)	0,4818(3)	0,6500(6)	0,089(3)
C613	0,4944(3)	0,5457(3)	0,7606(4)	0,069(2)
C620	0,4978(2)	0,5743(3)	0,4836(4)	0,047(2)
C621	0,4384(3)	0,5525(3)	0,4582(5)	0,079(2)
C622	0,5123(3)	0,5309(3)	0,4627(5)	0,083(3)
C623	0,5350(4)	0,6252(4)	0,4345(5)	0,097(3)
H1	0,823(2)	0,858(2)	0,665(3)	0,050
H2	0,470(2)	0,632(2)	0,608(3)	0,050
H3	0,702(2)	0,504(2)	0,636(3)	0,050
N1	0,8231(2)	0,7645(2)	0,6523(3)	0,037(1)
N2	0,7393(2)	0,7541(2)	0,6350(3)	0,034(1)
N3	0,7523(2)	0,6779(2)	0,6404(3)	0,028(1)

N4	0,6541(2)	0,7419(2)	0,6287(3)	0,031(1)
N5	0,6661(2)	0,6667(2)	0,6322(4)	0,024(1)
N6	0,6810(2)	0,5928(2)	0,6270(3)	0,030(1)
N7	0,5691(2)	0,7284(2)	0,6163(3)	0,042(1)
N8	0,5780(2)	0,6521(2)	0,6178(2)	0,027(1)
N9	0,5911(2)	0,5806(2)	0,6241(3)	0,033(1)
N10	0,6042(2)	0,5081(2)	0,6243(3)	0,039(1)
C1	0,7723(2)	0,7318(2)	0,6400(4)	0,034(1)
C2	0,6872(3)	0,7227(2)	0,6280(4)	0,038(1)
C3	0,7007(2)	0,6467(2)	0,6288(4)	0,025(1)
C4	0,5992(2)	0,7070(2)	0,6186(3)	0,031(1)
C5	0,6117(2)	0,6321(2)	0,6214(3)	0,025(1)
C6	0,6253(2)	0,5603(2)	0,6231(3)	0,028(1)

Tab. 10.75: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) für 12, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2 a^2 + U_{22} * k^2 b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,027(1)	0,030(1)	0,055(1)	-0,006(1)	-0,007(1)	0,011(1)
C110	0,114(8)	0,059(5)	0,126(8)	-0,010(5)	0,051(7)	0,035(5)
C111	0,38(2)	0,46(3)	0,046(6)	-0,04(1)	-0,028(9)	0,36(2)
C112	0,075(6)	0,20(1)	0,130(8)	-0,004(8)	0,040(6)	0,092(7)
C113	0,40(3)	0,086(8)	0,26(2)	0,004(10)	0,24(2)	0,03(1)
C120	0,074(6)	0,089(6)	0,115(7)	-0,048(5)	-0,027(5)	0,069(5)
C121	0,16(2)	0,17(2)	0,16(2)	-0,12(2)	-0,13(1)	0,14(2)
C122	0,043(9)	0,12(1)	0,12(2)	-0,08(1)	-0,056(9)	0,044(8)
C123	0,21(2)	0,15(2)	0,06(1)	0,04(1)	-0,02(1)	0,10(2)
C12A	0,050(7)	0,081(8)	0,049(7)	-0,013(6)	-0,022(5)	0,035(6)
C124	0,13(2)	0,032(6)	0,11(2)	-0,019(8)	-0,07(1)	0,030(8)
C125	0,062(8)	0,019(5)	0,19(2)	-0,022(6)	-0,077(8)	0,004(5)
C126	0,14(2)	0,26(3)	0,07(1)	-0,07(1)	-0,065(9)	0,14(2)
Al2	0,031(1)	0,039(1)	0,053(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,026(1)
C210	0,032(3)	0,039(3)	0,089(5)	0,017(3)	-0,002(3)	0,023(3)
C211	0,060(4)	0,039(3)	0,100(5)	0,031(3)	0,014(4)	0,031(3)
C212	0,083(6)	0,102(7)	0,23(1)	0,093(7)	0,061(6)	0,075(6)
C213	0,090(6)	0,078(6)	0,081(6)	0,034(5)	-0,032(5)	0,003(5)
C220	0,063(4)	0,036(3)	0,053(4)	0,009(3)	0,012(3)	0,031(3)
C221	0,076(5)	0,076(5)	0,053(4)	0,006(4)	0,012(4)	0,025(4)
C222	0,101(6)	0,040(4)	0,110(6)	0,018(4)	0,053(5)	0,043(4)
C223	0,093(6)	0,047(4)	0,075(5)	-0,011(3)	0,033(4)	0,022(4)
Al3	0,034(1)	0,027(1)	0,054(1)	-0,003(1)	0,005(1)	0,017(1)

C310	0,051(4)	0,069(5)	0,068(5)	-0,040(4)	0,002(3)	0,025(4)
C311	0,049(4)	0,095(6)	0,086(6)	-0,031(5)	-0,015(4)	0,006(4)
C312	0,102(7)	0,126(8)	0,079(6)	-0,041(5)	0,016(5)	0,075(6)
C313	0,081(6)	0,128(8)	0,077(6)	0,019(6)	0,024(5)	0,040(6)
C320	0,063(4)	0,072(4)	0,085(5)	0,033(4)	0,022(4)	0,047(4)
C321	0,082(6)	0,068(5)	0,121(7)	0,022(5)	0,049(5)	0,053(5)
C322	0,090(6)	0,090(6)	0,105(7)	0,032(5)	-0,003(5)	0,014(5)
C323	0,056(4)	0,046(4)	0,182(9)	0,045(5)	0,031(5)	0,038(4)
A14	0,038(1)	0,029(1)	0,100(2)	-0,007(1)	0,008(1)	0,017(1)
C410	0,074(6)	0,089(6)	0,115(7)	-0,048(5)	-0,027(5)	0,069(5)
C411	0,065(7)	0,090(7)	0,19(2)	-0,051(9)	-0,023(8)	0,053(6)
C412	0,069(7)	0,28(2)	0,28(2)	-0,22(2)	-0,06(1)	0,11(1)
C413	0,28(2)	0,13(1)	0,058(9)	0,009(7)	0,07(1)	0,07(1)
C41A	0,032(3)	0,039(3)	0,089(5)	0,017(3)	-0,002(3)	0,023(3)
C414	0,13(2)	0,09(1)	0,11(2)	-0,09(2)	-0,06(2)	0,10(1)
C415	0,10(1)	0,18(3)	0,08(2)	0,01(2)	0,04(2)	0,11(1)
C416	0,09(2)	0,09(2)	0,06(2)	0,00(1)	0,01(1)	0,08(2)
C420	0,063(4)	0,072(4)	0,085(5)	0,033(4)	0,022(4)	0,047(4)
C421	0,090(6)	0,090(6)	0,105(7)	0,032(5)	-0,003(5)	0,014(5)
C422	0,049(4)	0,095(6)	0,086(6)	-0,031(5)	-0,015(4)	0,006(4)
C423	0,08(2)	0,13(2)	0,13(3)	0,01(2)	0,08(2)	0,01(2)
C42A	0,043(5)	0,040(6)	0,22(1)	0,058(6)	-0,001(7)	0,006(4)
C424	0,052(6)	0,024(5)	0,29(2)	0,065(7)	-0,032(9)	-0,012(4)
C425	0,070(7)	0,12(1)	0,50(3)	0,18(2)	0,07(1)	0,072(8)
C426	0,20(2)	0,086(9)	0,14(1)	0,072(7)	-0,07(1)	0,02(1)
A15	0,028(1)	0,034(1)	0,070(1)	-0,009(1)	-0,010(1)	0,020(1)
C510	0,048(4)	0,043(4)	0,122(6)	-0,022(4)	0,013(4)	0,024(3)
C511	0,060(4)	0,039(3)	0,100(5)	0,031(3)	0,014(4)	0,031(3)
C512	0,083(6)	0,102(7)	0,23(1)	0,093(7)	0,061(6)	0,075(6)
C513	0,021(3)	0,073(5)	0,26(1)	-0,059(6)	0,046(4)	0,003(3)
C514	0,059(5)	0,068(5)	0,24(1)	-0,044(7)	0,050(6)	0,038(4)
C515	0,153(9)	0,16(1)	0,087(7)	0,043(6)	0,078(5)	0,097(7)
C516	0,021(3)	0,073(5)	0,26(1)	-0,059(6)	0,046(4)	0,003(3)
C520	0,133(8)	0,060(5)	0,104(6)	-0,001(5)	-0,050(5)	0,051(5)
C521	0,21(3)	0,12(2)	0,12(3)	-0,05(2)	-0,07(2)	0,13(2)
C522	0,23(2)	0,09(1)	0,21(3)	-0,01(2)	-0,22(2)	0,03(2)
C523	0,34(3)	0,16(2)	0,10(2)	0,01(2)	0,01(2)	0,22(2)
C524	0,22(2)	0,07(1)	0,19(2)	-0,02(1)	-0,16(2)	0,08(1)
C525	0,13(1)	0,10(1)	0,09(1)	-0,06(1)	-0,06(1)	0,070(8)
C526	0,23(1)	0,09(1)	0,024(9)	0,014(7)	-0,015(9)	0,03(1)
A16	0,027(1)	0,031(1)	0,035(1)	-0,001(1)	0,000(1)	0,017(1)

C610	0,031(3)	0,026(3)	0,063(4)	0,012(2)	0,003(2)	0,016(2)
C611	0,080(5)	0,064(5)	0,095(6)	0,019(4)	0,035(4)	0,039(4)
C612	0,058(4)	0,037(4)	0,166(8)	-0,013(5)	0,001(5)	0,019(3)
C613	0,069(5)	0,057(4)	0,089(5)	0,024(4)	0,013(4)	0,038(4)
C620	0,035(3)	0,053(4)	0,053(4)	-0,023(3)	-0,011(3)	0,022(3)
C621	0,063(5)	0,105(7)	0,080(5)	-0,036(5)	-0,029(4)	0,051(5)
C622	0,088(6)	0,119(7)	0,078(5)	-0,048(5)	-0,018(4)	0,078(6)
C623	0,119(8)	0,153(9)	0,047(5)	0,014(5)	0,015(5)	0,089(7)
N1	0,030(2)	0,028(2)	0,055(3)	-0,006(2)	-0,001(2)	0,017(2)
N2	0,018(2)	0,022(2)	0,057(3)	-0,002(2)	-0,010(2)	0,008(2)
N3	0,035(2)	0,019(2)	0,037(3)	0,006(2)	0,008(2)	0,017(2)
N4	0,027(2)	0,032(3)	0,038(3)	0,004(2)	-0,001(2)	0,018(2)
N5	0,032(2)	0,015(2)	0,026(2)	0,000(1)	0,002(1)	0,011(2)
N6	0,024(2)	0,028(2)	0,043(3)	0,006(2)	0,007(2)	0,016(2)
N7	0,038(3)	0,030(3)	0,064(3)	-0,013(2)	-0,011(2)	0,023(2)
N8	0,031(2)	0,031(2)	0,024(2)	-0,004(2)	0,004(2)	0,019(2)
N9	0,029(2)	0,018(2)	0,049(3)	-0,005(2)	-0,001(2)	0,010(2)
N10	0,030(2)	0,020(2)	0,069(3)	0,002(2)	0,015(2)	0,014(2)
C1	0,019(3)	0,029(3)	0,060(4)	-0,008(3)	-0,001(2)	0,017(2)
C2	0,061(4)	0,022(3)	0,024(3)	0,002(2)	0,003(3)	0,016(3)
C3	0,014(2)	0,007(2)	0,049(3)	-0,002(2)	0,004(2)	0,002(2)
C4	0,024(3)	0,048(3)	0,025(3)	0,004(2)	0,006(2)	0,021(3)
C5	0,028(3)	0,024(3)	0,024(3)	-0,003(2)	-0,007(2)	0,015(2)
C6	0,033(3)	0,025(3)	0,029(3)	0,003(2)	-0,002(2)	0,017(2)

