

Basenstabilisierte Alkalimetall-
Aluminat- und Gallat-Komplexe
des Typs $[M^I(L)][M^{III}Fl_2R_2]$

Darstellung und Strukturuntersuchung

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
im Department Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Marc Bollmann
aus Hamburg

Hamburg 2007

UH



Universität Hamburg

Meiner gesamten Familie
und besonders Daniela

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis Dezember 2007 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Betreuung von Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Olbrich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. U. Behrens angefertigt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit eigenständig unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Hamburg, den 18. Dezember 2007

(Marc Bollmann)

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Kopf

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen	xxi
I Allgemeiner Teil	1
1 Einleitung	3
2 Aufgabenstellung	5
3 Stand der Forschung	9
4 Komplexe der Art $\text{MBPh}_4 \cdot x$ (15-Krone-5) ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}; x = 1, 2$)	11
4.1 Darstellung und Eigenschaften	12
4.2 Röntgenstrukturanalysen	13
4.2.1 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$	13
4.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ und $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	16
5 Komplexe der Art $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4 \cdot x(\text{L})$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{K}; \text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}; x = 1, 2;$ L = 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6)	21
5.1 Darstellung und Eigenschaften	22
5.2 Röntgenstrukturanalysen	23
5.2.1 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$	23
5.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	27

5.2.3	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$	34
6	Kronenetheraddukte von Kaliumchlorofluorenylaluminaten, -gallaten der Substanzklasse $[\text{K}(\text{Ligand})][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_{4-x}\text{Fl}_x]$	41
6.1	Der Komplex $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$	42
6.1.1	Darstellung	42
6.1.2	Röntgenstrukturanalyse	42
6.2	Substitution von Cl- gegen Fl-Liganden im Komplex $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)	47
6.2.1	Durchführung	47
6.2.2	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$	50
6.2.3	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	51
6.2.4	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot 2$ THF	54
6.2.5	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$	56
6.3	Chemisches Verhalten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ gegenüber KCarb, KCp^* , LiPh, $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ und KH	58
6.3.1	Umsetzung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit KCarb	59
6.3.2	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$	59
6.3.3	Vergleich der Anionen vom Typ $[\text{GaCl}_{4-x}\text{Fl}_x]^-$ und $[\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]^-$	62
6.3.4	Umsetzung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit KCp^*	64
6.3.5	Umsetzung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit LiPh	64
6.3.6	Umsetzung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit $\text{KC}\equiv\text{CPh}$	65
6.3.7	Umsetzung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit KH	65
6.4	Der Komplex $\text{LiAlH}_4 \cdot 1.5$ (12-Krone-4)	66
6.4.1	Röntgenstrukturanalyse	66
7	Zusammenfassung	71
8	Summary	75

II	Experimenteller Teil	79
1	Allgemeine Arbeitstechniken	81
1.1	Präparative Methoden	81
1.2	Trocknung von Lösungsmitteln	81
2	Untersuchungsmethoden	83
2.1	IR-Spektroskopie	83
2.2	Elementaranalyse	83
2.3	Schmelzpunktbestimmung	83
2.4	Röntgenstrukturanalyse	84
3	Darstellung der Verbindungen	87
3.1	Käuflich erworbene Chemikalien	87
3.2	Darstellung der literaturbekannten Verbindungen	87
3.3	Darstellung von CsBPh ₄ · (15-Krone-5)	87
3.4	Darstellung von KBPh ₄ · 2 (15-Krone-5)	89
3.5	Darstellung von CsBPh ₄ · 2 (15-Krone-5)	90
3.6	Darstellung von LiGaCl ₄ · 2 (12-Krone-4)	92
3.7	Darstellung von KGaCl ₄	93
3.8	Darstellung von KGaCl ₄ · (18-Krone-6)	95
3.9	Darstellung von KGaCl ₄ · 2 (15-Krone-5)	96
3.10	Darstellung von KAlCl ₄ · (18-Krone-6)	98
3.11	Darstellung von KAlCl ₄ · 2 (15-Krone-5)	100
3.12	Darstellung von CsAlCl ₄ · 2 (15-Krone-5)	102
3.13	Darstellung von CsGaCl ₄ · 2 (15-Krone-5)	104
3.14	Darstellung von KAlCl ₃ Fl · (18-Krone-6)	106
3.15	Darstellung von KAlCl ₃ Fl · (18-Krone-6) aus KAlCl ₄ · (18-Krone-6)	108
3.16	Darstellung von KGaCl ₂ Fl ₂ · 2 (15-Krone-5)	110
3.17	Darstellung von KGaCl ₃ Fl · 2 (15-Krone-5) aus KGaCl ₄ · 2 (15-Krone-5)	111

3.18	Darstellung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) .	113
3.19	Umsetzung von $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit KFl im Verhältnis 1:3	115
3.20	Darstellung von $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4	117
3.21	Darstellung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4	118
3.22	Darstellung von $\text{KGaClFl}_3 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4	120
3.23	Darstellung von $\text{KGaFl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4	122
3.24	Darstellung von $\text{KGaCarb}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5)	124
3.25	Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot 1.5$ (12-Krone-4)	126
4	Versuche zur Darstellung von $[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_{4-x}\text{R}_x]^-$-Anionen ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga}$; $\text{R} = \text{Cp}^*-, \text{C}\equiv\text{CPh}^-, \text{H}^-, \text{Ph}^-$; $x = 1-4$)	129
4.1	Umsetzung von CsFl mit AlCl_3 und 15-Krone-5 im Verhältnis 1:1:2 . . .	129
4.2	Umsetzung von CsFl mit GaCl_3 und 15-Krone-5 im Verhältnis 1:1:2 . . .	131
4.3	Umsetzung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit KCp^* im Verhältnis 1:2 .	133
4.4	Umsetzung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit LiPh im Verhältnis 1:2 . .	134
4.5	Umsetzung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ im Verhältnis 1:2:134	
4.6	Umsetzung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit KH im Verhältnis 1:2 . .	135
5	Entsorgung und Sicherheitsdaten	137
A	Röntgenographischer Anhang	139
A.1	Kristallographische Daten von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$	140
A.2	Kristallographische Daten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	141
A.3	Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	142
A.4	Kristallographische Daten von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$	143
A.5	Kristallographische Daten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$	144
A.6	Kristallographische Daten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	145
A.7	Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$	146
A.8	Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$	147
A.9	Kristallographische Daten von $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$	148

A.10 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$	149
A.11 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	150
A.12 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot 2 \text{ THF}$	151
A.13 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$	152
A.14 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$	153
A.15 Kristallographische Daten von $[\text{Li}_2(\text{12-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$	154
B Danksagung	155
C Lebenslauf	157
D Veröffentlichungen	159
Literaturverzeichnis	161

Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiel eines Katalysatorsystems: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	3
1.2	Zeichnungen zweier unterschiedlicher Typen der <i>ansa</i> -Metallocenene.	4
1.2.1	<i>ansa</i> -Metallocen; BRINTZINGER-Art.	4
1.2.2	<i>ansa</i> -Metallocen; EWEN-Art.	4
1.3	Zeichnungen der aktiven Spezies von Zirconocenkatalysatoren.	4
1.3.1	Siliziumverbrücktes Zirconocenkation.	4
1.3.2	Hypothetisches aluminatverbrücktes Zirconocenzwitterion.	4
2.1	Schema einer Retrosynthese.	5
2.2	Mögliche Beispiele einiger anionischer Liganden „R“.	6
2.3	Beispiele ausgewählter Kronenether.	7
3.1	Strukturmodell von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	9
3.2	Strukturmodell von $[\text{Sm}(\text{AlEt}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))_2]$	10
4.1	Schema der polymeren Bandstruktur der basenfreien Alkalimetalltetraphenylborate.	11
4.2	Strukturmodell von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$	13
4.3	Strukturmodell eines Ausschnitts des polymeren Bands von CsBPh_4	14
4.4	Zeichnung der kürzesten Abstände vom Cäsiumion zum nächsten symmetrieverwandten Molekül	15
4.5	Schema von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$ mit Winkelangaben	15
4.6	Strukturmodell von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	18
4.7	Strukturmodell von $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	18

5.1	Strukturmodell von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$	24
5.2	Ausschnitt der Umgebung des Tetrachlorogallat-Anions von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$	26
5.3	Ausschnitt der Umgebung des Tetrachlorogallat-Anions von LiGaCl_4	26
5.4	Zellzeichnungen von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne Neutralliganden).	27
5.4.1	Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische a-Achse.	27
5.4.2	Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische c-Achse.	27
5.5	Strukturmodelle von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	28
5.5.1	Strukturmodell von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$	28
5.5.2	Strukturmodell von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	28
5.6	Zeichnungen der Umgebung der $[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ -Anionen	30
5.6.1	Umgebung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions.	30
5.6.2	Umgebung des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anions.	30
5.7	Zellzeichnungen von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ (ohne Neutralliganden).	30
5.7.1	Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische a-Achse.	30
5.7.2	Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische c-Achse.	30
5.8	Zellzeichnungen von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne Neutralliganden).	31
5.8.1	Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische a-Achse.	31
5.8.2	Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische c-Achse.	31
5.9	Ausschnitt der Umgebung des Tetrachloroaluminats von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$	31
5.10	Umgebung der Tetrachlorometallat-Anionen mit eingezeichneten Wechselwirkungen.	32
5.10.1	Ausschnitt der Umgebung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions.	32
5.10.2	Ausschnitt der Umgebung des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anions.	32
5.11	Strukturmodell von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$	36
5.12	Strukturmodell von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$	36
5.13	Zeichnungen der CsCl-artigen Struktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ bzw. $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne Neutralliganden).	37

5.13.1	Umgebung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions.	37
5.13.2	Umgebung des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anions.	37
5.14	Umgebung der Tetrachlorometallat-Anionen mit eingezeichneten Wechselwirkungen bis 320 pm.	38
5.14.1	Ausschnitt der Umgebung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions.	38
5.14.2	Ausschnitt der Umgebung des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anions.	38
6.1	Strukturmodell von $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$	43
6.2	Nummerierungsschema im Fluoren.	44
6.3	Zeichnung von Grenzstrukturen des Fluorenyls.	45
6.4	Zeichnungen mit Angaben der Bindungslängen vom Fluorenylanion und C9-substituiertem Fluorenderivat	46
6.4.1	Zeichnung des Fl^- -Anions	46
6.4.2	Zeichnung des C9-substituierten Fluoren-Derivats.	46
6.5	Substitutionsschema ausgehend von Kaliumtetrachlorogallat-bis(15-Krone-5).	48
6.6	Ausschnitt der IR-Spektren von $\text{KGaCl}_{4-x}\text{Fl}_x \cdot 2(15\text{-Krone-5})$ in KBr nach Schema aus Abb. 6.7.	48
6.7	Substitutionsschema ausgehend von Kaliumtetrachlorogallat.	49
6.8	Strukturmodell von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$	51
6.9	Strukturmodell von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	52
6.10	Strukturmodell der $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anionen	52
6.11	Strukturmodell des $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anions von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	53
6.12	Strukturmodell von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot 2 \text{ THF}$	54
6.13	Strukturmodell des Chlorotris(fluorenyl)gallatanions	55
6.14	Strukturmodell von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$	57
6.15	Strukturausschnitt des $[\text{GaFl}_4]^-$ -Anions	57
6.16	Schema zur Untersuchung des chemischen Verhaltens von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	58

6.18	Strukturmodell von CarbCH ₂ NMe ₂ GaMe ₃	59
6.17	Strukturmodell von [K(15-Krone-5) ₂][GaCarb ₂ Fl ₂]	60
6.19	Strukturmodelle zweier Fragmente des [GaCarb ₂ Fl ₂] ⁻ -Anions	60
6.19.1	Strukturmodell des GaCarb ₂ -Fragments.	60
6.19.2	Strukturmodell des GaFl ₂ -Fragments.	60
6.20	Nummerierungsschema im Carbazol.	61
6.21	Strukturausschnitte zur Darstellung der Hybridisierungen der Stickstoffatome N1 und N2 und der Kohlenstoffatome C29 und C49	61
6.21.1	Darstellung der sp ² -Hybridisierung der Stickstoffatome (N1 und N2).	61
6.21.2	Darstellung der sp ³ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome (C29 und C49).	61
6.22	Strukturausschnitt zur deutlichen Darstellung des Torsionswinkels . . .	62
6.23	Strukturausschnitt zur deutlichen Darstellung der unterschiedlichen Abknickwinkel	62
6.24	Strukturmodell von [Li ₂ (12-Krone-4) ₃][AlH ₄] ₂	68
6.25	Ausschnitt der Umgebung des Tetrahydridoaluminatanions von [Li ₂ (12-Krone-4) ₃][AlH ₄] ₂	68
7.1	Strukturzeichnung von [CsBPh ₄ (15-Krone-5)]	71
7.2	Strukturzeichnung von [Cs(15-Krone-5) ₂][BPh ₄]	71
7.3	Strukturzeichnungen der Syntheseprodukte von KAlCl ₄ bzw. KGaCl ₄ mit 18-Krone-6 in THF.	72
7.3.1	Strukturzeichnung von [K(18-Krone-6)(thf) ₂][AlCl ₄].	72
7.3.2	Strukturzeichnung von [K(18-Krone-6)(thf) ₂][GaCl ₄].	72
7.4	Strukturzeichnung von [KAlCl ₃ Fl(18-Krone-6)(thf)]	72
7.5	Schema zur Darstellung der erhaltenen Produkte [GaFl ₄] ⁻ und [GaCarb ₂ Fl ₂] ⁻	73
7.6	Strukturzeichnungen von Syntheseprodukten des Schemas aus Abb. 7.5.	73

7.6.1	Strukturzeichnung von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	73
7.6.2	Strukturzeichnung von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	73
7.6.3	Strukturzeichnung von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$	73
7.6.4	Strukturzeichnung von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$	73
8.1	Structure diagram of $[\text{CsBPh}_4(\text{15-crown-5})]$	75
8.2	Structure diagram of $[\text{Cs}(\text{15-crown-5})_2][\text{BPh}_4]$	75
8.3	Structure diagram of the synthesis products of KAlCl_4 resp. KGaCl_4 with 18-crown-6 in THF.	76
8.3.1	Structure diagram of $[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$	76
8.3.2	Structure diagram of $[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$	76
8.4	Structure diagram of $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(\text{18-crown-6})(\text{thf})]$	76
8.5	Synthesis of the products $[\text{GaFl}_4]^-$ and $[\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]^-$	77
8.6	Structure diagram of synthesis-products of the scheme of Fig. 8.5.	77
8.6.1	Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	77
8.6.2	Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	77
8.6.3	Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$	77
8.6.4	Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$	77
3.1	IR-Spektrum von $\text{CsBPh}_4 \cdot (\text{15-Krone-5})$ in KBr.	88
3.2	IR-Spektrum von $\text{KBPh}_4 \cdot 2 (\text{15-Krone-5})$ in KBr.	90
3.3	IR-Spektrum von $\text{CsBPh}_4 \cdot 2 (\text{15-Krone-5})$ in KBr.	91
3.4	IR-Spektrum von $\text{LiGaCl}_4 \cdot 2 (\text{12-Krone-4})$ in KBr.	93
3.5	IR-Spektrum von KGaCl_4 in KBr.	94
3.6	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_4 \cdot (\text{18-Krone-6})$ in KBr.	96
3.7	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_4 \cdot 2 (\text{15-Krone-5})$ in KBr.	98
3.8	IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_4 \cdot (\text{18-Krone-6})$ in KBr.	100
3.9	IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_4 \cdot 2 (\text{15-Krone-5})$ in KBr.	102
3.10	IR-Spektrum von $\text{CsAlCl}_4 \cdot 2 (\text{15-Krone-5})$ in Nujol.	104
3.11	IR-Spektrum von $\text{CsGaCl}_4 \cdot 2 (\text{15-Krone-5})$ in KBr.	106

3.12	IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_3\text{Fl} \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.	108
3.13	IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_3\text{Fl} \cdot (18\text{-Krone-6})$ in KBr.	109
3.14	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	111
3.15	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	113
3.16	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	115
3.17	IR-Spektrum von $\text{KGaClFl}_3 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	116
3.18	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	118
3.19	IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	120
3.20	IR-Spektrum von $\text{KGaClFl}_3 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	122
3.21	IR-Spektrum von $\text{KGaFl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	124
3.22	IR-Spektrum von $\text{KGaCarb}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.	126
3.23	IR-Spektrum von $\text{LiAlH}_4 \cdot 1.5$ (12-Krone-4) in KBr.	127
4.1	IR-Spektrum der Umsetzung von 4.1 in Nujol.	131
4.2	IR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von 4.2 in KBr.	133
A.1	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung). . . .	140
A.2	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ (ohne H-Atome).	141
A.3	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung). .	142
A.4	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne H-Atome).	143
A.5	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung) . .	144
A.6	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung)	145
A.7	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	146

A.8	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	147
A.9	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	148
A.10	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$ (ohne H-Atome).	149
A.11	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	150
A.12	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot 2 \text{ THF}$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	151
A.13	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	152
A.14	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).	153
A.15	Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ (ohne H-Atome).	154

Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ und $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	17
4.2	Vergleich der Sandwichkationen $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ und $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ anhand charakteristischer Daten.	19
5.1	röntgenographisch untersuchte basenfreie Alkalimetalltetrachloroaluminate und -gallate.	21
5.2	röntgenographisch untersuchte basenstabilisierte Alkalimetalltetrachloroaluminate und -gallate.	22
5.3	Abstände der Chlorid–Wasserstoff-Wechselwirkungen aus Abb. 5.2 (bis 320 pm).	26
5.4	Abstände der Chlorid–Lithium-Wechselwirkungen aus Abb. 5.3.	26
5.5	Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$	29
5.6	Abstände der Chlorid–Wasserstoff-Wechselwirkungen aus Abb. 5.9 (bis 320 pm).	31
5.7	Abstände der Chlorid–Kalium-Wechselwirkungen der basenfreien Verbindungen KAlCl_4 und KGaCl_4	33
5.7.1	Abstände der Chlorid–Kaliumwechselwirkungen aus Abb. 5.10.1	33
5.7.2	Abstände der Chlorid–Kaliumwechselwirkungen aus Abb. 5.10.2	33
5.8	Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von KAlCl_4 und KGaCl_4	33

5.9	Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von [K(18-Krone-6)(thf) ₂][AlCl ₄] und [K(18-Krone-6)(thf) ₂][GaCl ₄]	34
5.10	Chlorid–Neutralligandwasserstoff-Abstände bis 320 pm.	39
5.10.1	[K(18-Krone-6)(thf) ₂][AlCl ₄]	39
5.10.2	[K(18-Krone-6)(thf) ₂][GaCl ₄]	39
6.1	röntgenographisch untersuchte Alkalimetallfluorenylgallate.	41
6.2	Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von [KAlCl ₃ Fl(18-Krone-6)(thf)] und [KGaCl ₃ Fl(18-Krone-6)(thf)]	43
6.3	ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) der Anionen [GaCl _{4-x} Fl _x] ⁻	63
6.4	ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) der Anionen [GaR ₂ Fl ₂] ⁻	63
6.5	Abstände der Hydrid–Wasserstoff-Wechselwirkungen von Abb. 6.25 (bis 260 pm).	68
6.6	röntgenographisch untersuchte Verbindungen mit einem nackten Tetrahydridoaluminatanion.	69
5.1	Sicherheitsdaten der verwendeten Substanzen	137
A.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [CsBPh ₄ (15-Krone-5)].	140
A.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][BPh ₄].	141
A.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cs(15-Krone-5) ₂][BPh ₄].	142
A.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Li(12-Krone-4) ₂][GaCl ₄].	143
A.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][AlCl ₄].	144
A.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][GaCl ₄].	145
A.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(18-Krone-6)(thf) ₂][AlCl ₄].	146
A.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(18-Krone-6)(thf) ₂][GaCl ₄].	147
A.9	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [KAlCl ₃ Fl(18-Krone-6)(thf)].	148
A.10	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][GaCl ₃ Fl].	149
A.11	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][GaCl ₂ Fl ₂].	150

A.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][GaClFl ₃] · 2 THF	151
A.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][GaFl ₄] . . .	152
A.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [K(15-Krone-5) ₂][GaCarb ₂ Fl ₂].	153
A.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Li ₂ (12-Krone-4) ₃][AlH ₄] ₂ . .	154

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
[2.2.2]Benzokryptand	1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyclo[8.8.8]hexacosan
Anthra	Anthracenid(-Dianion)
Benz	Benzyl(-Rest)
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl(-Rest)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl(-Rest)
C _{6Z}	Zentrum eines Phenylrings
Carb	Carbazolid(-Anion)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CSD	Crystal Structure Database
Cp	Cyclopentadienid(-Anion)
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienid(-Anion)
DME, GLYME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl(-Rest)
Fl	Fluorenid(-Anion)
Hal	Halogenid(-Anion)
HCp	1,3-Cyclopentadien
HCp [*]	Pentamethyl-1,3-cyclopentadien
HFl	Fluoren
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl(-Rest)

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

IR	Infrarot
Ind	Indenid(-Anion)
M ^I	Alkalimetallion
M ^{III}	dreifach positiv geladenes Ion der 13. Gruppe
Me	Methyl(-Rest)
n. b.	nicht bestimmt
$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen
o. g.	oben genannt
O _{nZ}	Zentrum eines Kronenetherliganden ermittelt aus den Lagen der n Sauerstoffatome dieses Liganden (n = 4 – 6)
Ph	Phenyl(-Rest)
PMDTA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
Py	Pyridin
ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TMTCT	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
Tol	Toluol

I

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Mit der Entwicklung der Polymerchemie in den 20er Jahren befreiten sich die Kunststoffe aus ihrer untergeordneten Rolle der Ersatzstoffe. Die erste großtechnische Herstellung von Polyethylen gelang Mitte der 30er Jahre unter Verwendung hoher Drücke, hoher Temperaturen und dem Zusatz von Radikalstartern. ZIEGLER *et al.* entwickelte 1953 ein Katalysatorsystem ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$), das Ethylen bei Normaldruck und Raumtemperatur polymerisierte. [1] NATTA *et al.* zeigte ein Jahr später, dass mit Hilfe von Systemen aus Metallhalogeniden der 4. und 5. Gruppe und Metallalkylen

der 2. und 13. Gruppe auch stereoselektive Polymerisationen möglich sind. [2] Diese Entdeckungen führten innerhalb kürzester Zeit zu einem starken Aufschwung in der Polymerchemie. Die wissenschaftliche Bedeutung spiegelt sich in der Vergabe des Nobelpreises für Chemie an K. ZIEGLER und G. NATTA im Jahr 1963 wider.

Die Entdeckung von KAMINSKY *et al.* im Jahr 1980 erweiterte das Prinzip auf die homogene Polymerisation mit Katalysatorsystemen auf Zirkonocen-Methylaluminoxan-Basis (Abb. 1.1). [3] Ein weiterer entscheidender Durchbruch auf diesem Forschungsgebiet gelangen BRINTZINGER *et al.* und EWEN *et al.* unabhängig voneinander mit der Entdeckung sogenannter *ansa*-Metallocene (*ansa* = lat. Henkel, Schlinge) im Jahr 1982 (Abb. 1.2).

Heute existiert eine Vielzahl von Verbindungen sogenannter Zirkonocenkomplexe. Auch das Interesse an neuen verwandten Systemen ist immer noch ungebrochen, was durch die industrielle Bedeutung der *Ziegler-Natta-Katalyse* deutlich wird (Jahrespro-

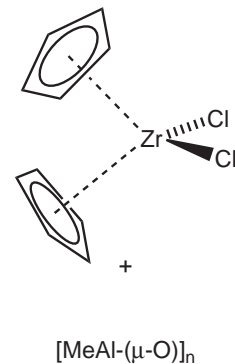
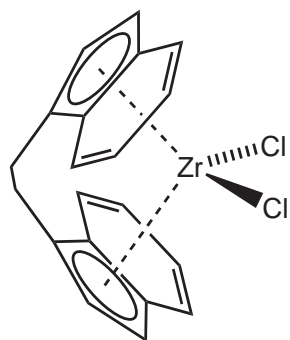
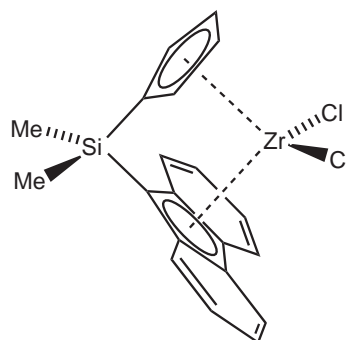


Abb. 1.1: Beispiel eines Katalysatorsystems: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.



1.2.1: *ansa*-Metalloce-
n; BRINTZINGER-Art.

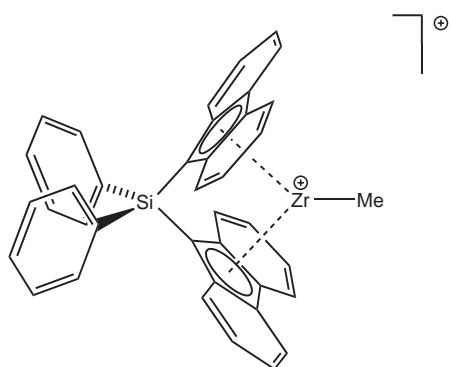


1.2.2: *ansa*-Metalloce-
n; EWEN-Art.

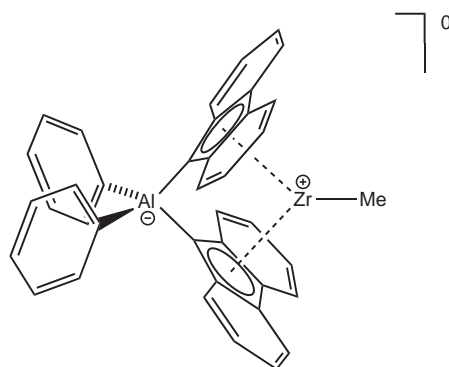
Abb. 1.2: Zeichnungen zweier unterschiedlicher Typen der *ansa*-Metalloce-
nene.

duktion 2001 an Polyethylen waren 52 Mio. t.). [4] Dies macht eine intensive Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet sehr lohnenswert.

Mechanistische Betrachtungen dieser Polymerreaktionen gehen von der Bildung eines positiv geladenen 14 Valenzelektronen Zirkonocensystems als aktive Spezies aus (Abb. 1.3.1). [5,6] Dabei entsteht das komplexe Zirkonocen-kation durch Abstraktion eines Chloroliganden von der Neutralverbindung mittels des Cokatalysators $([MeAl-(\mu-O)]_n)$. In einem hypothetischen aluminatverbrückten Zirkonocenzwitterion (Abb. 1.3.2) wäre eine neutrale 14 Valenzelektronenspezies ausgebildet, ohne dass ein Cokatalysator benötigt würde. Derartige neutrale Systeme sind in der Literatur aber bisher noch nicht beschrieben worden und könnten sich als neue Katalysatorklasse herausstellen.



1.3.1: Siliziumverbrücktes Zirkonocen-
kation.



1.3.2: Hypothetisches aluminatver-
brücktes Zirkonocenzwitterion.

Abb. 1.3: Zeichnungen der aktiven Spezies von Zirkonocenkatalysatoren.

2 Aufgabenstellung

Eine Betrachtung der Retrosynthese der hypothetischen aktiven Spezies „ R_2AlFl_2ZrMe “ (a in Abb. 2.1) führt zum wesentlichen Zielmolekül dieses Forschungsvorhabens, nämlich $(L)MR_2AlFl_2ZrCl_2$ (b). Eine Vorstufe der dreikernigen Alkalimetall-Aluminium-Zirkoniumverbindung wäre der Alkalimetall-Aluminatkomplex $(L)MR_2AlFl_2$ (c), der aus dem analogen Chlorokomplex (d) synthetisiert werden soll. In der Synthese von diesen maßgeschneiderten Aluminaten mit speziellen anionischen Liganden liegt also zunächst die besondere Herausforderung auf diesem Forschungsgebiet.

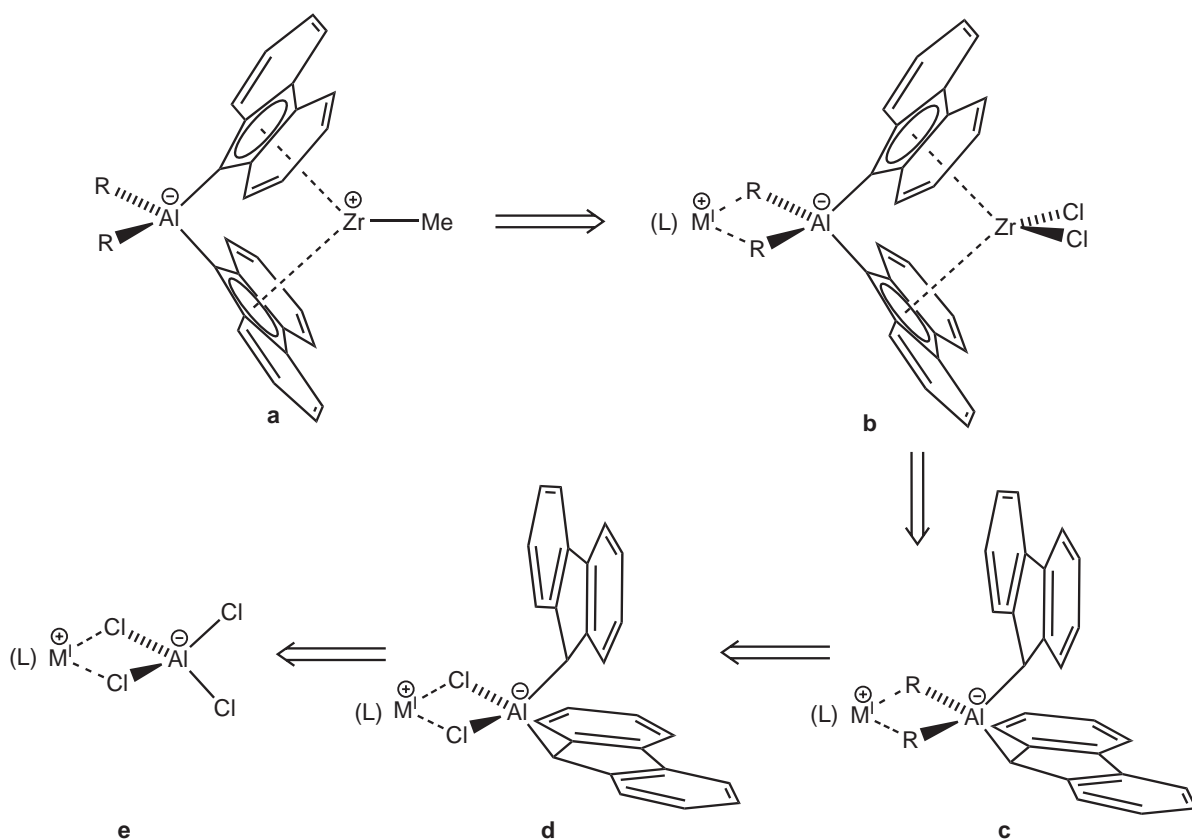


Abb. 2.1: Schema einer Retrosynthese.

2 Aufgabenstellung

Die anionischen Liganden R sollten Donoreigenschaften, d. h. freie Elektronenpaare zur weiteren Koordination der Alkalimetallionen besitzen. Hier bieten sich unter anderem das Cyclopentadienidanion mit seinen Derivaten Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid und auch das Phenylacetylid an (Abb. 2.2). Da in jüngster Vergangenheit schon Erfahrungen mit dem Fluorenylliganden gesammelt werden konnten, [7] soll hierauf der Schwerpunkt liegen.

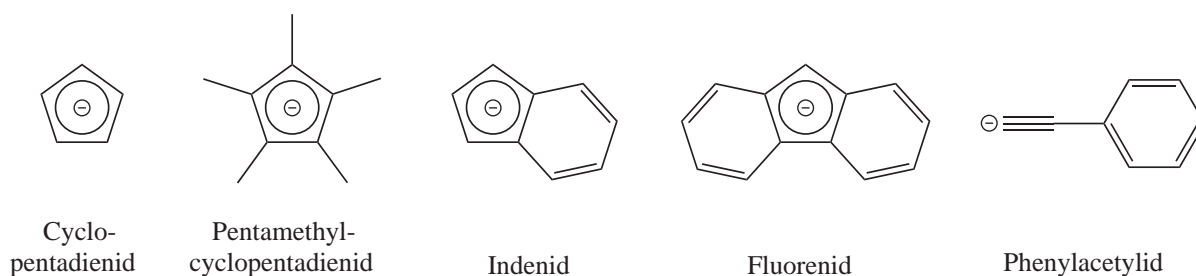
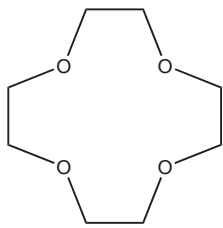


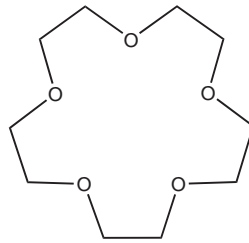
Abb. 2.2: Mögliche Beispiele einiger anionischer Liganden „R“.

Für den Neutralliganden „L“ steht eine Bandbreite von Substraten zur Verfügung. Hierbei bieten sich sowohl offene als auch ringförmig gebaute, einzählige oder mehrzählige stickstoff- oder sauerstoffhaltige Elektronenpaardonoren an. In jüngster Zeit haben sich makrocyclische Polyether vom Typ „Kronenether“ (Abb. 2.3) als Lewis-Base zur Stabilisierung von Alkalimetallorganylen sehr bewährt (Bsp. [KCp(18-Krone-6)] [8] und [NaNCS(15-Krone-5)] [9]). Daher werden diese Liganden auch bevorzugt auf diesem Forschungsgebiet eingesetzt.

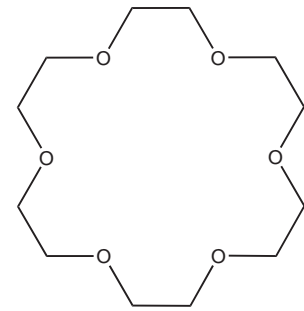
Es sind bisher keine Chloro-Fluorenylaluminatverbindungen der Art (Krone)M^ICl₂AlFl₂ bekannt. Somit ist keine Erfahrung auf diesem Gebiet vorhanden. Aus diesem Grund soll das System auch auf entsprechende Gallatverbindungen erweitert werden, da hier schon erste Erfolge bei dieser Thematik erzielt werden konnten (S. 9).



12-Krone-4



15-Krone-5



18-Krone-6

Abb. 2.3: Beispiele ausgewählter Kronenether.

3 Stand der Forschung

Verbindungen des Typs $M^{III}X_3$ bilden aufgrund der Lewis-Acidität des Zentralions Anionen der Art $[M^{III}X_4]^-$ aus. Hierbei stellt M^{III} ein dreifach positiv geladenes Kation der 13. Gruppe (B, Al, Ga, In und Tl) und X ein Nichtmetall (z. B. Hal ($[N(^nBu)_4][InI_4]$) [10]), NR_2 ($[Li(thf)_4][Ga(N(Benz)_2)_4]$) [11], OR ($[P_2I_5][Al(OC(CF_3)_3)_4]$) [12], Alkyl ($Na[AlEt_4]$) [13]) oder Aryl ($[Li(OEt_2)][GaCl_3(C_6H_3Ph_2)]$) [14]) dar. Es wurde bisher eine Vielzahl von Verbindungen des o. g. Typs mit einem Aluminat- bzw. Gallatanion röntgenographisch untersucht. Gelegentlich ist von Aluminat- und Gallationen mit dem carbocyclischen Liganden Cyclopentadienid ($Na[AlCp_4]$) [15]) und dessen Derivate Pentamethylcyclopentadienid ($[AlCp^*_2][AlCl_3Cp^*]$) [16, 17]), Indenid ($Li[AlInd_4]$) [18]) und Fluorenid ($[Li(thf)_4][GaFl_4] \cdot THF$) [19]) berichtet worden. Mit dem Fluorenylliganden, wie auch bei den erwähnten Cp-Derivaten, ist die Anzahl der Beispiele mit einem Gallation sehr beschränkt. Aluminiumanaloga sind mit dem Fluorenylliganden bisher nicht bekannt.

Wird die Recherche auf Anionen des Typs $[MF_2X_2]^-$ (hier $M = Al$ und Ga) eingeschränkt, lässt sich in der Literatur nur ein Beispiel finden ($[Cs(18\text{-Krone-}6)_2][GaCl_2Fl_2]$) [20]) (Abb. 3.1).

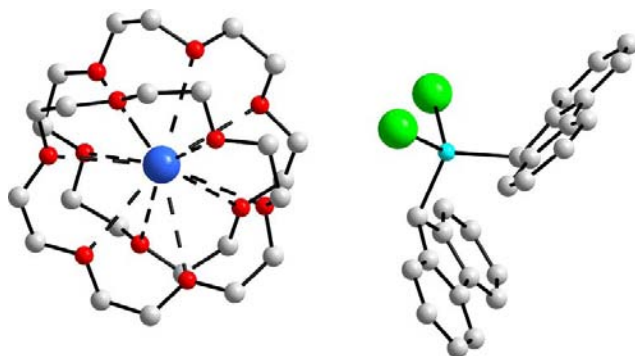


Abb. 3.1: Strukturmodell von $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2][GaCl_2Fl_2]$.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass sowohl mehrere Verbindungen der molekularen Zusammensetzung MR_3 ($M = \text{Al}$ und Ga) (z. B. AlCp_3 [21] und GaCp^*_3 [22]) als auch drei Verbindungen mit einer Al-Fluorenderivat-Bindung ($[\text{Sm}(\text{AlMe}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))_2]$, $[\text{Sm}(\text{AlEt}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))_2]$ (Abb. 3.2) und $[\text{Yb}(\text{AlMe}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3)]$ [23] existieren.

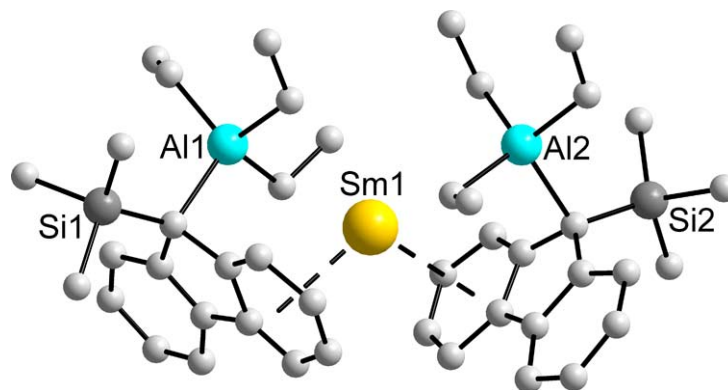


Abb. 3.2: Strukturmodell von $[\text{Sm}(\text{AlEt}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))_2]$ (ohne Wasserstoffatome).

4 Komplexe der Art $M\text{BPh}_4 \cdot x$ (15-Krone-5) ($M = \text{K}, \text{Cs};$ $x = 1, 2$)

Die Darstellungen der Alkalimetalltetraphenylborate sind schon seit 1949 (LiBPh_4) bekannt. [24] Das basenfreie NaBPh_4 war das erste Tetraphenylborat, dessen Struktur im Festkörper aufgeklärt werden konnte. [25] Bei den Alkalimetalltetraphenylboraten handelt es sich um metallorganische Verbindungen. Ihre Luft- und Hydrolysebeständigkeit lassen sie zu leicht zugänglichen Modellverbindungen für ähnlich gebaute „at“-Verbindungen der 13. Gruppe werden. Es ist bekannt, dass die polymere Bandstruktur (Abb. 4.1) der basenfreien $M^I\text{BPh}_4$ durch makrocyclische Polyether wie 18-Krone-6 aufgebrochen werden kann. [26, 27] Schwächere Lewis-Basen, wie z. B. THF sind jedoch nur bei LiBPh_4 ($[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{BPh}_4]$ [28] und $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{BPh}_4]$ [29]) dazu in der Lage.

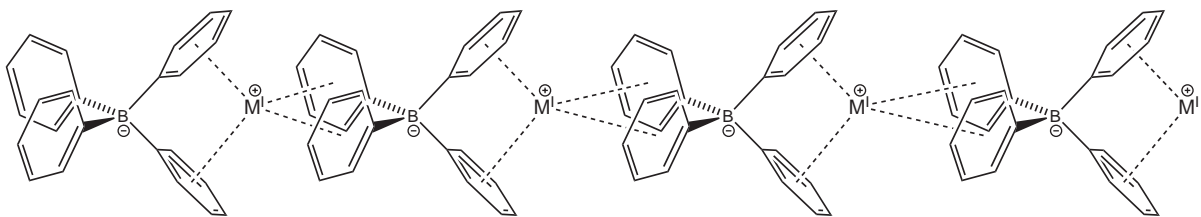
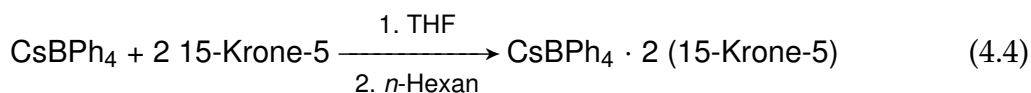
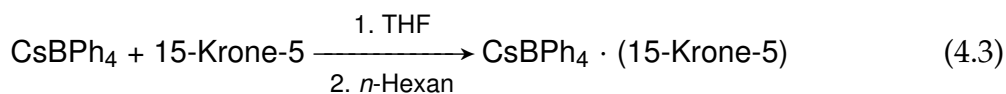
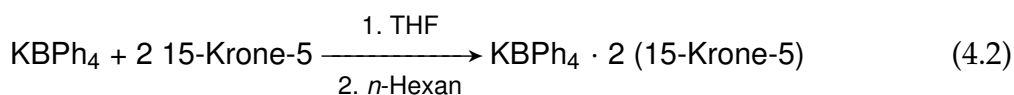
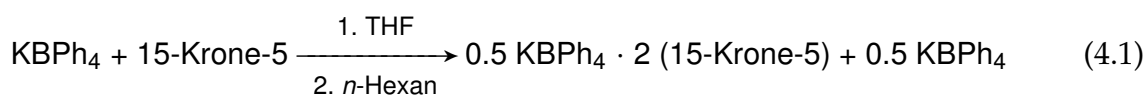


Abb. 4.1: Schema der polymeren Bandstruktur der basenfreien Alkalimetalltetraphenylborate (die Struktur des Lithiumsalzes ist bisher ungelöst).

Es soll nun in diesem Kapitel der Einfluss des Neutralliganden 15-Krone-5 auf KBPh_4 und CsBPh_4 beschrieben werden, indem 15-Krone-5 in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen mit den Salzen versetzt wird.