Tab. 10.76: Torsionswinkel [°] von 12

N1-A11-C110-C113	171(1)	C520-A15-C510-C512	-144(3)
C120-A11-C110-C113	-62(1)	N6-A15-C510-C516	116,4(6)
C12A-A11-C110-C113	-67(1)	C520-A15-C510-C516	-26,9(7)
N1-A11-C110-C111	51,2(8)	N6-A15-C510-C511	-119(3)
C120-A11-C110-C111	178,3(8)	C520-A15-C510-C511	98(3)
C12A-A11-C110-C111	173,2(8)	C510-A15-C520-C525	60(1)
N1-A11-C110-C112	-57,8(7)	N6-A15-C520-C525	-85(1)
C120-A11-C110-C112	69,3(9)	C510-A15-C520-C521	-74,(2)
C12A-A11-C110-C112	64,2(8)	N6-A15-C520-C521	141(2)
N1-A11-C120-C122	-163(1)	C510-A15-C520-C522	44(2)
C12A-A11-C120-C122	82(2)	N6-A15-C520-C522	-101(2)
C110-A11-C120-C122	68(1)	C510-A15-C520-C524	-61(1)
N1-A11-C120-C121	78(1)	N6-A15-C520-C524	155(1)
C12A-A11-C120-C121	-37(2)	C510-A15-C520-C523	165(1)
C110-A11-C120-C121	-51(2)	N6-A15-C520-C523	20(1)

N1-A11-C120-C123	-41(1)	C510-A15-C520-C526	-177(1)
C12A-A11-C120-C123	-156(2)	N6-A15-C520-C526	38(1)
C110-A11-C120-C123	-170(1)	C620-A16-C610-C611	-89,9(5)
N1-A11-C12A-C126	-84(1)	N8-A16-C610-C611	126,6(5)
C120-A11-C12A-C126	-14(2)	C620-A16-C610-C613	144,0(4)
C110-A11-C12A-C126	155(1)	N8-A16-C610-C613	0,5(6)
N1-A11-C12A-C125	151,3(8)	C620-A16-C610-C612	26,8(5)
C120-A11-C12A-C125	-139(2)	N8-A16-C610-C612	-116,7(4)
C110-A11-C12A-C125	30(1)	C610-A16-C620-C622	-56,7(6)
N1-A11-C12A-C124	41(1)	N8-A16-C620-C622	90,9(5)
C120-A11-C12A-C124	111(2)	C610-A16-C620-C623	-178,2(4)
C110-A11-C12A-C124	-80(1)	N8-A16-C620-C623	-30,5(5)
N7-A12-C210-C212	-151,8(6)	C610-A16-C620-C621	62,2(5)
C220-A12-C210-C212	-34,3(7)	N8-A16-C620-C621	-150,1(5)
N7-A12-C210-C213	84,4(5)	C120-A11-N1-C1	123,1(7)
C220-A12-C210-C213	-158,1(5)	C12A-A11-N1-C1	142,2(7)
N7-A12-C210-C211	-32,5(5)	C110-A11-N1-C1	-94,0(7)
C220-A12-C210-C211	85,0(5)	C410-A14-N2-C2	70,1(5)
N7-A12-C220-C223	72,3(6)	C42A-A14-N2-C2	-67,7(6)
C210-A12-C220-C223	-47,5(6)	C420-A14-N2-C2	-75,8(8)
N7-A12-C220-C221	-50,5(5)	C41A-A14-N2-C2	85,9(6)
C210-A12-C220-C221	-170,4(5)	C410-A14-N2-C1	-101,9(6)
N7-A12-C220-C222	-170,6(4)	C42A-A14-N2-C1	120,3(6)
C210-A12-C220-C222	69,5(5)	C420-A14-N2-C1	112,1(9)
N10-A13-C310-C312	171,2(6)	C41A-A14-N2-C1	-86,1(7)
C320-A13-C310-C312	-68,1(7)	C510-A15-N6-C3	-70,3(4)
N10-A13-C310-C313	46,6(6)	C520-A15-N6-C3	76,8(5)
C320-A13-C310-C313	167,3(5)	C510-A15-N6-C6	116,3(5)
N10-A13-C310-C311	-64,8(6)	C520-A15-N6-C6	-96,6(6)
C320-A13-C310-C311	55,9(7)	C220-A12-N7-C4	96,6(6)
N10-A13-C320-C322	-90,0(7)	C210-A12-N7-C4	-135,9(6)
C310-A13-C320-C322	149,1(7)	C620-A16-N8-C5	-79,2(4)
N10-A13-C320-C321	37,3(6)	C610-A16-N8-C5	69,6(4)
C310-A13-C320-C321	-83,7(6)	C620-A16-N8-C4	93,1(5)
N10-A13-C320-C323	151,4(5)	C610-A16-N8-C4	-118,2(5)
C310-A13-C320-C323	30,4(7)	C320-A13-N10-C6	134,2(6)
C42A-A14-C410-C412	40(1)	C310-A13-N10-C6	-97,1(6)
N2-A14-C410-C412	-103(1)	A11-N1-C1-N3	173,9(4)
C420-A14-C410-C412	35(2)	A11-N1-C1-N2	-12,8(9)
C41A-A14-C410-C412	-144(2)	C3-N3-C1-N1	179,0(5)
C42A-A14-C410-C411	-76,1(8)	C3-N3-C1-N2	6,0(8)

N2-A14-C410-C411	141,2(7)	C2-N2-C1-N1	-175,4(5)
C420-A14-C410-C411	-82(1)	A14-N2-C1-N1	-4,2(9)
C41A-A14-C410-C411	99(2)	C2-N2-C1-N3	-2,2(9)
C42A-A14-C410-C413	165(1)	A14-N2-C1-N3	169,0(4)
N2-A14-C410-C413	22(1)	C1-N2-C2-N4	175,1(5)
C420-A14-C410-C413	160(1)	A14-N2-C2-N4	1,8(7)
C41A-A14-C410-C413	-20(2)	C1-N2-C2-N5	5,0(8)
C410-A14-C41A-C415	50(2)	A14-N2-C2-N5	-168,3(4)
C42A-A14-C41A-C415	56(2)	C4-N4-C2-N2	178,1(5)
N2-A14-C41A-C415	-93(2)	C4-N4-C2-N5	-12,0(8)
C420-A14-C41A-C415	48(2)	C3-N5-C2-N2	-12(1)
C410-A14-C41A-C414	-69(2)	C5-N5-C2-N2	-177,1(5)
C42A-A14-C41A-C414	-63(1)	C3-N5-C2-N4	177,9(5)
N2-A14-C41A-C414	148(1)	C5-N5-C2-N4	12(1)
C420-A14-C41A-C414	-70(2)	C1-N3-C3-N6	178,1(5)
C410-A14-C41A-C416	173(2)	C1-N3-C3-N5	-13,0(8)
C42A-A14-C41A-C416	179(1)	C6-N6-C3-N3	173,3(5)
N2-A14-C41A-C416	30(1)	A15-N6-C3-N3	-1,4(6)
C420-A14-C41A-C16	172(2)	C6-N6-C3-N5	4,4(8)
C410-A14-C420-C422	-54(2)	A15-N6-C3-N5	-170,4(5)
C42A-A14-C420-C422	-70(3)	C5-N5-C3-N3	-178,4(4)
N2-A14-C420-C422	87(2)	C2-N5-C3-N3	16,1(10)
C41A-A14-C420-C422	-53(3)	C5-N5-C3-N6	-9,8(10)
C410-A14-C420-C421	63(2)	C2-N5-C3-N6	-175,3(4)
C42A-A14-C420-C421	47(3)	A12-N7-C4-N8	9,6(9)
N2-A14-C420-C421	-156(2)	A12-N7-C4-N4	-165,2(4)
C41A-A14-C420-C421	64(3)	C5-N8-C4-N7	-179,0(5)
C410-A14-C420-C423	-180(2)	A16-N8-C4-N7	9,4(8)
C42A-A14-C420-C423	164(3)	C5-N8-C4-N4	-4,5(7)
N2-A14-C420-C423	-39(2)	A16-N8-C4-N4	-176,1(4)
C41A-A14-C420-C423	-179(2)	C2-N4-C4-N7	-177,0(5)
C410-A14-C42A-C425	-31(1)	C2-N4-C4-N8	8,2(8)
N2-A14-C42A-C425	109(1)	C6-N9-C5-N8	176,2(5)
C420-A14-C42A-C425	135(3)	C6-N9-C5-N5	-12,0(8)
C41A-A14-C42A-C425	-34(1)	C4-N8-C5-N9	177,0(5)
C410-A14-C42A-C426	-154,6(9)	A16-N8-C5-N9	-9,6(6)
N2-A14-C42A-C426	-14(1)	C4-N8-C5-N5	5,0(7)
C420-A14-C42A-C426	12(2)	A16-N8-C5-N5	178,4(4)
C41A-A14-C42A-C426	-157(1)	C3-N5-C5-N9	14(1)
C410-A14-C42A-C424	89(1)	C2-N5-C5-N9	179,3(5)
N2-A14-C42A-C424	-130,7(9)	C3-N5-C5-N8	-174,3(4)

C420-A14-C42A-C424	-105(3)	C2-N5-C5-N8	-9,0(9)
C41A-A14-C42A-C424	86(1)	A13-N10-C6-N9	172,8(4)
N6-A15-C510-C515	-6,8(7)	A13-N10-C6-N6	-12,1(9)
C520-A15-C510-C515	-150,1(6)	C5-N9-C6-N10	-178,8(5)
N6-A15-C510-C513	122(3)	C5-N9-C6-N6	6,3(8)
C520-A15-C510-C513	-21(3)	C3-N6-C6-N10	-177,4(5)
N6-A15-C510-C514	-126,0(7)	A15-N6-C6-N10	-4,4(8)
C520-A15-C510-C514	90,7(7)	C3-N6-C6-N9	-2,5(8)
N6-A15-C510-C512	-1(3)	A15-N6-C6-N9	170,5(4)

10.12 Kristallstrukturdaten von **14**

Tab. 10.77: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 14

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_2\text{N}_4\text{C}_{37}\text{H}_{70}$
Molare Masse [g/mol]	624,93
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Messtemperatur [K]	153(2)
Dichte [g/cm^3]	1,063
a [Å]	12,0632(5)
b [Å]	22,311(1)
c [Å]	14,5669(6)
α [°]	90
β [°]	95,112(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	3905,0(3)
μ [mm^{-1}]	0,103
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,35 * 0,20 * 0,15
Datensammlung:	
Gerät	Bruker SMART-Apex

Strahlung	Mo-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	1,67 \leq θ \leq 26,07
Gem. Bereich des reziproken Raumes	-14 \leq h \leq 14 -27 \leq k \leq 24 -18 \leq l \leq 16
Symmetrieunabhängige Reflexe	22984
Messwerte F > 4 σ (F)	7345

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren

Zahl der verfeinerten Parameter	411
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0622
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$	0,1643
(alle Daten)	
max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	0,910
min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ⁻³)	-0,338

Tab. 10.78: Bindungslängen [pm] von 14

A11-N1	190,2(2)	C5-C51	153,2(3)
A11-N4	190,4(2)	C5-C6	155,5(3)
A11-CT2	203,2(2)	C6-C61	152,3(3)
A11-CT1	203,3(2)	CT1-CT11	153,5(3)
A12-N3	198,6(2)	CT1-CT13	153,8(3)
A12-N2	198,9(2)	CT1-CT12	153,9(3)
A12-CT3	202,3(3)	CT2-CT21	153,5(3)
A12-CT4	203,1(2)	CT2-CT23	153,6(3)
N1-N2	140,2(2)	CT2-CT22	153,8(3)
N1-C3	149,1(3)	CT3-CT32	153,1(4)
N2-C1	130,2(3)	CT3-CT33	153,2(4)
C1-C11	148,7(3)	CT3-CT31	153,4(4)
C1-C2	150,8(3)	CT4-CT41	153,5(4)
C2-C21	153,3(3)	CT4-CT43	153,8(4)
C2-C22	153,5(3)	CT4-CT42	154,1(4)
C2-C3	154,1(4)	C01-C06	137,9(5)
C3-C31	152,8(3)	C01-C011	143,6(5)
N3-C4	130,0(3)	C01-C02	144,1(5)

N3-N4	139,9(2)	C02-C03	134,2(5)
N4-C6	149,1(3)	C03-C04	142,2(5)
C4-C41	148,2(3)	C04-C05	133,0(5)
C4-C5	151,2(3)	C05-C06	137,6(5)
C5-C52	152,7(4)		

Tab. 10.79: Bindungswinkel [°] von 14

N1-A11-N4	100,56(8)	C4-C5-C51	112,1(2)
N1-A11-CT2	106,84(9)	C52-C5-C51	108,8(2)
N4-A11-CT2	112,83(9)	C4-C5-C6	99,3(2)
N1-A11-CT1	113,58(9)	C52-C5-C6	111,8(2)
N4-A11-CT1	108,25(9)	C51-C5-C6	115,5(2)
CT2-A11-CT1	114,1(1)	N4-C6-C61	110,8(2)
N3-A12-N2	101,46(7)	N4-C6-C5	104,2(2)
N3-A12-CT3	104,00(9)	C61-C6-C5	114,4(2)
N2-A12-CT3	110,24(9)	CT11-CT1-CT13	106,9(2)
N3-A12-CT4	111,38(9)	CT11-CT1-CT12	107,9(2)
N2-A12-CT4	104,20(9)	CT13-CT1-CT12	105,7(2)
CT3-A12-CT4	123,5(1)	CT11-CT1-A11	110,8(2)
N2-N1-C3	105,5(2)	CT13-CT1-A11	114,4(2)
N2-N1-A11	124,4(1)	CT12-CT1-A11	110,9(2)
C3-N1-A11	124,9(1)	CT21-CT2-CT23	107,6(2)
C1-N2-N1	112,2(2)	CT21-CT2-CT22	107,1(2)
C1-N2-A12	126,9(2)	CT23-CT2-CT22	106,0(2)
N1-N2-A12	118,3(1)	CT21-CT2-A11	109,2(2)
N2-C1-C11	125,3(2)	CT23-CT2-A11	111,3(2)
N2-C1-C2	111,7(2)	CT22-CT2-A11	115,3(2)
C11-C1-C2	122,9(2)	CT32-CT3-CT33	104,6(2)
C1-C2-C21	112,5(2)	CT32-CT3-CT31	107,3(2)
C1-C2-C22	108,8(2)	CT33-CT3-CT31	108,8(2)
C21-C2-C22	108,1(2)	CT32-CT3-A12	111,1(2)
C1-C2-C3	99,4(2)	CT33-CT3-A12	115,2(2)
C21-C2-C3	115,7(2)	CT31-CT3-A12	109,5(2)
C22-C2-C3	112,0(2)	CT41-CT4-CT43	108,7(2)
N1-C3-C31	110,2(2)	CT41-CT4-CT42	107,0(2)
N1-C3-C2	104,2(2)	CT43-CT4-CT42	104,7(2)
C31-C3-C2	114,3(2)	CT41-CT4-A12	110,0(2)
C4-N3-N4	112,3(2)	CT43-CT4-A12	114,8(2)
C4-N3-A12	126,1(2)	CT42-CT4-A12	111,3(2)
N4-N3-A12	118,8(1)	C06-C01-C011	123,1(4)
N3-N4-C6	106,1(2)	C06-C01-C02	117,7(3)

N3-N4-A11	124,3(1)	C011-C01-C02	119,2(4)
C6-N4-A11	124,8(1)	C03-C02-C01	117,5(3)
N3-C4-C41	125,5(2)	C02-C03-C04	124,2(3)
N3-C4-C5	112,1(2)	C05-C04-C03	116,9(4)
C41-C4-C5	122,3(2)	C04-C05-C06	121,8(4)
C4-C5-C52	109,0(2)	C05-C06-C01	121,9(3)

Tab. 10.80: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 14

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
A11	0,8980(1)	0,1742(1)	0,6987(1)	0,023(1)
A12	0,7025(1)	0,0806(1)	0,8249(1)	0,025(1)
N1	0,7820(1)	0,1219(1)	0,6517(1)	0,025(1)
N2	0,7478(1)	0,0709(1)	0,6977(1)	0,025(1)
C1	0,7228(2)	0,0266(1)	0,6415(2)	0,030(1)
C11	0,6812(2)	-0,0331(1)	0,6685(2)	0,045(1)
C2	0,7454(2)	0,0418(1)	0,5440(2)	0,034(1)
C21	0,6565(2)	0,0167(1)	0,4725(2)	0,049(1)
C22	0,8582(2)	0,0151(1)	0,5247(2)	0,047(1)
C3	0,7501(2)	0,1107(1)	0,5519(2)	0,031(1)
C31	0,6403(2)	0,1422(1)	0,5217(2)	0,042(1)
N3	0,7871(1)	0,1534(1)	0,8668(1)	0,024(1)
N4	0,8860(1)	0,1667(1)	0,8276(1)	0,025(1)
C4	0,7789(2)	0,1820(1)	0,9436(2)	0,029(1)
C41	0,6859(2)	0,1764(1)	1,0030(2)	0,041(1)
C5	0,8759(2)	0,2239(1)	0,9665(2)	0,032(1)
C51	0,9162(2)	0,2226(1)	1,0692(2)	0,045(1)
C52	0,8399(2)	0,2877(1)	0,9401(2)	0,043(1)
C6	0,9586(2)	0,1982(1)	0,9006(2)	0,030(1)
C61	1,0453(2)	0,1557(1)	0,9464(2)	0,041(1)
CT1	1,0522(2)	0,1463(1)	0,6720(2)	0,030(1)
CT11	1,0760(2)	0,0832(1)	0,7109(2)	0,039(1)
CT12	1,0627(2)	0,1441(1)	0,5675(2)	0,040(1)
CT13	1,1476(2)	0,1869(1)	0,7122(2)	0,042(1)
CT2	0,8577(2)	0,2575(1)	0,6499(2)	0,033(1)
CT21	0,7410(2)	0,2740(1)	0,6760(2)	0,039(1)
CT22	0,8568(2)	0,2650(1)	0,5449(2)	0,045(1)
CT23	0,9391(2)	0,3048(1)	0,6926(2)	0,043(1)
CT3	0,7699(2)	0,0148(1)	0,9075(2)	0,038(1)
CT31	0,8804(2)	-0,0054(1)	0,8730(2)	0,050(1)
CT32	0,7955(3)	0,0372(1)	1,0065(2)	0,053(1)
CT33	0,6960(3)	-0,0403(1)	0,9164(2)	0,057(1)

CT4	0,5365(2)	0,0973(1)	0,8062(2)	0,039(1)
CT41	0,5163(2)	0,1638(1)	0,7839(2)	0,054(1)
CT42	0,4809(2)	0,0612(2)	0,7245(2)	0,057(1)
CT43	0,4710(2)	0,0803(2)	0,8884(2)	0,054(1)
C01	1,0808(3)	-0,1328(2)	0,7079(2)	0,064(1)
C011	0,9643(4)	-0,1465(2)	0,6923(3)	0,098(1)
C02	1,1613(3)	-0,1775(2)	0,6879(2)	0,062(1)
C03	1,2693(3)	-0,1636(2)	0,7056(2)	0,062(1)
C04	1,3087(3)	-0,1074(2)	0,7414(2)	0,074(1)
C05	1,2323(3)	-0,0671(2)	0,7590(2)	0,072(1)
C06	1,1202(3)	-0,0790(1)	0,7443(2)	0,051(1)

Tab. 10.81: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 12, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,020(1)	0,025(1)	0,023(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
Al2	0,027(1)	0,029(1)	0,020(1)	-0,003(1)	0,006(1)	-0,007(1)
N1	0,027(1)	0,032(1)	0,018(1)	0,001(1)	0,003(1)	-0,006(1)
N2	0,025(1)	0,029(1)	0,021(1)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,004(1)
C1	0,029(1)	0,034(1)	0,026(1)	-0,005(1)	0,001(1)	-0,004(1)
C11	0,062(2)	0,038(2)	0,035(1)	-0,006(1)	0,002(1)	-0,014(1)
C2	0,033(1)	0,045(2)	0,024(1)	-0,007(1)	0,004(1)	-0,008(1)
C21	0,053(2)	0,064(2)	0,027(1)	-0,010(1)	-0,002(1)	-0,021(1)
C22	0,045(1)	0,050(2)	0,049(2)	-0,019(1)	0,017(1)	-0,004(1)
C3	0,029(1)	0,044(2)	0,021(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,005(1)
C31	0,037(1)	0,061(2)	0,028(1)	0,001(1)	-0,005(1)	0,000(1)
N3	0,023(1)	0,028(1)	0,021(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)
N4	0,020(1)	0,031(1)	0,022(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,005(1)
C4	0,029(1)	0,031(1)	0,026(1)	-0,005(1)	0,001(1)	-0,001(1)
C41	0,039(1)	0,053(2)	0,034(1)	-0,015(1)	0,012(1)	-0,009(1)
C5	0,033(1)	0,035(1)	0,027(1)	-0,007(1)	0,000(1)	-0,003(1)
C51	0,043(1)	0,060(2)	0,030(1)	-0,013(1)	-0,002(1)	-0,006(1)
C52	0,046(1)	0,037(2)	0,046(2)	-0,011(1)	0,006(1)	-0,001(1)
C6	0,028(1)	0,033(1)	0,028(1)	-0,004(1)	-0,003(1)	-0,003(1)
C61	0,033(1)	0,051(2)	0,036(1)	-0,007(1)	-0,009(1)	0,003(1)
CT1	0,026(1)	0,030(1)	0,037(1)	-0,001(1)	0,008(1)	-0,002(1)
CT11	0,037(1)	0,035(2)	0,045(2)	-0,001(1)	0,007(1)	0,004(1)
CT12	0,037(1)	0,041(2)	0,045(2)	-0,002(1)	0,021(1)	-0,002(1)
CT13	0,026(1)	0,041(2)	0,059(2)	-0,005(1)	0,008(1)	-0,002(1)
CT2	0,032(1)	0,031(1)	0,037(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,002(1)