4.1 Darstellung und Eigenschaften

Die basenfreien Alkalimetalltetraphenylborate werden in THF suspendiert. Danach wird der Kronenether hinzugegeben (RG 4.1 – RG 4.4), worauf spontan ein Lösen des Feststoffs zu beobachten ist. Nach dem Überschichten mit *n*-Hexan fallen innerhalb von zehn Minuten farblose Nadeln aus. Nach dem Auskristallisieren über Nacht wird die überstehende Lösung dekantiert. Die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und danach im Vakuum getrocknet. Es bilden sich die Produkte mit Ausbeuten von 87 % bis 90 %.



Sowohl die basenfreien als auch die Neutralbasenaddukte der Alkalimetalltetraphenylborate sind weder luft- noch hydrolyseempfindlich, aber leicht hygroskopisch. Während die basenfreien Alkalimetalltetraphenylborate einen hohen Schmelzpunkt besitzen ($> 300 \text{ }^\circ\text{C}$), zersetzen sich die Kronenetheraddukte schon ab $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch die Bildung der Kronenetheraddukte ändert sich auch das Lösungsverhalten in polaren organischen Lösungsmitteln. Die Addukte sind in diesen gut löslich, während die basenfreien Verbindungen sowohl in polaren (THF und Aceton) und als auch in unpolaren (*n*-Hexan und Toluol) Lösungsmitteln schlecht löslich sind.

4.2 Röntgenstrukturanalysen

Durch die Züchtung von geeigneten Einkristallen der Verbindungen aus THF/*n*-Hexan-Lösungen und deren Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang die Aufklärung der Festkörperstrukturen dieser Verbindungen. Es ergaben sich dabei die folgenden strukturellen Zusammensetzungen:

- $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$
- $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$
- $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$

4.2.1 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$

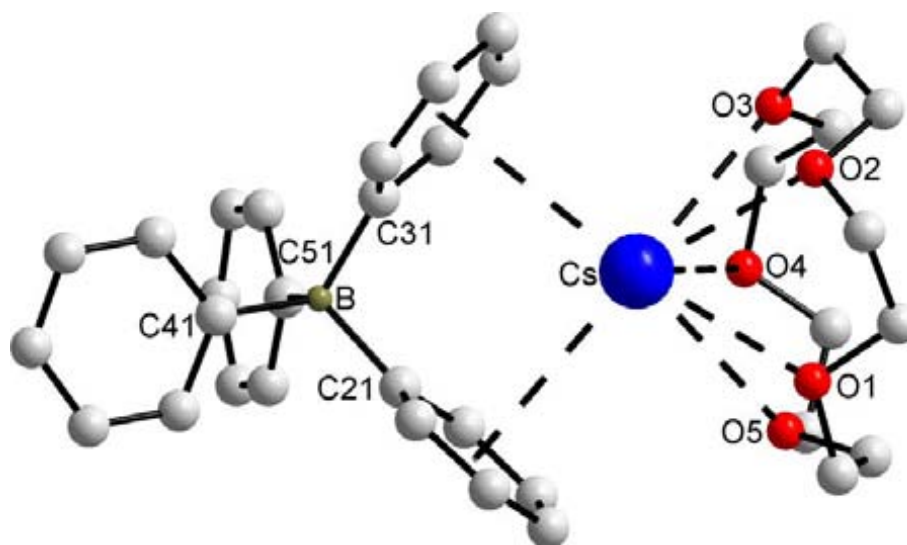


Abb. 4.2: Strukturmodell von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung im Kronenetherliganden sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Cs–O1 315.2(6), Cs–O2 319.6(7), Cs–O3 304.7(7), Cs–O4 330.0(12), Cs–O5 319.8(6), Cs–Ebene_{O1–O5} 205.2(3), Cs–C_{20_{6Z}} 337.13(4), Cs–C_{30_{6Z}} 341.38(4), B–C₂₁ 164.3(3), B–C₃₁ 163.8(3), B–C₄₁ 163.9(3), B–C₅₁ 163.8(3), C₂₁–B–C₃₁ 103.0(2), C₂₁–B–C₄₁ 110.6(2), C₂₁–B–C₅₁ 112.6(2), C₃₁–B–C₄₁ 113.3(2), C₃₁–B–C₅₁ 112.4(2), C₄₁–B–C₅₁ 105.1(2).

Die Verbindung kristallisiert triklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) und hat eine molekulare Aggregation. Das bedeutet, dass der Kronenetherligand

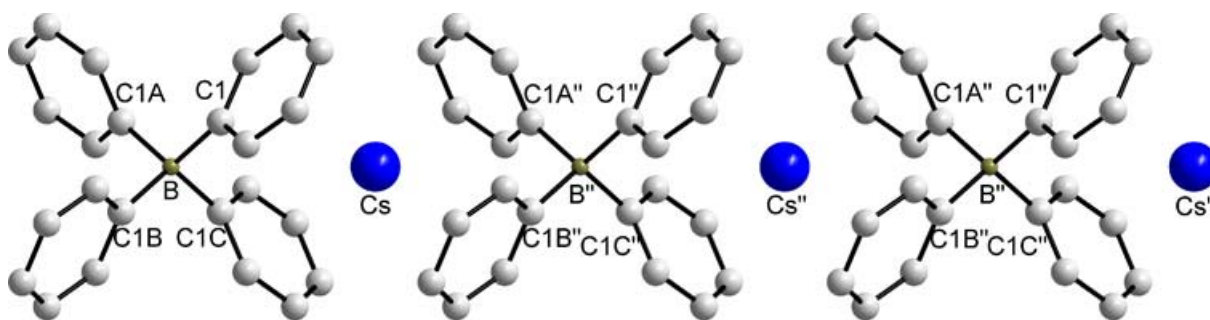


Abb. 4.3: Strukturmodell eines Ausschnitts des polymeren Bands von $CsBPh_4$ [30]. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Winkel (in $^\circ$): C1-B-C1C 104.06(6), C1-B-C1B 112.24(7), C1-B-C1A 112.24(7), C1A-B-C1B 104.06(6), C1A-B-C1C 112.24(7), C1B-B-C1C 112.24(7).

in der Lage ist, das polymere Band des basenfreien $CsBPh_4$ (Abb. 4.3) aufzuspalten und molekulare Einheiten zu bilden. Das Cäsiumion besitzt die Koordinationszahl sieben, wobei die jeweils einfache Koordination an die Phenylringe des unverbrückenden Tetraphenylborats η^6 -artig ist. Dies ist der erste Fall, bei dem eine Koordinierung dieser Art zwischen dem Cäsiumion und dem Tetraphenylborat bei einem Basenaddukt eines Alkalimetalltetraphenylborats beobachtet wurde. Durch diese Koordinierung bleibt es, verglichen mit der basenfreien Verbindung, bei einer Verzerrung im tetraedrischen Aufbau des Tetraphenylborats, wodurch der Winkel der zum Cäsiumion koordinierenden Phenylringe mit dem Borat auf $103.0(2)^\circ$ verringert wird (C21-B-C31) (Abb. 4.2). Diese Verzerrung ist auch im polymeren Band des basenfreien $CsBPh_4$ zu beobachten, bei dem von den sechs im Tetraeder gebildeten Winkeln zwei den Wert von 104.06° und vier den Wert von 112.24° aufweisen (Abb. 4.3). Der Winkel, den die beiden unkoordinierten Phenylringe im Basenaddukt aufspannen (C41-B-C51), beträgt $105.1(2)^\circ$, so dass nur von einer leichten „Entspannung“ des Tetraeders gegenüber der basenfreien Verbindung gesprochen werden kann.

Die Abstände der Phenylkohlenstoffatome zum Cäsiumion variieren von $357.3(3)$ pm (C32) bis $376.3(4)$ pm (C35). Die Zentren der Phenylringe, gebildet aus C21–C26 ($C20_{6Z}$) bzw. C31–C36 ($C30_{6Z}$), sind $337.10(4)$ pm ($C20_{6Z}$) bzw. $341.29(4)$ pm ($C30_{6Z}$) vom Cs^+ -Ion entfernt. Die zwei kürzesten Abstände vom Cäsiumion zum benachbarten Molekül betragen $405.9(5)$ pm (C43'') und $418.5(6)$ pm (C44'') (η^2 -Wechselwirkung). Der

nächst kürzere Abstand zum Nachbarmolekül beträgt 520.0(8) pm (C45'') (Abb. 4.4). Hier kann nicht mehr von einer sekundären Wechselwirkung ausgegangen werden.

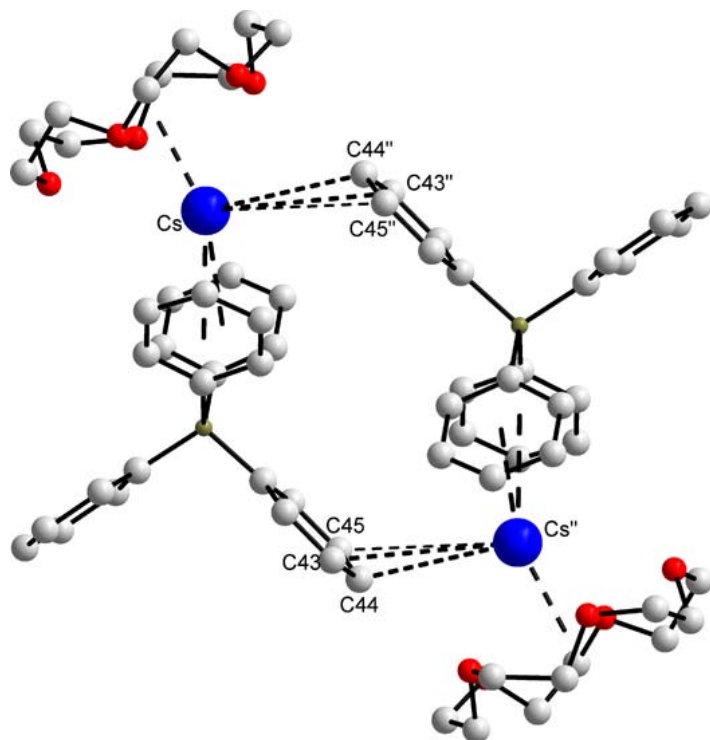


Abb. 4.4: Zeichnung der kürzesten Abstände vom Cäsiumion der molekularen Einheit zum nächsten symmetrieverwandten Molekül. Ausgewählte Abstände (in pm): Cs–C43'' 405.9(5), Cs–C44'' 418.5(6), Cs–C45'' 520.0(8).

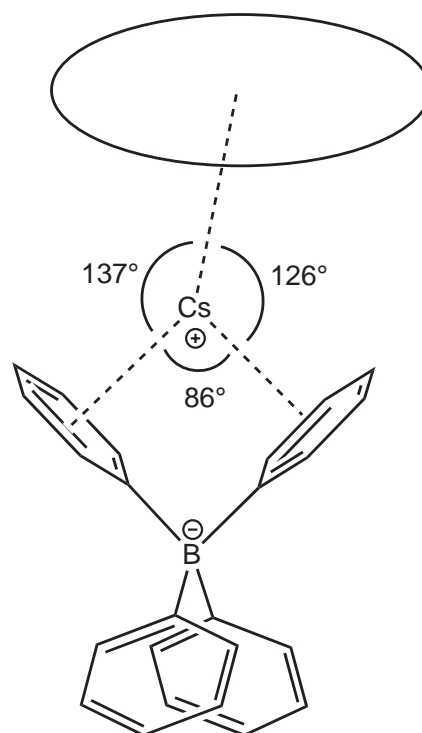


Abb. 4.5: Schema von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$ mit Winkelangaben.

Berücksichtigt man die sekundären Wechselwirkungen kann dieses Molekül auch als Dimer aufgefasst werden. Die beschriebene η^2 -Wechselwirkung eines weiteren Phenylrings des Nachbarmoleküls komplettiert eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie ($\text{O}_{5Z}/\text{Cs}/\text{C}_{20_{6Z}}/\text{C}_{30_{6Z}}$)¹ am zentralen Cäsiumion mit Winkel von $82.39(3)^\circ$ ($\text{C}_{43}\text{-Cs-C}_{30_{6Z}}$) bis $136.683(5)^\circ$ ($\text{O}_{5Z}\text{-Cs-C}_{30_{6Z}}$) (Abb. 4.4). Das Cs^+ -Ion befindet sich $48.67(2)$ pm außerhalb der Grundfläche des Tetraeders ($\text{C}_{20_{6Z}}/\text{C}_{30_{6Z}}/\text{O}_{5Z}$). Dies ist auch dadurch erkennbar das die Summe der Winkel zwischen $\text{C}_{20_{6Z}}/\text{C}_{30_{6Z}}/\text{O}_{5Z}$ 349° beträgt und damit $< 360^\circ$ ist (Abb. 4.5). Die schwächere η^2 -Wechselwirkung bewirkt

¹Bei O_{5Z} handelt es sich um den Mittelpunkt des 15-Krone-5-Liganden, gebildet aus den Lagen der Sauerstoffatome.

ein Abknicken des Kronenetherliganden. Das Abknicken ist der Koordinierung entgegengesetzt. Der entstehende Winkel beträgt 150.32° (O_{5Z} -Cs-B). Hierbei kann nicht gesagt werden, ob das Abknicken durch die Koordinierung hervorgerufen wird oder ob das Abknicken die Koordinierung begünstigt. Die Länge der aromatischen C=C-Bindungen im $[BPh_4]^-$ -Anion werden von der beobachteten Wechselwirkung nicht messbar beeinflusst.

Der Kronenetherligand wurde in zwei unabhängigen Lagen (jeweils 50 %) verfeinert und die Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände auf 150 pm bzw. 142 pm fixiert (DFIX-Option), so dass eine genaue Diskussion des Kronenetherliganden für sich nicht sinnvoll ist. Die Ebenen der beiden berechneten Lagen stehen in einem Winkel von $6.7(3)^\circ$ zueinander. Durch dieses fast parallele Vorliegen kann eine seriöse Diskussion über das Abwinkeln des Kronenetherliganden geführt werden. Die Cäsium-Sauerstoff-Abstände variieren zwischen 285.2(2) pm und 320.4(2) pm (Mittelwert = 296.0) bei der „ersten“ Lage des Kronenetherliganden Krone (O1 – O5) und 279.8(2) pm und 311.5(3) pm (Mittelwert = 291.7) bei der „zweiten“ Lage (O6 – O10).

Es sind noch zwei weitere Alkalimetalltetraphenylborate mit (allerdings nur einer) η^6 -Koordinierung zwischen Alkalimetallion und Phenylring des Tetraphenylborats in der kristallographischen Datenbank vertreten ($[CsBPh_4(18\text{-Krone-6})] \cdot THF$ [31] und $[C_3H_3N_2(CH_2(Py))(CH_2OH))_2Na(BPh_4)(H_2O)][BPh_4]$ [32]). Bei der Cäsiumverbindung werden Abstände zwischen Cs^+ -Ion und Phenylringkohlenstoffatomen von 351.4(5) pm bis 376.0(5) pm beobachtet. Bei der Natriumverbindung liegen diese Abstände in einem Bereich von 268.2(3) pm bis 307.6(3) pm. Die literaturbekannte Verbindung $[CsBPh_4(18\text{-Krone-6})] \cdot THF$ besitzt somit Cs–C-Abstände derselben Größenordnung wie der hier vorgestellte Komplex $[CsBPh_4(15\text{-Krone-5})]$.

4.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $[K(15\text{-Krone-5})_2][BPh_4]$ und $[Cs(15\text{-Krone-5})_2][BPh_4]$

Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit jeweils einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Es werden

große Ähnlichkeiten der kristallographischen Daten beobachtet (Tab. 4.1). Sowohl die Länge der Achsen a , b und c als auch die Beträge der Winkel β stimmen nahezu überein, so dass auch die Zellvolumina fast identisch sind. Bemerkenswert ist allerdings, dass sich bei der Cäsiumverbindung eine Elementarzelle mit einem geringeren Volumen ausbildet.

Tab. 4.1: Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ und $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$.

	$[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	$[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	$a = 1172.91(6)$ pm $b = 1948.0(1)$ pm $c = 1905.16(9)$ pm $\beta = 90.080(1)^\circ$	$a = 1156.82(5)$ pm $b = 1954.10(8)$ pm $c = 1907.61(8)$ pm $\beta = 92.948(1)^\circ$
Zellvolumen	$4353.0(4) \times 10^6$ pm ³	$4306.5(3) \times 10^6$ pm ³
Z	4	4
ρ	1.219 g/cm ³	1.377 g/cm ³
Messtemperatur	23 °C	-120 °C

Beide Komplexe besitzen einen salzartigen Aufbau mit einem komplexen Bis(15-Krone-5)kaliumion bzw. -cäsiumion und einem nicht an das Metallion koordinierten, also „nackten“ Tetraphenylboratanion (Abb. 4.6 und Abb. 4.7).

Das M^+ -Ion ist $\eta^5:\eta^5$ -artig und damit zehnfach durch die jeweils fünf Sauerstoffatome der Kronenetherliganden koordiniert. Das komplexierte Ion lässt sich in Analogie zu den Metallocenen als Sandwichkation beschreiben, wobei das M^+ -Ion hier nicht von zwei carbanionischen Resten, sondern von zwei makrocyclischen Polyethern komplexiert wird. Das bedeutet, dass es zum vollständigen Abbau der polymeren Struktur des basenfreien Salzes MBPh_4 und zur Bildung von Ionenpaaren kommt. Dies zeigt, dass beim Cäsiumtetraphenylborat der Abbau der polymeren Struktur des basenfreien CsBPh_4 über eine molekulare Aggregation des $\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})$ (Kap. 4.2.1) zu einem separierten Ionenpaar erreichbar ist. Beim Kaliumtetraphenylborat ist dagegen nur der polymere Abbau zum Salz möglich. Hier bildet sich sowohl bei der Umsetzung

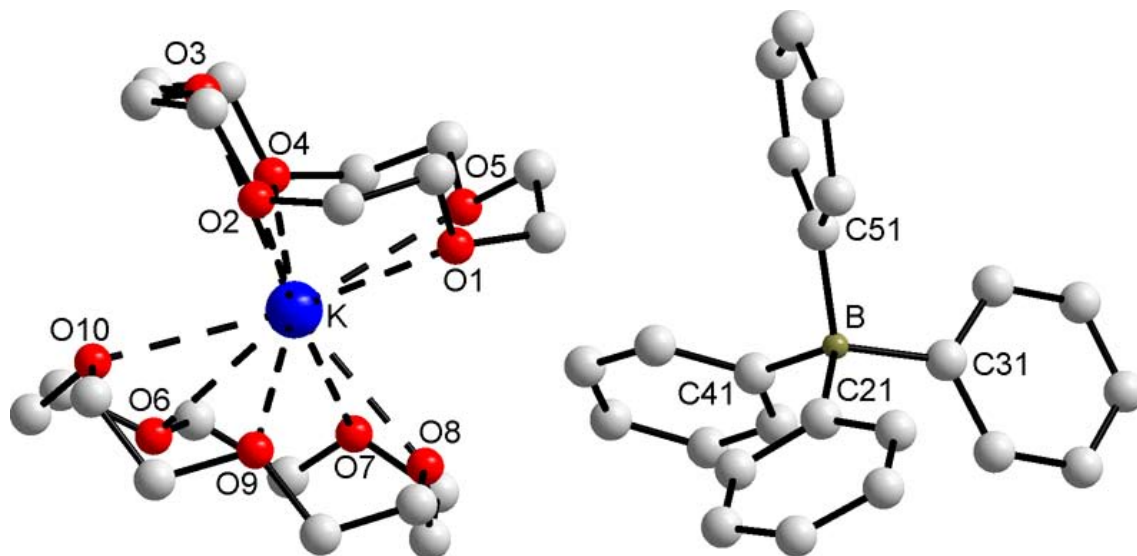


Abb. 4.6: Strukturmodell von $[K(15\text{-Krone-}5)_2][BPh_4]$. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K–O1 286.5(2), K–O2 297.3(2), K–O3 320.4(2), K–O4 285.2(2), K–O5 290.1(2), K–O6 311.5(3), K–O7 288.9(2), K–O8 279.8(2), K–O9 287.2(2), K–O10 291.4(2), K–Ebene_{O1-O5} 176.93(11), K–Ebene_{O6-O10} 170.08(12), B–C21 165.7(3), B–C31 164.0(3), B–C41 164.7(3), B–C51 165.3(3), C21–B–C31 110.7(2), C21–B–C41 110.7(2), C21–B–B51 109.2(2), C31–B–C41 107.2(2), C31–B–C51 110.2(2), C41–B–C51 108.7(2), Ebene_{O1-O5}–Ebene_{O6-O10} 10.45(10).

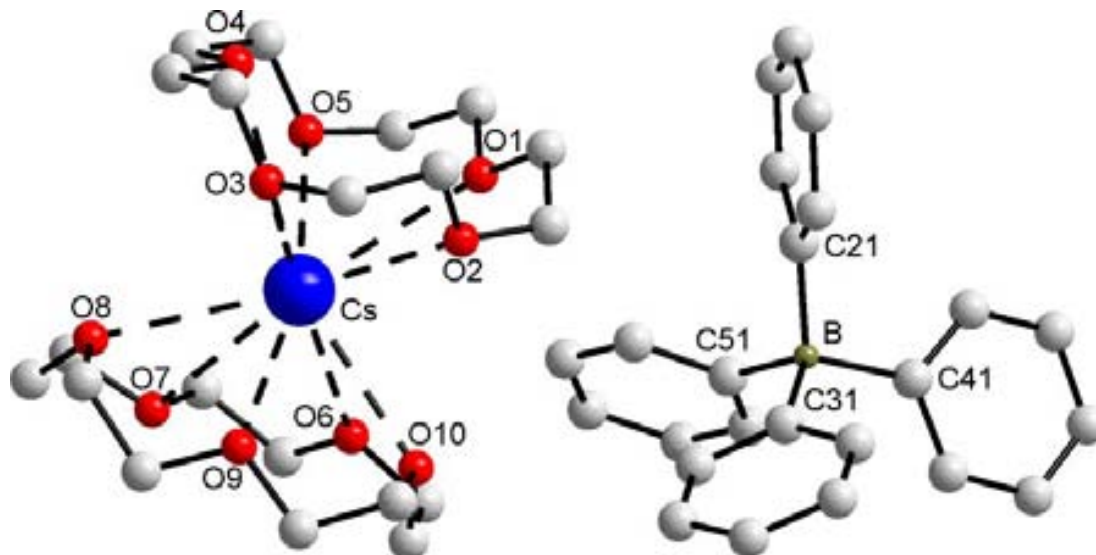


Abb. 4.7: Strukturmodell von $[Cs(15\text{-Krone-}5)_2][BPh_4]$. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung im Kronenetherliganden sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Cs–O1 310.61(14), Cs–O2 308.28(12), Cs–O3 314.39(14), Cs–O4 332.79(15), Cs–O5 305.18(13), Cs–O6 310.65(14), Cs–O7 325.34(14), Cs–O8 308.33(14), Cs–O9 307.79(15), Cs–O10 301.7(2), Cs–Ebene_{O1-O5} 202.23(6), Cs–Ebene_{O6-O10} 195.23(8), B–C21 165.1(2), B–C31 164.8(2), B–C41 164.1(2), B–C51 164.2(2), C21–B–C31 109.91(12), C21–B–C41 109.70(12), C21–B–B51 108.28(13), C31–B–C41 110.16(13), C31–B–C51 110.65(13), C41–B–C51 108.10(12), Ebene_{O1-O5}–Ebene_{O6-O10} 12.21(6).

von KBPh_4 mit 15-Krone-5 im Verhältnis 1:1 (RG 4.1, S. 12), als auch im Verhältnis 1:2 (RG 4.2, S. 12) die salzartige Verbindung $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$.

Die beiden besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden stehen bei der Kaliumverbindung in einem Winkel von $10.45(10)^\circ$ und beim Cäsiumanalogon in einem Winkel von $12.16(5)^\circ$ zueinander (Tab. 4.2). Das unkoordinierte Tetraphenylboratanion bildet einen nahezu idealen Tetraeder mit Winkeln von $107.2(2)^\circ$ bis $110.7(2)^\circ$ beim Kaliumtetraphenylborat-Salz und von $108.10(12)^\circ$ bis $110.65(13)^\circ$ bei der Cäsiumverbindung aus. Die Cäsium–Sauerstoff-Abstände variieren zwischen $305.20(13)$ pm und $332.79(15)$ pm (Mittelwert = 314.25 pm) bei $\text{Krone}_{\text{O1-O5}}$ und $301.7(2)$ pm und $325.34(14)$ pm (Mittelwert = 310.9 pm) bei $\text{Krone}_{\text{O6-O10}}$ (Abb. 4.7). Die Kalium–Sauerstoff-Abstände dagegen variieren zwischen $285.2(2)$ pm und $320.4(2)$ pm (Mittelwert = 296.0 pm) bei $\text{Krone}_{\text{O1-O5}}$ und $279.8(2)$ pm und $311.5(3)$ pm (Mittelwert = 291.7 pm) bei $\text{Krone}_{\text{O6-O10}}$ (Abb. 4.6).

Tab. 4.2: Vergleich der Sandwichkationen $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ und $[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ anhand charakteristischer Daten.

	$[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$	$[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2]^+$
kleinster $\text{M}^+ - \text{O}$ -Abstand (in pm)	$279.8(2)$ (O8)	$301.7(2)$ (O10)
größter $\text{M}^+ - \text{O}$ -Abstand (in pm)	$320.4(2)$ (O3)	$332.79(15)$ (O4)
Abstand $\text{M}^+ - \text{Ebenen}$ (in pm)	$170.08(12)$; $176.93(11)$	$195.23(8)$; $202.23(6)$
Winkel zwischen den Ebenen (in $^\circ$)	$10.45(10)$	$12.21(6)$

Es sind eine Vielzahl von Verbindungen mit einer $\text{K}^+ - 15\text{-Krone-5}$ -Koordinierung beschrieben worden. Dabei kommt es nahezu ausschließlich zur Bildung eines $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Sandwichkations. Es werden hier $\text{K} - \text{O}$ -Koordinierungen¹ von $262(2)$ pm [35] bis $321(2)$ pm [35] beobachtet. Bei den Verbindungen spannen die beiden Liganden einen Winkel von $1.9(2)^\circ$ [34] bis $10.0(5)^\circ$ [35] auf. Dies steht in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten des $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$.

Es sind nur 14 Verbindungen mit einer $\text{Cs}^+ - 15\text{-Krone-5}$ -Koordinierung bekannt.

¹Es wurden ausgewählte charakteristische Daten von fünf Verbindungen mit einem $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kation verglichen. [33–37]

Von diesen sind acht Verbindungen mit einem $[Cs(15\text{-Krone-}5)_2]^+$ -Kation in der Literatur bisher beschrieben worden. Es sind jeweils drei Verbindungen mit einem $[Cs(15\text{-Krone-}5)]^+$ -Kation und einem $[Cs(15\text{-Krone-}5)(18\text{-Krone-}6)]^+$ -Kation literaturbekannt. Bei den Verbindungen mit einem $[Cs(15\text{-Krone-}5)_2]^+$ -Sandwichkation findet man Cs–O-Koordinierungen, die von 302.1(8) pm [38] bis 339.7(11) pm [39] reichen. Es werden Winkel, die sich zwischen den beiden Liganden bilden, von 0° [40,41] bis $16.39(3)^\circ$ [42] beobachtet. Insofern kann gesagt werden, dass die ermittelten Werte von $[Cs(15\text{-Krone-}5)_2][BPh_4]$ mit den Literaturwerten übereinstimmen.

5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K$; $M^{III} = Al, Ga$; $x = 1, 2$; $L = 12\text{-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6}$)

Die Festkörperstruktur von $NaAlCl_4$ wurde im Jahr 1951 von BAENZIGER gelöst. [43]
 Die Strukturen weiterer basenfreier Alkalimetalltetrachloroaluminat- und -gallate sind Mitte der 70er Jahre bestimmt worden (Tab. 5.1).

Tab. 5.1: röntgenographisch untersuchte basenfreie Alkalimetalltetrachloroaluminat- und -gallate.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	Jahr	Literatur
$LiAlCl_4$	monoklin	$P2_1/c$	1977	[44]
$NaAlCl_4$	orthorhombisch	$P2_12_12_1$	1951	[43]
$KAlCl_4$	monoklin	$P2_1$	1978	[45]
$CsAlCl_4$	orthorhombisch	$Pnma$	1979	[46]
$LiGaCl_4$	monoklin	$P2_1/a$	1987	[47]
$KGaCl_4$	monoklin	$P2_1/n$	2003	[48]
$RbGaCl_4$	orthorhombisch	$Pnma$	2002	[49]
$CsGaCl_4$	orthorhombisch	$Pnma$	1975	[50]

Diese basenfreien Salze können unter Einsatz von Komplexliganden, sogenannter N- oder O-haltiger Lewisbasen, zu diskreten Kationen abgebaut werden. Dabei bleiben die Aluminat- bzw. Gallateinheiten ($[AlCl_4]^-$, $[GaCl_4]^-$) erhalten.

Laut kristallographischer Datenbank sind die Kristallstrukturen von vier Verbindungen vom Typ $M^I(L)AlCl_4$ ($M^I = \text{Alkalimetall}$, $L = \text{Neutralbasenligand}$) und zwei Verbindungen der Art $M^I(L)GaCl_4$ in der Literatur bekannt (Tab. 5.2). Hierbei wurden bisher drei unterschiedliche Liganden ([2.2.2]Benzokryptand, 12-Krone-4 und 18-Krone-6) verwendet.

5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K$; $M^{III} = Al, Ga$; $x = 1, 2$;

$L = 12\text{-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6}$)

Tab. 5.2: röntgenographisch untersuchte basenstabilisierte Alkalimetalltetrachloroaluminat- und -gallate mit einem unkoordinierten Tetrachloroaluminat- bzw. -gallatanion.

Verbindung	Jahr	Literatur
[Li([2.2.2]Benzokryptand)][AlCl ₄]	1986	[51]
[Cs ₂ (18-Krone-6) ₃][GaCl ₄] ₂	2001	[52]
[Li(12-Krone-4) ₂][AlCl ₄]	2004	[53]
[Na(12-Krone-4) ₂][AlCl ₄]	2004	[54]
[Na(12-Krone-4) ₂][GaCl ₄]	2004	[55]
[Na(18-Krone-6)(thf) ₂][AlCl ₄]	2005	[56]

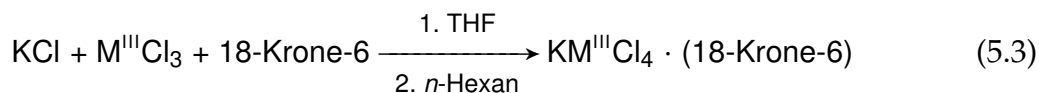
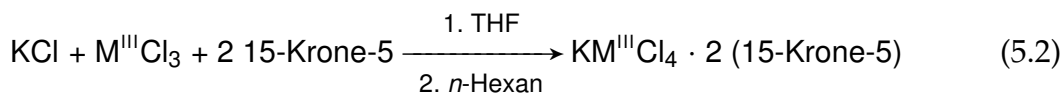
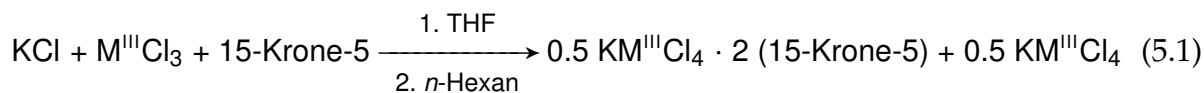
Weitere Komplexe dieser Art werden an dieser Stelle beschrieben. Sie sind als wertvolle Ausgangssubstanzen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt worden.

5.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Kronenetheraddukte des Alkalimetalltetrachloroaluminats und -gallats lassen sich sowohl *in situ* aus den Salzen KCl und wasserfreiem AlCl₃ bzw. wasserfreiem GaCl₃ (die Ionen Al³⁺ und Ga³⁺ werden hier im Folgenden, falls notwendig, zu M^{III} zusammengefasst) und folgender Zugabe des Kronenetherliganden als auch aus dem Salz KM^{III}Cl₄¹ und der Zugabe des Kronenetherliganden in THF und dem Versetzen mit *n*-Hexan isolieren. Bei dem Einsatz von 15-Krone-5 bilden sich sowohl bei der Zugabe von einem als auch von zwei Äquivalenten immer Verbindungen der Art KM^{III}Cl₄ · 2 (15-Krone-5) (RG 5.1 und 5.2). Wird der Neutralligand 18-Krone-6 mit KM^{III}Cl₄ umgesetzt, bilden sich hier immer 1:1-Addukte (RG 5.3). Das LiGaCl₄ · 2 (12-Krone-4) wurde aus LiCl, GaCl₃ und 12-Krone-4 analog nach RG 5.2 synthetisiert. Es wurden auch Umsetzungen mit CsCl, M^{III}Cl₃ und 15-Krone-5 nach RG 5.1 und RG 5.2 durchgeführt. Leider konnten hier nur Kristalle schlechter Güte erhalten werden, so dass hier keine Röntgenstrukturanalyse angewendet werden konnte.

Sowohl die basenfreien als auch die Neutralbasenaddukte der Alkalimetalltetrachloroaluminat- und -gallate sind weder luft- noch hydrolyseempfindlich, aber leicht hygroskopisch. Die Schmelzpunkte der basenfreien Alkalimetalltetrachloroaluminat-

¹Die Salze der Art KM^{III}Cl₄ konnten durch das Versetzen von KCl mit M^{III}Cl₃ in THF und dem darauffolgenden Ausfällen mit *n*-Hexan erhalten werden.



$\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga}$

und -gallate ($\approx 250^\circ\text{C}$) unterscheiden sich nicht signifikant von den Zersetzungspunkten der Basenaddukte ($\approx 210^\circ\text{C}$). Durch die Bildung der Kronenetheraddukte ändert sich das Lösungsverhalten gegenüber polaren organischen Lösungsmitteln. Die Addukte sind in diesen gut löslich, während die Basenfreien in polaren Lösungsmitteln schlecht löslich sind.

5.2 Röntgenstrukturanalysen

Durch die Züchtung von geeigneten Einkristallen der Verbindungen aus THF/*n*-Hexan-Lösungen und deren Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang die Aufklärung der Festkörperstrukturen einiger dieser Komplexe. Es ergaben sich dabei die folgenden strukturellen Zusammensetzungen:

- $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$
- $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$
- $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$
- $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$
- $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$

5.2.1 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der centrosymmetrischen Raumgruppe *Pnna* (Nr. 52) mit jeweils einer halben Formeleinheit des $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Kations

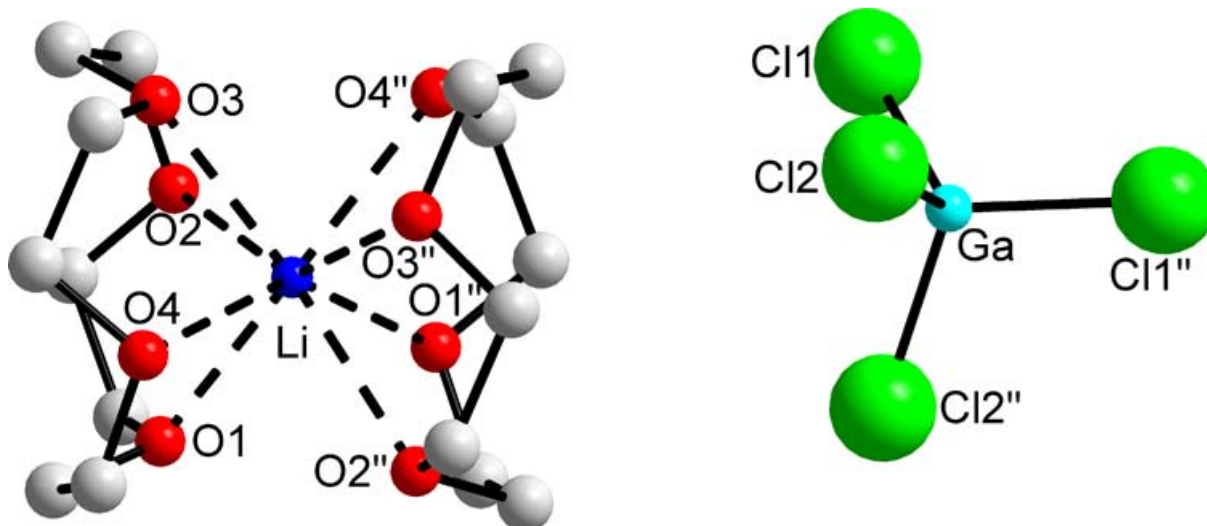


Abb. 5.1: Strukturmodell von $[Li(12\text{-Krone-4})_2][GaCl_4]$. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Li–O1 227.4(3), Li–O2 244.8(2), Li–O3 232.8(3), Li–O4 241.6(2), Ga–Cl1 216.12(6), Ga–Cl2 217.64(7), Cl1–Ga–Cl2 109.51(2), Cl1–Ga–Cl2'' 109.78(2), Cl1–Ga–Cl1'' 110.31(4), Cl2–Ga–Cl2'' 107.92(4), Ebene_{O1–O4}–Ebene_{O1''–O4''} 0.81(6).

und $[GaCl_4]^-$ -Anions in der asymmetrischen Einheit. Dabei ist das Lithiumion auf einer von zwei zweizähligen Drehachsen (..2) der Raumgruppe (Koordinaten: 0.25; 0; z) platziert. Aus diesem Grund befindet sich das Lithiumion genau zwischen den röntgenographisch identischen Kronenetherliganden, so dass im Folgenden nur ein Ligand diskutiert wird. Auch das Gallation besitzt eine strenge C_2 -Symmetrie. Es sitzt (Koordinaten: x; 0.25; 0.25) auf der zweiten zweizähligen Drehachse (2..) der Raumgruppe. Dadurch sind jeweils zwei Chloroliganden des $[GaCl_4]^-$ -Ions röntgenographisch identisch.

Die Verbindung besitzt einen salzartigen Aufbau mit einem komplexen $[Li(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Kation und einem nackten $[GaCl_4]^-$ -Anion (Abb. 5.1). Das Lithiumion ist $\eta^4:\eta^4$ -artig durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden koordiniert, so dass es die Koordinationszahl acht aufweist. Das komplexe Kation hat den Aufbau eines Sandwichkations, da sich das Li^+ -Ion zwischen den beiden Kronenetherliganden befindet.

Die Abstände zwischen dem Lithiumion und den Sauerstoffatomen des 12-Krone-4-Liganden variieren von 227.4(3) pm bis 244.8(2) pm. Der Abstand vom Li^+ -Ion zur besten berechneten Ebene der Sauerstoffatome der Kronenetherliganden beträgt 134.70(7) pm.

Die beiden berechneten Ebenen stehen in einem Winkel von $0.81(6)^\circ$ und damit nahezu parallel zueinander. Das $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion liegt als nahezu idealer Tetraeder vor mit Ga–Cl-Abständen von 216.12(6) pm und 217.64(7) pm und Cl–Ga–Cl-Winkeln, die von $107.92(4)^\circ$ bis $110.31(4)^\circ$ variieren.

Salze mit einem $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Kation sind in der Literatur schon häufiger untersucht worden. [57–59] Hierbei konnten Li–O-Abstände bei z. B. $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{AlCl}_4]$ [53] von 223.9(5) pm bis 242.4(5) pm und bei $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{SnCp}_3]$ [60] von 224.7(14) pm bis 242(2) pm beobachtet werden. Somit liegen die Li–O-Abstände von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ in einer ähnlichen Größenordnung.

In der kristallographischen Datenbank wurden ca. 200 Verbindungen mit einem $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion hinterlegt. So liegen bei $[\text{NH}_2\text{Me}_2][\text{GaCl}_4]$ [61] die Ga–Cl-Abstände in einem Bereich von 213.4(2) pm bis 217.4(3) pm. Bei $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ [55] findet man Bindungslängen in einem Bereich von 216.7(2) pm bis 218.3(2) pm und damit die Bestätigung, dass sich die Ga–Cl-Bindungslängen im üblichen Bereich befinden.

Das Li^+ -Ion ist durch die beiden 12-Krone-4-Liganden vollständig abgeschirmt. Bei dieser Verbindung sind die kürzesten Wechselwirkungen zwischen dem komplexen Kation und dem komplexen Anion durch Chlorid-Wasserstoffwechselwirkungen von 12-Krone-4-Wasserstoffatomen zu den Chloroliganden des Anions realisiert. Von diesen werden neun bis 320 pm beobachtet (Abb. 5.2). Im Folgenden werden Chlorid-Wasserstoffwechselwirkungen bis 320 pm betrachtet, da die Summe der van-der-Waals-Radien von Chlor und Wasserstoff 301 pm beträgt. Da jeweils zwei Chloroliganden röntgenographisch identisch sind, sind die Wechselwirkungen von Cl1 und Cl1'' bzw. Cl2 und Cl2'' gleich (Abb 5.2).

Das basenfreie LiGaCl_4 kristallisiert monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/a$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die kürzesten Wechselwirkungen bestehen hier zwischen den Chloroliganden des Tetrachloroaluminats und dem Lithiumion. Die sechs kürzesten Abstände liegen in einem Bereich von 249.1(14) pm

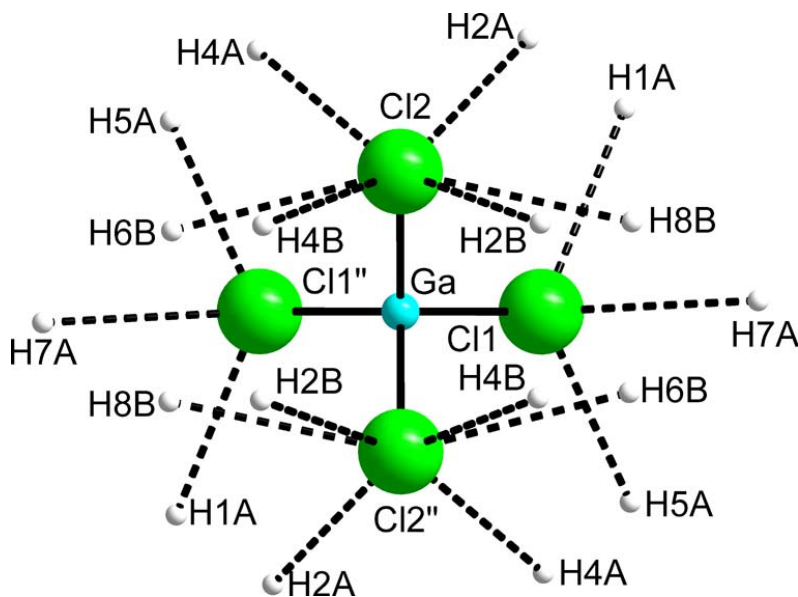


Abb. 5.2: Ausschnitt der Umgebung des Tetrachlorogallat-Anions von $[Li(12\text{-Krone-4})_2][GaCl_4]$.