CT21	0,035(1)	0,039(2)	0,042(2)	0,004(1)	0,001(1)	0,009(1)
CT22	0,048(1)	0,044(2)	0,044(2)	0,017(1)	0,009(1)	0,005(1)
CT23	0,042(1)	0,027(1)	0,060(2)	0,009(1)	0,002(1)	0,001(1)
CT3	0,050(1)	0,034(2)	0,030(1)	0,002(1)	0,011(1)	-0,005(1)
CT31	0,055(2)	0,047(2)	0,048(2)	0,014(1)	0,008(1)	0,016(1)
CT32	0,079(2)	0,048(2)	0,031(1)	0,006(1)	-0,003(1)	0,000(2)
CT33	0,081(2)	0,045(2)	0,044(2)	0,009(1)	0,008(2)	-0,020(2)
CT4	0,029(1)	0,049(2)	0,040(1)	-0,008(1)	0,010(1)	-0,010(1)
CT41	0,031(1)	0,066(2)	0,064(2)	0,004(2)	0,001(1)	0,006(1)
CT42	0,031(1)	0,091(2)	0,048(2)	-0,019(2)	0,006(1)	-0,016(1)
CT43	0,040(1)	0,072(2)	0,054(2)	-0,012(1)	0,018(1)	-0,017(1)
C01	0,075(2)	0,077(3)	0,042(2)	0,022(2)	0,011(2)	0,000(2)
C011	0,096(3)	0,121(4)	0,079(3)	0,024(3)	0,022(2)	-0,013(3)
C02	0,088(2)	0,060(2)	0,040(2)	0,011(1)	0,024(2)	0,025(2)
C03	0,092(3)	0,045(2)	0,049(2)	0,014(1)	0,012(2)	0,020(2)
C04	0,078(2)	0,091(3)	0,054(2)	0,035(2)	0,012(2)	0,022(2)
C05	0,086(2)	0,089(3)	0,043(2)	0,012(2)	0,017(2)	0,007(2)
C06	0,065(2)	0,044(2)	0,045(2)	0,003(1)	0,018(1)	0,012(1)

Tab. 10.82: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 14, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt

	x	y	z	U(eq)
H11A	0,6760	-0,0339	0,7338	0,054
H11B	0,7318	-0,0637	0,6520	0,054
H11C	0,6091	-0,0401	0,6370	0,054
H21A	0,6586	-0,0263	0,4742	0,058
H21B	0,6710	0,0302	0,4122	0,058
H21C	0,5844	0,0303	0,4863	0,058
H22A	0,9151	0,0300	0,5691	0,057
H22B	0,8751	0,0263	0,4639	0,057
H22C	0,8549	-0,0278	0,5290	0,057
H3	0,8074	0,1257	0,5164	0,037
H31A	0,5830	0,1273	0,5573	0,051
H31B	0,6204	0,1344	0,4575	0,051
H31C	0,6488	0,1845	0,5313	0,051
H41A	0,6329	0,1478	0,9765	0,049
H41B	0,6502	0,2146	1,0076	0,049
H41C	0,7142	0,1632	1,0633	0,049
H51A	0,8590	0,2382	1,1044	0,054
H51B	0,9819	0,2468	1,0799	0,054
H51C	0,9329	0,1821	1,0878	0,054

H52A	0,8145	0,2890	0,8757	0,051
H52B	0,9019	0,3144	0,9520	0,051
H52C	0,7806	0,2998	0,9758	0,051
H6	0,9958	0,2308	0,8732	0,036
H61A	1,0087	0,1241	0,9768	0,049
H61B	1,0935	0,1773	0,9908	0,049
H61C	1,0885	0,1388	0,9005	0,049
HT1A	1,0179	0,0564	0,6876	0,046
HT1B	1,0790	0,0844	0,7769	0,046
HT1C	1,1461	0,0693	0,6925	0,046
HT1D	1,1353	0,1298	0,5564	0,048
HT1E	1,0520	0,1836	0,5420	0,048
HT1F	1,0072	0,1176	0,5389	0,048
HT1G	1,2177	0,1689	0,7017	0,050
HT1H	1,1429	0,1917	0,7772	0,050
HT1I	1,1417	0,2254	0,6827	0,050
HT2A	0,7261	0,3154	0,6613	0,047
HT2B	0,7372	0,2678	0,7408	0,047
HT2C	0,6867	0,2492	0,6421	0,047
HT2D	0,8080	0,2357	0,5146	0,054
HT2E	0,9307	0,2595	0,5269	0,054
HT2F	0,8310	0,3045	0,5277	0,054
HT2G	0,9161	0,3438	0,6708	0,052
HT2H	1,0125	0,2965	0,6753	0,052
HT2I	0,9397	0,3036	0,7586	0,052
HT3A	0,9295	0,0284	0,8714	0,060
HT3B	0,8668	-0,0219	0,8121	0,060
HT3C	0,9141	-0,0353	0,9138	0,060
HT3D	0,7275	0,0489	1,0311	0,063
HT3E	0,8447	0,0710	1,0067	0,063
HT3F	0,8303	0,0057	1,0436	0,063
HT3G	0,7316	-0,0674	0,9610	0,068
HT3H	0,6843	-0,0601	0,8578	0,068
HT3I	0,6256	-0,0280	0,9361	0,068
HT4A	0,4380	0,1707	0,7705	0,065
HT4B	0,5547	0,1746	0,7314	0,065
HT4C	0,5436	0,1877	0,8359	0,065
HT4D	0,4034	0,0715	0,7154	0,068
HT4E	0,4882	0,0191	0,7375	0,068
HT4F	0,5164	0,0704	0,6698	0,068
HT4G	0,4998	0,1023	0,9419	0,065

HT4H	0,4786	0,0381	0,9001	0,065
HT4I	0,3938	0,0900	0,8742	0,065
H01A	0,9269	-0,1335	0,7443	0,117
H01B	0,9548	-0,1889	0,6845	0,117
H01C	0,9334	-0,1262	0,6379	0,117
H02	1,1386	-0,2159	0,6629	0,074
H03	1,3235	-0,1934	0,6934	0,074
H04	1,3868	-0,0990	0,7523	0,089
H05	1,2560	-0,0286	0,7827	0,086
H06	1,0680	-0,0490	0,7598	0,061

Tab. 10.83: Torsionswinkel [°] von 14

N4-A11-N1-N2	-30,7(2)	N3-C4-C5-C51	-139,1(2)
CT2-A11-N1-N2	-148,7(2)	C41-C4-C5-C51	42,1(3)
CT1-A11-N1-N2	84,7(2)	N3-C4-C5-C6	-16,6(2)
N4-A11-N1-C3	178,6(2)	C41-C4-C5-C6	164,6(2)
CT2-A11-N1-C3	60,6(2)	N3-N4-C6-C61	100,8(2)
CT1-A11-N1-C3	-66,0(2)	A11-N4-C6-C61	-103,2(2)
C3-N1-N2-C1	13,6(2)	N3-N4-C6-C5	-22,8(2)
A11-N1-N2-C1	-141,8(2)	A11-N4-C6-C5	133,3(2)
C3-N1-N2-A12	-149,4(1)	C4-C5-C6-N4	22,8(2)
A11-N1-N2-A12	55,2(2)	C52-C5-C6-N4	-92,1(2)
N3-A12-N2-C1	174,0(2)	C51-C5-C6-N4	142,8(2)
CT3-A12-N2-C1	64,2(2)	C4-C5-C6-C61	-98,4(2)
CT4-A12-N2-C1	-70,2(2)	C52-C5-C6-C61	146,8(2)
N3-A12-N2-N1	-25,8(2)	C51-C5-C6-C61	21,6(3)
CT3-A12-N2-N1	-135,6(2)	N1-A11-CT1-CT11	-57,2(2)
CT4-A12-N2-N1	89,9(2)	N4-A11-CT1-CT11	53,6(2)
N1-N2-C1-C11	-178,4(2)	CT2-A11-CT1-CT11	-180,0(2)
A12-N2-C1-C11	-17,2(3)	N1-A11-CT1-CT13	-178,1(2)
N1-N2-C1-C2	3,9(2)	N4-A11-CT1-CT13	-67,3(2)
A12-N2-C1-C2	165,1(2)	CT2-A11-CT1-CT13	59,2(2)
N2-C1-C2-C21	-141,6(2)	N1-A11-CT1-CT12	62,5(2)
C11-C1-C2-C21	40,7(3)	N4-A11-CT1-CT12	173,3(2)
N2-C1-C2-C22	98,6(2)	CT2-A11-CT1-CT12	-60,2(2)
C11-C1-C2-C22	-79,2(3)	N1-A11-CT2-CT21	54,8(2)
N2-C1-C2-C3	-18,6(2)	N4-A11-CT2-CT21	-54,8(2)
C11-C1-C2-C3	163,7(2)	CT1-A11-CT2-CT21	-178,8(2)
N2-N1-C3-C31	98,6(2)	N1-A11-CT2-CT23	173,5(2)
A11-N1-C3-C31	-106,2(2)	N4-A11-CT2-CT23	63,9(2)
N2-N1-C3-C2	-24,5(2)	CT1-A11-CT2-CT23	-60,2(2)

A11-N1-C3-C2	130,7(2)	N1-A11-CT2-CT22	-65,8(2)
C1-C2-C3-N1	25,0(2)	N4-A11-CT2-CT22	-175,4(2)
C21-C2-C3-N1	145,7(2)	CT1-A11-CT2-CT22	60,5(2)
C22-C2-C3-N1	-89,8(2)	N3-A12-CT3-CT32	39,5(2)
C1-C2-C3-C31	-95,3(2)	N2-A12-CT3-CT32	147,5(2)
C21-C2-C3-C31	25,4(3)	CT4-A12-CT3-CT32	-88,5(2)
C22-C2-C3-C31	149,9(2)	N3-A12-CT3-CT33	158,2(2)
N2-A12-N3-C4	173,5(2)	N2-A12-CT3-CT33	-93,7(2)
CT3-A12-N3-C4	72,0(2)	CT4-A12-CT3-CT33	30,2(2)
CT4-A12-N3-C4	63,1(2)	N3-A12-CT3-CT31	-78,8(2)
N2-A12-N3-N4	26,7(2)	N2-A12-CT3-CT31	29,2(2)
CT3-A12-N3-N4	87,8(2)	CT4-A12-CT3-CT31	153,2(2)
CT4-A12-N3-N4	137,0(2)	N3-A12-CT4-CT41	26,5(2)
C4-N3-N4-C6	13,2(2)	N2-A12-CT4-CT41	-82,1(2)
A12-N3-N4-C6	-149,3(1)	CT3-A12-CT4-CT41	151,3(2)
C4-N3-N4-A11	-143,1(2)	N3-A12-CT4-CT43	-96,5(2)
A12-N3-N4-A11	54,4(2)	N2-A12-CT4-CT43	154,9(2)
N1-A11-N4-N3	-28,6(2)	CT3-A12-CT4-CT43	28,4(2)
CT2-A11-N4-N3	84,9(2)	N3-A12-CT4-CT42	144,9(2)
CT1-A11-N4-N3	-147,9(2)	N2-A12-CT4-CT42	36,2(2)
N1-A11-N4-C6	179,6(2)	CT3-A12-CT4-CT42	-90,3(2)
CT2-A11-N4-C6	-67,0(2)	C06-C01-C02-C03	-0,4(4)
CT1-A11-N4-C6	60,2(2)	C011-C01-C02-C03	-178,3(3)
N4-N3-C4-C41	-178,3(2)	C01-C02-C03-C04	-1,0(5)
A12-N3-C4-C41	-17,4(3)	C02-C03-C04-C05	0,9(5)
N4-N3-C4-C5	2,9(3)	C03-C04-C05-C06	0,5(5)
A12-N3-C4-C5	163,8(2)	C04-C05-C06-C01	-1,9(5)
N3-C4-C5-C52	100,5(2)	C011-C01-C06-C05	179,7(3)
C41-C4-C5-C52	-78,4(3)	C02-C01-C06-C05	1,8(4)