Tab. 5.3: Abstände der Chlorid-Wasserstoff-Wechselwirkungen aus Abb. 5.2 (bis 320 pm).

Wechselwirkung	Abstände (in pm)
Cl1	H2A 298.83(6)
	H4A 299.86(5)
	H8B 300.37(4)
	H6B 300.82(4)
	H2B 305.67(5)
Cl2	H4B 310.00(5)
	H5A 292.94(5)
	H1A 302.22(5)
	H7A 308.80(6)

bis 282.7(13) pm vor (Abb. 5.3). Der nächstkürzeste Abstand wird bei 425.1(14) pm beobachtet.

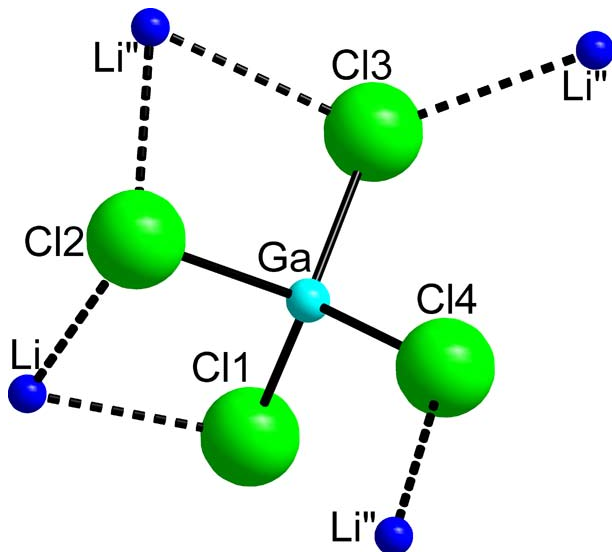


Abb. 5.3: Ausschnitt der Umgebung des Tetrachlorogallat-Anions von $LiGaCl_4$.

Tab. 5.4: Abstände der Chlorid-Lithium-Wechselwirkungen aus Abb. 5.3.

Wechselwirkung	Abstände (in pm)
Cl1 Li	249.1(14)
Cl2 Li''	269.4(13)
Cl2 Li	282.7(13)
Cl3 Li''	259.1(13)
Cl3 Li''	271.4(14)
Cl4 Li''	251.7(14)

Betrachtet man die Elementarzelle von $[Li(12\text{-Krone-4})_2][GaCl_4]$, wobei die Neutral-liganden entfernt wurden, ist eine alternierende Reihenfolge von Kation und Anion

entlang der kristallographischen ac-Ebene zu beobachten. Sowohl entlang der kristallographischen bc- als auch der ab-Ebene bilden sich Schichten des Lithiumions und Gallations aus (Abb. 5.4).

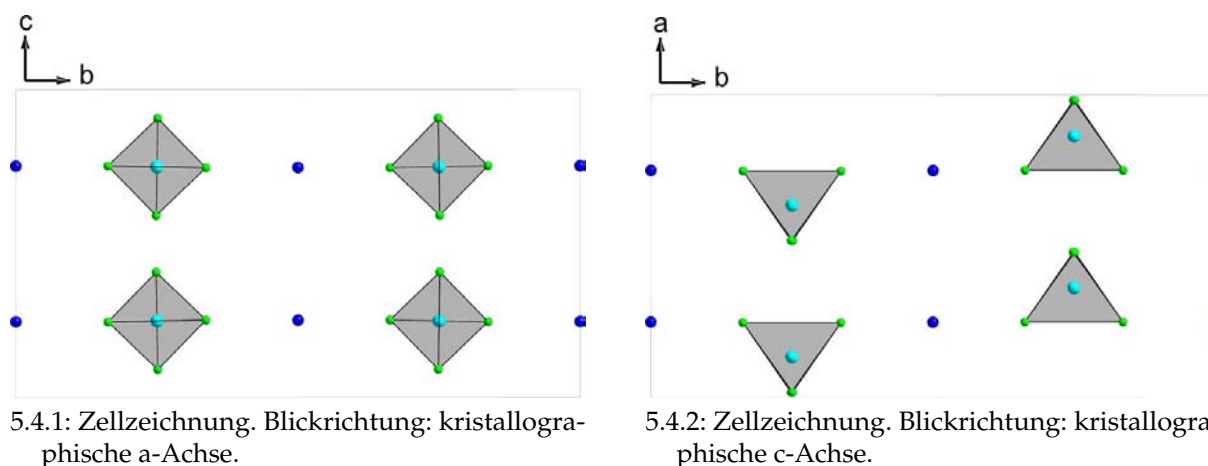


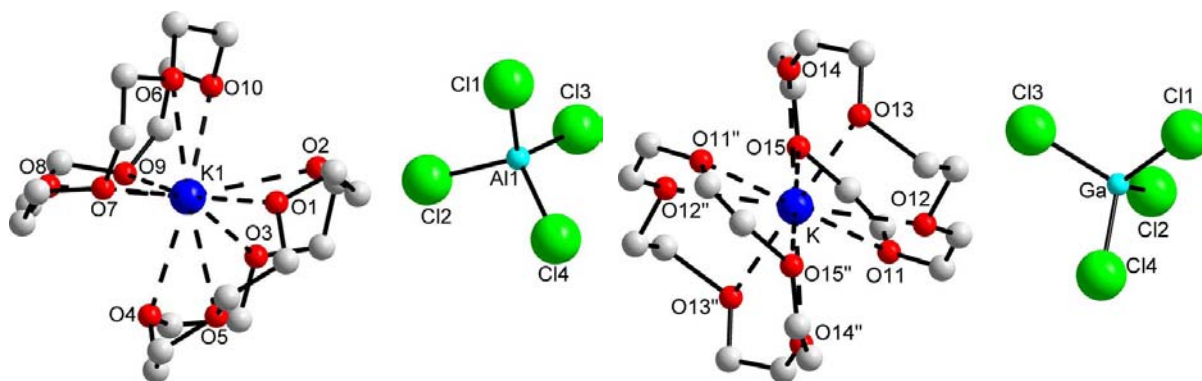
Abb. 5.4: Zellzeichnungen von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne Neutralliganden).

Durch den Einfluss der 12-Krone-4-Liganden kommt es zu einer Erhöhung der Symmetrie im Kristallsystem. Während das basenfreie LiGaCl_4 ein monoklines Kristallsystem besitzt, kristallisiert das Basenaddukt in einem orthorhombischen Kristallsystem. Dies wird durch ein besseres Größenverhältnis zwischen Kation und Anion hervorgerufen, so dass sich eine Packung mit hoher kristallographischer Symmetrie im Kristall bildet.

5.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ und

$[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$

Bei der Synthese von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ ließen sich nur Kristalle schlechter Güte erhalten, so dass nur die Konnektivität je eines Kations und Anions gesichert ist (Abb. 5.5.2). Die Darstellung von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ ergab Kristalle höherer Güte, so dass hier im Folgenden die Diskussion intensiver geführt werden kann (Abb. 5.5.1).



5.5.1: Strukturmodell von $[K(15\text{-Krone-5})_2][AlCl_4]$. 5.5.2: Strukturmodell von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_4]$.

Abb. 5.5: Strukturmodelle von $[K(15\text{-Krone-5})_2][AlCl_4]$ und $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_4]$ (die Wasserstoffatome und die Fehlernungen wurden nicht gezeichnet).

Beide Verbindungen kristallisieren triklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Es fällt auf, dass die Kantenlängen a und b bei der Aluminatverbindung ca. doppelt so lang sind wie bei der Gallatverbindung (Tab. 5.5). Dagegen ist die Kantenlänge c bei beiden Verbindungen fast gleich lang. Da die Winkel α , β und γ bei beiden Verbindungen in einem ähnlichen Bereich liegen, ist das Zellvolumen der Aluminatverbindung viermal größer als das der Gallatverbindung. Es ist allerdings keine Übereinstimmung der Winkel zu beobachten wie bei $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$ und $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][GaCl_4]$ (Tab. 5.9, S. 34). Es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle des $[K(15\text{-Krone-5})_2][AlCl_4]$. Dagegen sind nur zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_4]$ vorzufinden.

Man beobachtet bei beiden Verbindungen einen salzartigen Aufbau mit einem komplexen $[K(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation und einem nackten $[M^{III}Cl_4]^-$ -Anion. Das Kaliumion ist jeweils η^5 -artig an die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden koordiniert und besitzt so die Koordinationszahl zehn. Die C–O- und C–C-Bindungslängen wurden bei der Gallatverbindung auf 142 pm bzw. 150 pm fixiert (DFIX-Option).

Bei der Aluminatverbindung liegt eines der komplexen Kationen mit einer Fehlernung vor. Hier wurden die Kronenetherliganden in zwei unabhängigen Lagen (70 % : 30 %) verfeinert. Die Abstände zwischen den Kaliumionen und den Sauerstoffatomen der koordinierenden Kronenetherliganden reichen hier von 278.7(2) pm bis 304.0(2) pm (über vier Kationen). Vergleicht man diese Abstände mit literaturbekann-

Tab. 5.5: Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$.

	$[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$	$[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 1783.2(4) pm b = 1873.6(5) pm c = 1868.8(5) pm $\alpha = 88.118(3)^\circ$ $\beta = 84.885(4)^\circ$ $\gamma = 85.690(4)^\circ$	a = 909.6(2) pm b = 932.0(2) pm c = 1876.6(4) pm $\alpha = 87.266(4)^\circ$ $\beta = 82.771(4)^\circ$ $\gamma = 86.202(4)^\circ$
Zellvolumen	$6199(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$1573.5(10) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	8	2
ρ	1.389 g/cm ³	1.459 g/cm ³

ten Verbindungen bei z. B. $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$ [62,63] (281.3(2) pm bis 304.6(2) pm) oder $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]$ [64] (283.8(8) pm bis 294.1(8) pm) erkennt man, dass die Abstände mit denen der literaturbekannten Verbindungen weitgehend übereinstimmen.

Das $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion liegt bei beiden Verbindungen als nahezu idealer Tetraeder mit Cl-Ga-Cl-Winkeln von $108.271(11)^\circ$ bis $111.321(12)^\circ$ vor. Bei den $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen werden Winkel von $108.52(2)^\circ$ bis $110.77(2)^\circ$ beobachtet.

Beide Verbindungen weisen eine verzerrte cäsiumchloridartige Struktur auf, bei der sowohl das Kation als auch das Anion von jeweils acht Gegenionen in der Form eines tetragonalen Prismas umgeben sind. Um dieses zu zeigen, werden bei beiden Verbindungen die Neutralliganden entfernt (Abb. 5.6). Bei der Aluminatverbindung werden die drei kristallographischen Achsen jeweils halbiert. Bei der Gallatverbindung wird nur die c-Achse halbiert.

Durch das Einfügen der 15-Krone-5-Liganden kommt es hier zur Ausbildung eines Kristallsystems geringerer Symmetrie (von monoklin zu triklin). Dies bedeutet, dass die Verhältnisse von Kation- zu Aniondurchmesser besser zueinander passen als beim LiGaCl_4 , wo es durch das Einführen von 12-Krone-4 zu einer Erhöhung der Symmetrie kommt. Es ist auffällig, dass die hintereinander liegenden Ionen des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions leicht versetzt vorliegen (Abb. 5.7.1), der Aufbau aber dem der Gallatverbindung stark ähnelt (Vergl. Abb. 5.7.2 mit Abb. 5.8.2).

5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K$; $M^{III} = Al, Ga$; $x = 1, 2$;

$L = 12\text{-Krone-4, 15\text{-Krone-5, 18\text{-Krone-6}}$)

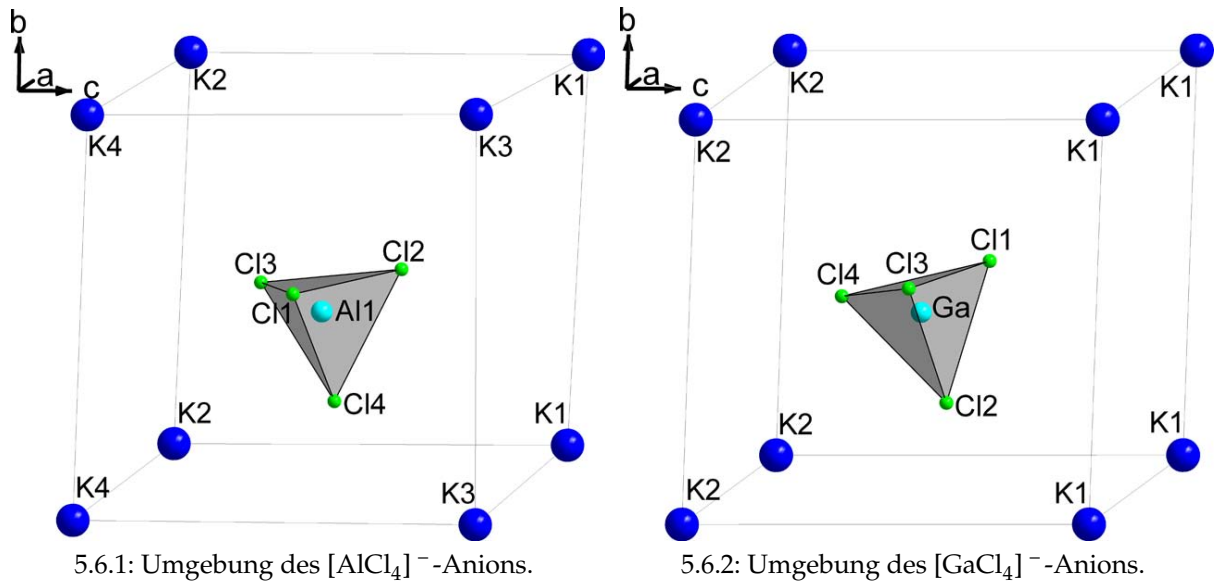


Abb. 5.6: Zeichnungen der Umgebung der $[M^{III}Cl_4]^-$ -Anionen zur Darstellung der CsCl-artigen Struktur (ohne Neutralliganden).

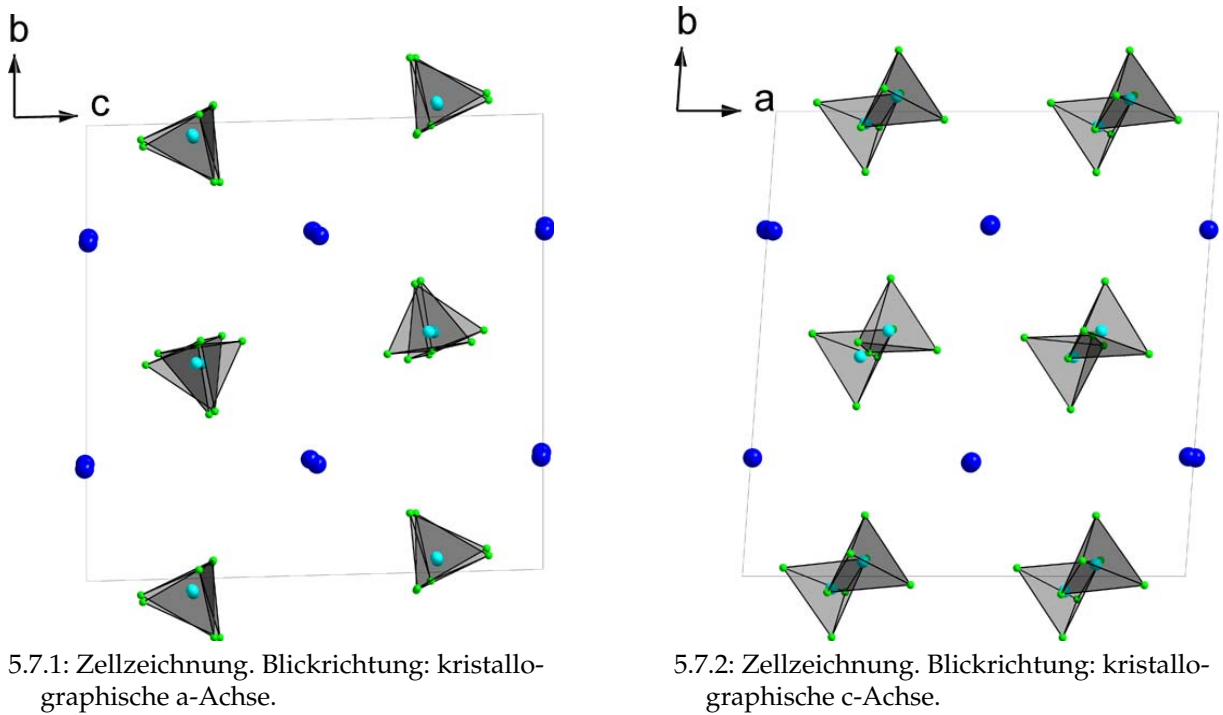
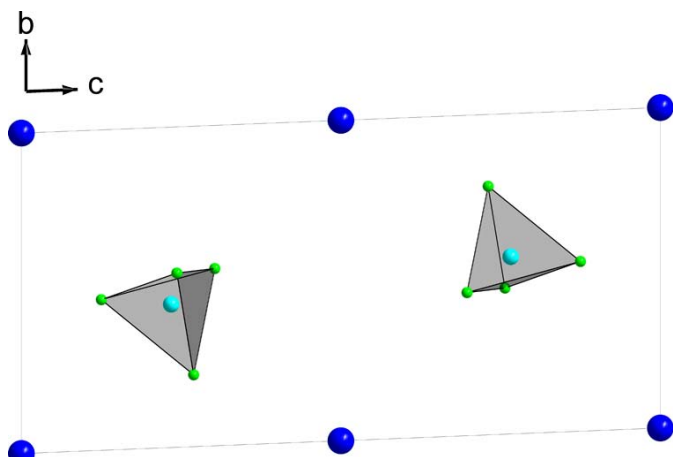
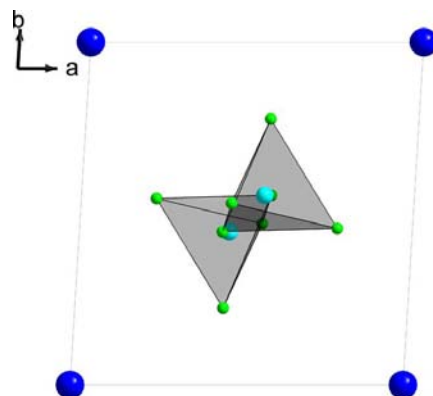


Abb. 5.7: Zellzeichnungen von $[K(15\text{-Krone-5})_2][AlCl_4]$ (ohne Neutralliganden).



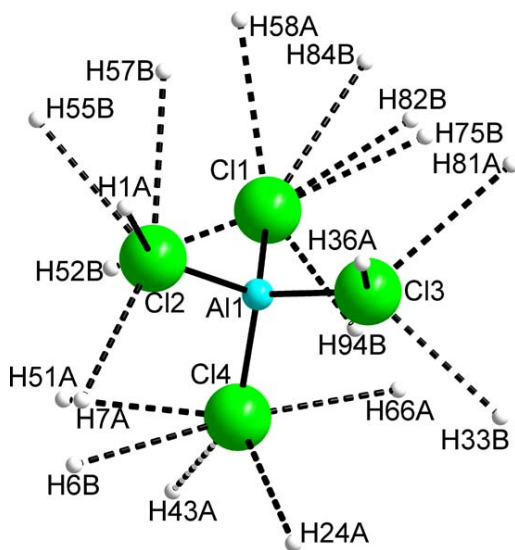
5.8.1: Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische a-Achse.



5.8.2: Zellzeichnung. Blickrichtung: kristallographische c-Achse.

Abb. 5.8: Zellzeichnungen von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne Neutralliganden).

Bei $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ bestehen die kürzesten Wechselwirkungen zwischen dem komplexierten Kation und dem Anion aus Wechselwirkungen von Neutralliganden-Wasserstoffatomen zu Chloridanionen (Abb. 5.9). Die 18 kürzesten Wasserstoff–Chlorid-Abstände reichen von 275.51(5) pm bis 315.85(5) pm (Tab. 5.6).

Abb. 5.9: Ausschnitt der Umgebung des Tetrachloroaluminats von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$.

Tab. 5.6: Abstände der Chlorid–Wasserstoff-Wechselwirkungen aus Abb. 5.9 (bis 320 pm).

Wechselwirkung	Abstände (in pm)	Wechselwirkung	Abstände (in pm)
Cl1	H94B 275.51(5)	Cl3	H33B 291.14(5)
	H75B 277.71(5)		H36A 298.71(6)
	H82B 278.25(6)		H81A 312.71(5)
	H52B 282.78(5)		
	H58A 309.24(7)		
	H84B 315.85(5)		
Cl2	H55B 290.56(5)	Cl4	H66A 293.77(6)
	H1A 291.04(5)		H51A 296.08(6)
	H7A 298.12(5)		H43A 301.52(5)
	H57B 306.30(6)		H6B 301.63(6)
			H24A 303.18(6)

Auch bei $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ beobachtet man eine vollständige Abschirmung

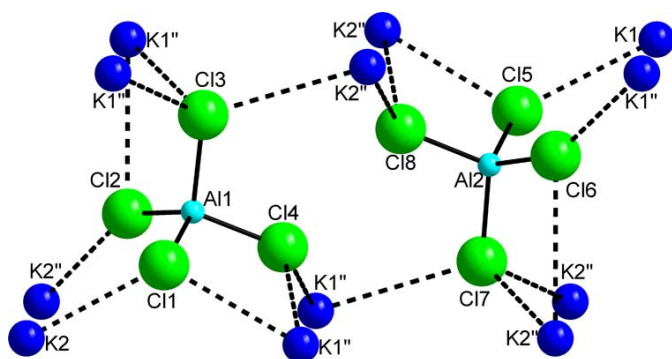
5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K$; $M^{III} = Al, Ga$; $x = 1, 2$;

$L = 12\text{-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6}$)

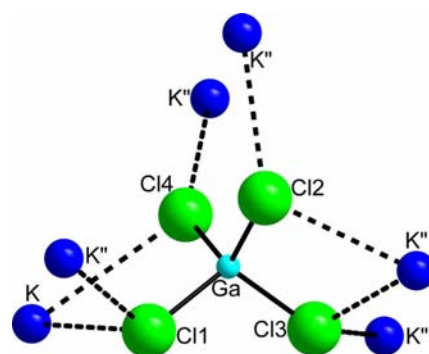
des K^+ -Ions durch die beiden Kronenetherliganden. Ebenfalls werden die kürzesten Wechselwirkungen vom komplexen Kation zum Anion zwischen den Wasserstoffatomen des 15-Krone-5-Liganden und den Chloroliganden des $[GaCl_4]^-$ -Ions beobachtet. Durch das Fixieren der Bindungslängen im Kronenether ist eine Diskussion dieser Wechselwirkungen nicht sinnvoll.

Das basenfreie $KAlCl_4$ kristallisiert monoklin in der chiralen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kalium–Chlorid-Abstände liegen zwischen 322.2(7) pm und 371.4(5) pm am $[AlCl_4]^-$ -Anion um Al1 und 319.7(7) pm bis 389.5(6) pm um Al2 (Tab. 5.7.1). Der nächst kürzere Abstand beträgt 455.5(6) pm.

Das basenfreie $KGaCl_4$ kristallisiert monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die kürzesten Wechselwirkungen vom Kaliumion zu den Chloroliganden des $[GaCl_4]^-$ -Anions reichen von 319.6(3) pm bis 376.1(3) pm (Tab. 5.7.2). Die nächst kürzeste Wechselwirkung liegt bei 464.2(3) pm.



5.10.1: Ausschnitt der Umgebung des $[AlCl_4]^-$ -Anions.



5.10.2: Ausschnitt der Umgebung des $[GaCl_4]^-$ -Anions.

Abb. 5.10: Umgebung der Tetrachlorometallat-Anionen mit eingezeichneten Wechselwirkungen.

Die Zelldimensionen und damit auch das Volumen von den basenfreien Salzen $KAlCl_4$ und $KGaCl_4$ ähneln sich sehr (Tab. 5.8). Die Verbindungen kristallisieren im selben Kristallsystem (monoklin) mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Während $KAlCl_4$ in der chiralen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der

Tab. 5.7: Abstände der Chlorid–Kalium-Wechselwirkungen der basenfreien Verbindungen KAlCl_4 und KGaCl_4 .

5.7.1: Abstände der Chlorid–Kaliumwechselwirkungen aus Abb. 5.10.1				5.7.2: Abstände der Chlorid–Kaliumwechselwirkungen aus Abb. 5.10.2				
Wechselwirkung		Abstände (in pm)	Wechselwirkung		Abstände (in pm)	Wechselwirkung		Abstände (in pm)
Cl1	K2	331.1(7)	Cl5	K1	332.9(7)	Cl1	K1	331.0(3)
	K1	336.9(6)		K2	333.8(6)		K1''	357.2(3)
Cl2	K2	325.5(6)	Cl6	K1	323.5(6)	Cl2	K1''	376.1(3)
	K1	371.4(5)		K2	389.5(6)		K1''	330.4(3)
Cl3	K1	331.8(7)	Cl7	K2	331.0(7)	Cl3	K1''	332.2(3)
	K1	359.5(6)		K2	356.7(6)		K1''	319.6(3)
	K2	371.1(6)		K1	375.9(6)		K1''	326.0(3)
Cl4	K1	322.2(7)	Cl8	K2	319.7(7)	Cl4	K1''	325.1(3)
	K1	326.4(7)		K2	328.5(7)		K1	372.7(3)

asymmetrischen Einheit kristallisiert, kristallisiert KGaCl_4 in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$.

Tab. 5.8: Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von KAlCl_4 und KGaCl_4 . Die Literaturwerte von KAlCl_4 wurden nicht in der Standardaufstellung publiziert.

	KAlCl_4	KGaCl_4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	$b = 718.3(5)$ pm	$a = 722.30(3)$ pm
	$a = 1048.1(9)$ pm	$b = 1043.77(4)$ pm
	$c = 927.3(5)$ pm	$c = 931.94(4)$ pm
	$\alpha = 93.10(3)^\circ$	$\beta = 93.29(2)^\circ$
Zellvolumen	$697.1(14) \times 10^6$ pm ³	$701.45(9) \times 10^6$ pm ³
Z	4	4

5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K$; $M^{III} = Al, Ga$; $x = 1, 2$;

$L = 12\text{-Krone-4}, 15\text{-Krone-5}, 18\text{-Krone-6}$)

5.2.3 Röntgenstrukturanalyse von $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$ und $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][GaCl_4]$

Beide Verbindungen kristallisieren triklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei „halben“ Formeleinheiten des Kations und einer Formeleinheit des Anions in der asymmetrischen Einheit (Abb. 5.11 und Abb. 5.12). Die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen wird auch anhand der Kristalldaten deutlich, die nahezu vollständig übereinstimmen (Tab. 5.9). Es ist auffällig, dass das Zellvolumen der Gallatverbindung etwas kleiner ist als das der Aluminatverbindung, obwohl das Ga^{3+} -Ion (effekt. Ionendurchmesser: 124 pm [65])¹ einen größeren Durchmesser als das Al^{3+} -Ion (effekt. Ionendurchmesser: 107 pm [65]) besitzt.

Tab. 5.9: Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$ und $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][GaCl_4]$.

	$[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$	$[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][GaCl_4]$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 944.39(8) pm b = 963.93(8) pm c = 1729.85(14) pm $\alpha = 90.889(1)^\circ$ $\beta = 91.095(1)^\circ$ $\gamma = 95.754(1)^\circ$	a = 939.94(3) pm b = 957.89(4) pm c = 1719.03(6) pm $\alpha = 90.881(1)^\circ$ $\beta = 91.255(1)^\circ$ $\gamma = 95.850(1)^\circ$
Zellvolumen	$1566.2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$1539.1(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	2	2
ρ	1.307 g/cm ³	1.422 g/cm ³

Das komplexe Kation hat den Aufbau einer idealen hexagonalen Bipyramide, da sich die zwei „halben“ Kaliumionen auf Inversionszentren der Raumgruppe befinden (Koordinaten: K1 = 0.0; 0.0; 0.5 und K2 = 0.0; 0.0; 0.0). Bedingt durch diese speziellen Lagen befindet sich das Kaliumion genau auf der besten berechneten Ebene aus den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden, wobei sich jeweils drei Sauerstoffatome über dieser berechneten Ebene befinden und drei unterhalb. Beide liegen als solvens-

¹die Ionendurchmesser beziehen sich auf die Koordinationszahl sechs.

separiertes Ionenpaar mit einem komplexen $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ -Kation und einem nackten $[\text{AlCl}_4]^-$ - bzw. $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion vor.

Das Kaliumion ist η^6 -artig durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden koordiniert. Es bilden sich jeweils η^1 -artige Koordinierungen des K^+ -Ions zu den Sauerstoffatomen der beiden axial stehenden THF-Moleküle aus, so dass das Kaliumion die Koordinationszahl acht besitzt. Die maximalen Abweichungen des K^+ -Ions zur berechneten Ebene betragen 22.0(2) pm (O1) und 23.01(15) pm (O6) bei $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$. Bei $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ werden maximale Abstände von 24.76(11) pm (O3) und 22.97(13) pm (O4) beobachtet.

Die Abstände zwischen den Kaliumionen und den Sauerstoffatomen der Kronenetherliganden variieren bei der Gallatverbindung von 278.90(11) pm bis 284.53(11) pm bei K1 und von 276.68(11) pm bis 282.57(12) pm bei K2. Die Sauerstoffatome der THF-Liganden sind 268.82(13) pm bei K1 bzw. 272.62(11) pm bei K2 entfernt. Beim Aluminat variieren die Abstände zwischen den Kaliumionen und den Sauerstoffatomen der Kronenetherliganden von 278.3(2) pm bis 284.3(2) pm bei K1 und von 280.5(2) pm bis 286.1(2) pm bei K2. Die Sauerstoffatome der THF-Liganden sind hier 273.9(2) pm bei K1 bzw. 270.8(2) pm bei K2 entfernt. Somit ist auch hier eine sehr große Ähnlichkeit zwischen den beiden Verbindungen zu erkennen.

Werden die hier erhaltenen Komplexe mit literaturbekannten Verbindungen, wie z. B. $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2]\text{Fl}$ [66] und $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{Co}(\text{Anthra})_2]$ [67] verglichen, zeigt sich, dass sich die Kalium-Sauerstoffabstände zu den axial stehenden THF-Liganden im üblichen Bereich (270.4(2) pm – 275(2) pm) befinden. Die Abstände zwischen dem Kaliumion und den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden liegen bei den bekannten Verbindungen zwischen 273.3(3) pm und 289.4(3) pm und sind damit in dem gleichen Bereich wie bei $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ zu finden.

Das unkoordinierte $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion liegt als leicht verzerrter Tetraeder vor. Es weist Winkel von 108.29(4)° bis 111.31(4)° auf. Die Abstände zwischen Aluminiumion und Chloroligand liegen zwischen 214.32(9) pm und 214.69(9) pm. Auch

5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K$; $M^{III} = Al, Ga$; $x = 1, 2$;

$L = 12\text{-Krone-4}, 15\text{-Krone-5}, 18\text{-Krone-6}$)

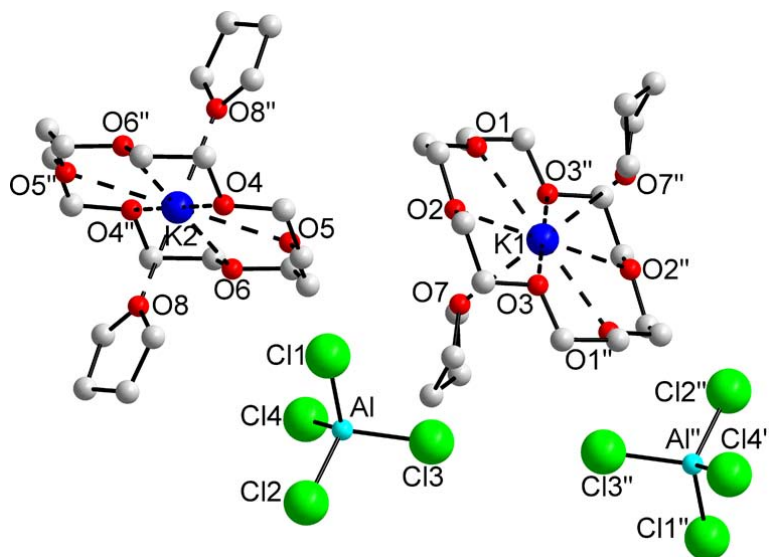


Abb. 5.11: Strukturmodell von $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung im THF-Liganden sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K1–O1 278.3(2), K1–O2 281.2(2), K1–O3 284.3(2), K2–O4 286.1(2), K2–O5 281.9(2), K2–O6 280.5(2), K1–O7 274.0(2), K2–O8 270.8(2), Al–Cl1 214.32(9), Al–Cl2 214.52(9), Al–Cl3 214.69(9), Al–Cl4 214.42(9), Cl1–Al–Cl2 111.31(4), Cl1–Al–Cl3 108.29(4), Cl1–Al–Cl4 109.78(4), Cl2–Al–Cl3 108.67(4), Cl2–Al–Cl4 108.70(4), Cl3–Al–Cl4 110.07(4).

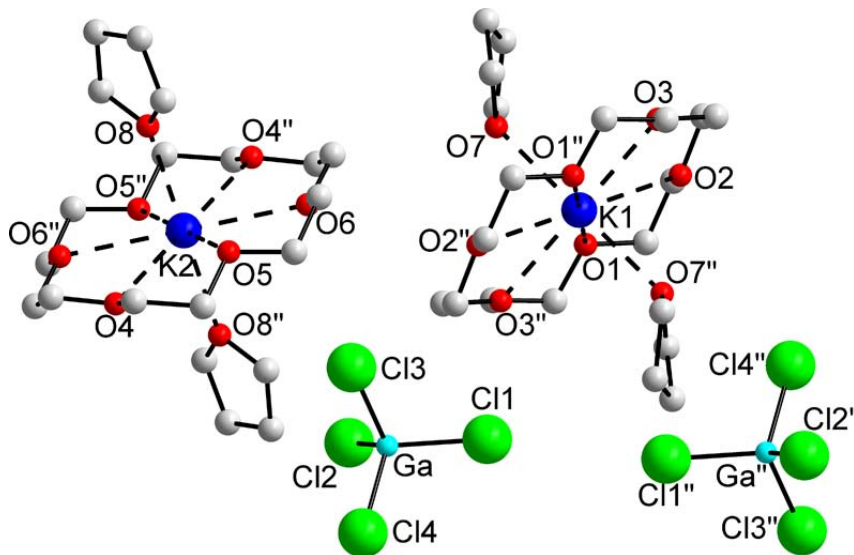


Abb. 5.12: Strukturmodell von $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][GaCl_4]$. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung im THF-Liganden sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K1–O1 284.53(11), K1–O2 280.55(10), K1–O3 278.90(11), K2–O4 282.57(12), K2–O5 279.90(11), K2–O6 276.68(11), K1–O7 268.82(13), K2–O8 272.62(11), Ga–Cl1 217.20(5), Ga–Cl2 217.19(5), Ga–Cl3 217.14(4), Ga–Cl4 217.26(5), Cl1–Ga–Cl2 111.51(2), Cl1–Ga–Cl3 108.57(2), Cl1–Ga–Cl4 108.62(2), Cl2–Ga–Cl3 109.70(2), Cl2–Ga–Cl4 108.13(2), Cl3–Ga–Cl4 110.31(2).

hier findet man deutliche Übereinstimmungen mit bekannten Verbindungen wie z. B. $[\text{Li}([\text{2.2.2}]\text{Benzokryptand})][\text{AlCl}_4]$ [51] (212.16(12) pm – 213.03(12) pm) oder $[\text{AlCl}_2(\text{15-Krone-5})][\text{AlCl}_4]$ [68] (211.0(4) pm – 212.2(5) pm).

Das $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion liegt als nahezu idealer Tetraeder, mit Winkeln von $108.13(2)^\circ$ bis $111.51(2)^\circ$, vor. Die Ga–Cl-Abstände werden in einem Bereich von 217.14(4) pm (Cl3) bis 217.26(5) pm (Cl4) gefunden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Werten literaturbekannter Verbindungen wie z. B. $[\text{NH}_2\text{Me}_2][\text{GaCl}_4]$ [61] (213.4(2) pm – 217.4(3) pm) und $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ [55] (216.7(2) pm – 218.3(2) pm).

Betrachtet man die Elementarzelle, halbiert die *c*-Achse und entfernt die Liganden des Kations (18-Krone-6 und THF) beobachtet man eine verzerrte Struktur nach Art der CsCl-Struktur (Abb. 5.13). Das heißt, dass hier sowohl acht komplexe $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ -Kationen ein $[\text{MCl}_4]^-$ -Anion, wie auch acht Anionen ein Kation umgeben. Dabei befinden sich aber weder das $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion (Koordinaten: Ga: 0.603749; 0.478633; 0.258127 bzw. 0.396251; 0.521367; 0.741873) noch das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion (Koordinaten: Al: 0.603620; 0.520153; 0.257859 bzw. 0.3996380; 0.479847; 0.742141) genau im Zentrum der halbierten Zelle. Die Zentren liegen auf (0.5; 0.5; 0.25) bzw. (0.5; 0.5; 0.75).

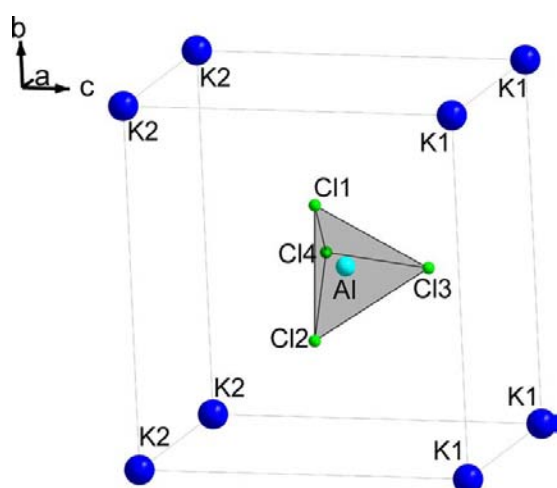
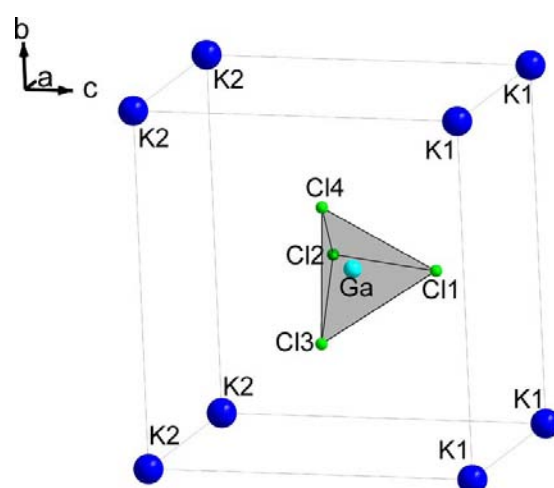
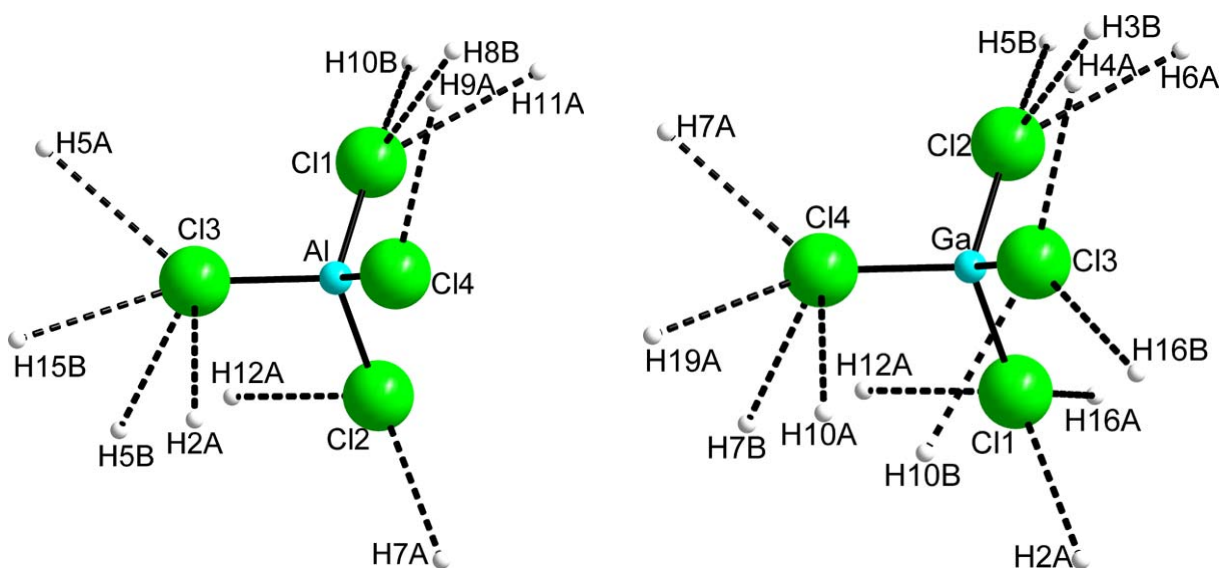
5.13.1: Umgebung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions.5.13.2: Umgebung des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anions.

Abb. 5.13: Zeichnungen der CsCl-artigen Struktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ bzw. $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne Neutralliganden). Es wird nur die halbe *c*-Achse gezeichnet.

Bei beiden Verbindungen bestehen die kürzesten Wechselwirkungen zwischen dem komplexierten Kation und dem Anion aus Wechselwirkungen von sowohl THF- als auch 18-Krone-6-Wasserstoffatomen zu den Chloroliganden des Tetrachlorometallatanions (Abb. 5.14). Die 13 kürzesten Wasserstoff–Chlorid-Abstände reichen beim Aluminat von 298.70(7) pm bis 315.04(7) pm (Tab. 5.10.1). Beim Gallat sind die Abstände von 294.90(5) pm bis 317.81(5) pm lang (Tab. 5.10.2).



5.14.1: Ausschnitt der Umgebung des $[AlCl_4]^-$ -Anions.

5.14.2: Ausschnitt der Umgebung des $[GaCl_4]^-$ -Anions.