10.13 Kristallstrukturdaten von 15

Tab. 10.84: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 15

Kristalldaten:	
Formel	$\text{Al}_3\text{N}_4\text{C}_{26}\text{H}_{57}$
Molare Masse [g/mol]	506,70
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Messtemperatur [K]	153
Dichte [g/cm^3]	1,089
a [Å]	10,0667(3)
b [Å]	17,4818(6)
c [Å]	17,6462(6)
α [°]	90
β [°]	95,600(1)
γ [°]	90
V [Å ³]	3090,6(2)
μ [mm^{-1}]	0,142
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,09 * 0,14 * 0,23
Datensammlung:	
Gerät	Bruker SMART-Apex
Strahlung	Mo-K α , Graphitmonochromator
Messbereich [°]	$1,64 \leq \theta \leq 27,52$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-13 \leq h \leq 13$ $-22 \leq k \leq 22$ $-22 \leq l \leq 22$
Symmetrieunabhängige Reflexe	30302
Messwerte $F > 4\sigma$ (F)	7079

Auswertung:

Programm: SHELXTL, SHELXL-97^[56]; Strukturlösung durch direkte Methoden;

Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren

Zahl der verfeinerten Parameter 332

$R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ($F > 4\sigma(F)$) 0,0645

$wR^2 = \{\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ 0,1715

(alle Daten)

max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) 1,079

min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^{-3}) -0,651

Tab. 10.85: Bindungslängen [pm] von 15

A11-N1	200,3(2)	C2-C22	152,4(4)
A11-N4	195,9(2)	C3-C31	148,7(4)
A11-C10	196,5(3)	N3-N4	150,9(3)
A11-C20	198,0(3)	N3-C4	145,1(3)
A12-N2	200,1(2)	N4-C6	151,3(3)
A12-N4	193,5(2)	C4-C5	151,1(4)
A12-C30	196,5(3)	C5-C6	154,3(4)
A12-C40	198,0(3)	C4-C41	152,4(4)
A13-N1	201,8(2)	C5-C51	151,8(4)
A13-N3	185,7(2)	C5-C52	153,1(4)
A13-C50	197,9(3)	C6-C61	146,8(4)
A13-C60	198,1(3)	C10-C101	153,2(4)
N1-N2	145,3(3)	C20-C201	150,4(4)
N1-C1	150,5(4)	C30-C301	152,4(4)
N2-C3	128,6(3)	C40-C401	151,6(4)
C1-C2	153,0(5)	C50-C501	150,1(4)
C2-C3	149,7(4)	C60-C601	147(2)
C1-C11	139,8(5)	C60-C602	134(1)
C2-C21	151,8(4)	C60-C603	143(2)

Tab. 10.86: Bindungswinkel [°] von 15

A11-N1-A13	102,79(9)	C501-C50-A13	117,3(2)
A12-N4-A11	107,78(9)	C602-C60-A13	125,1(6)
N4-A11-N1	86,79(8)	C603-C60-A13	119,1(7)
C10-A11-N1	115,0(1)	C601-C60-A13	119,9(7)
C20-A11-N1	107,7(1)	N2-N1-C1	105,3(2)
N4-A11-C10	116,3(1)	C3-N2-N1	111,6(2)

N4-A11-C20	115,3(1)	C11-C1-N1	117,9(3)
C10-A11-C20	112,9(1)	C11-C1-C2	124,3(3)
N3-N4-A11	101,9(1)	N1-C1-C2	106,8(3)
C6-N4-A11	123,3(2)	C3-C2-C21	112,2(3)
N2-N1-A11	102,5(1)	C3-C2-C22	110,4(3)
C1-N1-A11	125,9(2)	C21-C2-C22	108,9(3)
C101-C10-A11	116,6(2)	C3-C2-C1	101,3(2)
C201-C20-A11	117,5(2)	C21-C2-C1	109,2(3)
N4-A12-C30	116,1(1)	C22-C2-C1	114,9(3)
N4-A12-C40	112,0(1)	N2-C3-C31	121,9(3)
C30-A12-C40	115,4(1)	N2-C3-C2	114,3(3)
N4-A12-N2	89,10(9)	C31-C3-C2	123,8(2)
C30-A12-N2	112,2(1)	C4-N3-N4	105,3(2)
C40-A12-N2	108,9(1)	N3-N4-C6	105,8(2)
N3-N4-A12	102,2(1)	N3-C4-C5	105,9(2)
C6-N4-A12	113,1(2)	N3-C4-C41	110,7(2)
C3-N2-A12	130,9(2)	C5-C4-C41	117,2(3)
N1-N2-A12	117,1(1)	C4-C5-C51	112,2(3)
C301-C30-A12	117,9(2)	C4-C5-C52	112,8(3)
C401-C40-A12	117,3(2)	C51-C5-C52	108,7(3)
N3-A13-C50	119,4(1)	C4-C5-C6	100,3(2)
N3-A13-C60	115,3(1)	C51-C5-C6	112,0(3)
C50-A13-C60	111,9(1)	C52-C5-C6	110,7(2)
N3-A13-N1	89,79(9)	C61-C6-N4	115,2(3)
C50-A13-N1	106,5(1)	C61-C6-C5	119,5(3)
C60-A13-N1	111,1(1)	N4-C6-C5	106,2(2)
N2-N1-A13	105,8(1)	C602-C60-C603	72,4(1)
C1-N1-A13	112,6(2)	C602-C60-C601	48,7(1)
C4-N3-A13	133,1(2)	C603-C60-C601	26,1(6)
N4-N3-A13	120,8(1)		

Tab. 10.87: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [10^{-22} m^2] von 15

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
A11	0,3086(1)	0,8643(1)	0,1844(1)	0,033(1)
A12	0,4996(1)	0,9971(1)	0,2471(1)	0,028(1)
A13	0,5284(1)	0,8077(1)	0,3105(1)	0,031(1)
N1	0,5017(2)	0,8350(1)	0,1990(1)	0,031(1)
N2	0,5687(2)	0,9079(1)	0,1919(1)	0,031(1)
C1	0,5708(5)	0,7802(2)	0,1501(3)	0,077(1)
C11	0,4984(5)	0,7171(2)	0,1198(3)	0,094(2)
C2	0,6655(3)	0,8278(2)	0,1063(2)	0,042(1)

C21	0,8051(4)	0,7943(2)	0,1191(3)	0,074(1)
C22	0,6259(4)	0,8338(2)	0,0209(2)	0,068(1)
C3	0,6557(3)	0,9044(2)	0,1433(2)	0,043(1)
C31	0,7362(3)	0,9720(2)	0,1249(2)	0,057(1)
N3	0,4083(2)	0,8837(1)	0,3313(1)	0,030(1)
N4	0,3479(2)	0,9359(1)	0,2691(1)	0,028(1)
C4	0,3695(3)	0,9161(2)	0,4016(2)	0,045(1)
C41	0,3916(4)	0,8586(2)	0,4665(2)	0,054(1)
C5	0,2293(3)	0,9461(2)	0,3831(1)	0,036(1)
C51	0,1257(4)	0,8827(2)	0,3798(2)	0,065(1)
C52	0,1916(5)	1,0072(2)	0,4393(2)	0,070(1)
C6	0,2417(3)	0,9815(2)	0,3040(2)	0,045(1)
C61	0,1205(4)	0,9969(2)	0,2530(2)	0,066(1)
C10	0,1829(3)	0,7814(2)	0,2009(2)	0,042(1)
C101	0,1437(3)	0,7287(2)	0,1330(2)	0,054(1)
C20	0,2745(3)	0,9120(2)	0,0826(1)	0,042(1)
C201	0,1370(4)	0,9433(2)	0,0606(2)	0,065(1)
C30	0,6223(3)	1,0278(2)	0,3353(2)	0,039(1)
C301	0,7658(3)	1,0469(2)	0,3217(2)	0,066(1)
C40	0,4484(3)	1,0794(2)	0,1728(2)	0,048(1)
C401	0,5279(3)	1,1531(2)	0,1803(2)	0,051(1)
C50	0,7207(3)	0,8221(2)	0,3427(2)	0,040(1)
C501	0,7645(3)	0,8163(2)	0,4263(2)	0,064(1)
C60	0,4695(4)	0,7016(2)	0,3281(2)	0,056(1)
C601	0,545(2)	0,6540(9)	0,3864(9)	0,052(3)
C602	0,437(2)	0,6743(8)	0,3947(7)	0,103(6)
C603	0,567(2)	0,6455(8)	0,3537(8)	0,046(3)

Tab. 10.88: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome (außer Wasserstoffatome) von 15, die Parameter U_{ij} [10^{-22} m²] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp(-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22} * k^2b^2 + \dots + U_{23} * klbc))$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	0,034(1)	0,039(1)	0,025(1)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,007(1)
Al2	0,031(1)	0,027(1)	0,026(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,001(1)
Al3	0,037(1)	0,026(1)	0,028(1)	0,003(1)	0,000(1)	0,002(1)
N1	0,038(1)	0,027(1)	0,028(1)	-0,004(1)	0,006(1)	-0,002(1)
N2	0,033(1)	0,034(1)	0,025(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,002(1)
C1	0,099(3)	0,057(2)	0,085(3)	-0,038(2)	0,055(2)	-0,021(2)
C11	0,101(3)	0,063(2)	0,127(4)	-0,054(3)	0,057(3)	-0,016(2)
C2	0,045(2)	0,053(2)	0,029(1)	-0,006(1)	0,008(1)	0,009(1)
C21	0,056(2)	0,069(2)	0,091(3)	-0,005(2)	-0,014(2)	0,017(2)

C22	0,087(3)	0,078(3)	0,037(2)	-0,005(2)	-0,002(2)	0,012(2)
C3	0,047(2)	0,049(2)	0,036(1)	-0,002(1)	0,015(1)	-0,001(1)
C31	0,058(2)	0,062(2)	0,056(2)	0,002(2)	0,030(2)	-0,010(2)
N3	0,035(1)	0,033(1)	0,021(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,006(1)
N4	0,029(1)	0,032(1)	0,023(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,005(1)
C4	0,050(2)	0,054(2)	0,032(1)	0,003(1)	0,008(1)	0,007(1)
C41	0,071(2)	0,065(2)	0,028(1)	0,013(1)	0,010(1)	0,018(2)
C5	0,041(1)	0,040(1)	0,028(1)	0,003(1)	0,011(1)	0,005(1)
C51	0,056(2)	0,080(3)	0,060(2)	0,013(2)	0,013(2)	-0,011(2)
C52	0,093(3)	0,068(2)	0,051(2)	0,000(2)	0,025(2)	0,022(2)
C6	0,043(2)	0,059(2)	0,037(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,019(1)
C61	0,059(2)	0,086(3)	0,055(2)	0,018(2)	0,015(2)	0,033(2)
C10	0,041(2)	0,044(2)	0,039(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	-0,009(1)
C101	0,048(2)	0,051(2)	0,063(2)	-0,018(2)	0,004(2)	-0,008(1)
C20	0,040(1)	0,057(2)	0,028(1)	0,005(1)	-0,005(1)	-0,007(1)
C201	0,059(2)	0,092(3)	0,044(2)	0,015(2)	-0,002(2)	0,023(2)
C30	0,045(2)	0,036(1)	0,034(1)	-0,003(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
C301	0,053(2)	0,082(3)	0,059(2)	0,013(2)	-0,014(2)	-0,026(2)
C40	0,050(2)	0,043(2)	0,049(2)	0,017(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
C401	0,068(2)	0,034(2)	0,052(2)	0,010(1)	0,011(2)	0,004(1)
C50	0,036(1)	0,044(2)	0,038(1)	0,010(1)	0,001(1)	0,009(1)
C501	0,050(2)	0,100(3)	0,041(2)	-0,002(2)	-0,007(1)	-0,018(2)
C60	0,077(2)	0,034(2)	0,055(2)	0,009(1)	-0,008(2)	-0,009(1)
C601	0,051(8)	0,038(7)	0,067(10)	0,019(7)	0,000(7)	-0,003(6)
C602	0,202(18)	0,061(8)	0,045(6)	0,001(5)	0,017(9)	-0,070(11)
C603	0,047(6)	0,026(5)	0,063(9)	0,009(6)	0,002(6)	-0,002(4)