Abb. 5.14: Umgebung der Tetrachlorometallat-Anionen mit eingezeichneten Wechselwirkungen bis 320 pm.

In der Literatur ist jeweils nur eine weitere röntgenographisch untersuchte Verbindung bekannt, die ein $[AlCl_4]^-$ - bzw. $[GaCl_4]^-$ -Anion und 18-Krone-6-Liganden besitzt. Hierbei handelt sich um $[Cs_2(18\text{-Krone-6})_3][GaCl_4] \cdot THF$ [52] und $[(AlCl(OH))_2(18\text{-Krone-6})][AlCl_4]_2 \cdot PhNO_2$ [69]. Bei der cäsiumhaltigen Verbindung finden sich 26 Chlorid–Wasserstoff-Abstände bis 320 pm (292.69(8) pm bis 315.53(10) pm). Bei der zweiten Verbindung kann leider über die Chlorid–Wasserstoff-Wechselwirkung keine Aussage getroffen werden, da der Datensatz nur von einer geringen Güte ist.

Tab. 5.10: Chlorid–Neutralligandwasserstoff-Abstände bis 320 pm.

5.10.1: [K(18-Krone-6)(thf) ₂][AlCl ₄]			5.10.2: [K(18-Krone-6)(thf) ₂][GaCl ₄]		
Wechselwirkung		Abstände (in pm)	Wechselwirkung		Abstände (in pm)
Cl1	H10B	299.92(7)	Cl1	H12A	296.12(5)
	H11A	309.17(7)		H16A	312.58(5)
	H8B	315.04(7)		H2A	313.46(5)
Cl2	H12A	298.70(7)	Cl2	H5B	294.90(5)
	H7A	317.81(7)		H6A	305.21(5)
Cl3	H2A	303.90(7)		H3B	313.32(5)
	H5B	305.08(6)	Cl3	H16B	300.47(5)
	H5A	309.01(6)		H4A	306.64(5)
	H15B	311.50(6)		H10B	317.81(5)
Cl4	H9A	310.08(7)	Cl4	H7B	299.88(4)
		H10A		300.17(5)	
		H19A		300.31(4)	
		H7A		304.47(4)	

5 Komplexe der Art $M^I M^{III} Cl_4 \cdot x(L)$ ($M^I = Li, K; M^{III} = Al, Ga; x = 1, 2;$
 $L = 12\text{-Krone-4, } 15\text{-Krone-5, } 18\text{-Krone-6}$)

6 Kronenetheraddukte von Kaliumchlorofluorenylaluminaten, -gallaten der Substanzklasse $[K(\text{Ligand})][M^{\text{III}}\text{Cl}_{4-x}\text{Fl}_x]$

Von den Metallen Aluminium und Gallium sind mit dem carbocyclischen Liganden Cyclopentadienid und dessen Derivate Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid schon gelegentlich Verbindungen berichtet worden. Mit dem Fluorenylliganden ist die Anzahl der Beispiele sehr beschränkt (Tab. 6.1).

Tab. 6.1: röntgenographisch untersuchte Alkalimetallfluorenylgallate.

Verbindung	Jahr	Literatur
$[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{GaFl}_4] \cdot \text{THF}$	1994	[19]
$[\text{Li}(\text{glyme})_3][\text{GaFl}_4] \cdot \text{THF}$	1994	[19]
$[\text{KGaCl}_3\text{Fl}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})]$	1999	[70]
$[\text{KGaClFl}_3(\text{thf})_2]$	1999	[71]
$[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot \text{THF}$	1999	[72]
$[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaFl}_4] \cdot \text{THF}$	1999	[73]
$[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	2001	[20]
$[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$	2001	[74]

Da bereits drei Beispiele ($[\text{Sm}(\text{AlMe}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))_2]$, $[\text{Sm}(\text{AlEt}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))_2]$ und $[\text{Yb}(\text{AlMe}_3(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3))(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_3)]$ S. 10) [23] von Aluminiumverbindungen mit substituierten Fluorenylresten bekannt sind, soll versucht werden Alkalimetallfluorenylaluminatverbindungen zu synthetisieren, um so dem angestrebten „Zielmolekül“ eine Stufe näher zu kommen.

6.1 Der Komplex $[KAlCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$

6.1.1 Darstellung

Die Darstellung des Kaliumtrichlorofluorenylaluminium(18-Krone-6)(tetrahydrofuan)s erfolgte sowohl *in situ* aus KFl, $AlCl_3$ und 18-Krone-6 im Verhältnis 1:1:1 in THF als auch aus Kaliumtetrachloroaluminat mit KFl nach erfolgter Kronenetherzugabe im Verhältnis 1:1:1 in THF.

Es wurden mehrere Versuche unternommen Fluorenylaluminate mit höheren Fluorenylanteilen und anderen Kronenetherliganden (z. B. 15-Krone-5) zu synthetisieren. Dies scheiterte leider, trotz des Veränderns einer Vielzahl von Parametern, am „Ausölen“ der Produktmischung. Somit konnten keine Produkte aus diesen Ansätzen isoliert werden.

6.1.2 Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit einer Formeleinheit des Moleküls in der asymmetrischen Einheit und liegt molekular vor. Hierbei handelt es sich um das erste Alkalimetallfluorenylaluminium, das mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

Vergleicht man die Zellparameter mit der analogen Verbindung $[KGaCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ [75], so fällt auf, dass sich diese beiden Verbindungen sehr stark ähneln (Tab. 6.2).

Das Kaliumion ist η^6 -artig durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden koordiniert und jeweils η^1 -artig an das Sauerstoffatom des axial stehenden THF-Moleküls und an den Chloroliganden (Cl2) des Trichlorofluorenylaluminatfragments koordiniert, so dass das Kaliumion achtfach koordiniert ist und eine verzerrte hexagonale Bipyramide ausbildet. Es wird ein Winkel zwischen dem Sauerstoffatom des THF-Liganden, dem K^+ -Ion und dem Chloroliganden (Cl2) von $166.86(8)^\circ$ aufgespannt. Das Kaliumion befindet sich $37.25(9)$ pm unterhalb der besten berechneten Ebene aus den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden und damit in Richtung der Trichlorofluorenylaluminatereinheit (Abb. 6.1) verschoben. Es werden Abstände zwischen dem K^+ -Ion

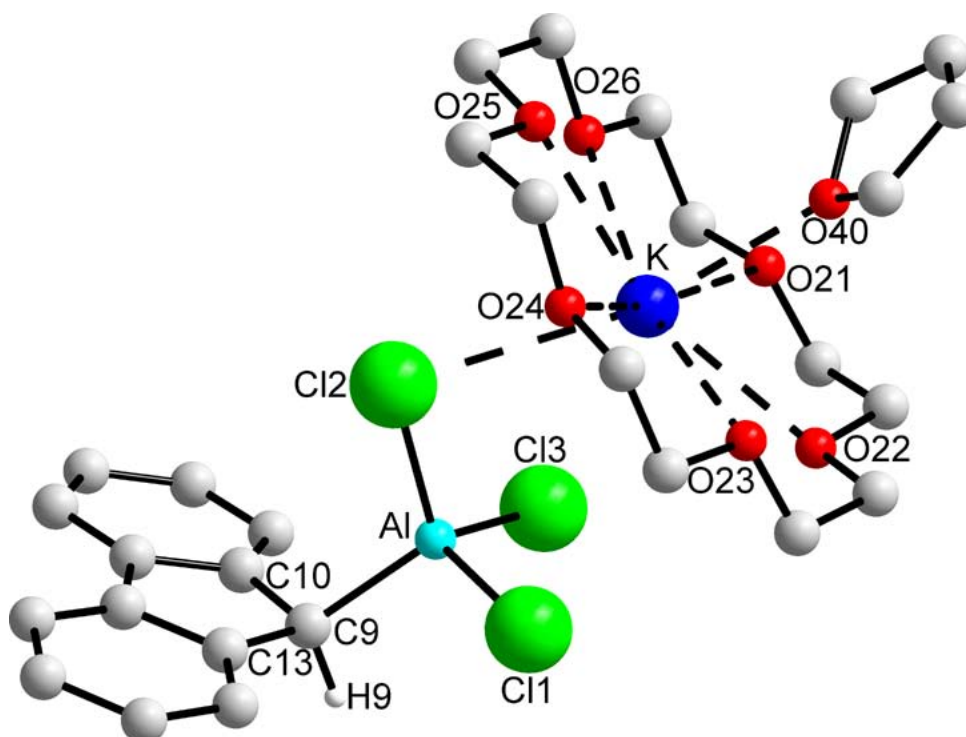


Abb. 6.1: Strukturmodell von $[KAlCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$. Die Wasserstoffatome (außer H9) sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K–Cl2 334.95(9), K–O21 286.2(2), K–O22 278.4(2), K–O23 287.7(2), K–O24 282.1(2), K–O25 281.4(2), K–O26 286.3(2), K–O40 269.6(3), Al–Cl1 215.23(9), Al–Cl2 215.27(10), Al–Cl3 215.34(9), Al–C9 198.8(2), C9–C10 149.7(3), C9–C13 150.6(3), C11–Al–Cl2 107.33(4), C11–Al–Cl3 106.37(4), C11–Al–C9 110.67(9), Cl2–Al–Cl3 108.27(4), Cl2–Al–C9 114.27(9), Cl3–Al–C9 109.60(7), Al–C9–H9 108.4(4), Al–C9–C10 114.0(3), Al–C9–C13 114.8(3), C10–C9–C13 102.5(3).

Tab. 6.2: Vergleich ausgewählter kristallographischer Daten von $[KAlCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$ und $[KGaCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$.

	$[KAlCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$	$[KGaCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	a = 1138.28(6) pm b = 1538.38(8) pm c = 1926.70(9) pm $\beta = 103.013(1)^\circ$	a = 1138.68(2) pm b = 1541.59(2) pm c = 1935.08(3) pm $\beta = 103.29(0)^\circ$
Zellvolumen	$3287.2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$3305.9(8) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	4	4
ρ	1.362 g/cm ³	1.585 g/cm ³

und den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden von 278.4(2) pm bis 287.7(2) pm beobachtet. Das Sauerstoffatom des THF-Liganden ist 269.6(3) pm vom Kaliumion entfernt. Die Bindung zwischen dem koordinierenden Chloroliganden (Cl2) und dem Kaliumion ist 334.95(9) pm lang (die Abstände zu den beiden anderen Chloroliganden betragen 422.1(2) pm bzw. 433.9(2) pm). Damit ist der Abstand etwas größer als im KCl-Gitter (313.9 pm [76]). Obwohl der Abstand größer als im ionischen KCl-Gitter ist, wird ein molekularer Aufbau des Komplexes beschrieben, da sich das K^+ -Ion, trotz der dirigierenden Wirkung des THF-Liganden dem Anion deutlich angenähert hat und dadurch auch eine koordinative Absättigung am Alkalimetallion realisiert ist.

Bei der Verbindung $[K\text{GaCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ werden Kalium-Sauerstoffabstände von 273.7(6) pm (THF-Sauerstoffatom O7) bis 289.1(2) pm beobachtet. Das Kaliumion befindet sich 40.91(7) pm unterhalb der Kronenetherebene. Der verbrückende Chloroligand (Cl2) ist 332.25(11) pm vom Kaliumion entfernt. Der Winkel zwischen O7-K-Cl2 beträgt hier 169.83(11)°.

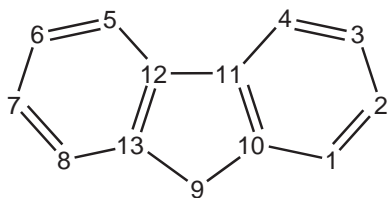


Abb. 6.2: Nummerierungsschema im Fluoren.

Das Al^{3+} -Ion liegt als verzerrter Tetraeder vor mit Winkeln, die von 106.37(4)° bis 114.27(8)° variieren (Abb. 6.1). Dabei fungiert der Chloroligand Cl2 als verbrückender μ^2 -Ligand zwischen Kaliumion und Aluminiumion, während die beiden Chloroliganden (Cl1, Cl3) und der Fluorenylrest terminal am Aluminiumion gebunden sind. Sowohl die Ausbildung des

verzerrten Tetraeders am C9-Kohlenstoffatom als auch die Bindungslängen von C9–C10 (149.7(3) pm) und C9–C13 (150.6(3) pm) (Abb. 6.4) zeigen, dass der Fluorenylrest σ -artig und damit sp^3 -hybridisiert an das Al^{3+} -Ion gebunden ist. Dabei werden Winkel am C9-Atom von 102.5(3)° (C10-C9-Cl3) bis 114.8(3)° (Al-C9-C13) beobachtet. Die Lage des an das C9-Atom gebundenen Wasserstoffatoms wurde der Differenz Fourier Synthese entnommen, so dass hiermit der σ -Charakter der Al–C9-Bindung bestätigt werden kann. Anschließend wurde das Wasserstoffatom in optimierter Position an das C9-Atom angerechnet. Durch den gesicherten σ -Charakter der Bindung lassen sich Aussagen über das

weitere Reaktionsverhalten des Fluorenylliganden treffen. Das $GaCl_3Fl$ -Fragment von $[KGaCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$ liegt auch als verzerrter Tetraeder vor. Es werden Winkel am Ga^{3+} -Ion von $104.654(31)^\circ$ (Cl1-Ga1-Cl3) bis $115.632(31)^\circ$ (C9-Ga1-Cl2) beobachtet. Ähnliches ist am C9-Atom zu vorzufinden. Hier spannen sich Winkel von $102.624(201)^\circ$ (C10-C9-C13) bis 114.107° (Ga1-C9-C10) auf. Bei der Aluminiumverbindung beträgt der Al-C9-Abstand $198.8(2)$ pm, während bei dem Galliumanalogon die Ga-C9-Bindung $199.0(3)$ pm lang ist.

An dieser Stelle soll etwas detaillierter auf die Geometrie im Ringsystem eines an ein Metallzentrum koordinierenden Fluorenylliganden eingegangen werden. Entscheidend dabei ist das verbrückende Kohlenstoffatom „C9“ (Abb. 6.2). Stets ist zu beurteilen, ob es sich bei der M-Fl-Wechselwirkung um eine σ - oder π -Bindung handelt. In Abb. 6.3 sind zwei mögliche Grenzstrukturen des Fl^- -Anions dargestellt, die sich in ihrer Ringgeometrie deutlich unterscheiden.

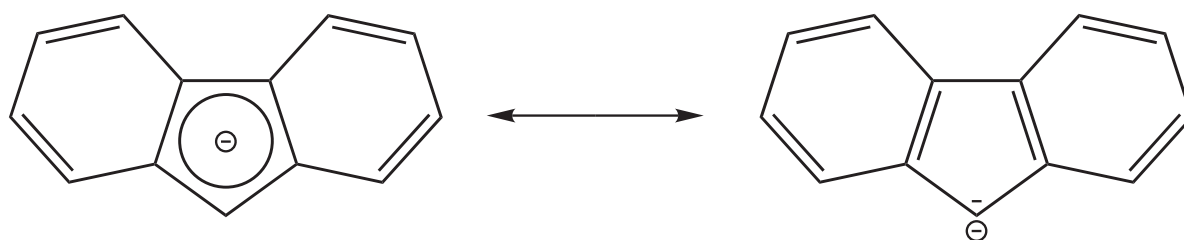
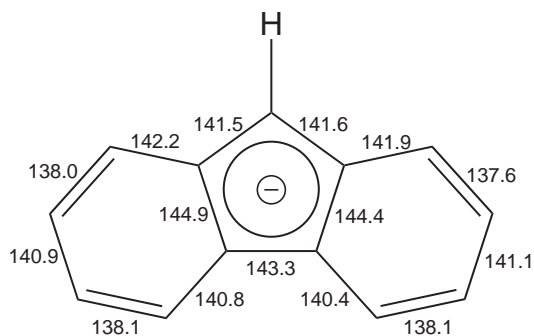


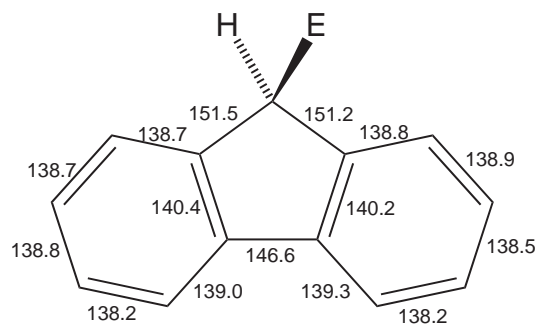
Abb. 6.3: Zeichnung von Grenzstrukturen des Fluorenids. Links: vollständig delokalisierte Ladung, rechts: C9-Carbanion.

Es sind schon mehrere Verbindungen mit einem Fluorenidanion bzw. einem Fluorenylliganden mit einer σ -artigen Bindung am C9-Atom bekannt. In Abb. 6.4 werden die Bindungsverhältnisse einiger Beispiele dieser unterschiedlichen Bindungsarten verglichen.

Es weisen sowohl die vier Beispiele mit einem Fluorenidanion ($KFl \cdot 0.5$ THF [77], $NaFl \cdot 2$ THF [77], $(LiFl)_2$ [78] und $(C_3N_2HMe_4)Fl$ [79]) als auch die Beispiele mit den C9-substituierten Fluorenderivaten ($SiMe_3Fl$ [80–82], $B(NMe_2)_2Fl$ [83], *p*-TolFl [84] und $CFiMeO$ [85]) jeweils untereinander eine große Ähnlichkeit auf.



6.4.1: Zeichnung des Fl^- -Anions.



6.4.2: Zeichnung des C9-substituierten Fluoren-Derivats.

Abb. 6.4: Zeichnungen mit Angaben der Bindungslängen vom Fluorenanion (aus $\text{KFl} \cdot 0.5 \text{ THF}$, $\text{NaFl} \cdot 2 \text{ THF}$, $(\text{LiFl})_2$ und $(\text{C}_3\text{N}_2\text{HMe}_4)\text{Fl}$) und C9-substituiertem Fluorenderivat (E = B, C, und Si). Hierzu wurden die arithmetische Mittel der einzelnen Bindungslängen der Verbindungen gebildet.

Beim Fl^- -Anion werden im Fünfring C=C-Bindungslängen von 141.5 pm bis 144.9 pm beobachtet (Abb. 6.4.1). Hierbei sind die verbrückenden Bindungen vom C9-Atom die kürzesten (141.5 pm und 141.6 pm). Die Bindung von C11 zu C12 beträgt 143.3 pm. Die längsten Bindungen im Fünfring sind die, die auch Teil der Sechsringe sind (C10–C11 und C12–C13). Sie sind 144.4 pm bzw. 144.9 pm lang. Bei den C9-substituiertem Fluorenderivaten werden Bindungslängen von 140.2 pm bis 151.5 pm gefunden (Abb. 6.4.2). Allerdings sind die Verhältnisse innerhalb des Fünfrings zu denen im Fl^- -Anion entgegengesetzt. Hier sind die C–C-Bindungen vom C9-Atom die längsten im Fünfring mit 151.1 pm und 151.2 pm. Die kürzesten Bindungen sind die Bindungen von C10 zu C11 und von C12 zu C13 mit 140.2 pm bzw. 140.4 pm. Die verbrückende Bindung C11–C12 ist 146.6 pm lang.

Im Gegensatz zu den C9-substituierten Fluorenderivaten, werden in den Sechsringen des Fl^- -Anions keine C–C-Bindungen gleicher Länge beobachtet. Hier findet man Bindungslängen von ca. 138 pm bis ca. 142 pm. Demgegenüber sind die C=C-Bindungslängen der Sechsringe in den Fluorenderivaten nahezu gleich lang (ca. 138.5 pm). Dies ist ein wichtiges Anzeichen für den aromatischen Charakter der Bindungen.

Zur Verifizierung der Hybridisierung am C9-Atom kann eine Ebene durch die Kohlenstoffatome C9, C10 und C13 gelegt werden. Sollte das H9-Atom nahezu in

der Ebene liegen, erkennt man den Aufbau einer tetragonalen Ebene und damit die sp^2 -Hybridisierung. Beim Fl^- -Anion wird ein Abstand von ca. 6 pm beobachtet. Somit ist die sp^2 -Hybridisierung am C9-Atom bestätigt. Bei den C9-substituierten Fluorenderivaten beträgt der H9-Abstand zu der beschriebenen Ebene ca. 85 pm. Hier liegt somit eine sp^3 -Hybridisierung und damit eine tetraedrische Geometrie vor.

Es sind 79 Verbindungen in der kristallographischen Datenbank vertreten mit einer Metallkoordinierung zum C9-Atom des Fluorenylrings. [86] Von diesen bilden 40 eine σ -Bindung aus. Die 39 anderen Verbindungen besitzen eine π -Koordinierung. Betrachtet man allerdings die acht Beispiele mit einer Gallium-(Fluorenyl-C9)-Koordinierung aus Tab. 6.1, so ist bei allen eine σ -Bindung zu beobachten. Dies steht in Übereinstimmung mit der gefundenen σ -artigen Al-C9-Bindung von $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$.

6.2 Substitution von Cl- gegen Fl-Liganden im Komplex

$\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Es soll die systematische Substitution von Chloroliganden gegen Fluorenylliganden im $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) untersucht werden. Dieses ist in seiner Vollständigkeit bei dieser Verbindungsgruppe bisher noch nicht unternommen worden. So sind die bekannten Verbindungen dieser Art ausnahmslos *in situ* aus dem Alkalimetallfluorenid, Gallium(III)-chlorid und dem Neutralliganden synthetisiert worden. [19,87] Von einigen Alkalimetallfluorenylgallaten ist die Festkörperstruktur bekannt (Tab. 6.1, S. 41).

6.2.1 Durchführung

Zuerst wird $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) als Edukt verwendet (Abb. 6.5). Dies wird über das Zwischenprodukt KGaCl_4 synthetisiert. Die Verbindung KGaCl_4 wird aus KCl und GaCl_3 in THF dargestellt¹. Daraufhin wird das KGaCl_4 mit zwei Moläquivalenten 15-Krone-5 versetzt. Das entstandene $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5), das in hohen Ausbeuten

¹Eine weitere Methode zur Darstellung von KGaCl_4 , bei der auch Einkristalle erhalten werden konnten, ist die Synthese mit K_2PtCl_4 und GaCl_3 in Benzol. [48]

6 Kronenetheraddukte von Kaliumchlorofluorenylaluminaten, -gallaten der Substanzklasse $[K(\text{Ligand})][M^{\text{III}}\text{Cl}_{4-x}\text{Fl}_x]$

nach Zugabe von *n*-Hexan isoliert werden kann, wird daraufhin mit KFl im Verhältnis 1–4 umgesetzt.

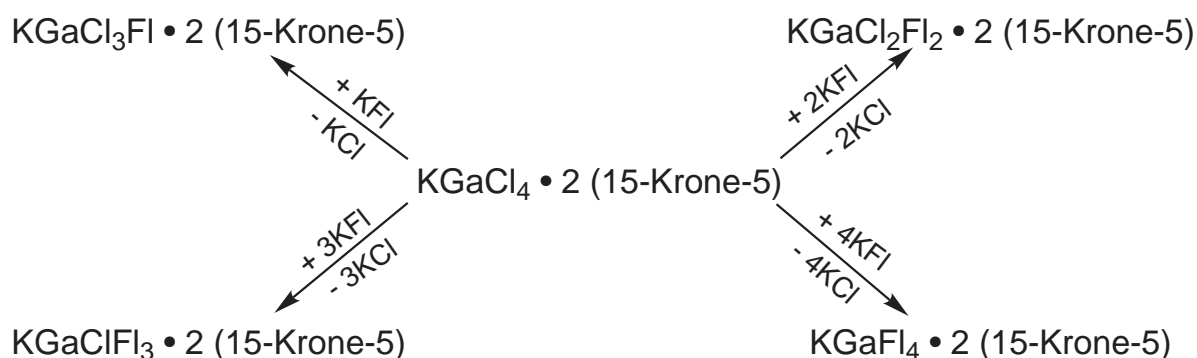


Abb. 6.5: Substitutionsschema ausgehend von Kaliumtetrachlorogallat-bis(15-Krone-5).

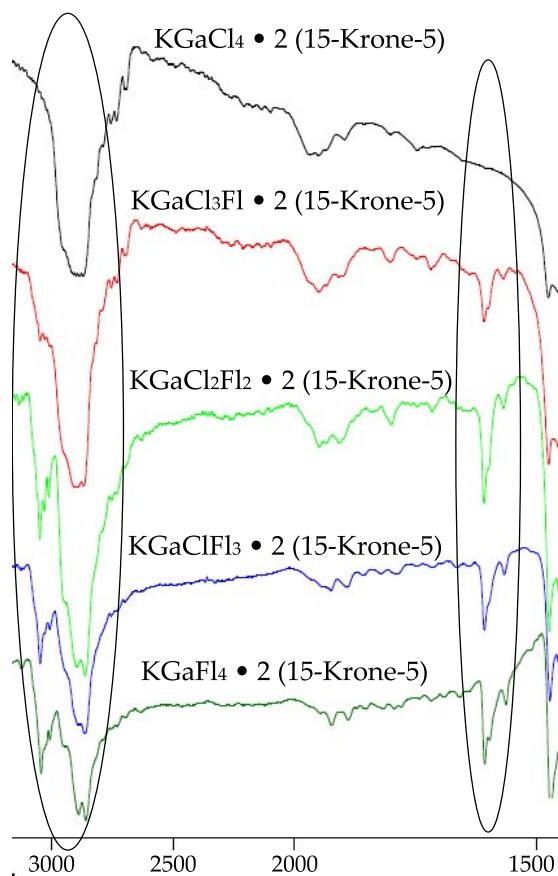


Abb. 6.6: Ausschnitt der IR-Spektren von $\text{KGaCl}_{4-x}\text{Fl}_x \cdot 2 \text{ (15-Krone-5)}$ in KBr nach Schema aus Abb. 6.7.

Bei den Ansätzen wird die Reaktion nach der Entfärbung des Reaktionsgemischs aufgearbeitet. Durch die Bildung von weißem KCl aus orangem KFl kann davon ausgegangen werden, dass das Fl^- -Anion vollständig an das Ga^{3+} -Ion substituiert wurde, so dass das C9-Atom sp^3 -hybridisiert ist. Diese Änderung des aromatischen Systems wird durch einen Farbwechsel angezeigt. Mit steigendem organischem Anteil im $\text{GaCl}_{4-x}\text{Fl}_x^-$ -Fragment sinkt überraschenderweise die Löslichkeit in Tetrahydrofuran. Dadurch konnte von $\text{KGaClFl}_3 \cdot 2 \text{ (15-Krone-5)}$ nur eine verschwindend kleine Menge analysenrein isoliert werden. Der Großteil der Synthese ließ sich auch nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit THF nicht vom gebildeten KCl trennen. Bei

$\text{KGaFl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) war die Löslichkeit noch weiter herabgesetzt. Dies führte dazu, dass nach diesem Syntheseweg keine Trennung zu erzielen war. Es konnten von den Produkten $\text{KGaCl}_{4-x}\text{Fl}_x \cdot 2$ (15-Krone-5) ($x = 1 - 3$) Infrarot-Spektren aufgenommen werden, bei denen ein Anstieg des Verhältnisses der aromatischen Banden gegenüber den Aliphatischen zu beobachten ist (ähnlich Abb. 6.6).

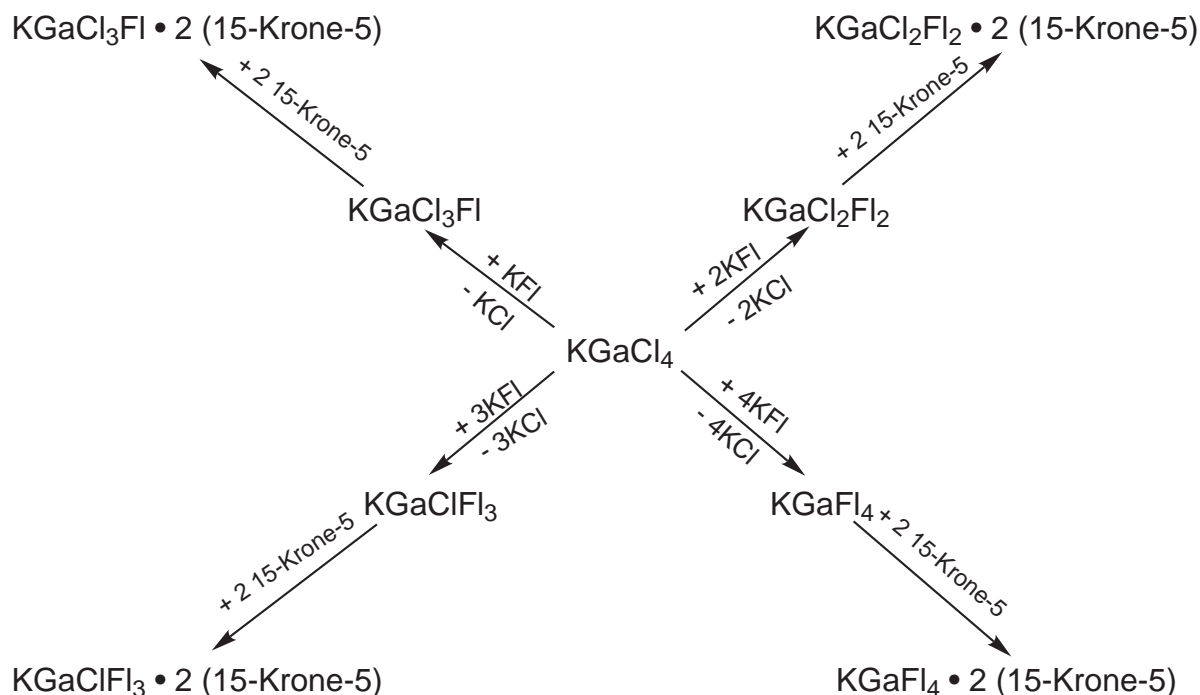


Abb. 6.7: Substitutionsschema ausgehend von Kaliumtetrachlorogallat.

Aufgrund der schlechten Produktlöslichkeit wurde ein zweites Substitutionsschema entwickelt, da das bei dem ersten Teil gebildete $\text{KGaCl}_{4-x}\text{Fl}_x$ (ohne 15-Krone-5-Ligand) im Gegensatz zum Nebenprodukt KCl in THF löslich ist (Abb. 6.7). Durch Filtrieren konnte danach das gereinigte $\text{KGaCl}_{4-x}\text{Fl}_x$ mit zwei Moläquivalenten 15-Krone-5 versetzt werden, um das gewünschte Produkt zu isolieren. Nach dem neuen Schema konnten alle Produkte der Art $\text{KGaCl}_{4-x}\text{Fl}_x \cdot 2$ (15-Krone-5) synthetisiert und mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie charakterisiert werden (Abb. 6.6). Von allen vier Komplexen konnten auch Einkristalle erhalten werden. Bei den Verbindungen mit 1 – 3 Fluorenylliganden wurden diese gewonnen, indem die THF-Produktlösung mit *n*-Hexan

überschichtet wurde. Einkristalle der Verbindung $\text{KGaFl}_4 \cdot 2(15\text{-Krone-5})$ wurden erhalten, nachdem die THF- KGaFl_4 -Lösung mit einer reinen THF-Lösung überschichtet und daraufhin vorsichtig der Kronenetherligand hinzugegeben wurde. Die Kristalle wachsen hier an der Phasengrenze aus THF-Produktlösung und reiner THF-Lösung.

6.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$

Die Verbindung kristallisiert triklin in der chiralen Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) mit einer Formeleinheit des Moleküls in der asymmetrischen Einheit und liegt salzartig vor. Der Datensatz der Verbindung wurde als kristallographischer Zwilling verfeinert (82.3 % : 17.7 %).

Das K^+ -Ion ist jeweils η^5 -artig durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden koordiniert, so dass es die Koordinationszahl zehn besitzt. Das komplexe $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Ion hat den Aufbau eines Sandwichkations, wobei sich ein Winkel zwischen den besten berechneten Ebenen der Kronenetherliganden von $9.87(13)^\circ$ bildet. Das Kaliumion befindet sich $165.9(3)$ pm bzw. $164.8(3)$ pm von den besten berechneten Ebenen aus den Sauerstoffatomen der Kronenetherliganden entfernt (Abb. 6.8).

Die Abstände zwischen dem K^+ -Ion und den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden variieren von $282.2(5)$ pm bis $299.4(6)$ pm. Damit liegen die Abstände im Bereich literaturbekannter Beispiele (Kap. 4.2.2, S. 19).

Das $[\text{GaCl}_3\text{Fl}]^-$ -Anion liegt als verzerrter Tetraeder mit Winkeln, die von $105.06(7)^\circ$ bis $114.6(2)^\circ$ variieren, vor (Abb. 6.8). Das C29-Kohlenstoffatom liegt ebenfalls als verzerrter Tetraeder vor, wobei Winkel von $102.2(6)^\circ$ bis $117.2(4)^\circ$ beobachtet werden. Somit ist, bedingt durch die sp^3 -Hybridisierung des C29-Kohlenstoffatoms, das Ausbilden einer σ -Bindung zum Gallation bestätigt. Es werden Ga–Cl-Bindungslängen von $219.3(2)$ pm bis $219.9(2)$ pm beobachtet. Die Bindungen, die vom C29-Atom ausgehen, sind $151.39(2)$ pm (C29–C30) bis $196.5(7)$ pm (C29–Ga) lang.

In der Literatur ist mit $[\text{KGaCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ nur ein weiteres Beispiel mit einem $[\text{GaCl}_3\text{Fl}]^-$ -Fragment bekannt. [70] Im Gegensatz zum $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$ bildet sich beim $[\text{KGaCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ eine direkte Koordinierung zwischen

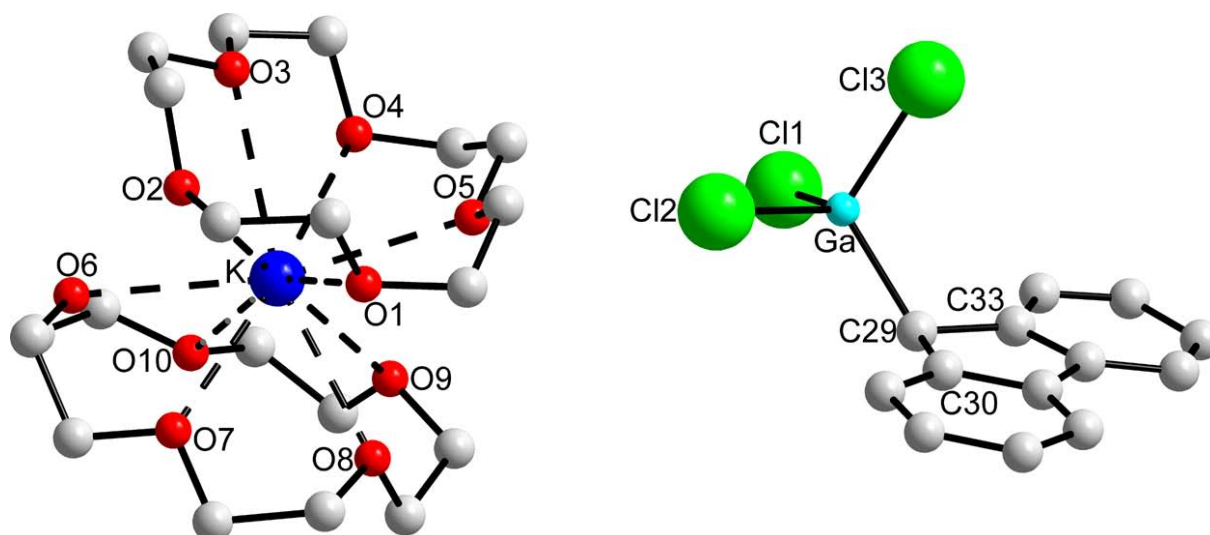


Abb. 6.8: Strukturmodell von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K–O1 282.5(5), K–O2 295.4(6), K–O3 296.8(5), K–O4 290.9(6), K–O5 284.7(5), K–O6 287.2(5), K–O7 288.6(6), K–O8 286.1(5), K–O9 299.5(6), K–O10 285.7(6), Ga–Cl1 219.9(2), Ga–Cl2 219.8(2), Ga–Cl3 219.3(2), Ga–C29 196.5(7), C29–C30 151.39(2), C29–C33 152.75(2), Cl1–Ga–Cl2 105.05(8), Cl1–Ga–Cl3 108.09(8), Cl1–Ga–C29 109.0(2), Cl2–Ga–Cl3 107.03(8), Cl2–Ga–C29 112.6(2), Cl3–Ga–C29 114.7(2), Ga–C29–C30 117.2(4), Ga–C29–C33 114.4(5), C30–C29–C33 102.2(6), Ebene_{O1–O5}–Ebene_{O6–O10} 12.21(6).

einem Chloroliganden der GaCl_3Fl -Einheit und dem Kaliumion aus. Die Ga–Cl-Bindungslängen beim 18-Krone-6-Addukt reichen von 220.58(8) pm (Ga–Cl2) bis 221.17(8) pm (Ga–Cl3), so dass anhand der Ga–Cl-Bindungen keine Unterschiede zu erkennen sind, welcher Chloroligand an das K^+ -Ion koordiniert. Das Kohlenstoffatom C9 bildet bei dieser Verbindung Bindungen mit einer Länge von 149.9(4) pm (C9–C10) bis 199.0(3) pm (Ga–C9) aus. Anhand dieser Werte kann gesagt werden, dass die Abstände der GaCl_3Fl -Fragmente der beiden Verbindungen sehr deutlich übereinstimmen.

6.2.3 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit je zwei Formeleinheiten von Kation und Anion in der asymmetrischen Einheit und liegt als solvens separiertes Ionenpaar mit zwei komplexen $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kationen und zwei nackten $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anionen vor (Abb. 6.9). Charakteristische Daten der Kationen befinden sich im literaturbekannten Bereich (Vergl. Abb 6.9 mit (Kap. 4.2.2, S. 19)).

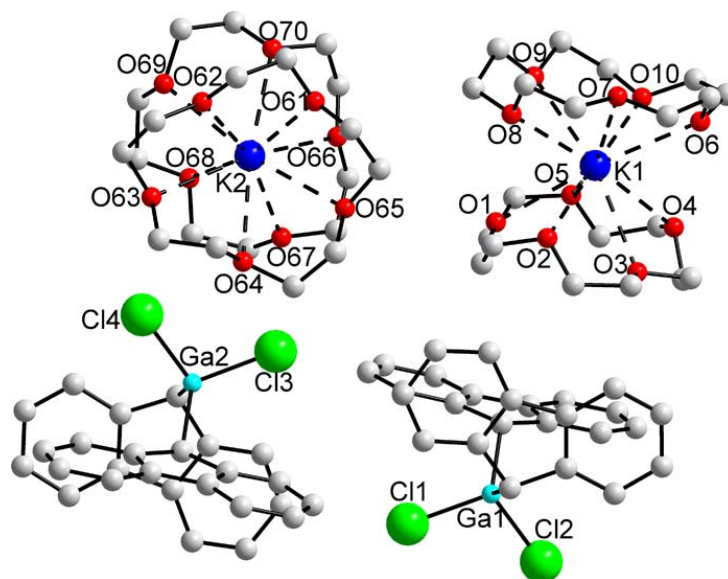


Abb. 6.9: Strukturmodell von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$. Die Fehlordnung und Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Durch die Fehlordnungen werden keine Angaben über den Abstand der Ebenen zu K1 und Winkel der Ebenen zueinander gemacht. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K1–O1 291.4(2), K1–O2 295.5(2), K1–O3 293.6(5), K1–O4 304.5(3), K1–O5 279.6(2), K1–O6 290.4(3), K1–O7 294.7(2), K1–O8 287.3(3), K1–O9 291.6(2), K1–O10 268.8(4), K2–O61 279.4(2), K2–O62 285.0(2), K2–O63 295.2(2), K2–O64 295.4(2), K2–O65 299.6(2), K2–O66 286.6(2), K2–O67 282.5(2), K2–O68 290.4(2), K2–O69 296.2(2), K2–O70 285.9(2), K2–Ebene_{O61–O65} 162.90(7), K2–Ebene_{O66–O70} 163.13(7), Ebene_{O61–O65}–Ebene_{O66–O70} 4.74(4).

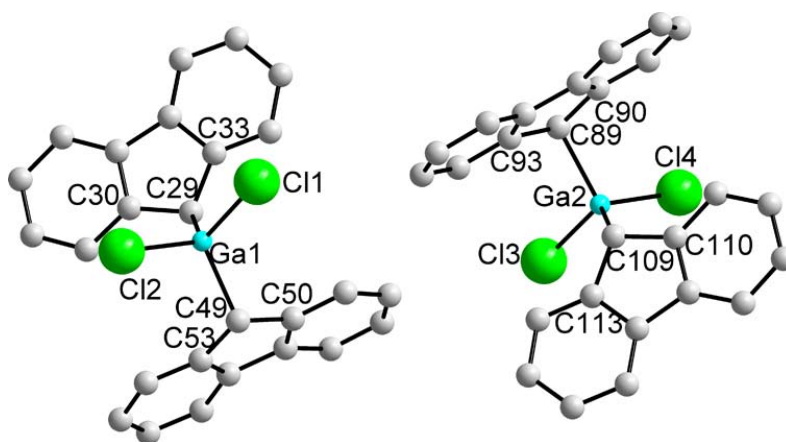


Abb. 6.10: Strukturmodell der $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anionen. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Ga1–Cl1 222.99(9), Ga1–Cl2 223.20(9), Ga1–C29 201.1(3), Ga1–C49 201.8(3), C29–C30 150.3(4), C29–C33 150.0(5), C49–C50 149.0(4), C49–C53 149.2(4), C89–C90 148.6(4), C89–C93 149.6(4), C109–C110 150.8(4), C109–C113 150.6(4), Cl1–Ga1–Cl2 104.01(3), Cl1–Ga1–C29 111.96(9), Cl1–Ga1–C49 109.21(9), Cl2–Ga1–C29 115.87(9), Cl2–Ga1–C49 104.44(8), C29–Ga1–C49 110.83(12), Ga2–Cl3 223.08(8), Ga2–Cl4 222.37(9), Ga2–C89 203.7(3), Ga2–C109 200.5(3), Cl3–Ga2–Cl4 104.01(3), Cl3–Ga2–C89 106.24(9), Cl3–Ga2–C109 113.30(9), Cl4–Ga2–C89 108.79(8), Cl4–Ga2–C109 114.87(8), C89–Ga2–C109 109.18(12), C30–C29–C33 102.6(3), C30–C29–Ga1 115.1(2), C33–C30–Ga1 116.9(2), C50–C49–C53 103.2(2), C50–C49–Ga1 108.8(2), C53–C49–Ga1 108.5(2), C90–C89–C93 103.7(2), C90–C89–Ga2 106.1(2), C93–C89–Ga2 105.3(2), C110–C109–C113 103.2(2), C110–C109–Ga2 116.9(2), C113–C109–Ga2 119.0(2), Ebene_{C21–C33}–Ebene_{C41–C53} 84.53(4), Ebene_{C81–C93}–Ebene_{C101–C113} 78.79(5).