Tab. 10.88: Ortskoordinaten der berechneten Wasserstoffatome von 15, für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt.

	x	y	z	U(eq)
H1	0,6340	0,7554	0,1882	0,093
H11A	0,4632	0,6893	0,1603	0,113
H11B	0,5561	0,6844	0,0941	0,113
H11C	0,4263	0,7344	0,0844	0,113
H21A	0,8633	0,8215	0,0886	0,088
H21B	0,8026	0,7413	0,1050	0,088
H21C	0,8375	0,7991	0,1719	0,088
H22A	0,5407	0,8585	0,0122	0,081
H22B	0,6206	0,7835	-0,0010	0,081
H22C	0,6917	0,8632	-0,0023	0,081
H31A	0,7145	1,0145	0,1558	0,068

H31B	0,7166	0,9848	0,0721	0,068
H31C	0,8294	0,9603	0,1350	0,068
H4	0,4276	0,9601	0,4146	0,054
H41A	0,3410	0,8131	0,4537	0,065
H41B	0,3630	0,8805	0,5121	0,065
H41C	0,4847	0,8460	0,4747	0,065
H51A	0,1524	0,8420	0,3481	0,078
H51B	0,0410	0,9025	0,3589	0,078
H51C	0,1183	0,8637	0,4302	0,078
H52A	0,1861	0,9843	0,4884	0,084
H52B	0,1068	1,0290	0,4215	0,084
H52C	0,2584	1,0466	0,4434	0,084
H6	0,2820	1,0319	0,3146	0,054
H61A	0,1437	1,0242	0,2090	0,079
H61B	0,0599	1,0271	0,2794	0,079
H61C	0,0786	0,9493	0,2374	0,079
H10A	0,2213	0,7505	0,2424	0,050
H10B	0,1029	0,8038	0,2166	0,050
H10C	0,1134	0,7590	0,0894	0,065
H10D	0,0734	0,6951	0,1451	0,065
H10E	0,2197	0,6990	0,1221	0,065
H20A	0,3373	0,9530	0,0796	0,050
H20B	0,2932	0,8746	0,0452	0,050
H20C	0,0717	0,9097	0,0787	0,078
H20D	0,1222	0,9473	0,0062	0,078
H20E	0,1292	0,9930	0,0829	0,078
H30A	0,5849	1,0717	0,3580	0,047
H30B	0,6247	0,9872	0,3721	0,047
H30C	0,8076	1,0025	0,3025	0,079
H30D	0,8140	1,0625	0,3688	0,079
H30E	0,7661	1,0877	0,2853	0,079
H40A	0,4548	1,0593	0,1227	0,058
H40B	0,3563	1,0917	0,1765	0,058
H40C	0,5297	1,1719	0,2315	0,061
H40D	0,4869	1,1905	0,1457	0,061
H40E	0,6175	1,1436	0,1684	0,061
H50A	0,7695	0,7847	0,3168	0,048
H50B	0,7463	0,8715	0,3255	0,048
H50C	0,7245	0,8569	0,4529	0,077
H50D	0,8599	0,8205	0,4344	0,077
H50E	0,7370	0,7679	0,4452	0,077

H60A	0,3790	0,7042	0,3408	0,067
H60B	0,4680	0,6749	0,2806	0,067
H60C	0,5373	0,6756	0,4358	0,063
H60D	0,6367	0,6522	0,3767	0,063
H60E	0,5084	0,6031	0,3845	0,063
H60F	0,4689	0,6228	0,4014	0,123
H60G	0,3415	0,6749	0,3950	0,123
H60H	0,4765	0,7057	0,4354	0,123
H60I	0,6196	0,6642	0,3981	0,055
H60J	0,6235	0,6356	0,3141	0,055
H60K	0,5226	0,5991	0,3660	0,055

Tab. 10.90: Torsionswinkel [°] von 15

C1-N1-N2-C3	4,8(3)	A12-N4-A11-N1	51,6(1)
A11-N1-N2-C3	-128,3(2)	N2-N1-A11-N4	-56,2(1)
A13-N1-N2-C3	124,3(2)	C1-N1-A11-N4	-175,8(3)
C1-N1-N2-A12	178,1(2)	A13-N1-A11-N4	53,53(9)
A11-N1-N2-A12	4,9(2)	N2-N1-A11-C10	-173,8(1)
A13-N1-N2-A12	-62,4(2)	C1-N1-A11-C10	66,6(3)
N2-N1-C1-C11	-153,6(4)	A13-N1-A11-C10	-64,1(1)
A11-N1-C1-C11	-35,2(6)	N2-N1-A11-C20	59,4(2)
A13-N1-C1-C11	91,5(5)	C1-N1-A11-C20	-60,3(3)
N2-N1-C1-C2	-8,0(4)	A13-N1-A11-C20	169,1(1)
A11-N1-C1-C2	110,4(3)	N4-A11-C10-C101	175,7(2)
A13-N1-C1-C2	-122,9(3)	C20-A11-C10-C101	39,2(3)
C11-C1-C2-C3	150,8(5)	N1-A11-C10-C101	-85,0(2)
N1-C1-C2-C3	7,9(4)	N4-A11-C20-C201	-81,4(3)
C11-C1-C2-C21	-90,7(5)	C10-A11-C20-C201	55,6(3)
N1-C1-C2-C21	126,5(3)	N1-A11-C20-C201	-176,3(3)
C11-C1-C2-C22	31,9(6)	C4-N3-A13-C50	-62,7(3)
N1-C1-C2-C22	-111,0(3)	N4-N3-A13-C50	105,0(2)
N1-N2-C3-C31	179,0(3)	C4-N3-A13-C60	75,0(3)
A12-N2-C3-C31	6,9(4)	N4-N3-A13-C60	-117,2(2)
N1-N2-C3-C2	0,6(3)	C4-N3-A13-N1	-171,6(3)
A12-N2-C3-C2	-171,5(2)	N4-N3-A13-N1	-3,8(2)
C21-C2-C3-N2	-121,8(3)	N2-N1-A13-N3	72,3(2)
C22-C2-C3-N2	116,6(3)	C1-N1-A13-N3	-173,2(2)
C1-C2-C3-N2	-5,5(4)	A11-N1-A13-N3	-34,9(1)
C21-C2-C3-C31	59,8(4)	N2-N1-A13-C50	-48,4(2)
C22-C2-C3-C31	-61,8(4)	C1-N1-A13-C50	66,2(2)
C1-C2-C3-C31	176,1(3)	A11-N1-A13-C50	-155,6(1)

C4-N3-N4-C6	-17,4(3)	N2-N1-AI3-C60	-170,5(2)
AI3-N3-N4-C6	171,9(2)	C1-N1-AI3-C60	-55,9(2)
C4-N3-N4-AI2	101,2(2)	AI1-N1-AI3-C60	82,3(2)
AI3-N3-N4-AI2	-69,6(2)	N3-N4-AI2-C30	-39,0(2)
C4-N3-N4-AI1	-147,4(2)	C6-N4-AI2-C30	74,3(2)
AI3-N3-N4-AI1	41,8(2)	AI1-N4-AI2-C30	-145,9(1)
N4-N3-C4-C5	37,0(3)	N3-N4-AI2-C40	-174,6(2)
AI3-N3-C4-C5	-153,9(2)	C6-N4-AI2-C40	-61,3(2)
N4-N3-C4-C41	165,0(2)	AI1-N4-AI2-C40	78,5(1)
AI3-N3-C4-C41	-25,9(4)	N3-N4-AI2-N2	75,3(1)
N3-C4-C5-C51	78,4(3)	C6-N4-AI2-N2	-171,4(2)
C41-C4-C5-C51	-45,7(4)	AI1-N4-AI2-N2	-31,6(1)
N3-C4-C5-C52	-158,4(3)	C301-C30-AI2-N4	156,1(2)
C41-C4-C5-C52	77,5(4)	C301-C30-AI2-C40	-69,9(3)
N3-C4-C5-C6	-40,6(3)	C301-C30-AI2-N2	55,7(3)
C41-C4-C5-C6	-164,7(3)	C401-C40-AI2-N4	148,4(2)
N3-N4-C6-C61	-142,6(3)	C401-C40-AI2-C30	12,5(3)
AI2-N4-C6-C61	106,4(3)	C401-C40-AI2-N2	-114,7(2)
AI1-N4-C6-C61	-26,3(4)	C3-N2-AI2-N4	162,1(3)
N3-N4-C6-C5	-8,0(3)	N1-N2-AI2-N4	-9,58(16)
AI2-N4-C6-C5	-119,0(2)	C3-N2-AI2-C30	-79,9(3)
AI1-N4-C6-C5	108,3(2)	N1-N2-AI2-C30	108,4(2)
C4-C5-C6-C61	161,1(3)	C3-N2-AI2-C40	49,1(3)
C51-C5-C6-C61	41,9(4)	N1-N2-AI2-C40	-122,6(2)
C52-C5-C6-C61	-79,5(4)	N3-AI3-C50-C501	72,2(3)
C4-C5-C6-N4	28,9(3)	C60-AI3-C50-C501	-66,8(3)
C51-C5-C6-N4	-90,3(3)	N1-AI3-C50-C501	171,5(2)
C52-C5-C6-N4	148,2(3)	N3-AI3-C60-C602	-59,0(1)
N3-N4-AI1-C10	61,0(2)	C50-AI3-C60-C602	82,0(1)
C6-N4-AI1-C10	-57,2(2)	N1-AI3-C60-C602	-159,0(1)
AI2-N4-AI1-C10	168,0(1)	N3-AI3-C60-C603	-146,8(6)
N3-N4-AI1-C20	-163,6(1)	C50-AI3-C60-C603	-6,0(7)
C6-N4-AI1-C20	78,2(2)	N1-AI3-C60-C603	112,9(6)
AI2-N4-AI1-C20	-56,5(1)	N3-AI3-C60-C601	-116,8(7)
N3-N4-AI1-N1	-55,5(1)	C50-AI3-C60-C601	24,0(8)
C6-N4-AI1-N1	173,7(2)	N1-AI3-C60-C601	142,9(7)

11 Literaturverzeichnis

- [1] P. Javorka, A. Alam, N. Nastase, M. Marso, H. Hardtdegen, M. Henken, H. Lüth, P. Kordos, *Electr. Lett.* 2001, **37**, 1364
- [2] A. Dadgar, J. Christen, T. Rieman, S. Richter, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, A. Alam, M. Henken, *Appl. Phys. Lett.* 2001, **78**, 2211
- [3] C.I. Foxon, J.W. Orton, *Rep. Prog. Phys.* 1998, **61**, 1
- [4] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischauer, *Appl. Phys. Lett.* 1998, **72**, 2400
- [5] C.-M. Zetterling, M. Österling, K. Wongchotigul, M.G. Spencer, X. Tang, C.I. Harris, N. Nordell, S.S. Wong, *J. Appl. Phys.* 1998, **82**, 2990
- [6] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 1995, **101.** Auflage, de Gruyter, Berlin - New York, 1096
- [7] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin 1997
- [8] J. Wu, W. Walukiewicz, E.E. Haller, L. Hai, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Naishi, *Appl. Phys. Lett.* 2002, **80**, 3967
- [9] A. Sacier, P. Kung, C.J. Sun, E. Bigan, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 1994, **64**, 339
- [10] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 1986, **48**, 353
- [11] M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981, **20**, 17
- [12] V.A. Elyukhin, G. Garcia-Salgado, R. Pena-Sierra, S.A. Nikishin, *J. Appl. Phys.* 2003, **93(9)**, 5185
- [13] A.J. Ptak, S. Kurtz, C. Curtis, R. Reedy, J.M. Olson, *J. Cryst. Growth* 2002, **243(2)**, 231
- [14] S.J. Pearton, F. Ren, *Adv.Mater.* 2000, **12**, 1571
- [15] R.T. Lee, G.B. Stringfellow, *J. Electron Mater.* 1999, **28**, 963
- [16] V. Lakhotia, D.A. Neumayer, A.H. Cowley, R.A. Jones, J.G. Ekerdt, *Chem. Mater.* 1995, **7**, 546
- [17] D.A. Neumayer, A.H. Cowley, A. Decken, R.A. Jones, V. Lakhotia, J.G. Ekerdt, *Inorg. Chem.* 1995, **34**, 4689
- [18] H. Okumura, S. Yoshida, S. Misawa, E. Sakuma, *J. Cryst. Growth* 1992, **120**, 114
- [19] H. Okumura, S. Misaura, S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 1991, **59**, 1058