Die $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anionen liegen als verzerrte Tetraeder vor mit Winkeln, die von $103.94(4)^\circ$ bis $115.89(11)^\circ$ um Ga1 und $104.00(4)^\circ$ bis $114.99(10)^\circ$ um Ga2 variieren (Abb. 6.10). Es ist auffällig, dass sich die Winkel von einem Fünfringkohlenstoffatom (z. B. C30 bzw. C33) über das benachbarte sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom zum Galliumion innerhalb eines $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anions stark unterscheiden. So betragen die Winkel um C29 zum Ga1-Ion $115.1(2)^\circ$ bzw. $116.9(2)^\circ$. Beim Fluorenylliganden mit dem C49-Atom werden Winkel von $108.8(2)^\circ$ und $108.5(2)^\circ$ beobachtet. Ähnliches findet sich beim anderen $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anion. Betragen die Winkel um C89 und Ga2 $106.1(2)^\circ$ und $105.3(2)^\circ$, so werden Winkel um C109 und Ga2 von $116.9(2)^\circ$ und $119.0(2)^\circ$ beobachtet. Die Fluorenylliganden stehen beim komplexen Anion um das Ga^{3+} -Ion in einem Winkel von $84.53(4)^\circ$ zueinander. Beim Anion um Ga2 spannt sich zwischen den Fluorenylliganden ein Winkel von $78.79(5)^\circ$ auf.

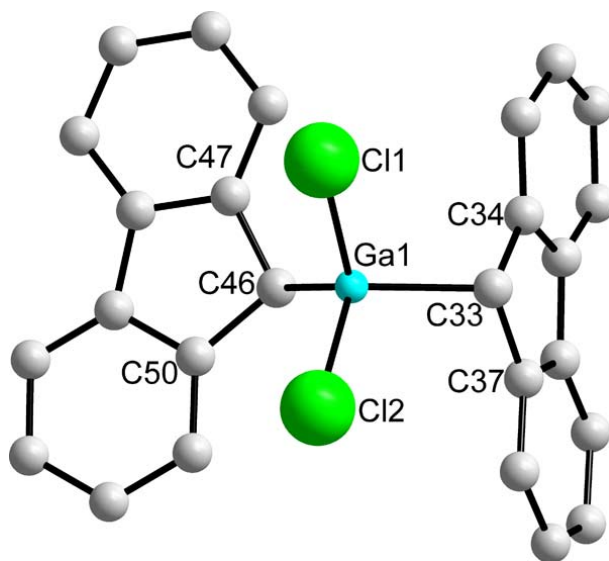


Abb. 6.11: Strukturmodell des $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anions von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ [20]. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Ga1–Cl1 222.62(5), Ga1–Cl2 224.29(5), Ga1–C33 202.7(2), Ga1–C46 201.1(2), C33–C34 149.4(3), C33–C37 150.8(2), C46–C47 150.8(2), C46–C50 151.2(2) Cl1–Ga1–Cl2 103.60(2), Cl1–Ga1–C33 106.15(5), Cl1–Ga1–C46 112.64(5), Cl2–Ga1–C33 106.64(5), Cl2–Ga1–C46 113.02(5), C33–Ga1–C46 113.99(7), C34–C33–C37 102.16(14), C34–C33–Ga1 111.94(12), C37–C33–Ga1 111.16(12), C47–C46–C50 101.81(13), C47–C46–Ga1 116.28(11), C50–C46–Ga1 118.75(12), Ebene_{C25–C37}–Ebene_{C38–C50} 81.68(4).

Es existiert nur eine weitere Verbindung mit einem $[\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anion

($[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ [20]) (Abb. 6.11), deren Struktur bestimmt werden konnte. Vergleicht man die ausgewählten Daten der Anionen (Abb. 6.10 und Abb. 6.11), stellt man fest, dass keine großen Unterschiede erkennbar sind. Die unterschiedlichen Winkel über das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom zum Galliumion zwischen den beiden Fluorenylliganden sind auch hier zu beobachten. Der Winkel zwischen den Fluorenylliganden ist mit $81.68(4)^\circ$ nahezu identisch mit denen der Kaliumverbindung.

6.2.4 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot 2 \text{ THF}$

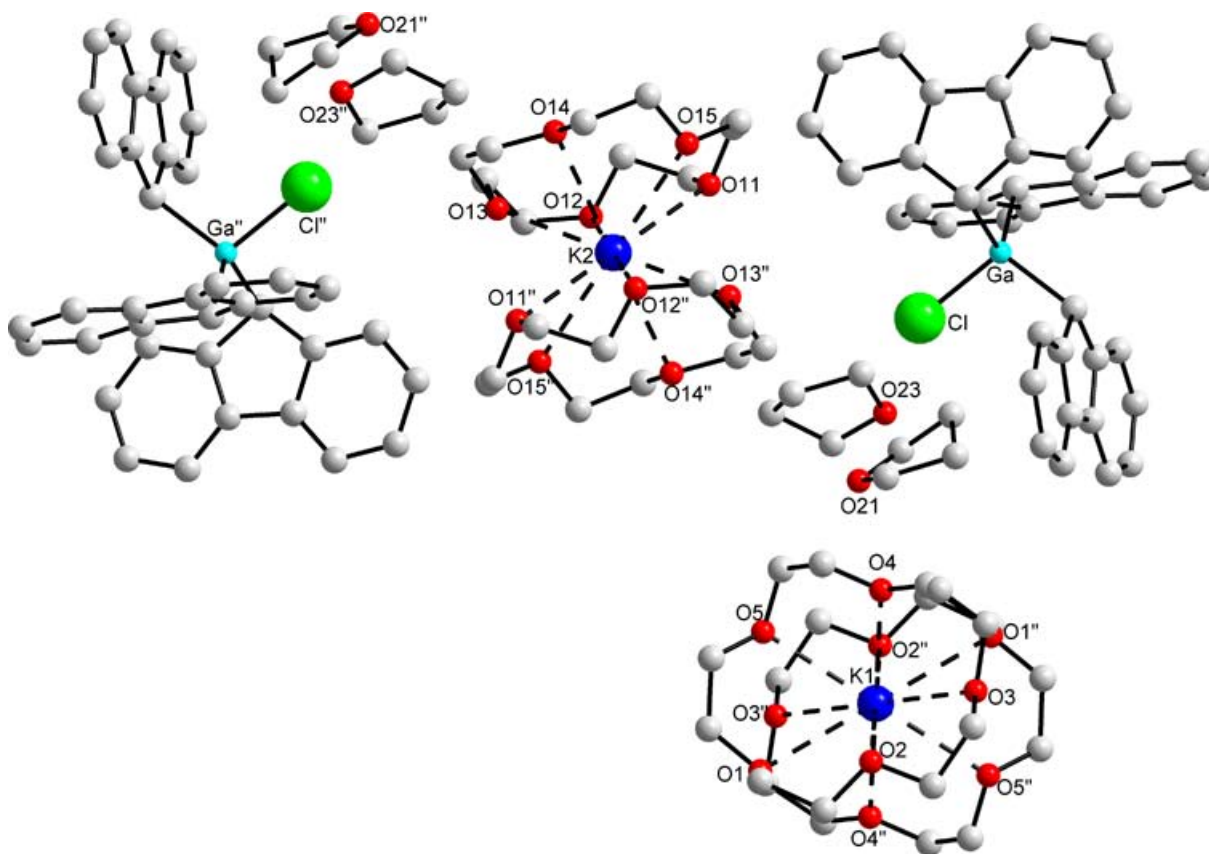


Abb. 6.12: Strukturmodell von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot 2 \text{ THF}$. Die Fehlordnungen und Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei „halben“ komplexen $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kationen, einem $[\text{GaClFl}_3]^-$ -Anion und zwei unkoordinierten THF-Molekülen, die somit als freie Solventien vorlie-

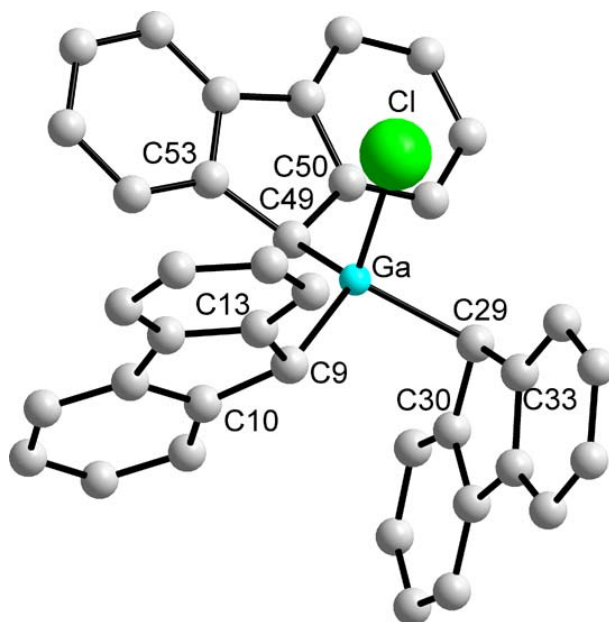


Abb. 6.13: Strukturmodell des Chlorotris(fluorenyl)gallatanions. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Ga–Cl 223.2(2), Ga–C9 203.6(4), Ga–C29 206.6(4), Ga–C49 202.5(5), C9–C10 151.2(10), C9–C13 149.2(8), C29–C30 149.83(7), C29–C33 148.4(9), C49–C50 150.2(6), C49–C53 151.6(7), Cl–Ga–C9 109.87(14), Cl–Ga–C29 104.74(13), Cl–Ga–C49 106.68(14), C9–Ga–C29 105.4(2), C9–Ga–C49 119.0(2), C29–Ga–C49 110.4(2), C13–C9–C10 102.0(4), C10–C9–Ga 114.2(4), C13–C9–Ga 118.3(4), C33–C29–C30 103.6(4), C30–C29–Ga 107.1(3), C33–C29–Ga 109.3(3), C50–C49–C53 101.7(4), C50–C49–Ga 115.5(4), C53–C49–Ga 114.5(4), Ebene_{C1–C13}–Ebene_{C21–C33} 89.97(9), Ebene_{C1–C13}–Ebene_{C41–C53} 86.12(8), Ebene_{C21–C33}–Ebene_{C41–C53} 87.60(8).

gen (Abb. 6.12). Das komplexe Kaliumion hat den bekannten Aufbau, wobei die charakteristischen Daten im selben Bereich liegen, wie die literaturbekannten Verbindungen (Kap. 4.2.2, S. 19). Durch Fehlordnungen der Kronenetherliganden und THF-Moleküle, die jeweils in zwei unabhängigen Lagen (jeweils 50 %) verfeinert wurden, wird im Folgenden nur das $[\text{GaClFl}_3]^-$ -Anion diskutiert.

Das Ga^{3+} -Ion liegt als verzerrter Tetraeder mit Winkeln von $104.74(13)^\circ$ bis $119.0(2)^\circ$ vor. Die Kohlenstoffatome C9, C29 und C49 bilden ebenfalls verzerrte Tetraeder aus (sp^3 -Hybridisierung). Zwei der drei Fluorenylliganden ähneln sich stark, während der dritte etwas andere Winkel ausbildet. Die beobachteten Winkel der Art Ga–C–C betragen $114.2(3)^\circ$ und $118.2(3)^\circ$ bei C9 sowie $114.5(4)^\circ$ und $115.5(3)^\circ$ bei C49. Bei den Winkeln um C29 werden allerdings Winkel von $107.2(3)^\circ$ und $109.3(4)^\circ$ beobachtet. In den literaturbekannten Verbindungen $[\text{K}(\text{GaClFl}_3)(\text{thf})_2]$ [71] und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot \text{THF}$ [72] sind Unterschiede dieser Art bei den Fluo-

renylliganden nicht zu beobachten. Die Länge der Bindungen vom Galliumion zu den Kohlenstoffatomen der Fluorenylliganden unterscheiden sich bei dem Bis(15-Krone-5)-Addukt geringfügig (C9: 203.6(4) pm, C29: 206.6(4) pm und C49: 202.5(5) pm). Die Bindung vom Galliumzentrum zum Chloroliganden ist 223.2(2) pm lang. Damit ist diese etwas kürzer als in den literaturbekannten Verbindungen (228.14(5) pm bei $[K(\text{GaClFl}_3)(\text{thf})_2]$ und 225.09(7) pm bei $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot \text{THF}$).

6.2.5 Röntgenstrukturanalyse von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit jeweils einem halben Kation und Anion in der asymmetrischen Einheit. Das Kaliumion befindet sich auf einer speziellen Lage, einem Inversionzentrum (Koordinaten: 0.25, 0.25, 0.5) der Raumgruppe, so dass die beiden 15-Krone-5-Liganden kristallographisch identisch sind. Dadurch stehen die beiden Liganden vollkommen parallel zueinander. Der Kronenether wurde bedingt durch eine Fehlordnung in zwei unabhängigen Lagen (jeweils 50%) mit fixierten Abständen (DFIX-Option, O–C-Abstand: 142 pm und C–C-Abstand: 150 pm) verfeinert, so dass eine genaue Diskussion bezüglich der Abstände und Winkel im komplexen Kation nicht sinnvoll ist. Das Ga^{3+} -Ion befindet sich ebenfalls auf einer speziellen Lage, der zweizähligen Drehachse (Koordinaten: 0, y, 0.25) der Raumgruppe. Dadurch sind jeweils zwei Fluorenylliganden des Tetraakis(fluorenyl)gallats kristallographisch identisch.

Die Gallium–Kohlenstoff-Bindungen sind 206.6(7) pm (C29) und 208.2(6) pm (C49) lang (Abb. 6.14). Damit stimmen diese sehr gut mit den Bindungslängen der drei literaturbekannten Verbindungen (Tab. 6.1, S. 41) überein, bei denen die Ga–C-Bindungslängen von 205.7(10) pm bis 211.8(9) pm reichen.

Das Ga^{3+} -Ion bildet einen verzerrten Tetraeder aus mit Winkeln, die von $100.1(3)^\circ$ bis $121.3(3)^\circ$ variieren (Abb. 6.15). Bei den bekannten Verbindungen $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaFl}_4] \cdot \text{THF}$ und $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{GaFl}_4]$ werden Winkel von $107.0(3)^\circ$ bis $112.1(3)^\circ$ beobachtet, so dass man hier von einem nur leicht verzerrten Tetraeder sprechen kann. Bei $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{GaFl}_4]$ variieren die Winkel, die sich um das Ga^{3+} -Ion

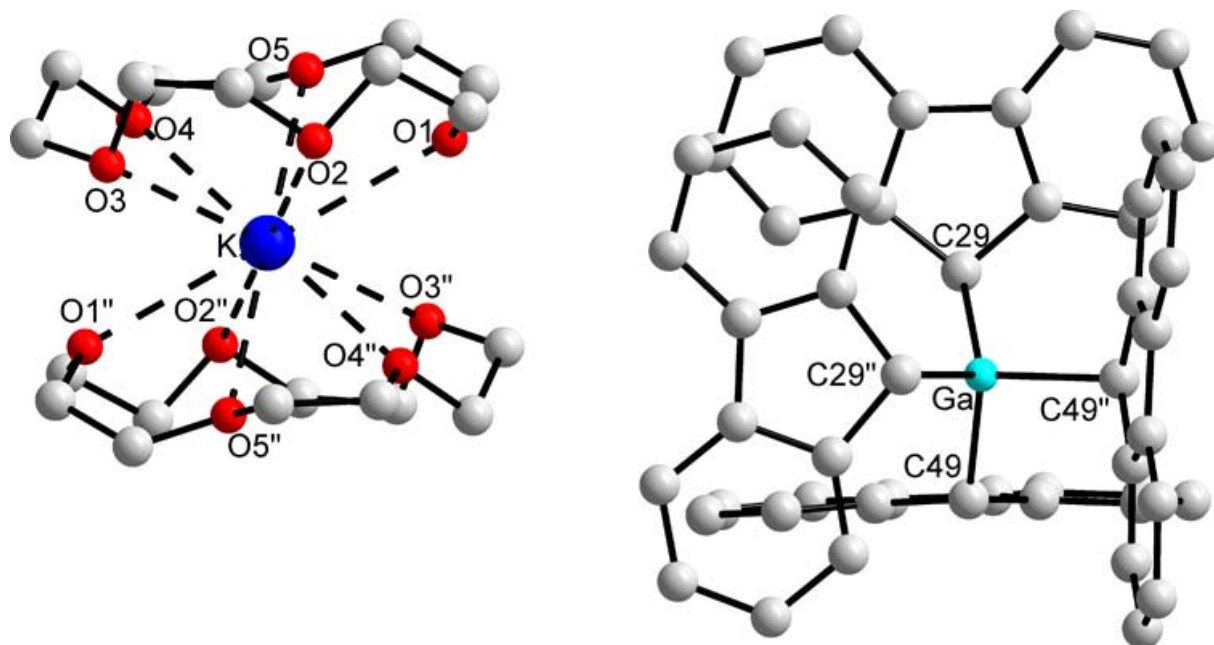


Abb. 6.14: Strukturmodell von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$. Die Fehlordnung und Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Durch die Fehlordnung werden keine Angaben über das komplexe Kation gemacht. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Ga–C29 206.6(7), Ga–C49 208.2(6), C29–Ga–C29'' 121.3(3), C29–Ga–C49 100.1(2), C29''–Ga–C49 114.7(2), C49–Ga–C49'' 105.7(2).

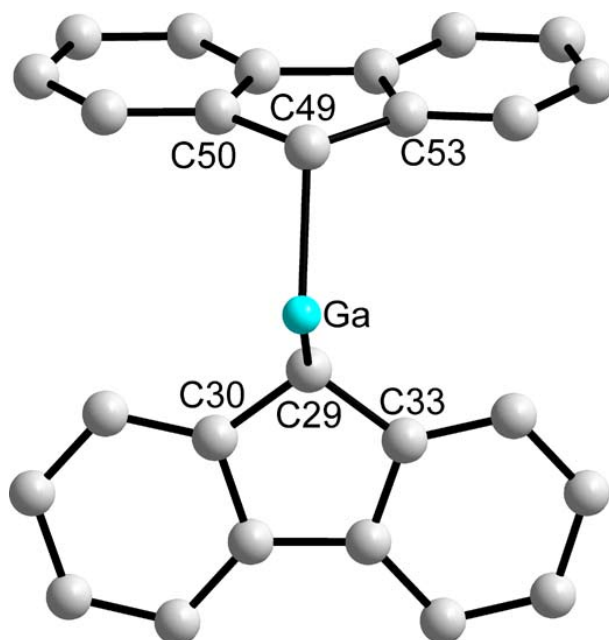


Abb. 6.15: Strukturausschnitt des $[\text{GaFl}_4^-]$ -Anions. Da jeweils zwei Fluorenylliganden kristallographisch identisch sind, wurden nur diese wegen der Übersichtlichkeit gezeichnet (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): C29–C30 149.6(7), C29–C33 150.9(7), C49–C50 147.6(7), C49–C53 149.1(7), C30–C29–C33 102.0(5), Ga–C29–C30 115.5(4), Ga–C29–C33 116.9(4), C50–C49–C53 102.8(5), Ga–C49–C50 111.1(4), Ga–C49–C53 112.1(4).

spannen, von $99.4(4)^\circ$ bis $120.1(4)^\circ$. Hier ist die Verzerrung viel ausgeprägter und damit dem $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$ ähnlicher.

Es kommt bei den Kohlenstoffatomen C29 und C49 ebenfalls zur Ausbildung eines verzerrten Tetraeders. Winkel der Art Ga-C-C variieren von $111.1(4)^\circ$ bis $116.9(4)^\circ$. Bei den bekannten Beispielen werden Winkel dieser Art von $108.5(7)^\circ$ bis $117.3(8)^\circ$ beobachtet.

6.3 Chemisches Verhalten von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ gegenüber KCarb , KCp^* , LiPh , $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ und KH

Das endgültige Ziel dieses Forschungsgebiets ist es, Verbindungen der Art $M^{\text{I}}[M^{\text{III}}\text{Fl}_2\text{R}_2\text{ZrCl}_2]$ ($\text{R} = \text{Carb}^-$, Cp^{*-} , $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$, H^- und Ph^-) zu synthetisieren. Um diesem Ziel näher zu kommen, werden Umsetzungen von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit den Salzen KCarb , KCp^* , LiPh ¹, $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ und KH durchgeführt (Abb. 6.16).

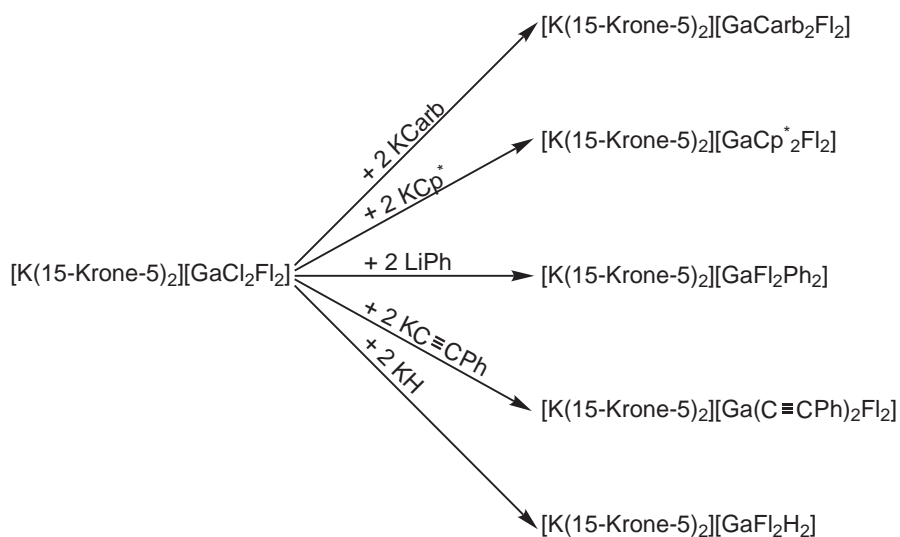
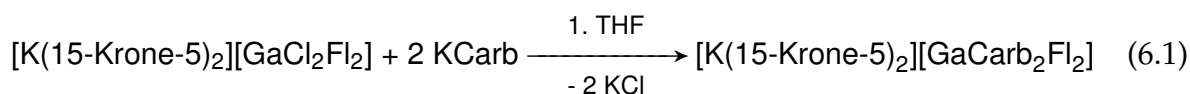


Abb. 6.16: Schema zur Untersuchung des chemischen Verhaltens von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$.

¹Es wurde LiPh anstelle von KPh verwendet, nachdem die Synthese von KPh nicht erfolgreich war.

6.3.1 Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$ mit $KCarb$

geplante Reaktion



Durchführung

Bei der Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$ mit $KCarb$ im Verhältnis 1:2 in THF kann nach kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur und folgendem Abkühlen auf Raumtemperatur das Bilden eines feinen weißen Pulvers (KCl) beobachtet werden. Nach dem Filtrieren der Suspension wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht bilden sich farblose Kristalle, die einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen werden können.

6.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCarb_2Fl_2]$

Die Verbindung kristallisiert triklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit und liegt als solvens separiertes Ionenpaar mit einem komplexen $[K(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation und einem nackten $[GaCarb_2Fl_2]^-$ -Anion vor. Hierbei handelt es sich um die erste Verbindung mit einer Gallium–Carbazolid-Bindung, deren Festkörperstruktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte.

Es existiert in der kristallographischen Datenbank nur eine weitere Verbindung bei der ein Ga^{3+} -Ion und ein Carbazolatoligand vorkommt ($CarbCH_2NMe_2GaMe_3$; Abb. 6.18). [88] Hierbei kommt es aber zu keiner direkten Bindung der beiden Ionen, da ein Stickstoffatom und eine Methylengruppe μ^2 -artig die beiden Ionen verbinden.

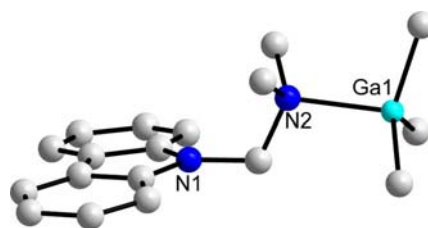


Abb. 6.18: Strukturmodell von $CarbCH_2NMe_2GaMe_3$.

Das K^+ -Ion ist $\eta^5:\eta^5$ -artig durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden koordiniert, so dass das Kaliumion die Koordinationszahl zehn besitzt. Es bildet sich

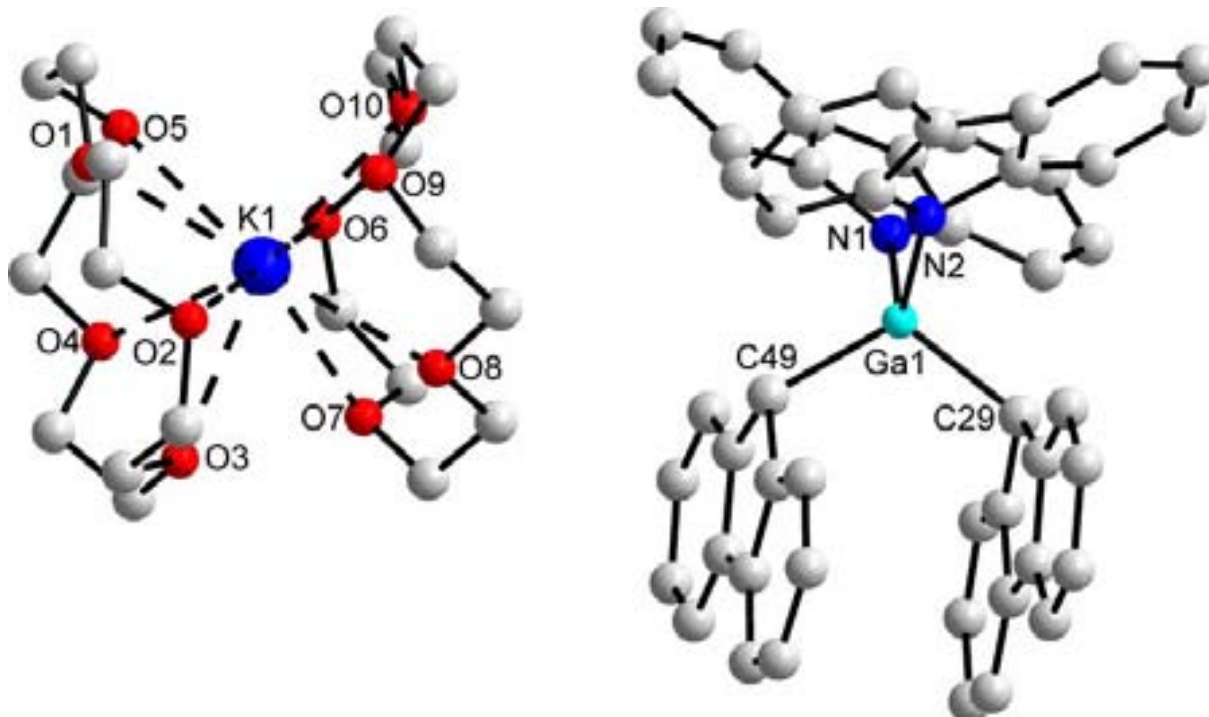
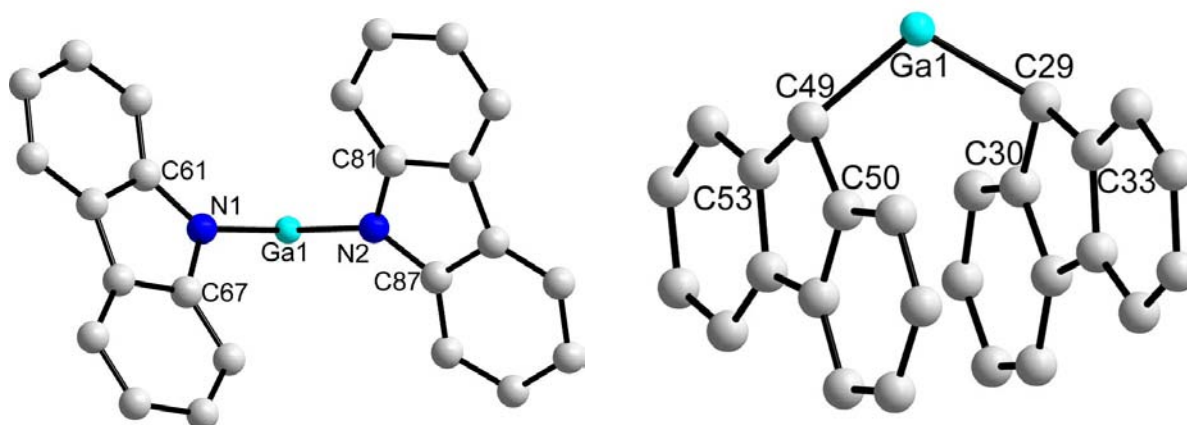


Abb. 6.17: Strukturmodell von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$. Die Fehlordnung und Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): K–O1: 296.0(2), 297.6(2), K–O3: 281.6(2), K–O4: 289.4(2), K–O5 294.1(2), K–O6 286.77(15), K–O7 289.2(2), K–O8 286.0(2), K–O9 286.01(14), K–O10 288.06(13), K–Ebene_{O1–O5} 167.56(3), K–Ebene_{O6–O10} 161.44(3), Ebene_{O1–O5}–Ebene_{O6–O10} 7.37(4).



6.19.1: Strukturmodell des GaCarb₂-Fragments.

6.19.2: Strukturmodell des GaFl₂-Fragments.

Abb. 6.19: Strukturmodelle zweier Fragmente des $[\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]^-$ -Anions. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Ga–N1 195.8(2), Ga–N2 196.01(16), Ga–C29 201.9(2), Ga–C49 201.4(2), N1–Ga–N2 99.48(7), N1–Ga–C29 114.18(7), N1–Ga–C49 114.35(7), N2–Ga–C29 107.47(7), N2–Ga–C49 114.35(7), C29–Ga–C49 111.77(7), C61–N1–C61 105.96(15), C81–N2–C87 105.69(15), Ebene_{C21–C33}–Ebene_{C41–C53} 5.00(3), Ebene_{N1, C61–C72}–Ebene_{N2, C81–C92} 77.46(4).

ein Winkel zwischen den besten berechneten Ebenen der Kronenetherliganden von $7.37(4)^\circ$. Diese genaue Angabe wird trotz der vorhandenen Fehlordnung gemacht, da das Verhältnis der beiden unabhängigen Lagen 83 % : 17 % beträgt.

Das $[GaCarb_2Fl_2]^-$ -Anion liegt als verzerrter Tetraeder vor mit Winkeln, die von $99.47(8)^\circ$ (N1-Ga1-N2) bis $114.34(8)^\circ$ (C49-Ga1-N2) variieren (Abb. 6.17). Die Ga–N-Bindungen (Ga–N1 $195.8(2)$ pm und Ga–N2 $196.0(2)$ pm) sind um 5 pm kürzer als die Ga–C-Bindungen (Ga–C29 $201.4(2)$ pm und Ga–C49 $202.0(2)$ pm). Deutlich ist der Unterschied in

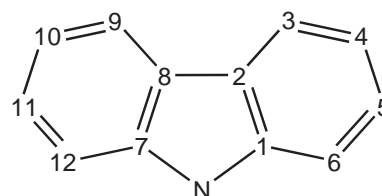
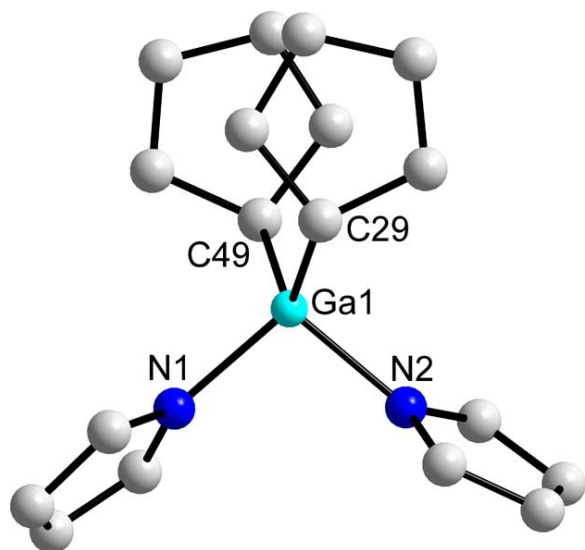
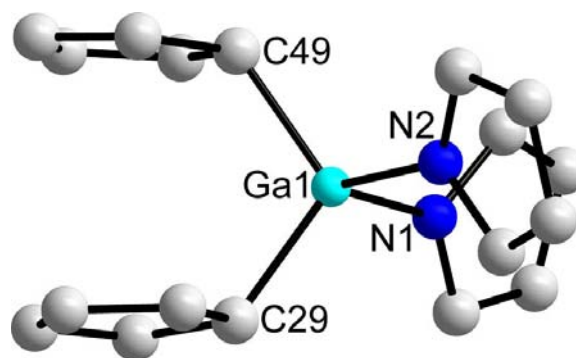


Abb. 6.20: Nummerierungsschema im Carbazol.

den Hybridisierungen der Kohlenstoffatome (sp^3) und Stickstoffatome (sp^2) an den Winkeln am N1 und N2 bzw. C29 und C49 zu beobachten (Abb. 6.21). Die Winkel Ga-C29-C30 ($113.42(15)^\circ$) und Ga-C29-C33 ($112.81(15)^\circ$) bzw. Ga-C49-C50 ($112.90(14)^\circ$) und Ga-C49-C53 ($113.57(15)^\circ$) besitzen annähernd einen tetraedrischen Charakter.



6.21.1: Darstellung der sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome (N1 und N2).



6.21.2: Darstellung der sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome (C29 und C49).

Abb. 6.21: Strukturausschnitte zur Darstellung der Hybridisierungen der Stickstoffatome N1 und N2 und der Kohlenstoffatome C29 und C49. Zur Übersicht werden nur die zentralen Fünfringe der organischen Reste gezeichnet.

Legt man Ebenen durch die Atome der Carbazolatoliganden, spannen diese einem Winkel von $77.46(4)^\circ$ zueinander auf (Abb. 6.21.1), während die Ebenen der Fluorenylliganden mit $5.00(3)^\circ$ nahezu parallel zueinander stehen (Abb. 6.21.2). Die Fluorenylliganden stehen leicht verdreht zueinander und bilden einen Torsionswinkel von $26.47(15)^\circ$ (C30-C29-C49-C53) zueinander aus (Abb. 6.22).

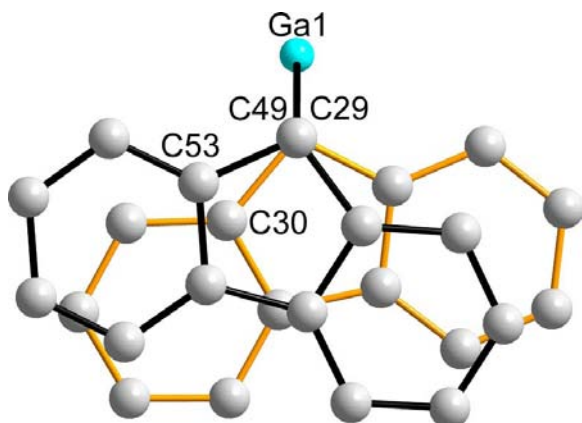


Abb. 6.22: Strukturausschnitt zur Darstellung des Torsionswinkels von $26.47(15)^\circ$ zwischen C30-C29-C49-C53 der beiden Fluorenylliganden. Die Kohlenstoffatome C29 und C49 sind in der Abbildung direkt hintereinander dargestellt.

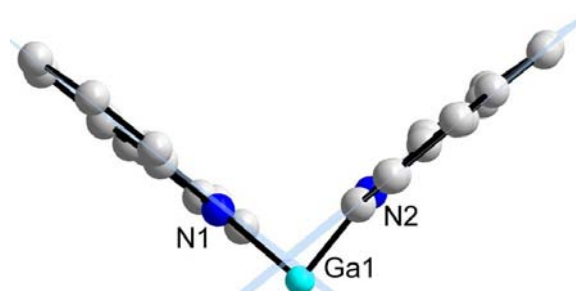


Abb. 6.23: Strukturausschnitt zur Darstellung der unterschiedlichen Abknickwinkel der N-Ga1-Bindung gegenüber der Carbazolatoebene. Die Ebenen wurden jeweils durch alle Atome der Carbazolatoliganden berechnet.

Es spannt sich ein Winkel zwischen der Ebene_{N1, C61-C72} des Carbazolatoliganden und der Ga-N1-Bindung von fast 4° auf. Dieser Winkel beträgt beim Carbazolatoliganden um N2 fast 12° . Dadurch verfehlt die berechnete Ebene (N2, C81-C92) das Zentrum des Galliumions um $40.65(3)$ pm (Abb. 6.23), während der kürzeste Abstand der Ebene um N1 zum Ga^{3+} -Ion nur $12.88(3)$ pm beträgt.

6.3.3 Vergleich der Anionen vom Typ $[\text{GaCl}_{4-x}\text{Fl}_x]^-$ und $[\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]^-$

Es konnten alle Anionen der o. g. Zusammensetzungen mit dem $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation synthetisiert werden. Hierbei sind folgende Abstände und Winkel um das Ga^{3+} -Ion zu beobachten (Tab. 6.3).

Tab. 6.3: ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) der Anionen $[GaCl_{4-x}Fl_x]^-$. Als Gegenion liegt das $[K(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation vor. R bezeichnet die Liganden (Chloro- bzw. Fluorenylliganden), die an das Galliumion gebunden sind.

	$[GaCl_4]^-$	$[GaCl_3Fl]^-$	$[GaCl_2Fl_2]^-$	$[GaClFl_3]^-$	$[GaFl_4]^-$
min. Ga–Cl-Abstand	210.83(3)	219.3(2)	222.37(9)	223.2(2)	—
max. Ga–Cl-Abstand	216.47(4)	219.9(2)	223.20(9)	223.2(2)	—
min. Ga–C-Abstand	—	196.5(7)	200.5(3)	202.5(5)	206.6(7)
max. Ga–C-Abstand	—	196.5(7)	203.7(3)	206.6(4)	208.2(6)
min. R-Ga-R-Winkel	108.271(11)	105.044(8)	104.005(8)	104.74(13)	100.1(2)
max. R-Ga-R-Winkel	111.321(12)	114.668(9)	115.866(7)	119.0(2)	121.3(3)

Es ist auffällig, dass sowohl die Ga–Cl- als auch die Ga–C-Bindungslängen mit höherem Fluorenylanteil steigen. Dies wird sowohl durch die besseren σ -Donoreigenschaften als auch durch den höheren Raumanpruch des Fluorenylliganden erzeugt. Die Differenz von maximalen Winkel zum minimalen Winkel wird größer, je mehr Fluorenylliganden an das Galliumion gebunden sind.

Tab. 6.4: ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) der Anionen $[GaR_2Fl_2]^-$. Als Gegenion liegt das $[K(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation vor. R bezeichnet die Liganden (Chloro-, Fluorenyl-, und Carbazolatoliganden), die an das Ga^{3+} -Ion gebunden sind.

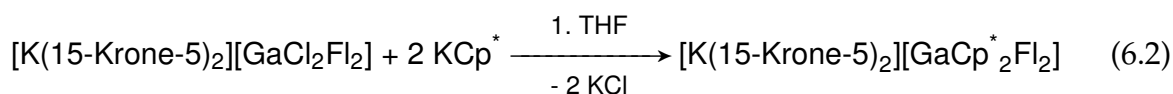
	$[GaCl_2Fl_2]^-$	$[GaCarb_2Fl_2]^-$	$[GaFl_4]^-$
min. Ga–C-Abstand	200.5(3)	201.4(2)	206.6(7)
max. Ga–C-Abstand	203.7(3)	201.9(2)	208.2(6)
min. C-Ga-C-Winkel	109.18(12)	111.77(7)	100.1(2)
max. C-Ga-C-Winkel	110.83(12) ^a	111.77(7)	121.3(3)

^aIn der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Formeleinheiten der Verbindung.

Vergleicht man ausgesuchte Parameter der Anionen der Verbindungen $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$, $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCarb_2Fl_2]$ und $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaFl_4]$ ist zu beobachten, dass sich sowohl die Ga–C-Abstände als auch die C-Ga-C-Winkel beim $[GaCarb_2Fl_2]^-$ -Anion und $[GaCl_2Fl_2]^-$ -Anion ähneln (Tab. 6.4). Dies ist nicht zu erwarten gewesen, da der Carbazolatoligand ein besserer σ -Donor als der Chloroligand ist. Anders sieht das beim $[GaFl_4]^-$ -Anion aus. Hier sind die Ga–C-Bindungen länger und es wird eine starke Verzerrung im Ga–C-Tetraeder gefunden.

6.3.4 Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit KCp^*

geplante Reaktion

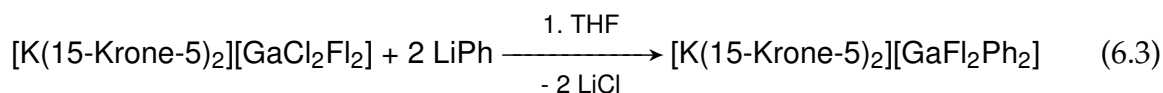


Durchführung

Bei der Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit KCp^* im Verhältnis 1:2 in THF kann nach kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur und folgendem Abkühlen auf Raumtemperatur die Bildung eines weißen Pulvers (KCl) in einer dunkelroten Flüssigkeit beobachtet werden. Nach dem Filtrieren und Einengen des Filtrats kann die nun hochviskose Flüssigkeit nicht in einen Feststoff überführt werden, trotz mehrerer Versuche das Öl in Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auszufällen. Die Bildung von weißem KCl im richtigen stöchiometrischen Verhältnis ist ein wichtiges Indiz, dass es zur gewünschten Produktbildung kommt.