- [20] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu, Y. Shiraki, *J. Cryst. Growth* 1992, **124**, 439
- [21] S. Fujieda, M. Mizuta, Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987, **26**, 2067
- [22] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Masumoto, T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1986, **25**, L 945
- [23] D.K. Gaskill, N. Bottka, M.C. Lin, *J. Cryst. Growth* 1986, **77**, 418
- [24] N.R. Fetter, B. Bartocha, *Can. J. Chem.* 1961, **39**, 2001
- [25] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, F. Rogel, *Z. Naturforsch.* 2008, **63b**, 117
- [26] W. Uhl, A. Vogelpohl, J. Kösters, *Z. Naturforsch.* 2006, **61b**, 854
- [27] W. Uhl, C.H. Emden, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* 2006, **691**, 1382
- [28] W. Uhl, C.H. Emden, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 1529
- [29] W. Uhl, C.H. Emden, G. Geiseler, K. Harms, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, **629**, 2157
- [30] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, F. Schmock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, **627**, 907
- [31] W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, **627**, 607
- [32] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 2011
- [33] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Organomet.* 2000, **19**, 4422
- [34] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, **626**, 2284
- [35] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 2255
- [36] W. Uhl, J. Molter, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, **625**, 321
- [37] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 2021
- [38] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 602
- [39] B. Luo, W.L. Gladfelter, *Chem. Comm.* 2000, 825
- [40] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1931
- [41] J.S. Silverman, C.D. Abernethy, R.A. Jones, A.H. Cowley, *Chem. Comm.* 1999, 1645
- [42] D. Cho, J.E. Park, B.-J. Bae, K. Lee, B. Kim, J.T. Park, *J. Organomet. Chem.* 1999, **592**, 162
- [43] D.W. Peters, E.D. Bourret, M.P. Power, *J. Organomet. Chem.* 1999, **582**, 108
- [44] D.W. Peters, M.P. Power, E.D. Bourret, J. Arnold, *Chem. Comm.* 1998, 753
- [45] Y. Kim, J.H. Kim, J.E. Park, H. Song, J.T. Park, *J. Organomet. Chem.* 1997, **545-546**, 99
- [46] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 1510
- [47] R.J. Wehmschulte, P.P. Power, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 2717

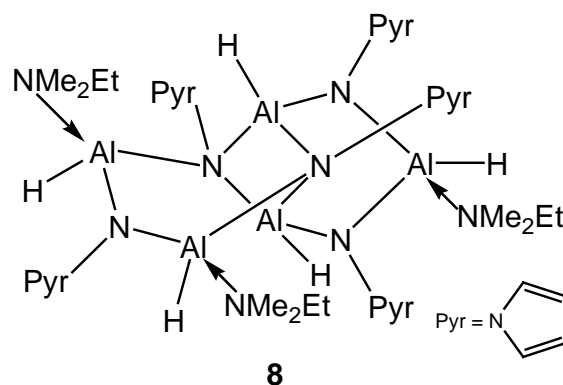
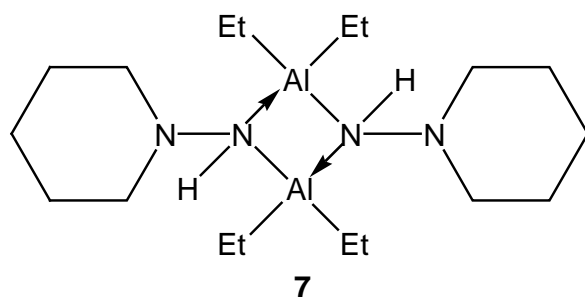
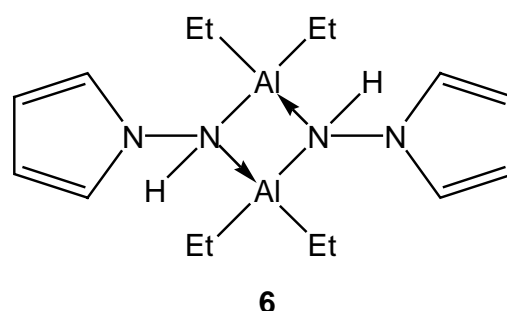
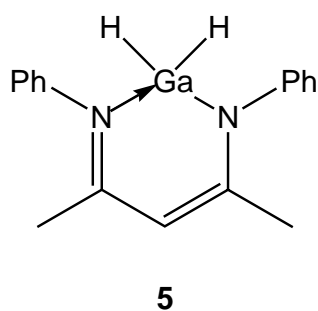
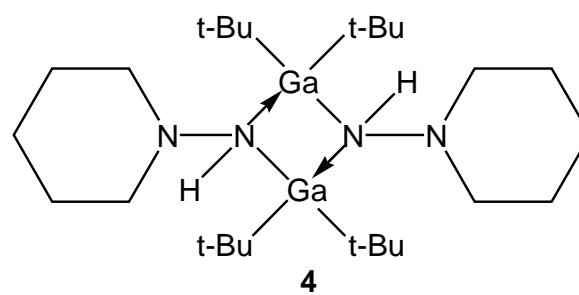
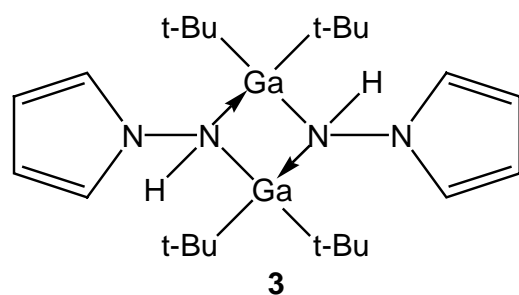
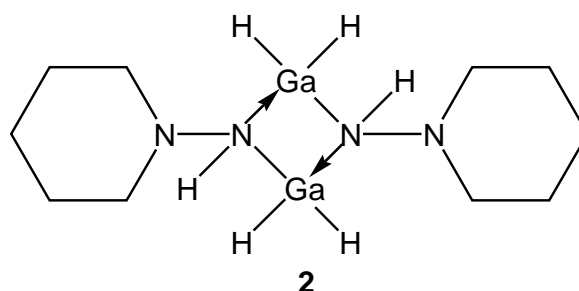
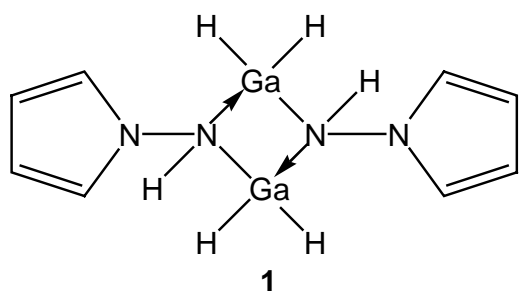
- [48] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, W. Saak, *Organomet.* 1999, **18**, 4598
- [49] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* 2001, **634**, 193
- [50] B. Luo, W.L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 666
- [51] E. Hecht, *Acta Cryst.* 2004, **E60**, m1327
- [52] J.T. Park, Y. Kim, J. Kim, K. Kim, Y. Kim, *Organomet.* 1992, **11**, 3320
- [53] W. Uhl, B. Jana, *Chem. Eur. J.* 2008, im Druck
- [54] W. Uhl, B. Jana, unveröffentlichte Arbeit
- [55] Z. Yu, J.M. Wittbrodt, a. Xia, M.J. Heeg, H.B. Schlegel, C.H. Winter, *Organomet.* 2001, **20**, 4301
- [56] G.M. Sheldrick, *Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc*, 1989, Universität Göttingen, 1997, SHELXL-97, Program for the Refinement of Structures
- [57] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 2003, **36**, 7-13, PLATON/Squeeze
- [58] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 10288
- [59] L.V. Parfenova, A.V. Balaev, I.M. Gubaidullin, L.R. Abzalilova, S.V. Pechatkina, L.M. Khalilov, S.I. Spivak, U.M. Dzhemilev, *Int. J. Chem. Kin.* 2006, 334
- [60] J. Eisch, X. Ma, M. Singh, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 1997, **527**, 301
- [61] J. Eisch, S. Sexsmith, K. Fichter, *J. Organomet. Chem.* 1990, **382**, 273
- [62] K. Porschke, W. Kleimann, Y. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* 1990, **123**, 1267
- [63] F. Garcia, A.D. Hopkins, R.A. Kowenicki, M. McPartlin, J.S. Silvia, J.M. Rawson, M.C. Rogers, D.S. Wright, *Chem. Comm.* 2007, 586
- [64] R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry*, 1974, herausgegeben von E.L. Eliel & N.L. Allinger, Bd. 8, S. 159-224, Wiley-Interscience, New York
- [65] U. Engelhardt, A. Simon, *Acta Cryst.* 1992, C48, 492
- [66] U. Engelhardt, A. Simon, *Acta Cryst.* 1992, C48, 495
- [67] M. Schütze, *Angew. Chem.* 1958, **70**, 697
- [68] W. Flitsch, U. Krämer, H. Zimmermann, *Chem. Ber.* 1969, **102**, 3268
- [69] C.-R. Zhang, Y.-L. Wang, *Synth. Comm.* 2003, **33(24)**, 4205
- [70] J. Elguero, E. Gonzalez, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 707
- [71] K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* 1984, **117**, 517
- [72] N. Kuhn, J. Fahl, S. Fuchs, M. Steimann, G. Henkel, A.H. Maulitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, **625**, 2108

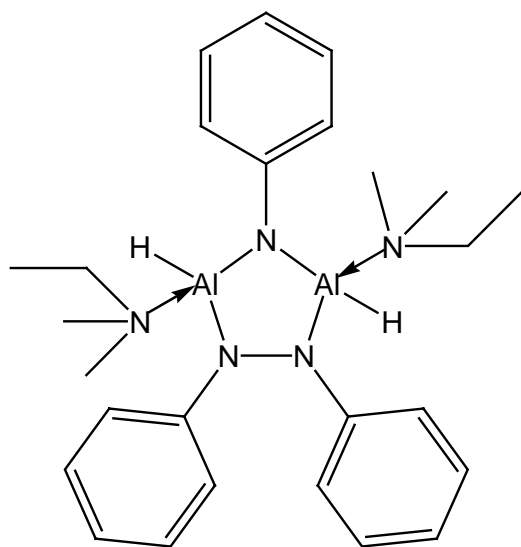
- [73] R. Dorn, M. Müller, J. Lorberth, G. Zimmermann, H. Protzmann, W. Stolz, E.O. Göbel, *Material Science* 1993, **B17**, 25
- [74] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, **570**, 37
- [75] R. Dorn, *Dissertation*, Universität Marburg, 1992
- [76] R.A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J.O. Callaway, *Inorg. Chem.* 1975, **14**, 2809
- [77] Y. Senzaki, D. Uhrhammer, E.C. Phillips, W.L. Gladfelter, *Inorg. Synth.* 1997, **31**,74
- [78] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 1997, **30**, 565, Ortep-3 for Windows