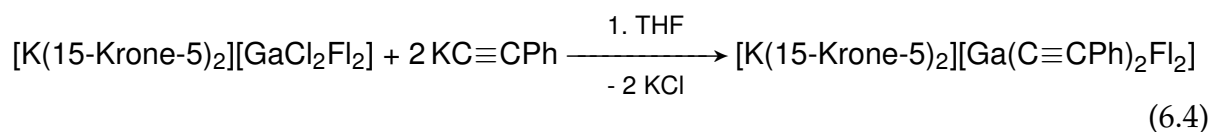
6.3.5 Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit LiPh

geplante Reaktion

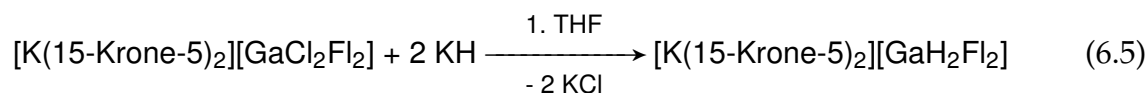


Durchführung

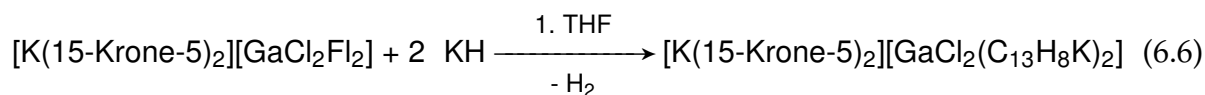
Bei der Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit LiPh im Verhältnis 1:2 in THF wird nach kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur kein reines Produkt als Feststoff erhalten. Es kommt zur Bildung einer schwarzen hochviskosen Flüssigkeit, die nicht in einen Feststoff zu überführen ist. Es ist ebenfalls die Bildung von ein wenig weißem LiCl während der Reaktion zu beobachten. Dies ist ein Anzeichen, dass die gewünschte Reaktion stattfindet. Durch die hohe Löslichkeit von LiCl, welches *in situ* in THF synthetisiert wird, kann keine vollständige Trennung von Produkt und LiCl garantiert werden.

6.3.6 Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$ mit $KC\equiv CPh$ **geplante Reaktion****Durchführung**

Bei der Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$ mit $KC\equiv CPh$ im Verhältnis 1:2 in THF kann kein reines Produkt als Feststoff isoliert werden, da es zur Bildung einer dunkelroten hochviskosen Flüssigkeit und eines feinen Pulvers KCl kommt. Nach dem Filtrieren konnte aus dem Filtrat kein Feststoff isoliert werden, trotz der Versuche das Produkt in Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auszufällen. Die Bildung von weißem KCl im richtigen stöchiometrischen Verhältnis ist ein wichtiger Anhaltspunkt, dass es zur angestrebten Produktbildung kommt.

6.3.7 Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$ mit KH **geplante Reaktion****Durchführung**

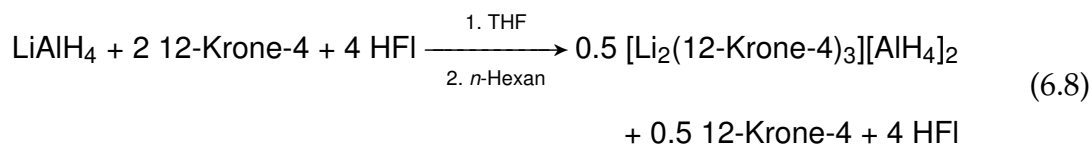
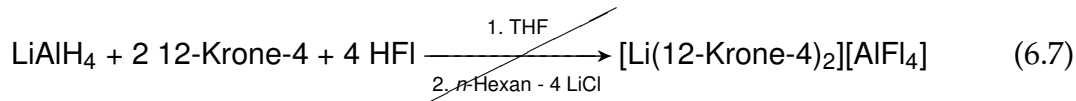
Bei der Umsetzung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_2Fl_2]$ mit KH im Verhältnis 1:2 in THF kann kein Produkt erhalten werden, da es zur Bildung einer hellvioletten hochviskosen Flüssigkeit kommt, die trotz Einengen und Versuchen das Produkt in Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auszufällen nicht in einen Feststoff zu überführen ist. Eine starke Gasentwicklung und das Fehlen der Bildung von KCl während der Reaktion ist ein Hinweis, dass es hier zu einer Säure/Base-Reaktion kommt. Hierbei wird der Fluorenylligand am C9-Atom unter der Bildung von molekularem Wasserstoff deprotoniert (RG 6.6).



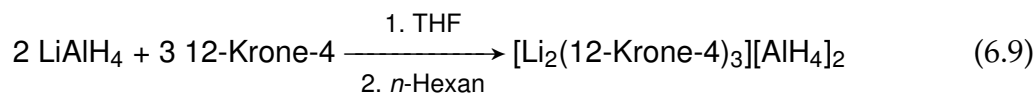
6.4 Der Komplex $\text{LiAlH}_4 \cdot 1.5$ (12-Krone-4)

Da bei Umsetzungen von AlCl_3 mit KFl im Verhältnis 1:2 und höher kein Produkt mit höherem Fluorenylanteil isoliert werden kann, wird eine Alternativroute getestet. Hierbei wird Lithiumaluminiumhydrid mit Fluoren in höheren Äquivalenten versetzt. Die Hydridionen sollen das acide Proton des C9-Fluorenylkohlenstoffatoms abstrahieren und nach der Bildung von molekularem Wasserstoff σ -artige Al–C9-Bindungen ausbilden. Bei der Metallierung von Cyclopentadien mit LiAlH_4 war die Bildung von Al–C-Bindungen bereits erfolgreich. [15]

Die gewünschte Reaktion verläuft nicht erfolgreich (RG. 6.7). Es kann allerdings das Produkt $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ isoliert werden (RG 6.8).



Später wird die Synthese mit den Edukten LiAlH_4 und 12-Krone-4 im Verhältnis 2:3 in THF nach dem Überschichten mit *n*-Hexan verifiziert (RG 6.9).



6.4.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und liegt salzartig mit einem „halben“ komplexen $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3]^+$ -Kation und einem nackten $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion in der asymmetrischen Einheit vor. Dies

ist erst der zweite Fall, wo dieser Kationenaufbau eines „versetzten Tripeldeckers“ zu beobachten ist (Abb. 6.24) (erstes Beispiel: $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]_2 \cdot \text{CO}(\text{Me})_2$ [89]). Und ist ebenfalls erst der zweite Fall eines Alkalimetallderivats, bei dem im Festkörper ein nacktes Tetrahydridoaluminatanion beobachtet wird (erstes Beispiel: $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{AlH}_4]$ [90]).

Das Li^+ -Ion ist $\eta^4:\eta^1$ -artig durch die Sauerstoffatome zweier Kronenetherliganden koordiniert, so dass es die Koordinationszahl fünf und den Aufbau einer leicht verzerrten tetragonalen Pyramide besitzt (Abb. 6.24). Das komplexe $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3]^+$ -Kation hat den oben beschriebenen Aufbau, wobei sich genau in der Mitte des verbrückenden Kronenetherliganden ein Inversionszentrum befindet, so dass die $\text{Li}-\eta^4$ -12-Krone-4-Einheiten röntgenographisch identisch sind. Das Li^+ -Ion befindet sich 81.6(4) pm unterhalb der besten berechneten Ebene aus den Sauerstoffatomen des η^4 -artig koordinierenden Kronenetherliganden und 194.1(5) pm vom O5-Atom des verbrückenden 12-Krone-4-Liganden entfernt (Abb. 6.24). Die Abstände zwischen dem Lithiumion und den Sauerstoffatomen des η^4 -artig gebundenen Kronenetherliganden variieren von 206.1(5) pm bis 208.4(4) pm.

Das $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion liegt als leicht verzerrter Tetraeder mit $\text{Al}-\text{H}$ -Abständen von 152(3) pm bis 157(5) pm und Winkeln von $107(2)^\circ$ bis $111(2)^\circ$ vor.

Die kürzesten Wechselwirkungen zwischen dem komplexe Kation und dem Anion werden bei dieser Verbindung zwischen den Hydridionen des Anions und den Wasserstoffatomen der 12-Krone-4-Liganden beobachtet. So lassen sich sieben Hydrid-Wasserstoff-Wechselwirkungen finden, die kleiner als 260 pm^1 sind (Abb. 6.25). Bis auf die Wechselwirkung $\text{H1}-\text{H2A}$ (241(3) pm) liegen die sechs weiteren Wechselwirkungen alle in einem Bereich (254(3) pm – 258(5) pm).

Es wurde bei 62 Verbindungen eine Struktur mit einem $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Sandwichkation gefunden (häufigstes Auftreten). [86] Dagegen existiert nur eine weitere Verbindung mit einem „versetzten $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3]^{2+}$ -Tripeldecker“ ($[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]_2 \cdot \text{CO}(\text{Me})_2$ [89]). Es fällt auf, dass sich die $\text{Li}-\text{O}$ -

¹Der Van-der-Waals-Radius von Wasserstoff beträgt 120 pm.

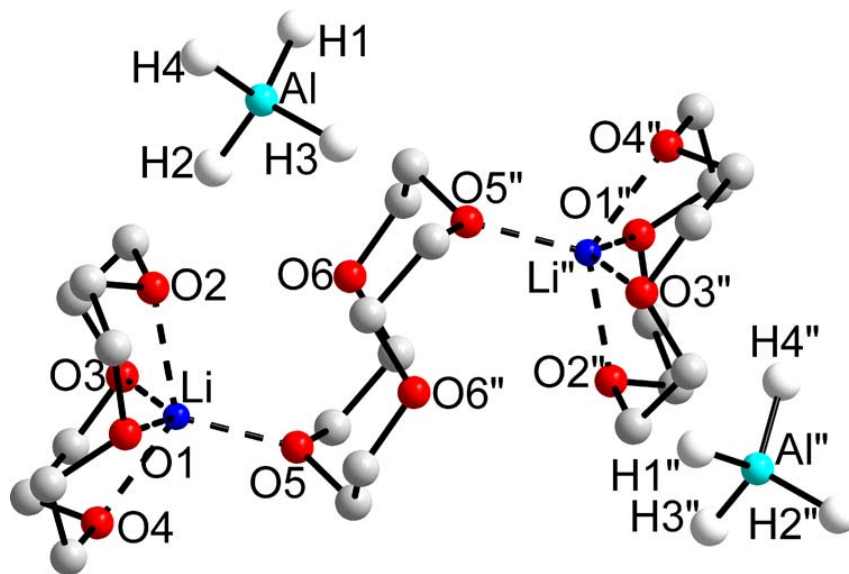
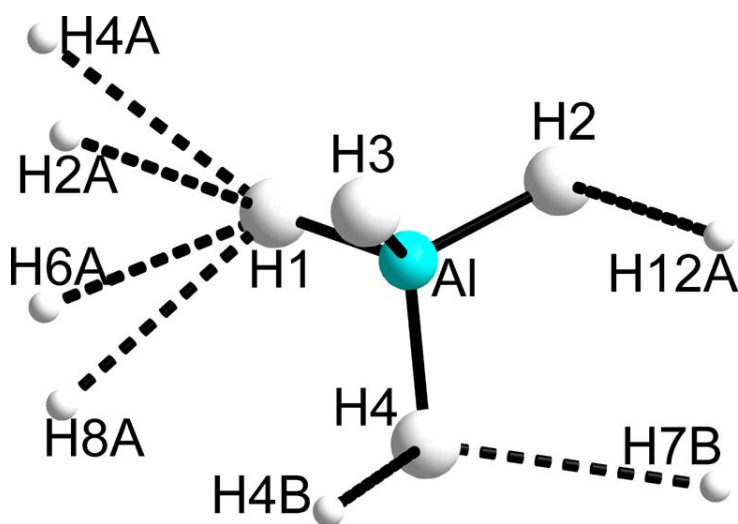


Abb. 6.24: Strukturmodell von $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$. Die 12-Krone-4-Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$): Li–O1 208.5(5), Li–O2 206.1(5), Li–O3 207.7(5), Li–O4 207.4(5), Li–O5 194.1(5), Li–Ebene_{O1–O4} 81.6(4), Al–H1 155(3), Al–H2 152(3), Al–H3 156(4), Al–H4 157(5), H1–Al–H2 108(2), H1–Al–H3 110(2), H1–Al–H4 109(2), H2–Al–H3 111(2), H2–Al–H4 111(2), H3–Al–H4 107(2).



Tab. 6.5: Abstände der Hydrid–Wasserstoff–Wechselwirkungen von Abb. 6.25 (bis 260 pm).

Wechselwirkung	Abstand (in pm)
H1 H2A	241(3)
H1 H6A	254(3)
H1 H8A	255(3)
H1 H4A	255(3)
H2 H12A	253(4)
H4 H4B	258(4)
H4 H7B	258(5)

Abb. 6.25: Ausschnitt der Umgebung des Tetrahydridoaluminatanions von $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$.

Abstände der beiden Verbindungen nur gering unterscheiden. Bei der Tetrahydridoaluminatverbindung sind die vier Li–O-Abstände zum η^4 -artig koordinierten Kronenetherliganden nahezu identisch (206.1(5) pm – 208.5(5) pm). Dagegen gibt es bei der Verbindung mit dem $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]^-$ -Anion einen „Ausreißer“ mit 198(2) pm, während die drei weiteren Li–O-Koordinierungen von 206(3) pm bis 209(2) reichen. Der Li–O-Abstand zum η^1 -artig gebundenen Kronenetherliganden ist bei beiden Verbindungen fast identisch ($[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ 194.1(5) pm und $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]_2 \cdot \text{CO}(\text{Me})_2$ 193(2) pm). Auch ist der Abstand des Lithiums zur besten berechneten Ebene des η^4 -artig koordinierten Kronenetherliganden sehr ähnlich (81.6(4) pm und 80(2) pm).

Es wurde eine weitere Alkalimetallverbindung mit einem nackten $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion gefunden ($[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{AlH}_4]$) [90]. Insgesamt wurden fünf Verbindungen mit einem nacktem Tetrahydridoaluminatanion röntgenographisch bestimmt (Tab. 6.6). Hierbei wurden bei zwei Verbindungen keine Atomkoordinaten ($[\text{N}(\text{Me})_4][\text{AlH}_4]$) bzw. nur die Koordinaten des Kations ($[\text{AlH}_2(\text{tmtct})][\text{AlH}_4]$) in der Datenbank hinterlegt, so dass diese nicht mit dieser Verbindung verglichen werden können. Das $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion der Verbindung $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ besitzt ähnliche Abstände und Winkel wie die Anionen der Verbindungen $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{AlH}_4]$ (Al–H 155.2 pm – 165.7 pm, H–Al–H 102.65° – 114.29°) und $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{AlH}_4]$ (Al–H 147(9) pm – 158(9) pm, H–Al–H 105(5)° – 111(4)°). Das $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion der Verbindung $[\text{AlH}_2(\text{pmdta})][\text{AlH}_4]$ weicht von den vorherigen ab, da die Al–H-Bindungen hier 181.96 pm beträgt. Die H–Al–H-Winkel reichen von 107.517° – 113.455°.

Tab. 6.6: röntgenographisch untersuchte Verbindungen mit einem nackten Tetrahydridoaluminatanion.

Verbindung	Jahr	Literatur
$[\text{N}(\text{Me})_4][\text{AlH}_4]$	1970	[91]
$[\text{N}(\text{Et})_4][\text{AlH}_4]$	1973	[92]
$[\text{AlH}_2(\text{pmdta})][\text{AlH}_4]$	1991	[93]
$[\text{AlH}_2(\text{tmtct})][\text{AlH}_4]$	1991	[93]
$[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{AlH}_4]$	1998	[90]

6 Kronenetheraddukte von Kaliumchlorofluorenylaluminaten, -gallaten der
Substanzklasse $[K(\text{Ligand})][M^{\text{III}}\text{Cl}_{4-x}\text{Fl}_x]$

7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in drei Abschnitte unterteilt.

In Kapitel 4 werden Umsetzungen von MBPh_4 mit 15-Krone-5 beschrieben ($M = \text{K}, \text{Cs}$). Es wurden die molekulare Verbindung $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$ (Abb. 7.1) und die salzartigen Komplexe $[\text{M}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ (Abb. 7.2) erhalten. Bei $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$ ist der Tetraphenylboratoligand als Chelatligand $\eta^6:\eta^6$ -artig an das Cs^+ -Kation koordiniert, während bei $[\text{M}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ keine Wechselwirkung des M^+ -Ions aus dem komplexen Sandwichkation, nämlich dem $[\text{M}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation, zum nackten $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion beobachtet wurde.

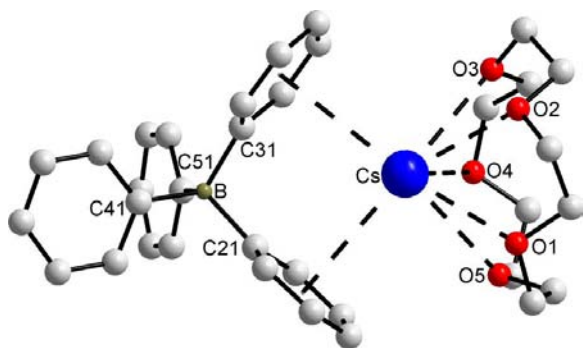


Abb. 7.1: Strukturzeichnung von $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$.

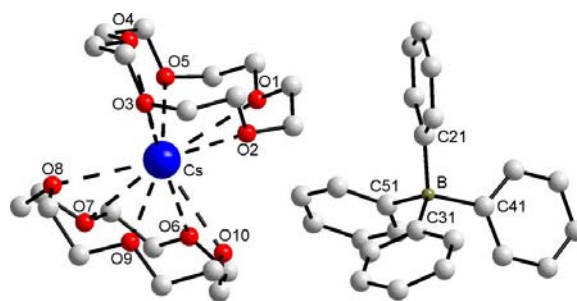
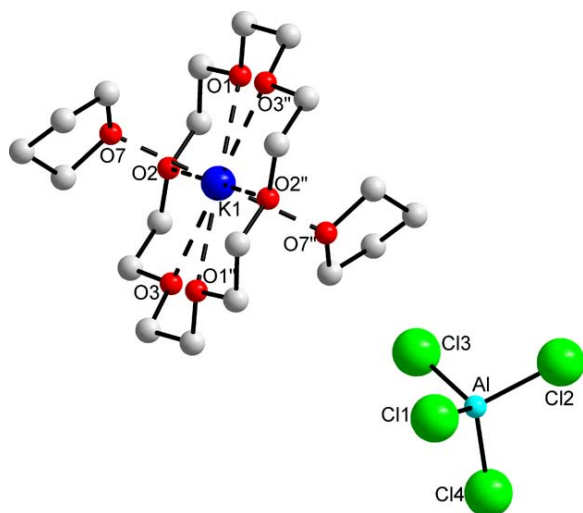
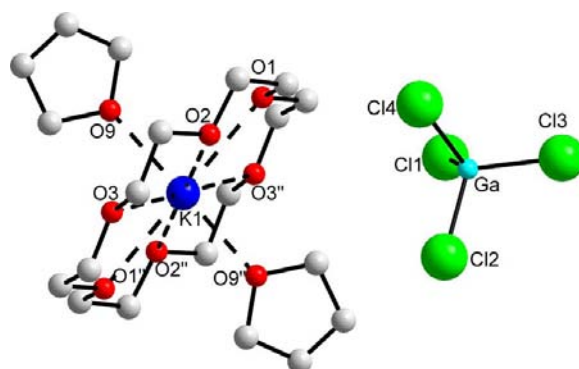


Abb. 7.2: Strukturzeichnung von $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$.

Im zweiten Teil werden systematische Untersuchungen der Reaktionen von $M^I M^{III} \text{Cl}_4$ mit 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 aufgezeigt ($M^I = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$; $M^{III} = \text{Al}, \text{Ga}$). Stets werden salzartige Komplexe mit $[\text{M}^I(\text{Krone})_x]^+$ - und $[\text{M}^{III} \text{Cl}_4]^-$ -Ionen isoliert. Das M^I -Ion wird teilweise sowohl von Kronenether- als auch von THF-Liganden komplexiert (z. B. $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$, Abb. 7.3.1).



7.3.1: Strukturzeichnung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$.



7.3.2: Strukturzeichnung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$.

Abb. 7.3: Strukturzeichnungen der Syntheseprodukte von KAlCl_4 bzw. KGaCl_4 mit 18-Krone-6 in THF.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit der Substitution der Chloroliganden gegen Fluorenylreste von Alkalimetalltetrachloroaluminaten und -gallaten. Herauszuheben ist hier der Komplex $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ bei dem es sich um das erste Alkalimetallfluorenylaluminium, das synthetisiert wurde, handelt (Abb. 7.4). Vergleiche mit dem literaturbekannten Komplex $[\text{KGaCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ zeigen eine große Ähnlichkeit zwischen diesen Verbindungen, auch in kristallographischer Hinsicht.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Nutzung des Substitutionsschemas von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ mit KFl keine Produkte mit höherem Fluorenylanteil (< 2) isoliert werden können. Eine Trennung erhaltener neuer Verbindungen vom Nebenprodukt KCl war nicht möglich. Demgegenüber liefert das modifizierte Substitutionsschema (Abb. 7.5), ausgehend vom basenfreien Salz KGaCl_4 , die erwarteten Produkte der Art $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_{4-x}\text{Fl}_x]$.

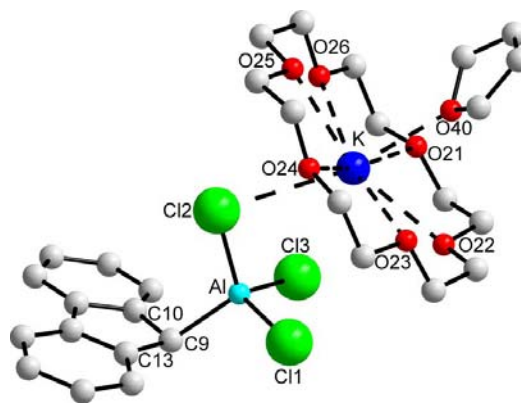


Abb. 7.4: Strukturzeichnung von $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$.

Es gelang die Synthese eines komplexen Anions, das aus gemischten organischen Li-

ganden besteht, was einem gewünschten neuem Katalysatorsystem einen Schritt näher kommt. Ausgehend von der Verbindung $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2$ wurde nach der Zugabe von KCarb im Verhältnis 1:2 $\text{KGaCarb}_2\text{Fl}_2$ synthetisiert. Anschließend wird dieses mit zwei Äquivalenten 15-Krone-5 versetzt. Daraufhin konnte $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$ (Abb. 7.6.4) isoliert werden. Analog wurde auch $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$ (Abb. 7.6.3) erhalten.

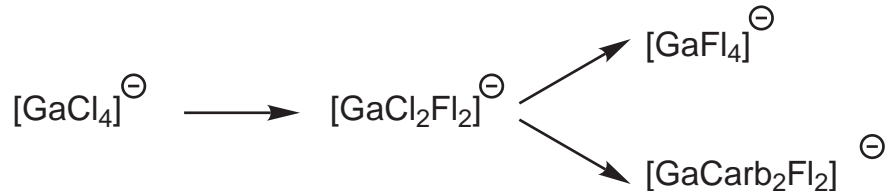
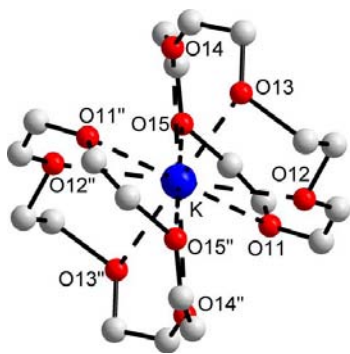
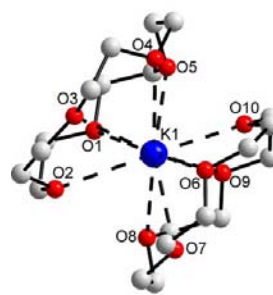
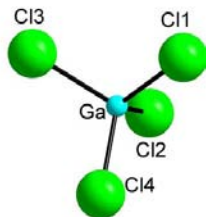


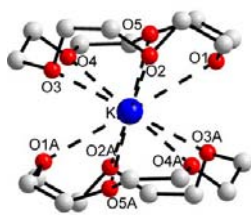
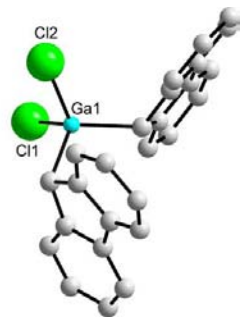
Abb. 7.5: Schema zur Darstellung der erhaltenen Produkte $[\text{GaFl}_4]^-$ und $[\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]^-$. Als Gegenion liegt das komplexe $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Ion vor.



7.6.1: Strukturzeichnung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$.



7.6.2: Strukturzeichnung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$.



7.6.3: Strukturzeichnung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$.



7.6.4: Strukturzeichnung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$.

Abb. 7.6: Strukturzeichnungen von Syntheseprodukten des Schemas aus Abb. 7.5.

Zahlreiche weitere Versuche zur Darstellung von komplexen Anionen z. B. der Zu-

sammensetzung $[\text{GaH}_2\text{Fl}_2]^-$, $[\text{GaCp}_2\text{Fl}_2]^-$ oder $[\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{Fl}_2]^-$ verliefen leider ergebnislos.

8 Summary

The results of this thesis are subdivided into three parts.

In chapter 4 conversions of $M\text{BPh}_4$ with 15-crown-5 are described ($M = \text{K}, \text{Cs}$). The molecular compound $[\text{CsBPh}_4(15\text{-crown-5})]$ (Fig. 8.1) and the saltlike complexes $[\text{M}(15\text{-crown-5})_2][\text{BPh}_4]$ (Fig. 8.2) were received. In $[\text{CsBPh}_4(15\text{-crown-5})]$ the tetraphenyl borato ligand coordinates $\eta^6:\eta^6$ like a chelat ligand, while there was no interaction between the M^+ -ion of the complex sandwich cation, the $[\text{M}(15\text{-crown-5})_2]^+$ -cation, and the naked $[\text{BPh}_4]^-$ -anion observed.

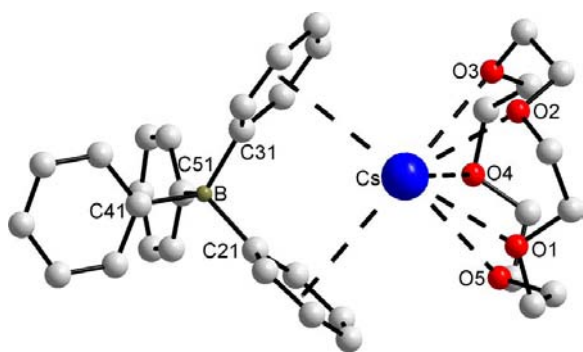


Fig. 8.1: Structure diagram of $[\text{CsBPh}_4(15\text{-crown-5})]$.

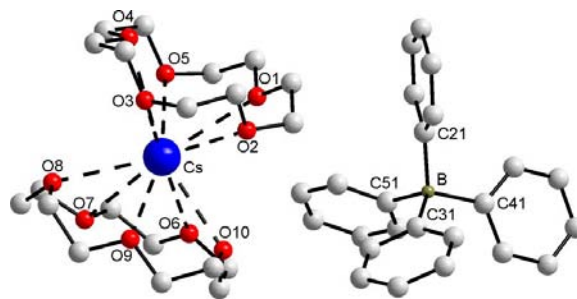


Fig. 8.2: Structure diagram of $[\text{Cs}(15\text{-crown-5})_2][\text{BPh}_4]$.

In the second part systematic studies of the reactions of $M^I M^{III} \text{Cl}_4$ with 12-crown-4, 15-crown-5 and 18-crown-6 are demonstrated ($M^I = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$; $M^{III} = \text{Al}, \text{Ga}$). Always saltlike complexes with $[\text{M}^I(\text{crown})_x]^+$ - and $[\text{M}^{III} \text{Cl}_4]^-$ -ions were isolated. The M^I -ion is partially either coordinated to crown-ether- or to THF-ligands (e. g. $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$, Fig. 8.3.2).

The last part deals with the substitution of the chloro ligands against fluorenyl

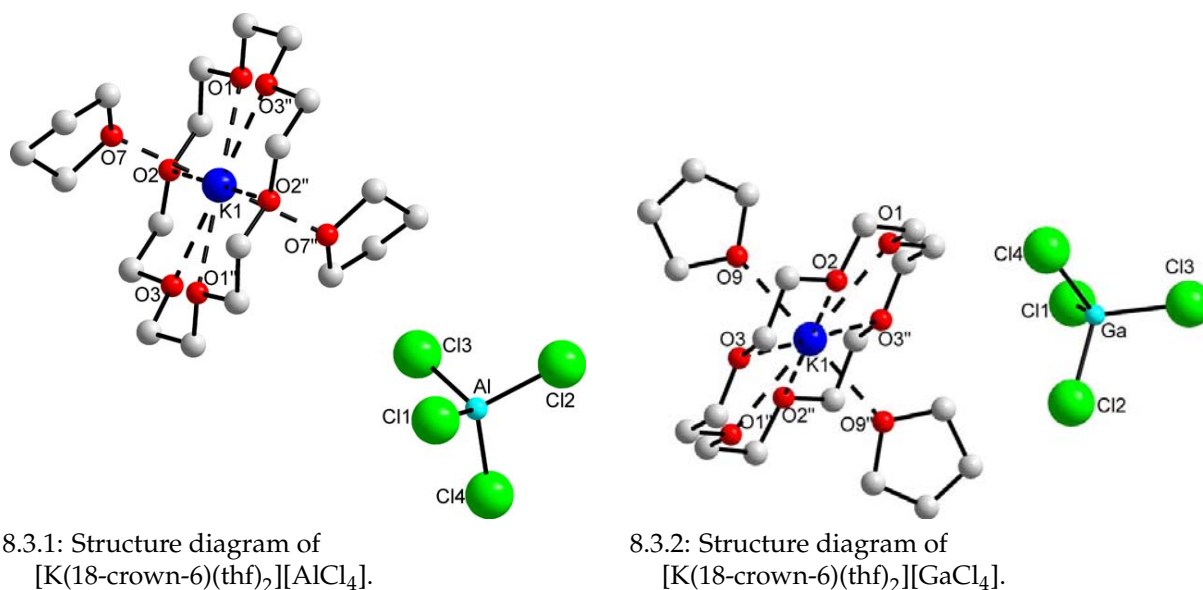


Fig. 8.3: Structure diagram of the synthesis products of KAlCl_4 resp. KGaCl_4 with 18-crown-6 in THF.

rests of alkali metal tetrachloro aluminates and gallates. Remarkable is the complex $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(\text{18-crown-6})(\text{thf})]$, the first alkali metal fluorenyl aluminium derivative which was synthesized (Fig. 8.4). Comparison with the complex $[\text{KGaCl}_3\text{Fl}(\text{18-crown-6})(\text{thf})]$, known from literature, shows large similarities between these compounds, even from a crystallographic point of view.

It could be shown, that with the use of the substitution scheme, starting from $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2][\text{GaCl}_4]$ with KFl, no products with higher fluorenyl proportions (< 2) could be isolated. A separation of the obtained new compounds from the byproduct KCl was impossible. Compared to this the modified substitution scheme, originating in the base-free salt KGaCl_4 , provides the expected products of the kind $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2][\text{GaCl}_{4-x}\text{Fl}_x]$.

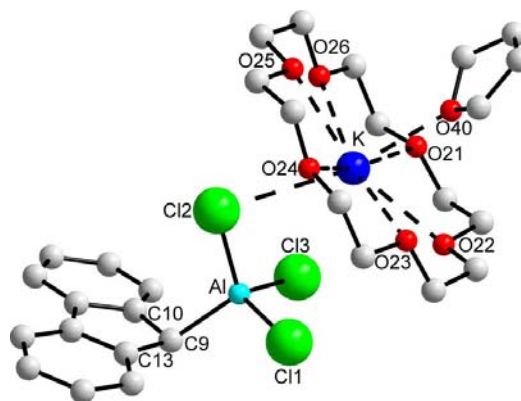


Fig. 8.4: Structure diagram of $[\text{KAlCl}_3\text{Fl}(\text{18-crown-6})(\text{thf})]$.

The synthesis of a complex anion, which is composed of mixed organic ligands worked out. So this was a step towards the desired new catalyst system. Start-

ing with the compound $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2$ $\text{KGaCarb}_2\text{Fl}_2$ was synthesized (after adding of KCarb at a ratio of 1 to 2). Followed by the reaction with two equivalents 15-crown-5, $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$ could be isolated (Fig. 8.6.4). In the same way $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2][\text{GaFl}_4]$ was obtained (Fig. 8.6.3).

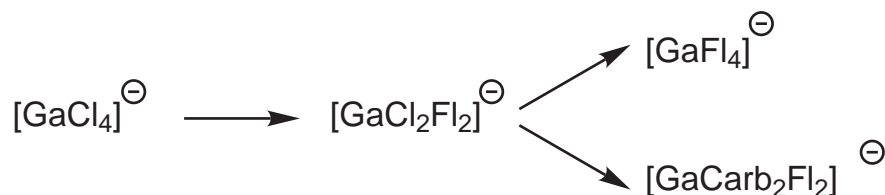
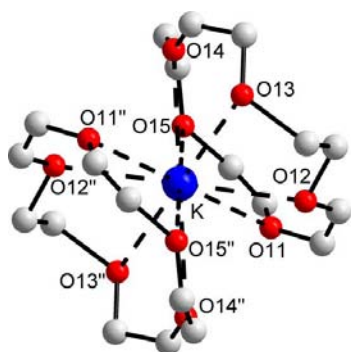
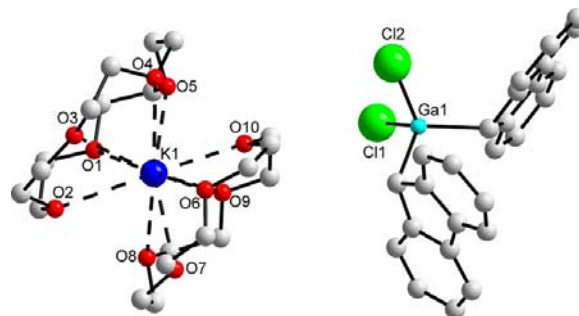
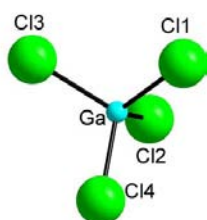


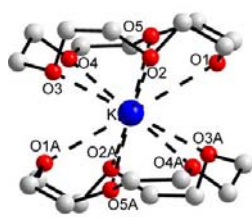
Fig. 8.5: Synthesis of the obtained products $[\text{GaFl}_4]^-$ and $[\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]^-$. The complex $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2]^+$ -ion was used as a counterion.



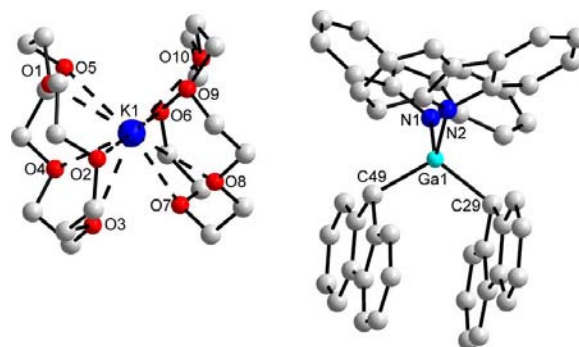
8.6.1: Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$.



8.6.2: Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$.



8.6.3: Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$.



8.6.4: Structure diagram of $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$.

Fig. 8.6: Structure diagram of synthesis-products of the scheme of Fig. 8.5.

Numerous efforts to synthesize complex anions with the consistency of the general formula $[\text{GaH}_2\text{Fl}_2]^-$, $[\text{GaCp}_2\text{Fl}_2]^-$ or $[\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{Fl}_2]^-$ unfortunately failed.

II

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechniken

1.1 Präparative Methoden

Alle luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Schlenk-Bedingungen mit Argon als Inertgas dargestellt und charakterisiert. Die Glasgeräte wurden vor dem Einsatz sorgfältig im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Es wurden nur getrocknete Lösungsmittel verwendet.

1.2 Trocknung von Lösungsmitteln

Die Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren in den verwendeten Lösungsmitteln wurde in den üblichen Umlaufdestillationsapparaturen vorgenommen. Als Trockenmittel wurde entweder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether), Kalium (THF, *n*-Hexan) oder Natrium (Dioxan, Pyridin) eingesetzt. Der Kronenether 18-Krone-6 wurde mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet. 15-Krone-5 und 12-Krone-4 wurden zur Reinigung destilliert und anschliessend über Phosphorpentoxid gelagert. Das Inertöl für die Präparation der Einkristalle bei der Röntgenstrukturanalyse sowie das Nujol, welches bei der Aufnahme der IR-Spektren verwendet wurde, wurden mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert.

2 Untersuchungsmethoden

2.1 IR-Spektroskopie

Die Feststoffe wurden unter Argon als KBr-Presslinge oder als Verreibung in getrocknetem, sauerstofffreiem Nujol zwischen NaCl-Platten auf einem FT-IR-Gerät (PE 1720 FT-IR) der *Fa. Perkin-Elmer* vermessen. Die Nujolbanden (2953, 2924, 2854, 1460 und 1377 cm^{-1}) wurden bei der Beschreibung bzw. Diskussion nicht berücksichtigt.

2.2 Elementaranalyse

Die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch eine Mikroverbrennungsanalyse bestimmt. (*Elementaranalysator vario EL Fa. Elementar Analysensysteme GmbH*). Der Analysator arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohrverbrennung unter Sauerstoffzufuhr bei hohen Temperaturen. Die jeweils gewünschten Messkomponenten werden mit Hilfe von spezifischen Adsorptionssäulen voneinander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Als Spül- und Trägergas dient Helium. Die Einwaage erfolgte bei allen Verbindungen unter Stickstoff als Schutzgas. Die anorganischen Verbindungen KAlCl_4 und KGaCl_4 wurden mittels ICP auf einem SPECTRO CIRUS CCD der *Fa. SPECTRO A. I. GmbH & Co. KG* vermessen.

2.3 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (*Fa. Büchi*) bestimmt.

2.4 Röntgenstrukturanalyse

Präparation

Die Kristalle wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein inertes, viskoses Paraffinöl gegeben. Die luft- und hydrolyseempfindlichen Kristalle zeigten in diesem Öl nach Aufhebung der Schutzgasatmosphäre eine Haltbarkeit von 10 bis 25 Minuten. In dieser Zeit konnte die Kristallauswahl unter einem Polarisationsmikroskop und die Kristallpräparation vorgenommen werden. Nach der Auswahl des Kristalls wurde dieser auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet und in den Goniometerkopf eingespannt. Der Goniometerkopf wurde anschließend auf das Diffraktometer montiert. Durch den Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl, so dass sich der Kristall bis zum Ende der Messung in einer inerten Umgebung befand.

Messung

Der Kristall wurde genau zentriert und zur Ermittlung der Streufähigkeit wurde ein Rotationsfoto angefertigt. Zur Verfügung stand ein Diffraktometer mit Flächenzähler der *Fa. Bruker* mit der Bezeichnung SMART CCD, betrieben mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Nach der Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung der Intensitäten der Reflexe nach der ω -Scan-Technik. Daraufhin wurden die aufgenommenen Frames mit dem Programm SAINT [94] ausgelesen. Eine Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS [95].

Auswertung

Die Auswertung wurde mit dem Programmsystem SHELXTL V. 5.1 [96] durchgeführt. Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund von systematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP [97] vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der Direkten Methoden bzw. der Patterson Methode durch das Programm SHELXS-97 [98] gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 [99] herangezogen. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlö-

sung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, sofern keine Fehlordnungen vorlagen. Die Wasserstoffatome wurden jeweils in logischen Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem „Reiter-Modell“ verfeinert. Die Festkörperstrukturzeichnungen wurden mit dem Programm DIAMOND [100] angefertigt. Bei den Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen, es sei denn, es wurde speziell auf die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome eingegangen. Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen, sowie Strukturzeichnungen mit vollständig beschrifteten Atomen und Zellzeichnungen befinden sich im röntgenographischen Anhang A. Zur Erstellung der Hinterlegungsdaten wurde das Programm CIFTAB [97] genutzt. Um das Strukturmodell mit der „Wirklichkeit“ zu vergleichen, sind im röntgenographischen Anhang die sogenannten *Zuverlässigkeitsfaktoren* (residuals) oder *R-Werte* angegeben. Diese sind wie folgt definiert: [101]

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} (wF_o^2)^2}}$$

3 Darstellung der Verbindungen

3.1 Käuflich erworbene Chemikalien

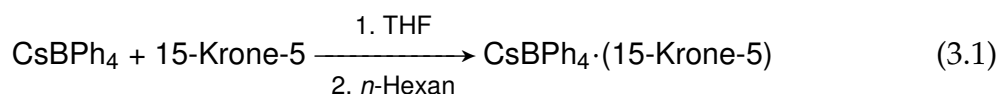
Es konnten folgende Chemikalien käuflich erworben werden: *Merck KGaA* (Darmstadt): 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, LiAlH_4 , KH, $\text{NH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$, KCl, CsCl, HFl, GaCl_3 , AlCl_3 , NaBPh_4 ; *Strem Chemicals, Inc.* (Kehl): Cs.

3.2 Darstellung der literaturbekannten Verbindungen

Die Verbindungen $\text{KN}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)$ [102], $\text{CsN}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)$ [103], KFl [103], CsFl [103], KCarb [104], KBPh_4 [24] und CsBPh_4 [24] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

3.3 Darstellung von $\text{CsBPh}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$

Reaktionsgleichung



Darstellung

In einem Reagenzglas werden 90 mg (0.20 mmol) CsBPh_4 in 10 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.045 mL (50 mg; 0.23 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Es ist ein spontanes Lösen zu beobachten. Dann wird filtriert und das erhaltene Filtrat wird mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. An der Grenzschicht bilden sich nach ca. 30 Minuten farblose Stäbchen. Nach zwei Tagen wird die Lösung dekantiert und die Kristalle zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Dann werden die Kristalle an der Luft getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$ entnommen werden.

Ausbeute: 70 mg (0.090 mmol) \cong 75 % (bezogen auf CsBPh_4)

Charakterisierung

- Löslichkeit: Löslich in THF und Dioxan, unlöslich in Et_2O und *n*-Hexan
- Schmelzpunkt: 191 °C (Zersetzung)
- Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{BCsO}_5$
- Molare Masse: 672.38 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	B	Cs	O
berechnet (in %)	60.7	6.0	1.6	19.8	11.9
gefunden (in %)	60.5	5.9	n. b.	n. b.	11.6

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) 3157, 3119, 3051, 2998, 2983, 2965, 2947, 2862, 1948, 1886, 1820, 1764, 1650, 1580, 1479, 1446, 1357, 1304, 1251, 1184, 1116, 1088, 1032, 968, 936, 856, 827, 735, 709, 625, 606, 559, 507, 478, 462.

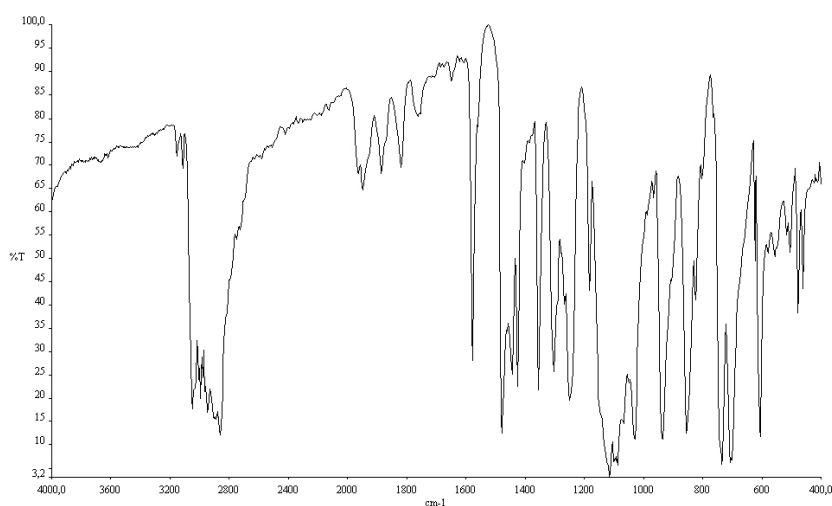
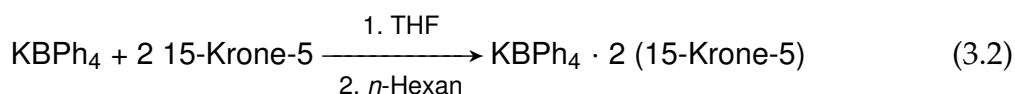


Abb. 3.1: IR-Spektrum von $\text{CsBPh}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ in KBr.

3.4 Darstellung von $\text{KBPh}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

In einem Reagenzglas werden 42 mg (0.12 mmol) Kaliumtetraphenylborat (KBPh_4) in 3 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 51 mg (0.23 mmol) 15-Krone-5 in 8 mL THF gegeben. Das Gemisch wird kurz erhitzt und anschließend filtriert. Das erhaltene Filtrat wird mit 2 mL *n*-Hexan überschichtet. An der Grenzschicht entstehen leichte Verwirbelungen an denen sich schnell feine Nadeln bilden. Nach zwei Tagen wird die Lösung dekantiert und die farblosen Kristalle zweimal mit *n*-Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 83 mg (0.10 mmol) $\hat{=}$ 87 % (bezogen auf KBPh_4)

Charakterisierung

- Löslichkeit: Löslich in THF und Dioxan, unlöslich in Et_2O und *n*-Hexan
- Schmelzpunkt: 230 – 240 °C (Zersetzung)
- Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{BKO}_{10}$
- Molare Masse: 798.83 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	B	K	O
berechnet (in %)	66.2	7.5	1.4	4.9	20.0
gefunden (in %)	66.2	8.3	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) 3157, 3121, 3055, 3039, 2982, 2954, 2893, 1941, 1880, 1815, 1758, 1579, 1475, 1461, 1424, 1352, 1304, 1287, 1254, 1120, 1093, 1030, 942, 854, 748, 732, 706, 611, 566, 517, 507, 468.

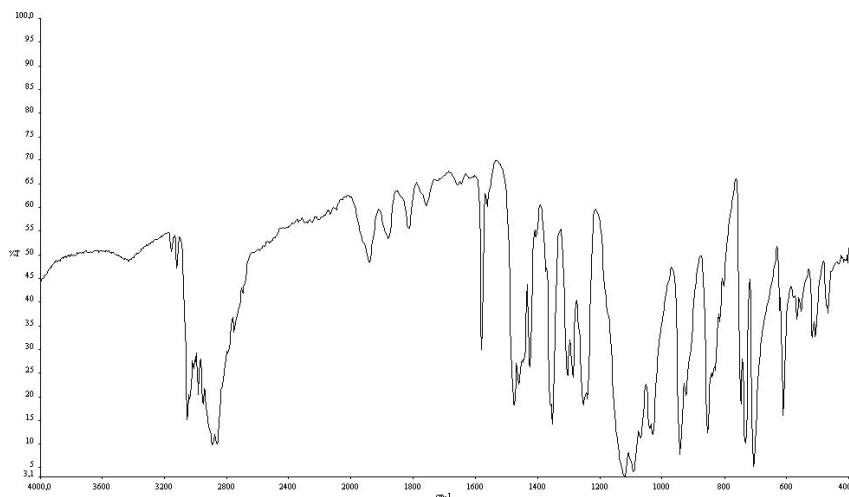
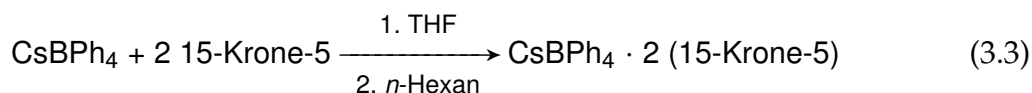


Abb. 3.2: IR-Spektrum von $\text{KBrPh}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.5 Darstellung von $\text{CsBPh}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

In einem Reagenzglas werden 42 mg (0.093 mmol) Cäsiumtetraphenylborat (CsBPh_4) in 5 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 40 mg (0.19 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Es ist ein Lösen zu beobachten. Dann wird filtriert und das erhaltene Filtrat wird mit 4 mL *n*-Hexan überschichtet. An der Grenzschicht bilden sich nach ca. 20 Minuten farblose Nadeln. Nach einem Tag wird die Lösung dekantiert und die Kristalle zweimal mit einer 1:1-Lösung eines THF/*n*-Hexan-Gemisches gewaschen. Dann werden die Kristalle an der Luft getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 75 mg (0.084 mmol) \cong 90 % (bezogen auf CsBPh_4)

Charakterisierung

- Löslichkeit: Löslich in THF und Dioxan, unlöslich in Et₂O und *n*-Hexan
- Schmelzpunkt: 226 °C (Zersetzung)
- Summenformel: C₄₄H₆₀BCsO₁₀
- Molare Masse: 892.68 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	B	Cs	O
berechnet (in %)	59.2	6.8	1.2	14.9	17.9
gefunden (in %)	59.6	6.9	n. b.	n. b.	17.7

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm⁻¹) 3156, 3120, 3054, 3035, 2982, 2862, 1941, 1880, 1815, 1758, 1579, 1561, 1474, 1424, 1353, 1304, 1287, 1255, 1121, 1030, 940, 849, 747, 734, 705, 623, 611, 564, 514, 470.

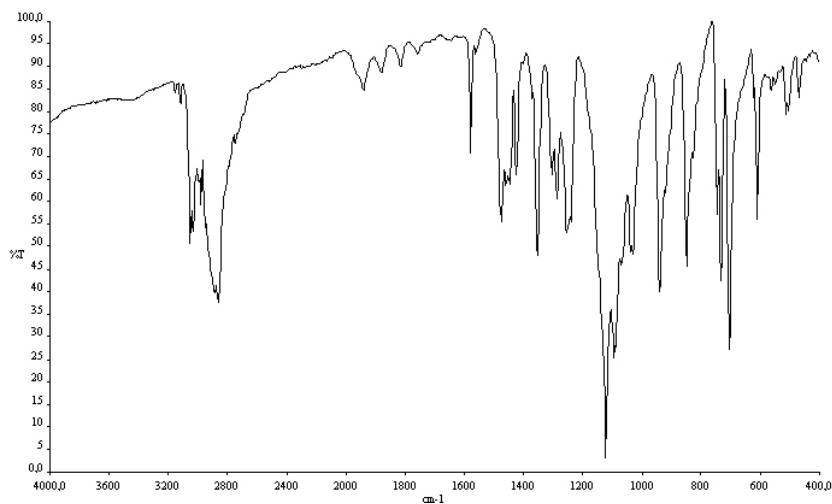
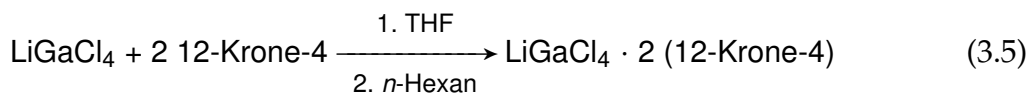
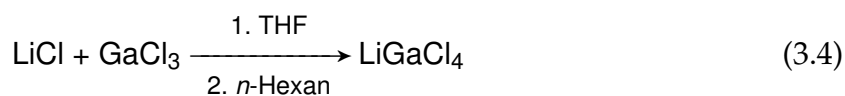


Abb. 3.3: IR-Spektrum von CsBPh₄ · 2 (15-Krone-5) in KBr.

3.6 Darstellung von $\text{LiGaCl}_4 \cdot 2$ (12-Krone-4)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 233 mg (1.32 mmol) GaCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 58 mg (1.34 mmol) LiCl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 480 mg (2.7 mmol, 0.45 mL) 12-Krone-4 hinzugegeben und mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach dem Stehenlassen über Nacht beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 595 mg (1.04 mmol) $\hat{=}$ 79 % (bezogen auf GaCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 238°C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, unlöslich in Et_2O und *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{GaLiO}_8$
- Molare Masse: 570.90 g/mol

- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	Li	O
berechnet (in %)	33.7	5.6	24.8	12.2	1.2	22.4
gefunden (in %)	30.6	4.8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 2928, 2882, 1717, 1626, 1488, 1450, 1364, 1288, 1246, 1136, 1088, 1020, 927, 859, 602, 559, 411.

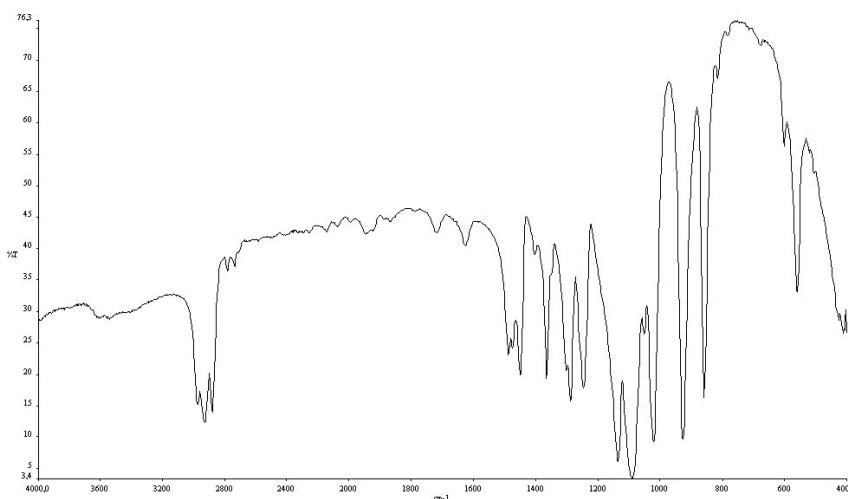
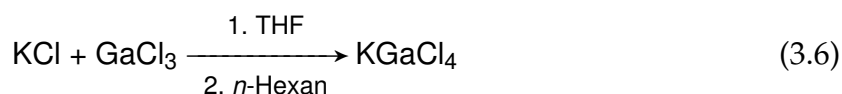


Abb. 3.4: IR-Spektrum von $\text{LiGaCl}_4 \cdot 2$ (12-Krone-4) in KBr.

3.7 Darstellung von KGaCl_4

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 9.69 g (55.0 mmol) GaCl_3 und 4.51 g (60.5 mmol) KCl in ein großes Schlenkrohr eingewogen und auf -78°C abgekühlt. Danach werden 50 mL, auf -78°C abgekühltes, THF hinzugegeben und der Ansatz auf RT unter Rühren erwärmt. Dann wird die Suspension kurz zum Sieden erhitzt und die hellbraune Suspension filtriert, so dass eine hellbraune Lösung erhalten wird. Das Lösungsmittel wird fast bis zur Trockne

entfernt und das leicht schmutzig weiße Produkt mit *n*-Hexan gefällt und gewaschen. anschließend wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.51 g (53.91 mmol) $\hat{=}$ 98 % (bezogen auf GaCl₃).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 226 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: Cl₄GaK
- Molare Masse: 250.63 g/mol

- Elementaranalyse:

	Cl	Ga	K
berechnet (in %)	56.6	27.8	15.6
gefunden (in %)	54.6	27.5	11.8

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm⁻¹) = 3621, 1617. (Hierbei handelt es sich um Feuchtigkeitsspuren vom KBr)

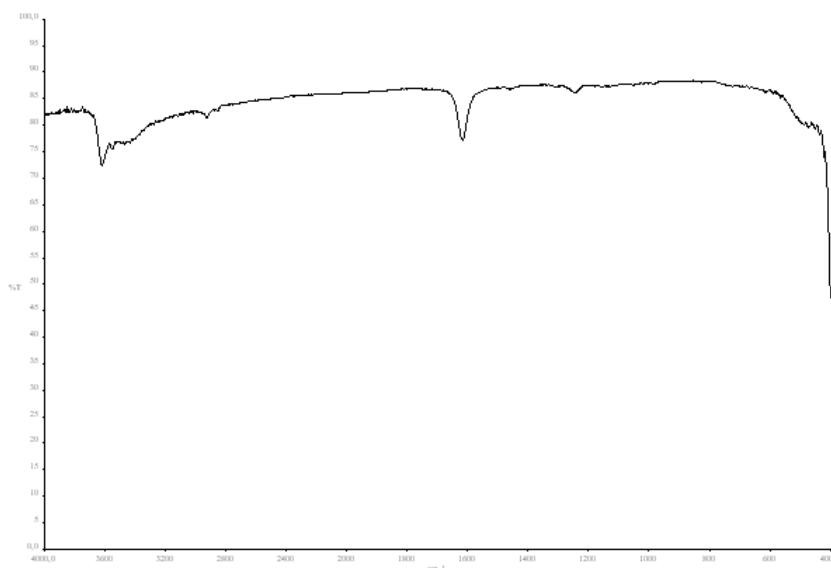
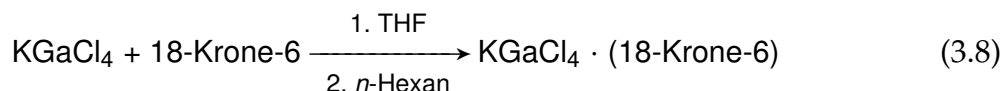
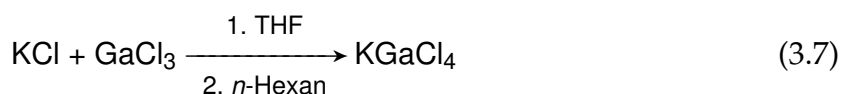


Abb. 3.5: IR-Spektrum von KGaCl₄ in KBr.

3.8 Darstellung von $\text{KGaCl}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 367 mg (2.08 mmol) GaCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 157 mg (2.11 mmol) KCl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 5 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 577 mg (2.18 mmol) 18-Krone-6 hinzugegeben und mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage erst bei RT und später bei 7°C gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei zerfallen die farblosen transparenten Kristalle zu einem weißen mikrokristallinen Pulver. Das Pulver wird an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 840 mg (1.63 mmol) $\hat{=}$ 78 % (bezogen auf GaCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 232°C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{GaKO}_6$

- Molare Masse: 514.95 g/mol

- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	28.0	4.7	27.5	13.5	7.6	18.6
gefunden (in %)	28.5	4.9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3436, 2912, 2827, 2793, 2745, 2371, 1974, 1561, 1476, 1463, 1433, 1350, 1284, 1247, 1236, 1110, 1052, 966, 839, 528, 451, 421, 413, 406.

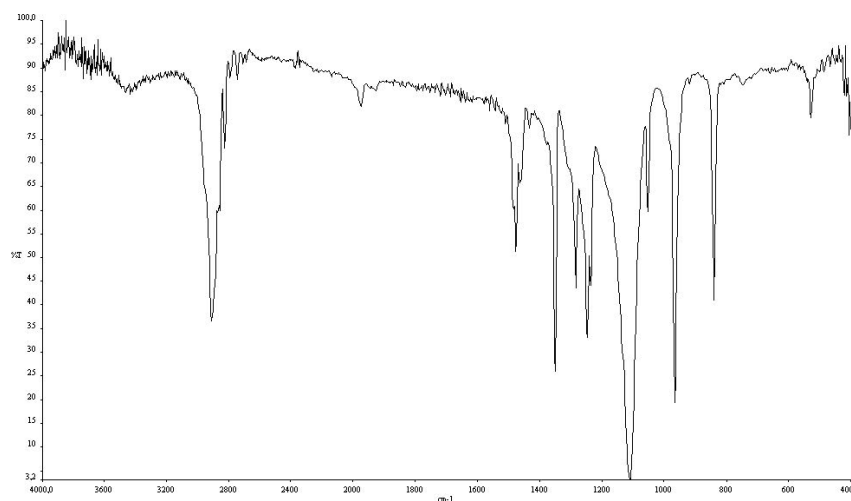
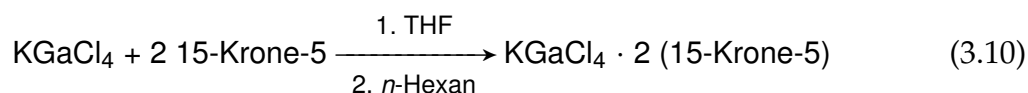
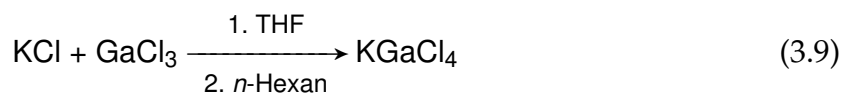


Abb. 3.6: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in KBr.

3.9 Darstellung von $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 422 mg (2.40 mmol) GaCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 180 mg (2.41 mmol) KCl

in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 1.06 g (4.81 mmol, 0.95 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 1440 mg (2.083 mmol) $\hat{=}$ 87 % (bezogen auf GaCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 226 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{GaKO}_{10}$
- Molare Masse: 691.16 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	34.8	5.8	20.5	10.1	5.7	23.2
gefunden (in %)	32.0	5.5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 2901, 2759, 2735, 2694, 1950, 1476, 1456, 1356, 1306, 1254, 1119, 1042, 942, 857, 829, 720.

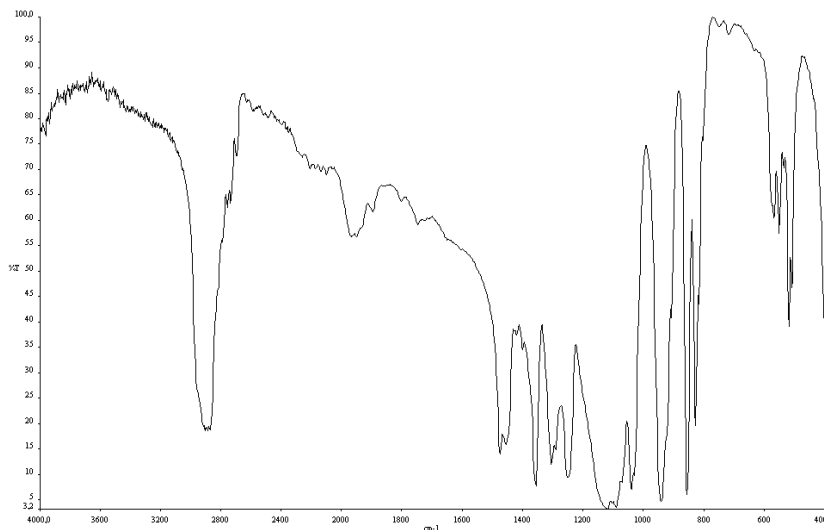
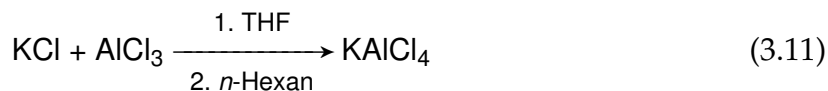


Abb. 3.7: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.10 Darstellung von $\text{KAlCl}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 433 mg (3.25 mmol) AlCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 245 mg (3.27 mmol) KCl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 5 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 0.867 mg (3.28 mmol) 18-Krone-6 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht beginnt das Kristallwachstum.

Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei zerfallen die farblosen transparenten Kristalle zu einem weißen mikrokristallinen Pulver. Das Pulver wird an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][AlCl_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 1360 mg (2.880 mmol) $\hat{=}$ 89 % (bezogen auf $AlCl_3$).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 218 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF, Dioxan und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $C_{12}H_{24}AlCl_4KO_6$
- Molare Masse: 472.21 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Al	Cl	K	O
berechnet (in %)	30.5	5.1	5.7	30.0	8.3	20.3
gefunden (in %)	30.2	5.2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3078, 2912, 2450, 1973, 1640, 1475, 1351, 1284, 1248, 1109, 964, 839, 618, 528, 506, 485, 431, 421, 408.

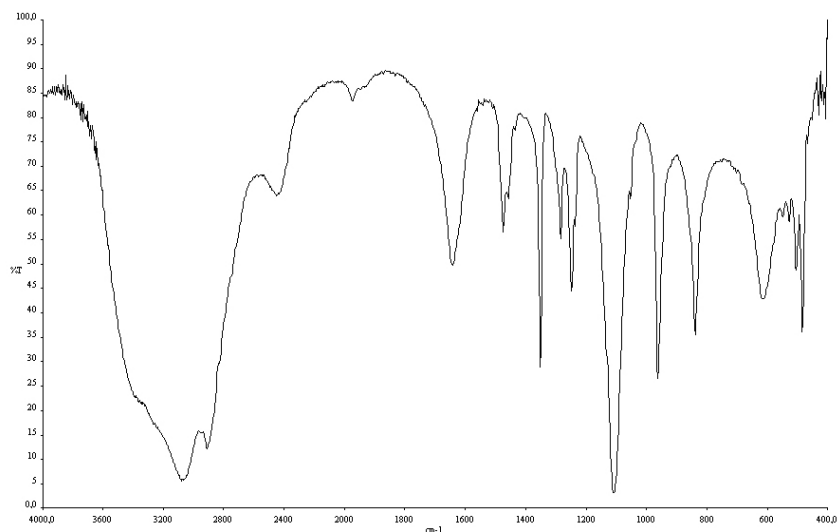
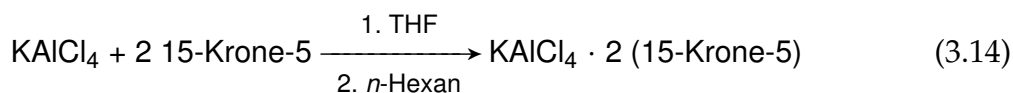
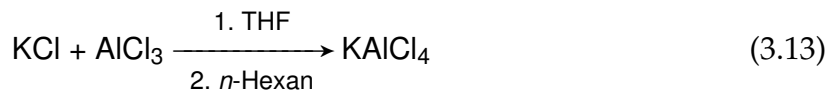


Abb. 3.8: IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in KBr.

3.11 Darstellung von $\text{KAlCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 357 mg (2.68 mmol) AlCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 203 mg (2.70 mmol) KCl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 1.19 g (5.38 mmol, 1.05 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das

Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[K(15\text{-Krone-5})_2][AlCl_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 1407 mg (2.170 mmol) $\hat{=}$ 81 % (bezogen auf $AlCl_3$).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 232 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $C_{20}H_{40}AlCl_4KO_{10}$
- Molare Masse: 648.42 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Al	Cl	K	O
berechnet (in %)	37.0	6.2	4.2	21.9	6.0	24.7
gefunden (in %)	35.2	5.6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3067, 2872, 1966, 1642, 1475, 1455, 1401, 1355, 1305, 1251, 1120, 1091, 1040, 941, 856, 828, 616, 576, 552, 488, 420.

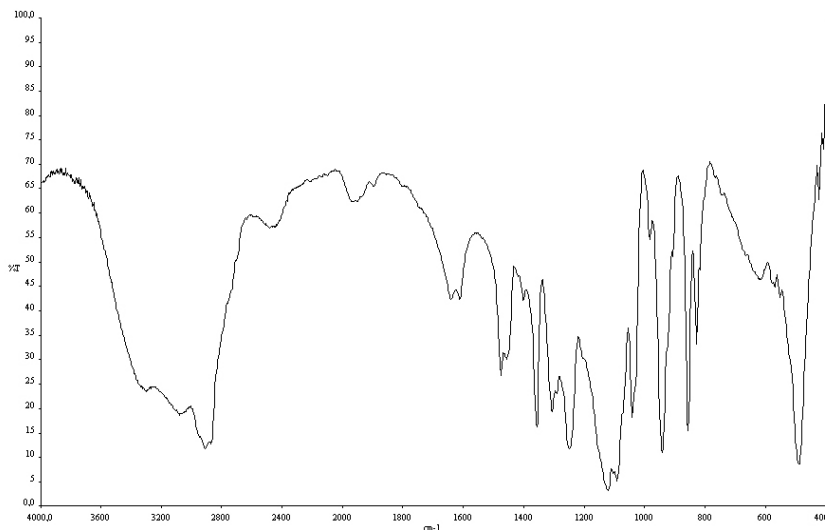
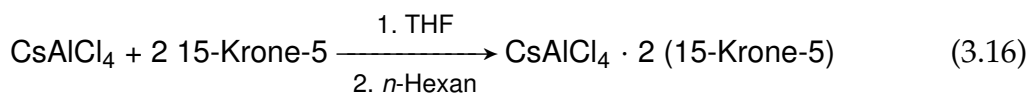
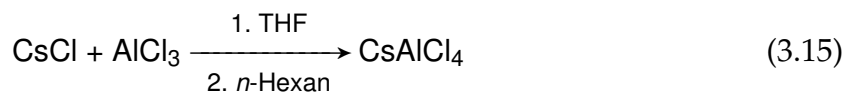


Abb. 3.9: IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.12 Darstellung von $\text{CsAlCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 485 mg (3.64 mmol) AlCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 615 mg (3.65 mmol) CsCl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 1.61 g (7.3 mmol, 1.45 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt

das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 2540 mg (3.42 mmol) $\hat{=}$ 94 % (bezogen auf AlCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 212 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF, nicht in *n*-Hexan und Aceton.
- Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{AlCl}_4\text{CsO}_{10}$
- Molare Masse: 742.22 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Al	Cl	Cs	O
berechnet (in %)	32.4	5.4	3.6	19.1	17.9	21.6
gefunden (in %)	32.1	5.8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 1356, 1303, 1254, 1131, 1126, 1121, 1115, 1093, 1039, 938, 851, 826, 722, 490, 429, 419.

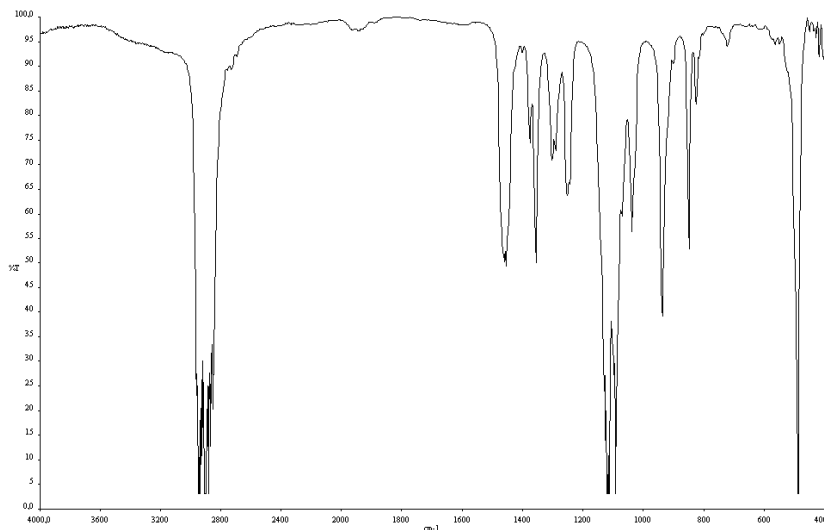
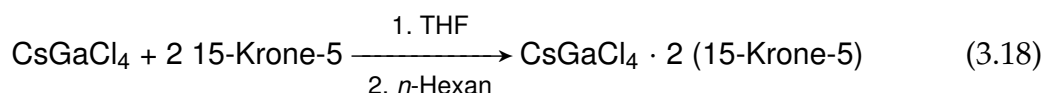
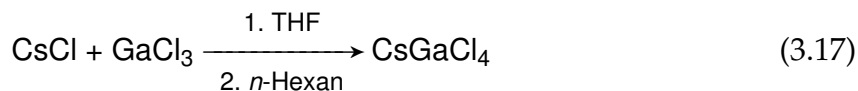


Abb. 3.10: IR-Spektrum von $\text{CsAlCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in Nujol.

3.13 Darstellung von $\text{CsGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 230 mg (1.31 mmol) GaCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 228 mg (1.35 mmol) CsCl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Danach werden die Suspensionen vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Lösen der Feststoffe zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 577 mg (2.62 mmol, 0.52 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt

das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 504 mg (0.642 mmol) $\hat{=}$ 57 % (bezogen auf GaCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 198 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF, nicht in *n*-Hexan und Aceton.
- Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{CsGaO}_{10}$
- Molare Masse: 784.96 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Cs	Ga	O
berechnet (in %)	30.6	5.1	18.1	16.9	8.9	20.4
gefunden (in %)	26.7	4.7	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3430, 2869, 2869, 1943, 1625, 1474, 1455, 1356, 1304, 1254, 1119, 1091, 1039, 938, 851, 826, 551, 517, 497, 462, 454, 433, 423, 415, 406.

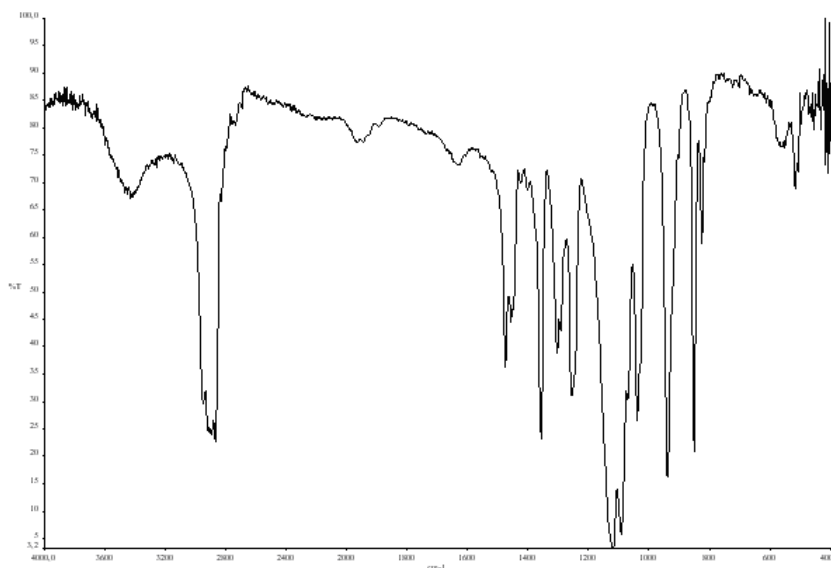
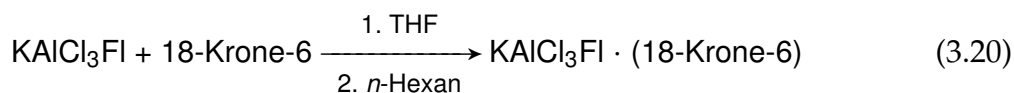
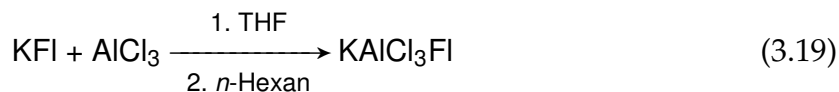


Abb. 3.11: IR-Spektrum von $\text{CsGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.14 Darstellung von $\text{KAlCl}_3\text{Fl} \cdot (18\text{-Krone-6})$

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 265 mg (1.99 mmol) AlCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 410 mg (2.02 mmol) KFl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 530 mg (2.03 mmol)

18-Krone-6 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei zerfallen die farblosen transparenten Kristalle zu einem weißen mikrokristallinen Pulver. Das Pulver wird an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[KAlCl_3Fl(18\text{-Krone-6})(thf)]$ entnommen werden.

Ausbeute: 668 mg (1.11 mmol) $\hat{=}$ 56 % (bezogen auf $AlCl_3$).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 195 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $C_{25}H_{33}AlCl_3KO_6$
- Molare Masse: 601.96 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Al	Cl	K	O
berechnet (in %)	49.9	5.5	4.5	17.7	6.5	15.9
gefunden (in %)	50.0	6.2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 1607, 1471, 1349, 1283, 1250, 1235, 1190, 1103, 1073, 961, 913, 878, 837, 758, 738, 666, 621, 486, 469, 432, 421, 405.

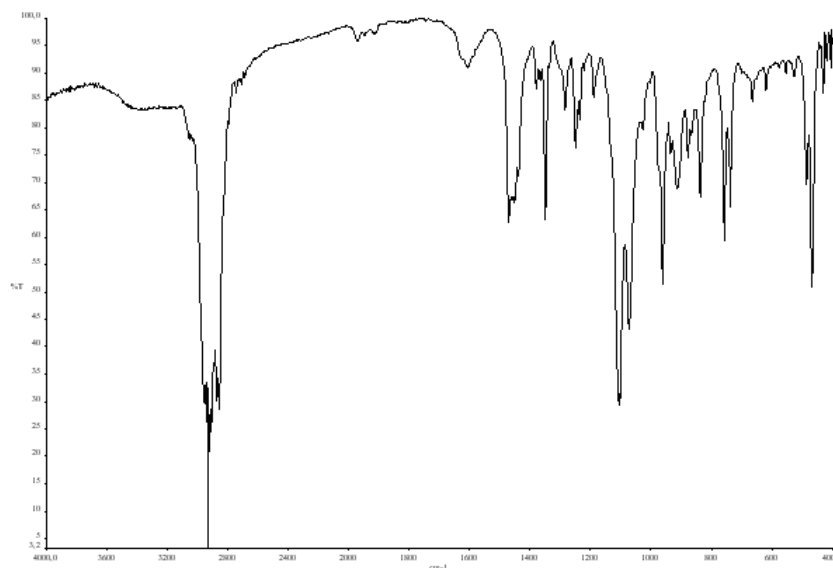
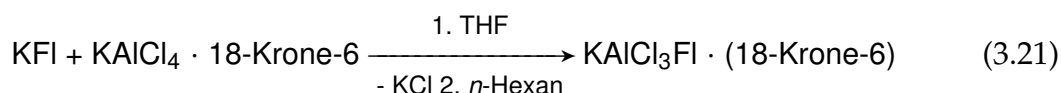


Abb. 3.12: IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_3\text{FI} \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.

3.15 Darstellung von $\text{KAlCl}_3\text{FI} \cdot (18\text{-Krone-6})$ aus $\text{KAlCl}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 380 mg (0.805 mmol) $\text{KAlCl}_4(18\text{-Krone-6})$ in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Dann werden 162 mg (0.790 mmol) KFI in einem Schlenkrohr vorgelegt und 5 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-He-

xan gewaschen. Dabei zerfallen die farblosen transparenten Kristalle zu einem weißen mikrokristallinen Pulver. Das Pulver wird an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (0.499 mmol) $\hat{=}$ 62 % (bezogen auf AlCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 192 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{AlCl}_3\text{KO}_6$
- Molare Masse: 601.96 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Al	Cl	K	O
berechnet (in %)	49.9	5.5	4.5	17.7	6.5	15.9
gefunden (in %)	47.9	5.8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3431, 3056, 2867, 2775, 1962, 1716, 1608, 1474, 1447, 1401, 1356, 1304, 1253, 1120, 1038, 993, 937, 850, 825, 773, 742, 620, 563, 516, 504, 459, 430, 414.

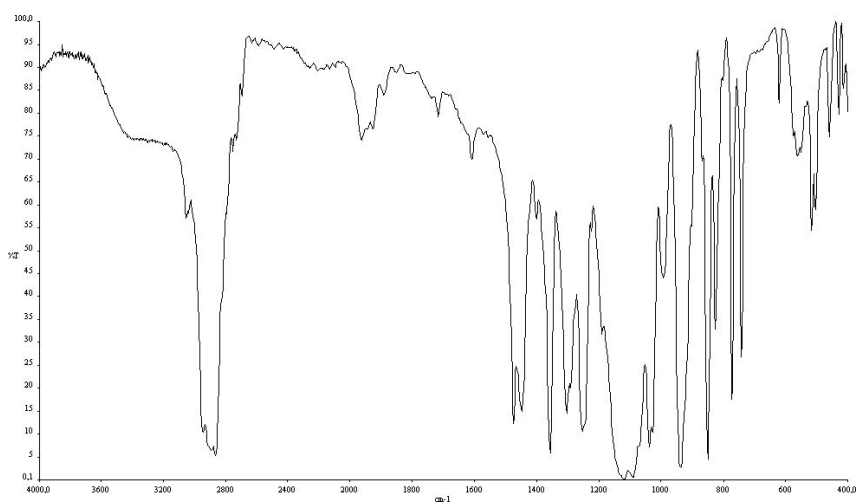
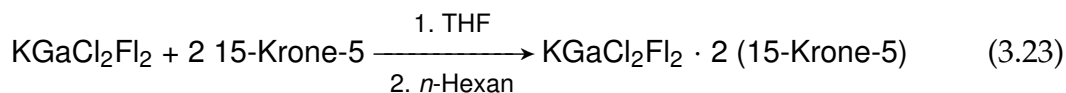
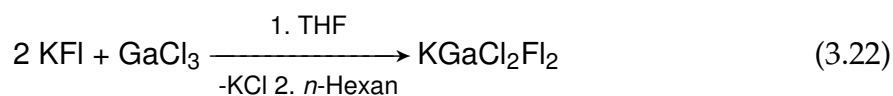


Abb. 3.13: IR-Spektrum von $\text{KAlCl}_3\text{Fl} \cdot (18\text{-Krone-6})$ in KBr.

3.16 Darstellung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 322 mg (1.83 mmol) GaCl_3 in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf -78°C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 742 mg (3.63 mmol) KFl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 15 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist eine Verfärbung des Reaktionsgemischs von rot nach blassgelb zu beobachten. Es ist auch das Ausfallen eines weißen Feststoffs (KCl) zu beobachten. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und anschließend werden 780 mg (3.5 mmol, 0.70 mL) 15-Krone-5 zum Filtrat hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ entnommen werden.

Ausbeute: 800 mg (0.84 mmol) $\hat{=}$ 46 % (bezogen auf GaCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 175°C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{GaKO}_{10}$

- Molare Masse: 950.67 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	58.1	6.1	7.5	7.3	4.1	16.8
gefunden (in %)	53.0	6.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3067, 2903, 2865, 1950, 1607, 1475, 1441, 1356, 1304, 1243, 1191, 1120, 1090, 1041, 941, 857, 827, 765, 738, 619, 553, 518, 444, 423.

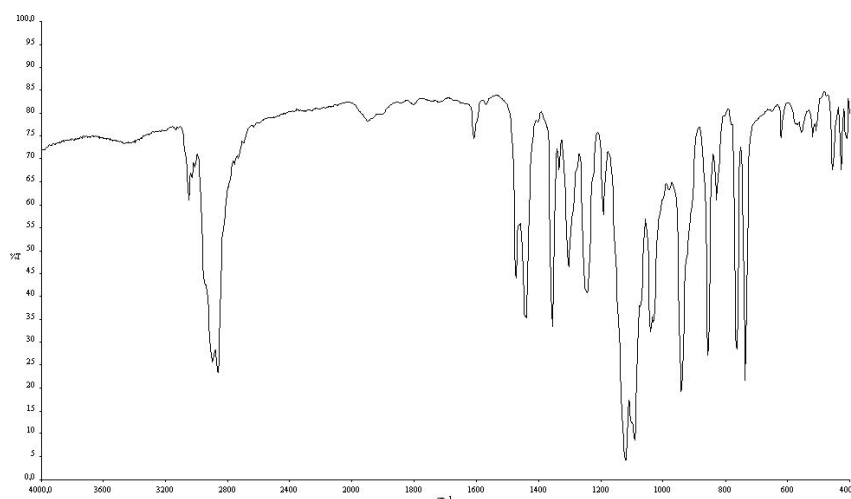
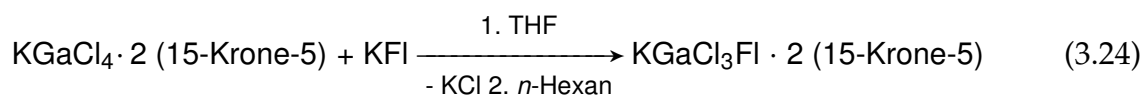


Abb. 3.14: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.17 Darstellung von $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) aus $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 385 mg (0.557 mmol) $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung

entsteht. Dann werden 112 mg (0.550 mmol) KFl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 5 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$ entnommen werden.

Ausbeute: 219 mg (0.27 mmol) $\hat{=}$ 48 % (bezogen auf GaCl_3).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 197 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{Cl}_3\text{GaKO}_{10}$
- Molare Masse: 820.92 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	48.3	6.0	13.0	8.5	4.8	19.5
gefunden (in %)	48.9	5.9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3052, 2898, 2867, 1949, 1608, 1474, 1447, 1356, 1304, 1247, 1190, 1120, 1092, 1041, 988, 941, 856, 828, 766, 737, 620, 555, 519, 508, 455, 426.