12 Liste der verwendeten Abkürzungen

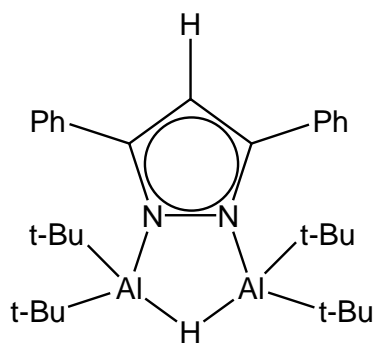
Abb.	Abbildung
bs	breites Singulett
<i>c</i> -Pentan	Cyclopentan
d	Dublett
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Gl.	Gleichung
IR	Infrarot
m	Multiplett
Me	Methyl
MeOH	Methanol
<i>n</i> -BuLi	1,6 M <i>n</i> -Butyllithiumlösung in <i>n</i> -Hexan
Ph	Phenyl
Pyr	Pyrrol
q	Quartett
s	Singulett
Tab.	Tabelle
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
<i>t</i> -BuLi	1,6 M <i>tertiär</i> -Butyllithiumlösung in <i>n</i> -Pentan

13 Liste der Verbindungen

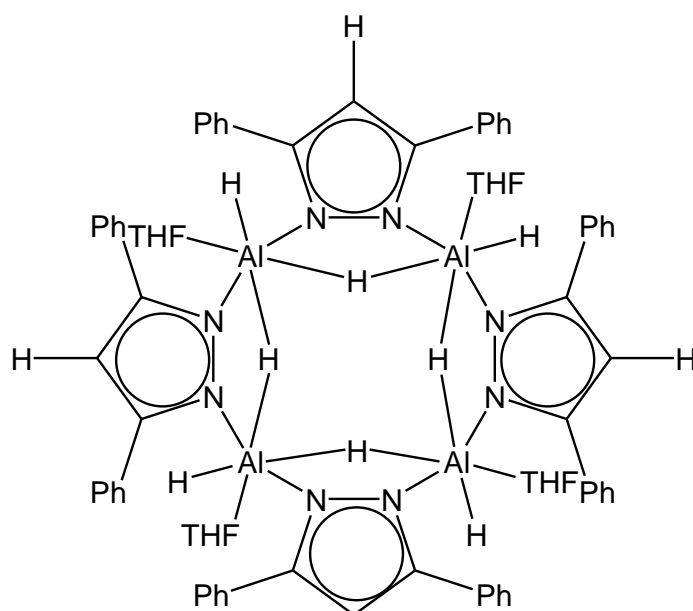




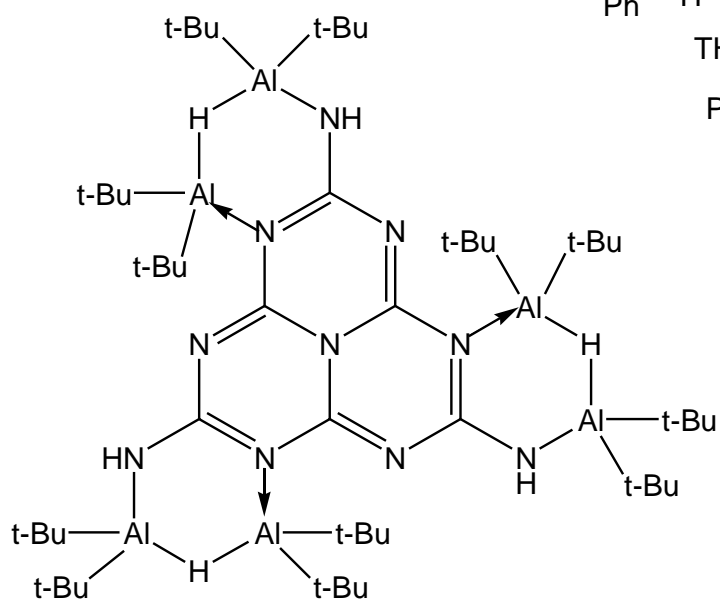
9



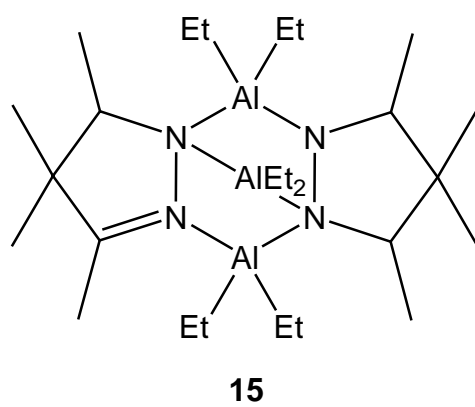
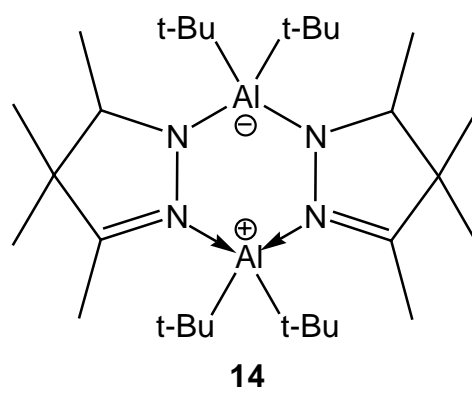
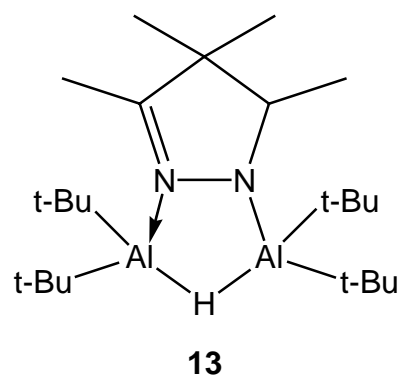
10



11



12



Im Verlauf der letzten fast vier Jahre habe ich Kontakt zu vielen Menschen gehabt, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit sowohl mit Rat und Tat als auch moralisch unterstützt haben. Daher möchte ich folgenden Personen herzlich danken:

- ⇒ Herrn Prof. Dr. Werner Uhl für die Themenstellung, für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen und für die exzellente Betreuung während der ganzen Zeit.
- ⇒ Herrn PD Dr. Tom Nilges für die Übernahme der Mentorenschaft und des zweiten Gutachtens.
- ⇒ Ines Tiesmeyer, Andreas Lawerenz und ganz besonders Marcus Layh für die ausführlichen und konstruktiven Korrekturen dieser Arbeit.
- ⇒ Den „Marburgern“ Christian Emden, Sima Haddadpour, Andreas Lawerenz und Elif Er für die freundliche Aufnahme des ersten Münsteraner Studenten in den Arbeitskreis Uhl.
- ⇒ Den ehemaligen und aktuellen Diplomanden und Doktoranden des Arbeitskreises Uhl für die gute Zusammenarbeit. Dies sind: Thomas Abel, Henrik Bock, Michael Claesener, Christian Emden, Elif Er, Sima Haddadpour, Reza Halvagar, Denis Heller, Barun Jana, Dirk Kovert, Andreas Lawerenz, Fabiano Molinos de Andrade, Martina Rohling, Steffi Roters, Klaus Schindler, Ines Tiesmeyer, Andrej Vinogradov, Matthias Voß, Hauke Westenberg und Sarina Zemke.
- ⇒ Der Besetzung der Außenstelle des Arbeitskreises Uhl im Old Building, Ines Tiesmeyer und Thomas Abel, ein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit!
- ⇒ Andreas Lawerenz und Elif Er für viele aufbauende Gespräche, wenn man mal wieder in einem Tief steckte.
- ⇒ Henrik Bock und Hauke Westenberg für aromatische Erfahrungen der Sorten Schuh-Deo und Honig-Milch in Hirschegg.

- ⇒ Beate Jasper-Peter für das stets offene Ohr, für die Möglichkeit, meinen Frust bei jemandem abzuladen, für die Bildung einer Fahrgemeinschaft, für den ein oder anderen bissigen Kommentar und nicht zuletzt für das unglaubliche Engagement, mit dem sie den Laborbetrieb aufrecht und den Arbeitskreis zusammen gehalten hat.
- ⇒ Sabrina Meyer für viele Hilfen bei Verwaltungsangelegenheiten, für viele Tipps im Zusammenhang mit dem Promotionsverfahren und vor allem für viele, viele gute Gespräche während Mittags- und Kaffeepausen.
- ⇒ Friedhelm Rogel für viele hilfreiche Diskussionen zum Thema Kristallographie, für anregende Gespräche über amerikanische Waffenbesitzer und deutsche Autofahrer, für eine witzige Autofahrt nach Hirschegg (das gilt auch für Steffi Roters), für Irland-Tipps und für den Glauben daran, dass selbst ich irgendwann Kristalle habe.
- ⇒ Marcus Layh für die Zusammenarbeit im Labor und bei Mitarbeiterseminaren, für die Hilfe bei der Erstellung von Molekülstrukturbildern und vor allem für die Beantwortung zahlreicher Fragen bei der Erstellung dieser Arbeit.
- ⇒ Michael Petermann für die Messung der Masse-Spektren und für die vielen Gespräche während der Mittagspausen. Vor allem, wenn er vorher ein Stück Schokolade gegessen hatte.
- ⇒ Friedhelm Rogel, Jutta Kösters und Michael Claesener für die Messung meiner Kristalle. Vor allem durch Juttas Bereitschaft, teilweise mit unglaublicher Geduld in meinen Ansätzen ein einigermaßen passendes Bruchstück für eine Messung zu suchen und zu finden, konnte ich diese Arbeit schließlich beenden.
- ⇒ Den Sekretärinnen Nina Zwingmann, Birgit Ernst und Lilly Machleit für die vielen Hilfestellungen bei Verwaltungsangelegenheiten.
- ⇒ Alexander Hepp und Irene Dudde für die Messung von ca. 473 NMR-Spektren.

- ⇒ Den Mitgliedern der Arbeitskreise Pöttgen und Nilges für viele witzige Pausen im Kaffeeraum. Namentlich sind dies: Melanie Bawohl, Tim Dinges, Helga Edelkamp, Thomas Fickenscher, Adrienne Hammerschmidt, Birgit Heying, Julia Messel, Manfred Möller, Tom Nilges, Falko Schappacher und Christian Vogt.
- ⇒ Martin Offermann für das gemeinsame Durchleiden der PC-Praktika und für Einblicke in die Bochumer Fanseele.
- ⇒ Meinen zehn Forschungspraktikanten, Carolin Dumke, Christian Friedrich, Vera Janowski, Romek Müller, Claudia Colle, Ines Tiesmeyer, Susanne Ruppel, Yvonne Fricke, Jan Tentrop, Maria Becker und Arne Dickschat, für ihre zum Teil großartige Arbeit.
- ⇒ Den Praktikanten meiner ersten Assistentenstelle im Lehramts-Grundpraktikum: Anne S.-S., Miri D., Miri H., Diana K., Lisa S., Katrin N., Yannick V., Hauke W., Sebastian D. und Tim W. Ihr habt mir das Leben echt leicht gemacht!
- ⇒ Dem Hausmeister Heinz Hessling für die Unterstützung bei allem was mit dem Altbaulabor zu tun hatte.
- ⇒ Meinen Eltern für ihre immerwährende Unterstützung in allen Belangen während meines Studiums und meiner Doktorarbeit, ohne die weder das eine noch das andere möglich gewesen wäre.
- ⇒ Meiner Freundin Melanie Albert für ihre Unterstützung, für ihr Vertrauen und für ihre Liebe. Ohne Dich hätte ich das alles nicht geschafft!!