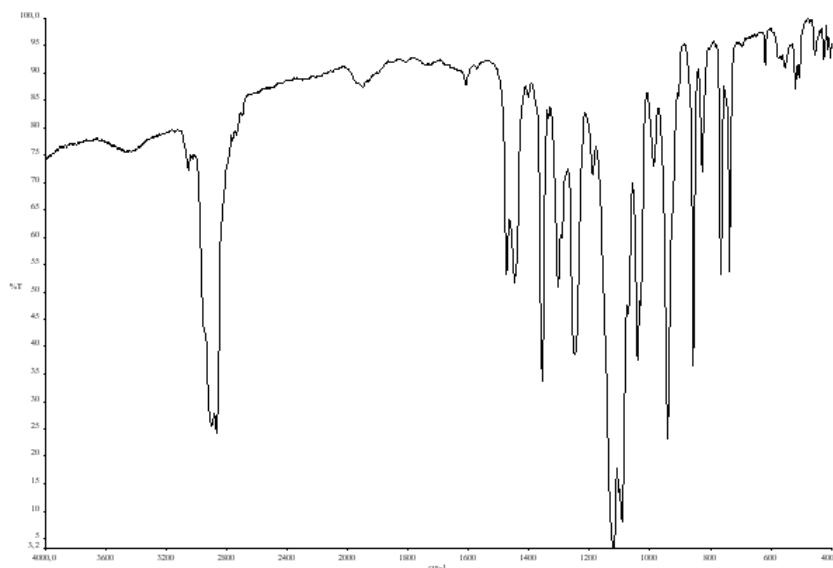
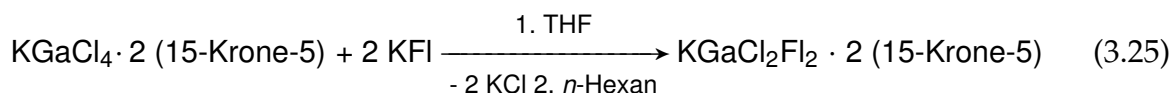


Abb. 3.15: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.18 Darstellung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 448 mg (0.648 mmol) $\text{KGaCl}_4(15\text{-Krone-5})_2$ in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Dann werden 255 mg (1.25 mmol) KFl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere

Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 382 mg (0.402 mmol) $\hat{=}$ 62 % (bezogen auf KGaCl₄(15-Krone-5)₂).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 174 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: C₄₆H₅₈Cl₂GaKO₁₀
- Molare Masse: 950.67 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	58.1	6.1	7.5	7.3	4.1	16.8
gefunden (in %)	54.2	6.0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3052, 2865, 1949, 1608, 1473, 1440, 1355, 1334, 1304, 1244, 1192, 1120, 1092, 1040, 941, 856, 828, 763, 736, 620, 556, 519, 455, 429, 410.

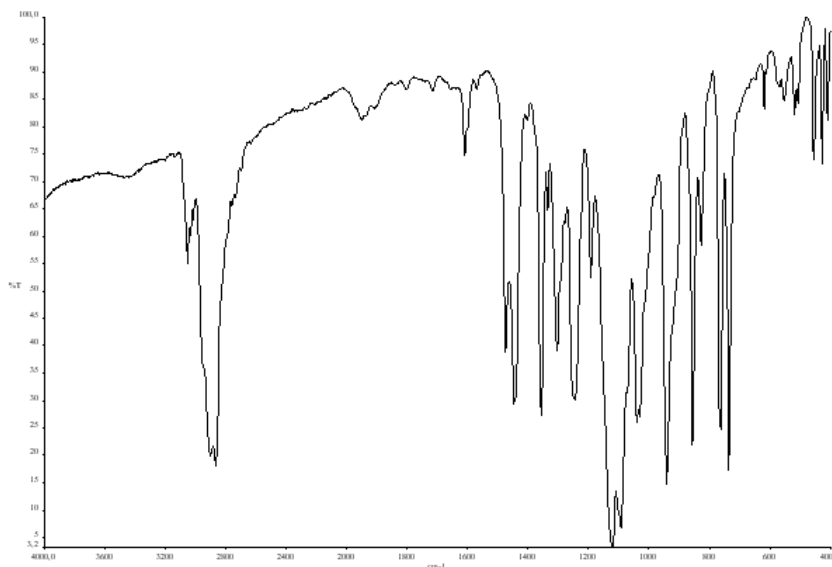


Abb. 3.16: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.19 Umsetzung von $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit KFI im Verhältnis 1:3

Geplante Reaktion



Umsetzung

Es wurden 359 mg (0.52 mmol) $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff wurden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entstand. Dann wurden 318 mg (1.56 mmol) KFI in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Danach wurden die Edukte vereinigt. Es war eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Filtrat in 20 mL *n*-Hexan gegeben. Es bildete sich eine leichte Trübung durch das Ausfällen eines weißen Feststoffs. Aufgrund der geringen Menge konnte mittels Filtration nur eine geringe Probe isoliert werden. Der Rückstand wurde zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Pulver

wurde anschließend an der Ölpumpe getrocknet. Weitere Lösungsversuche des Feststoffgemischs ($[\text{KGaClFl}_3(15\text{-Krone-5})_2]$ und KCl) mit THF, Pyridin, Toluol, Aceton und Et_2O ließen kein Produkt aus dem Gemisch isolieren.

Ausbeute: 12 mg (0.011 mmol) $\hat{=}$ 2 % (bezogen auf $\text{KGaCl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5)).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 165 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr schlecht in THF, nicht in *n*-Hexan, Pyridin, Toluol, Et_2O und Aceton.
- Summenformel: $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{GaClKO}_{10}$
- Molare Masse: 1080.43 g/mol
- Elementaranalyse:
Durch die geringe Produktmenge konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3049, 2863, 1924, 1607, 1472, 1434, 1353, 1332, 1304, 1247, 1191, 1120, 1039, 999, 941, 895, 855, 835, 781, 762, 731, 619, 552, 520, 429, 408.

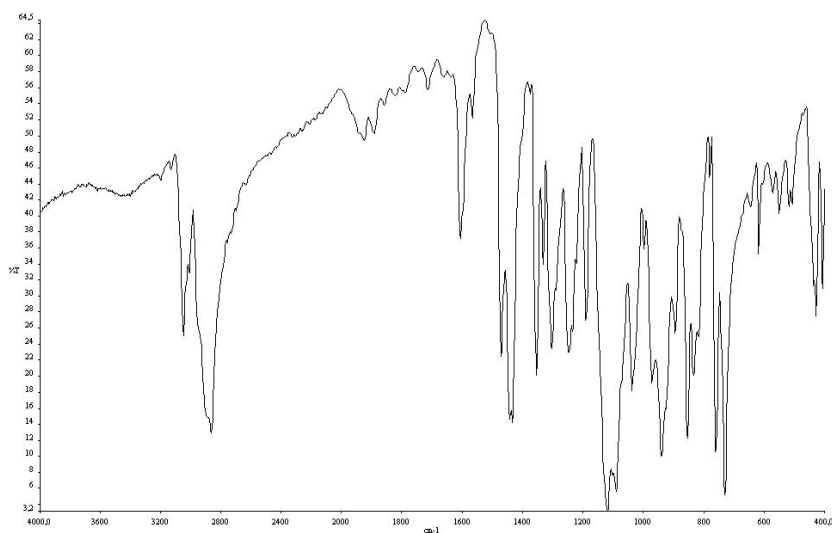
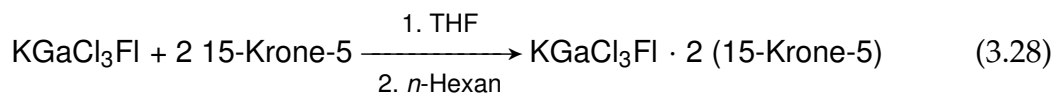
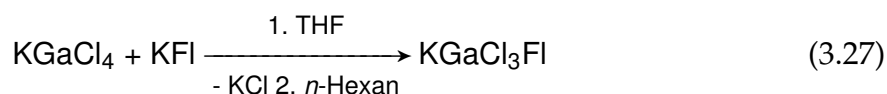


Abb. 3.17: IR-Spektrum von $\text{KGaClFl}_3 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.20 Darstellung von $\text{KGaCl}_3\text{FI} \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4

Reaktionsgleichungen



Darstellung

Es werden 480 mg (1.91 mmol) KGaCl_4 in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Dann werden 388 mg (1.90 mmol) KFI in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit 0.84 g (3.8 mmol, 0.75 mL) 15-Krone-5 versetzt und für 15 Minuten gerührt. Danach wird die Lösung mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 382 mg (0.402 mmol) $\hat{=}$ 48 % (bezogen auf KGaCl_4).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 192 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{Cl}_3\text{GaKO}_{10}$
- Molare Masse: 820,92 g/mol

- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	48.3	6.0	13.0	8.5	4.8	19.5
gefunden (in %)	50.8	6.0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3436, 2896, 2211, 1949, 1802, 1718, 1608, 1475, 1447, 1402, 1356, 1333, 1305, 1253, 1120, 1091, 1041, 941, 856, 828, 762, 736, 648, 619, 568, 551, 519, 509, 478, 455, 427, 406.

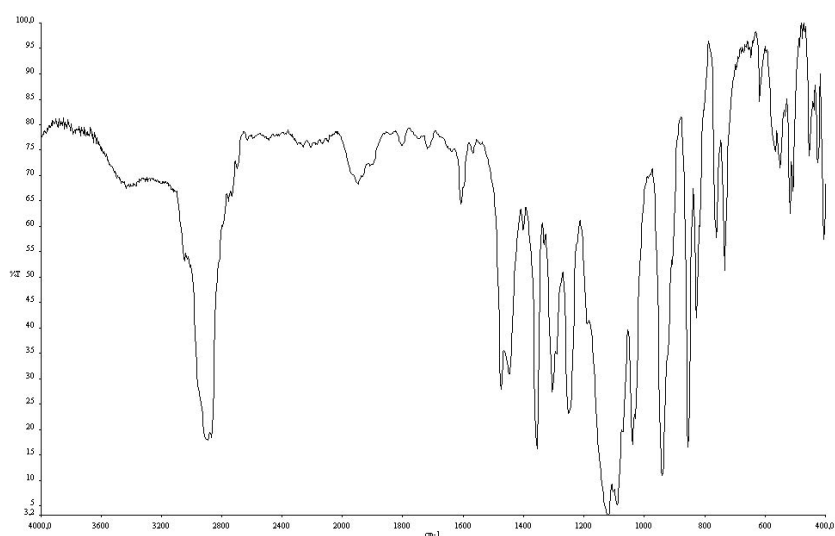
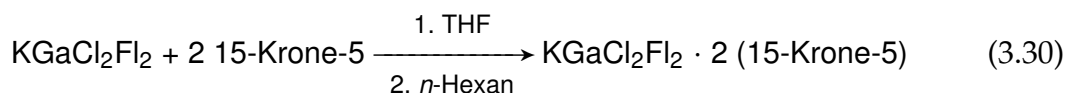
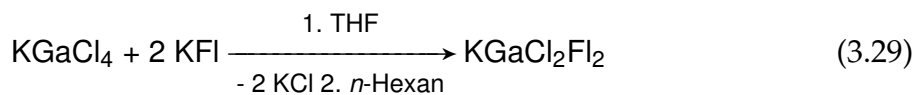


Abb. 3.18: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_3\text{Fl} \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.21 Darstellung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4

Reaktionsgleichungen



Darstellung

Es werden 408 mg (1.63 mmol) KGaCl_4 in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Dann werden 668 mg

(3.27 mmol) KFI in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit 0.72 g (3.2 mmol, 0.64 mL) 15-Krone-5 versetzt und für 15 Minuten gerührt. Danach wird die Lösung mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 382 mg (0.402 mmol) $\hat{=}$ 48 % (bezogen auf KGaCl_4).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 174 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{GaKO}_{10}$
- Molare Masse: 950.67 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	58.1	6.1	7.5	7.3	4.1	16.8
gefunden (in %)	56.7	6.1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3436, 3051, 3014, 2863, 1948, 1800, 1608, 1473, 1439, 1355, 1334, 1304, 1242, 1193, 1121, 1092, 1031, 940, 855, 829, 763, 735, 620, 555, 519, 507, 455, 428, 410.

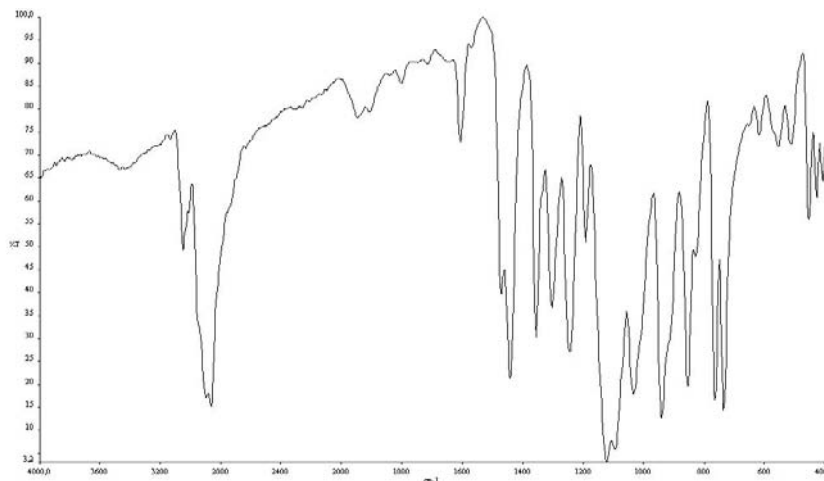
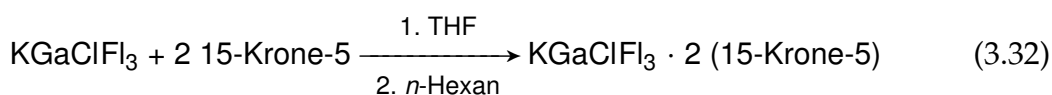
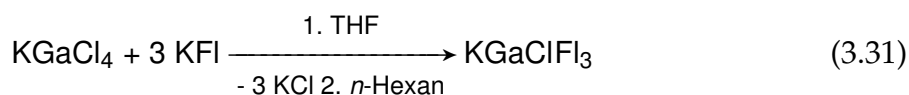


Abb. 3.19: IR-Spektrum von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.22 Darstellung von $\text{KGaClFl}_3 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4

Reaktionsgleichungen



Darstellung

Es werden 182 mg (0.720 mmol) KGaCl_4 in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Dann werden 441 mg (2.16 mmol) KFl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit 0.32 g (1.5 mmol, 0.29 mL) 15-Krone-5 versetzt

und für 15 Minuten gerührt. Danach wird die Lösung mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaClFl}_3]$ entnommen werden.

Ausbeute: 382 mg (0.402 mmol) $\hat{=}$ 48 % (bezogen auf KGaCl_4).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 169 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: nicht in THF, Aceton und *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{ClGaKO}_{10}$
- Molare Masse: 1080.43 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Cl	Ga	K	O
berechnet (in %)	65.6	6.3	3.3	6.5	3.6	14.8
gefunden (in %)	65.9	6.4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3435, 3049, 2867, 1924, 1891, 1607, 1566, 1472, 1444, 1354, 1331, 1306, 1244, 1192, 1120, 1039, 977, 941, 896, 855, 836, 780, 760, 731, 643, 620, 573, 553, 507, 438, 428, 407.

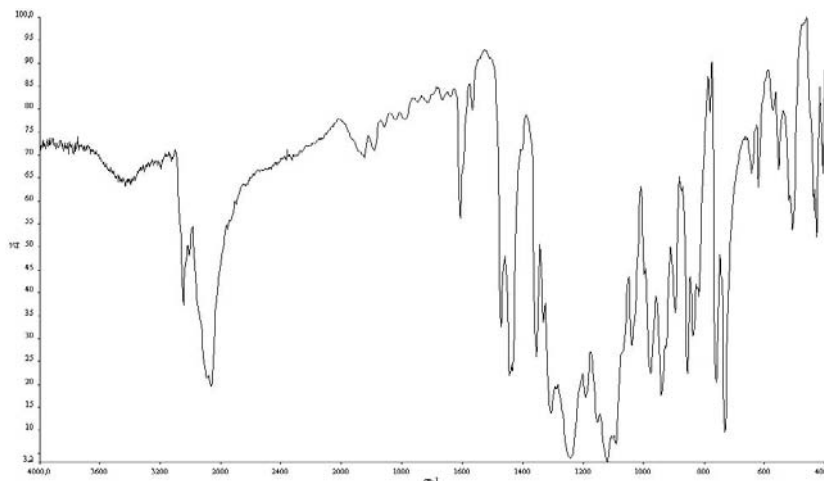
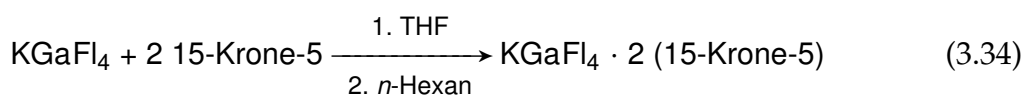
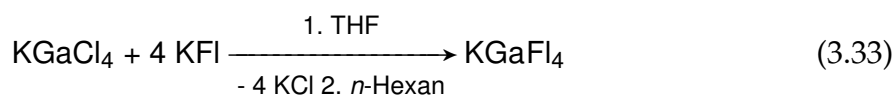


Abb. 3.20: IR-Spektrum von $\text{KGaClF}_3 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.23 Darstellung von $\text{KGaFl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) aus KGaCl_4

Reaktionsgleichungen



Darstellung

Es werden 211 mg (0.841 mmol) KGaCl_4 in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Dann werden 687 mg (3.36 mmol) KFl in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt. Es ist eine Verfärbung von dunkelrot über grün nach gelb und das Bilden eines weißen Feststoffs zu beobachten und die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat erst auf 5 mL eingengt um daraufhin mit 10 mL

THF überschichtet zu werden. Danach werden langsam 0.37 g (1.7 mmol, 0.33 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$ entnommen werden.

Ausbeute: 382 mg (0.402 mmol) $\hat{=}$ 48 % (bezogen auf KGaCl_4).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 156 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Unlöslich in THF, Aceton, in Et_2O und *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{GaKO}_{10}$
- Molare Masse: 1210.19 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Ga	K	O
berechnet (in %)	71.5	6.3	5.8	3.2	13.2
gefunden (in %)	70.8	6.7	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3412, 3046, 2861, 1923, 1607, 1562, 1471, 1432, 1355, 1334, 1311, 1233, 1191, 1122, 1093, 1031, 997, 970, 941, 900, 869, 854, 830, 818, 779, 762, 753, 728, 643, 619, 573, 552, 519, 507, 429.

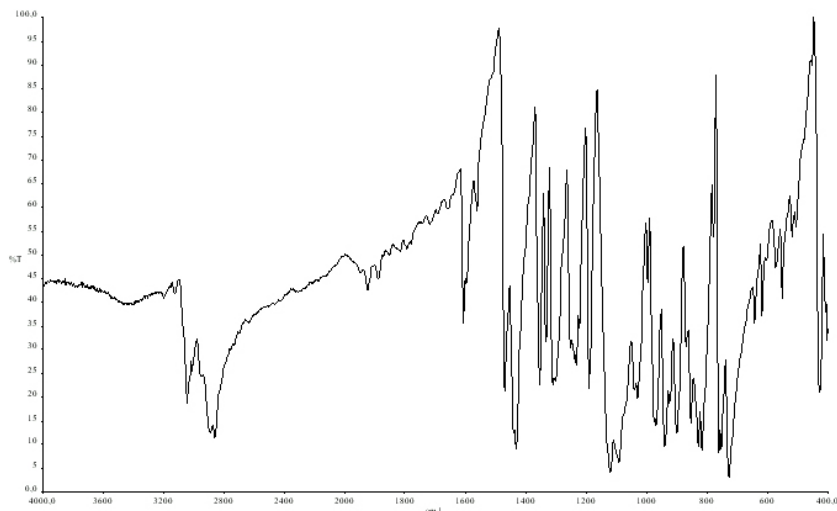
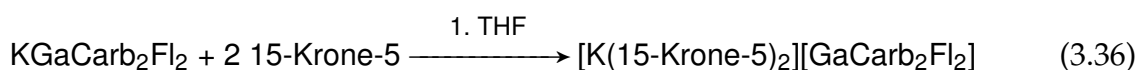
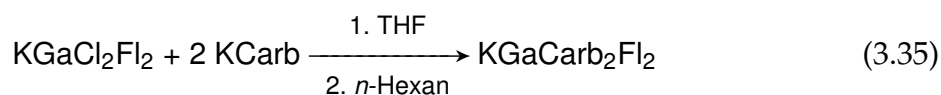


Abb. 3.21: IR-Spektrum von $\text{KGaFl}_4 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.24 Darstellung von $\text{KGaCarb}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 154 mg (0.302 mmol) $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2$ in 5 mL THF gelöst. Dann werden 124 mg (0.604 mmol) KCarb in 5 mL THF gelöst. Anschließend werden die Lösungen vereinigt. Es ist ein Farbverlauf zu beobachten, bei dem sich sofort nach der Vereinigung der Lösungen eine hellrosa Suspension bildet, die sich über Nacht in eine gelbe Suspension verfärbt. Nach dem Filtrieren über eine G4-Fritte wird die produktenthaltende THF-Lösung mit 20 mL THF überschichtet, um bei der darauffolgenden Kronenetherzugabe

ein langsames Diffundieren des Kronenethers in die produktenthaltende Phase zu gewährleisten. Anschließend werden 133 mg (0.604 mmol; 0.12 mL) 15-Krone-5 vorsichtig hinzugegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen verfärbt sich die untere Phase von gelb nach hellrosa und ein hellbraunes Pulver fällt langsam aus. Das Lösungsmittel wird einer Woche im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCarb}_2\text{Fl}_2]$ entnommen werden.

Ausbeute: 326 mg (0.269 mmol) $\hat{=}$ 89 % (bezogen auf $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2$).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 161 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Unlöslich in THF, Aceton, in Et_2O und *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{GaKN}_2\text{O}_{10}$
- Molare Masse: 1212.17 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Ga	K	N	O
berechnet (in %)	69.4	6.2	5.8	3.2	2.3	13.2
gefunden (in %)	68.2	6.0	n. b.	n. b.	2.1	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3443, 3051, 2864, 1623, 1586, 1466, 1440, 1353, 1331, 1298, 1275, 1248, 1225, 1183, 1122, 1092, 1039, 1002, 973, 943, 918, 856, 819, 780, 753, 722, 677, 627, 620, 569, 558, 526, 507

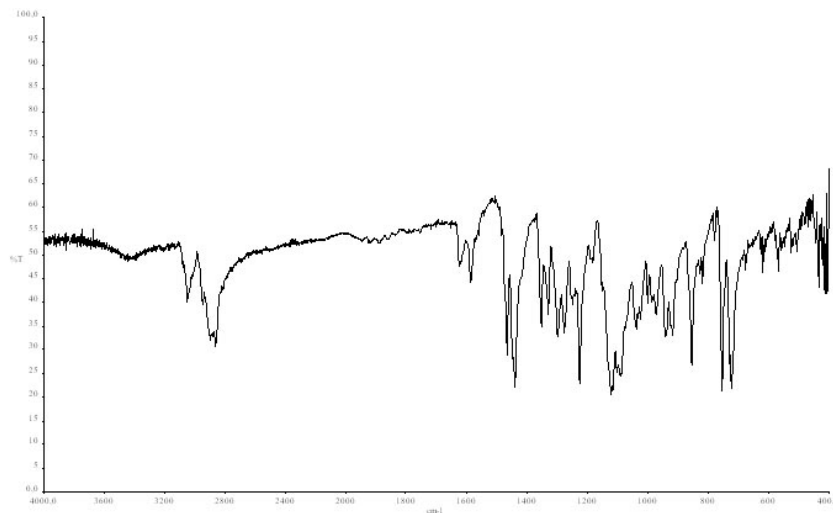
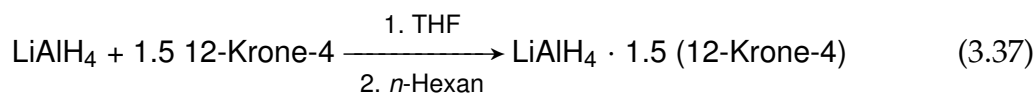


Abb. 3.22: IR-Spektrum von $\text{KGaCarb}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in KBr.

3.25 Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot 1.5$ (12-Krone-4)

Reaktionsgleichung



Darstellung

Es werden 150 mg (4.0 mmol) LiAlH_4 in 20 mL THF gelöst, wobei eine leichte Erwärmung festzustellen ist und über eine G4-Fritte filtriert. Vorsichtig werden 1.4 g (7.9 mmol; 1.3 mL) 12-Krone-4 in die LiAlH_4 /THF-Lösung getropft. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bilden sich stäbchenförmige Kristalle an der Phasengrenze. Das Lösungsmittel wird dekantiert und die Kristalle nach zweimaligen Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Aus der Mutterlauge können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Zusammensetzung $[\text{Li}_2(\text{12-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ entnommen werden.

Ausbeute: 850 mg (0.17 mmol) $\hat{=}$ 45 % (bezogen auf LiAlH_4).

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 270 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, unlöslich in Et_2O und *n*-Hexan.
- Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AlLiO}_6$
- Molare Masse: 302.27 g/mol
- Elementaranalyse:

	C	H	Al	Li	O
berechnet (in %)	47.7	9.3	8.9	2.3	31.8
gefunden (in %)	46.9	9.0	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3951, 3905, 3867, 3445, 2939, 2903, 2866, 1929, 1621, 1487, 1472, 1447, 1403, 1362, 1349, 1288, 1251, 1137, 1093, 1023, 916, 845, 762, 555, 423, 408.

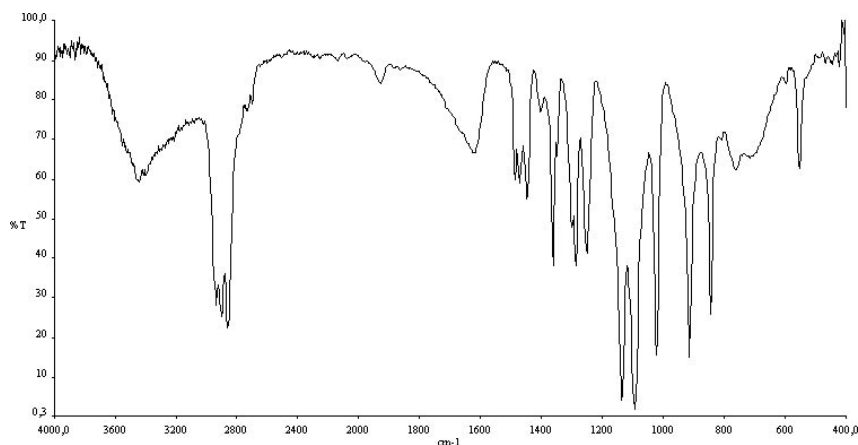


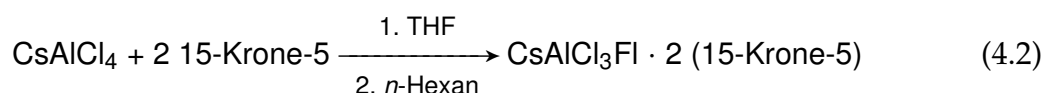
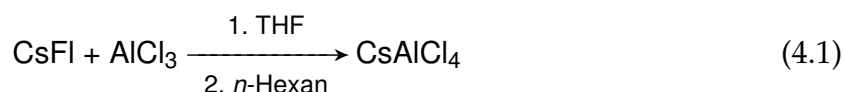
Abb. 3.23: IR-Spektrum von $\text{LiAlH}_4 \cdot 1.5$ (12-Krone-4) in KBr.

4 Versuche zur Darstellung von $[M^{III}Cl_{4-x}R_x]^-$ -Anionen

($M^{III} = Al, Ga$; $R = Cp^{*-}, C\equiv CPh^-, H^-, Ph^-$; $x = 1 - 4$)

4.1 Umsetzung von CsFI mit $AlCl_3$ und 15-Krone-5 im Verhältnis 1:1:2

Geplante Reaktion



Umsetzung

Es werden 300 mg (2.26 mmol) $AlCl_3$ in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf $-78^\circ C$ abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 607 mg (2.07 mmol) CsFI in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Farbverlauf von dunkelrot nach hellgelb zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 0.89 g (4.02 mmol, 0.40 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g.

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 188 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $C_{33}H_{49}AlCl_3CsO_{10}$
- Molare Masse: 871.98 g/mol
- Elementaranalyse:



	C	H	Al	Cl	Cs	O
berechnet (in %)	45.5	5.7	3.1	12.2	15.2	18.3
gefunden (in %)	36.1	5.5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.



	C	H	Al	Cl	Cs	O
berechnet (in %)	32.4	5.4	3.6	19.1	17.9	21.6
gefunden (in %)	36.1	5.5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ (in cm⁻¹) = 1461, 1456, 1377, 1356, 1303, 1253, 1119, 1090, 1039, 937, 851, 826, 766, 739, 493, 414.

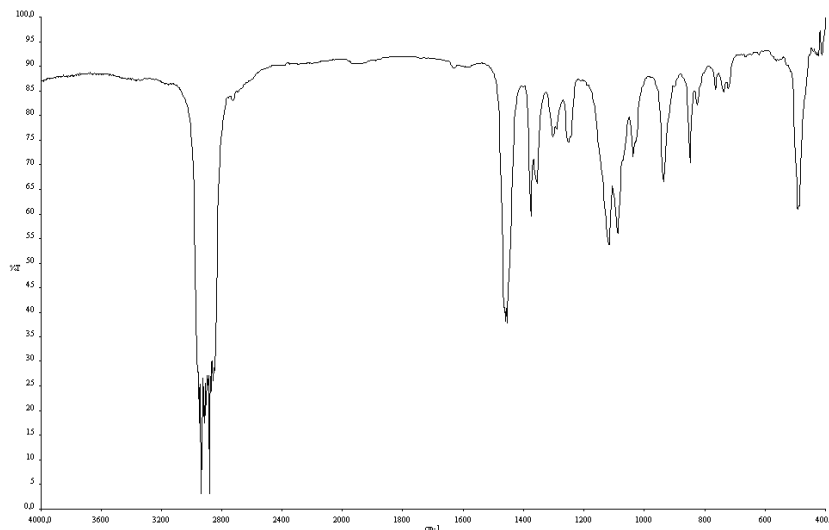
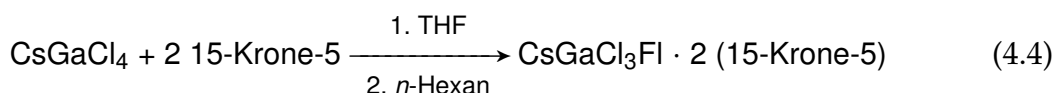
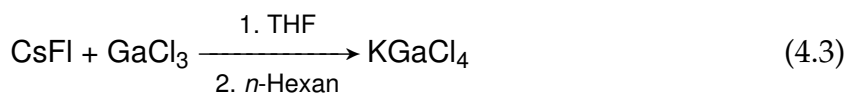


Abb. 4.1: IR-Spektrum der Umsetzung von 4.1 in Nujol.

4.2 Umsetzung von CsFI mit GaCl₃ und 15-Krone-5 im Verhältnis 1:1:2

Geplante Reaktion



Umsetzung

Es werden 160 mg (1.31 mmol) GaCl₃ in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf –78 °C abgekühlt. Zu dem Feststoff werden 10 mL THF, das auf –78 °C abgekühlt ist, gegeben, wobei eine farblose Suspension entsteht. Dann werden 228 mg (1.35 mmol) CsFI in einem Schlenkrohr vorgelegt und 10 mL THF hinzugegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden die Edukte vereinigt und auf RT erwärmt. Es ist ein Farbverlauf von dunkelrot nach hellgelb zu beobachten und die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und es werden 577 mg (2.62 mmol, 0.52 mL) 15-Krone-5 hinzugegeben und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach kurzer

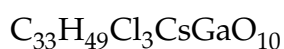
4 Versuche zur Darstellung von $[M^{III}Cl_{4-x}R_x]^-$ -Anionen ($M^{III} = Al, Ga; R = Cp^{*-}, C\equiv CPh^-, H^-, Ph^-; x = 1-4$)

Zeit beginnt das Kristallwachstum. Der Ansatz wird mehrere Tage bei RT gelagert, das Lösungsmittel dekantiert und das Produkt zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle werden an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 504 mg.

Charakterisierung

- Schmelzpunkt: 145 °C (Zersetzung)
- Löslichkeiten: Sehr gut in THF und Aceton, nicht in *n*-Hexan.
- Summenformel: $C_{33}H_{49}AlCl_3CsO_{10}$
- Molare Masse: 914.72 g/mol
- Elementaranalyse:



	C	H	Cl	Cs	Ga	O
berechnet (in %)	43.6	5.4	11.6	14.5	7.6	17.5
gefunden (in %)	35.7	5.2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.



	C	H	Cl	Cs	Ga	O
berechnet (in %)	30.6	5.1	18.1	16.9	8.9	20.4
gefunden (in %)	35.7	5.2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3432, 3053, 2948, 2867, 1962, 1627, 1474, 1447, 1401, 1355, 1303, 1251, 1191, 1118, 1091, 1039, 993, 938, 851, 826, 773, 742, 688, 620, 563, 516, 457, 430, 418.

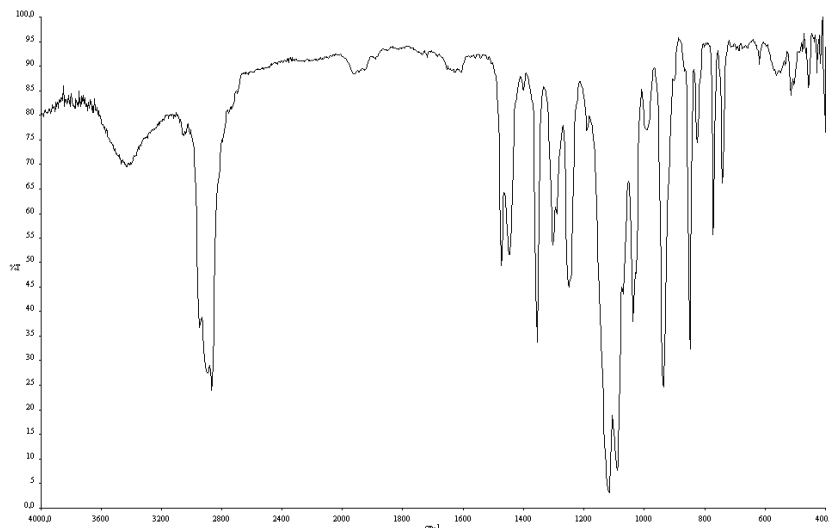
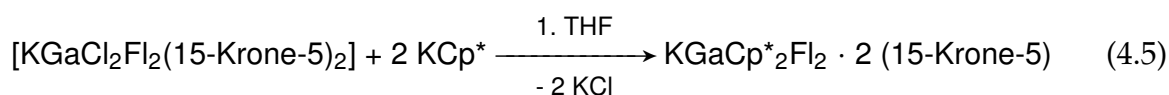


Abb. 4.2: IR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von 4.2 in KBr.

4.3 Umsetzung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit KCp^* im Verhältnis 1:2

Geplante Reaktion



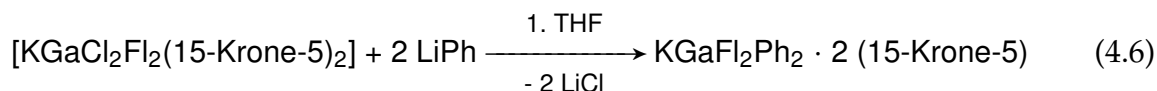
Umsetzung

Es wurden 316 mg (0.332 mmol) $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in 10 mL THF gelöst. Dann wurden 0.70 mg (0.67 mmol) KCp^* in 5 mL THF gelöst (hellbraune Lsg). Beide Lösungen wurden vereinigt und kurz auf Siedetemperatur erhitzt. Es war die Bildung eines weißen Pulvers (16 mg (21 mmol)) und ein Farbumschlag nach rot zu beobachten. Nach dem Filtrieren über eine G4-Fritte, wurde das Filtrat in 10 mL *n*-Hexan gegeben. Hierbei bildete sich sofort ein dunkelrotes Öl, das sich trotz mehrfacher Lösungs- und Fällungsversuche mit Toluol, Aceton, Et_2O und Pyridin nicht in einen Feststoff überführen ließ.

4.4 Umsetzung von $KGaCl_2Fl_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit LiPh im Verhältnis

1:2

Geplante Reaktion



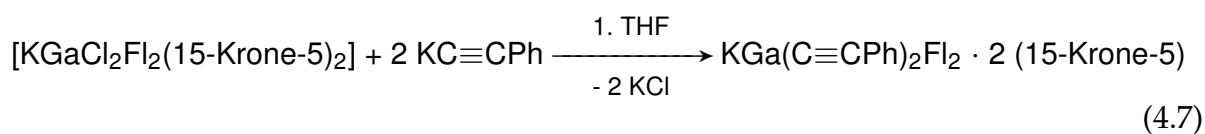
Umsetzung

Es wurden 226 mg (0.238 mmol) $KGaCl_2Fl_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in 8 mL THF gelöst. Dann wurden 0.39 mL (0.546 mmol) LiPh (1.4 M Et_2O -Lsg) hinzugegeben. Es war die Bildung einer geringen Menge eines sehr feinen weißen Pulvers zu beobachten. Nach dem nicht ganz vollständigen Filtrieren über eine G4-Fritte, wurde das Filtrat in 10 mL *n*-Hexan gegeben. Hierbei bildete sich sofort ein schwarzes Öl, das sich trotz mehrfacher Lösungs- und Fällungsversuche mit Toluol, Aceton, Et_2O und Pyridin nicht in einen Feststoff überführen ließ.

4.5 Umsetzung von $KGaCl_2Fl_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit $KC\equiv CPh$ im

Verhältnis 1:2

Geplante Reaktion



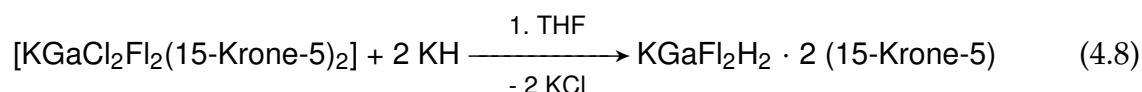
Umsetzung

Es wurden 284 mg (0.30 mmol) $KGaCl_2Fl_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in 10 mL THF bei RT gelöst. 84 mg (0.59 mmol) $KC\equiv CPh$ wurden bei RT in 5 mL THF suspendiert. Anschließend wurde die Lösung zur Suspension gegeben und über Nacht gerührt. Es war ein Farbverlauf von hellbraun nach hellgrün mit einem feinen weißen Niederschlag zu beobachten (19 mg(0.25 mmol)). Nachdem die Suspension über eine G4-Fritte filtriert wurde, wurde

das Filtrat in 15 mL *n*-Hexan gegeben, woraufhin sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach dreistündigem Rühren löste sich der weiße Niederschlag auf und es bildete sich ein hellgrüner Niederschlag. Es wurde im HV fast bis zur Trockne eingeeengt und daraufhin 20 mL THF hinzugegeben, um das *n*-Hexan aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Es bildete sich eine dunkelgrüne Lösung. Nach dem Einengen auf 5 mL und dem Überschichten mit 5 mL *n*-Hexan bildete sich ein hellgrünes Öl, das sich trotz mehrfacher Lösungs- und Fällungsversuche mit Toluol, Aceton, Et_2O und Pyridin nicht in einen Feststoff überführen ließ.

4.6 Umsetzung von $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) mit KH im Verhältnis 1:2

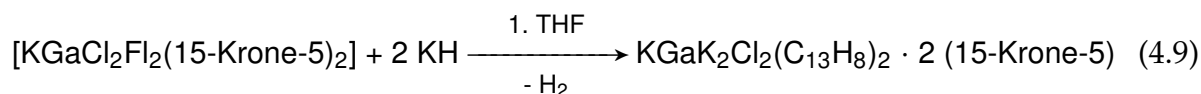
Geplante Reaktion



Umsetzung

Es wurden 545 mg (0.573 mmol) $\text{KGaCl}_2\text{Fl}_2 \cdot 2$ (15-Krone-5) in 5 mL THF gelöst. Dann wurden 46 mg (1.2 mmol) KH in 5 mL THF suspendiert.

Bei der Umsetzung von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ mit KH im Verhältnis 1:2 in THF kann kein Produkt erhalten werden, da es zur Bildung einer hellvioletten hochviskosen Flüssigkeit kommt, die trotz Einengen und Lösungsmittelversuchen nicht in einen Feststoff zu überführen ist. Durch eine starke Gasentwicklung nach dem Erhitzen und keiner Bildung von KCl während der Reaktion ist davon auszugehen, dass es zu einer Säure/Base-Reaktion und damit nicht zu einer Substitution am Ga^{3+} -Ion kommt.



4 Versuche zur Darstellung von $[M^{III}Cl_{4-x}R_x]^-$ -Anionen ($M^{III} = Al, Ga; R = Cp^{*-}, C\equiv CPh^-, H^-, Ph^-; x = 1-4$)

5 Entsorgung und Sicherheitsdaten

Entsorgung

Die Entsorgung der dargestellten Alkalimetallorganyle geschieht durch vorsichtige Hydrolyse mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch. Die organische Phase wird mit *n*-Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösungsmittel gegeben. Die wässrige Phase wird nach dem Neutralisieren in den Ausguss gegeben. Alkalimetalle werden unter Schutzgas in einem inerten Lösungsmittel durch vorsichtiges Zutropfen von Isopropanol und anschließender Zugabe von Wasser entsorgt. Aluminium(III)- und Gallium(III)organyle werden wie die Alkalimetallorganyle entsorgt. Sollten Chloroliganden am Aluminium- bzw. Galliumion gebunden sein, wird die organische Phase in den Sammelbehälter für organische, halogenhaltige Lösungsmittel gegeben.

Tab. 5.1: Sicherheitsdaten [105] der verwendeten Substanzen

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
12-Krone-4	Xn	22	25
15-Krone-5	Xn	22	25
18-Krone-6	Xn	22	25
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Aluminium(III)-chlorid (wasserfrei)	C	34	7/8-28.1-45
Argon	-	-	3-7
Benzophenon	N	50,53	61
Cäsium	F, C	14/15-34	7/8-26-36/37/39-45

Carbazol	Xn, N	22-36/37/38-40-50/53	26-36-60-61
Diethylether	F ⁺ , Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46
Fluoren	T	45	22-24/25-45-53
Gallium(III)- chlorid (wasserfrei)	C	34	7/8-28.1-45
1,1,1,3,3,3- Hexamethyldisilazan	F, Xn	11-20/21/22-36/37/38	16-36/37
Kaliumhydrid	F, C	14/15-34	7/8-26- 36/37/39-43.6-45
Lithium- aluminiumhydrid	F	15	7/8-04/25-43.6
Natrium- tetraphenylborat	Xn	22	-
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20- 51/53-62-65-67	9-16-29-33- 36/37-61-62
Phosphorpentoxid	C	35	22,26
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
2-Methylpropanol (Isopropanol)	F, Xi	11-36-67	7-16- 24/25-26

A Röntgenographischer Anhang

Die Datensätze sowie die vollständigen kristallographischen Daten mit Atomkoordinaten, anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen, Winkel, berechnete und beobachtete Strukturparameter können auf Wunsch angefordert oder eingesehen werden bei:

Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich

Universität Hamburg,

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie,

Martin-Luther-King-Platz, 20146 Hamburg

Tel.: 040/42838-7177

E-Mail: olbrich@chemie.uni-hamburg.de

Die „Crystal Information Files“ (*.cif) können kostenfrei unter den angegebenen CCDC-Nummern/ REFCODEs unter folgender Adresse angefordert werden:

The Director,

CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK

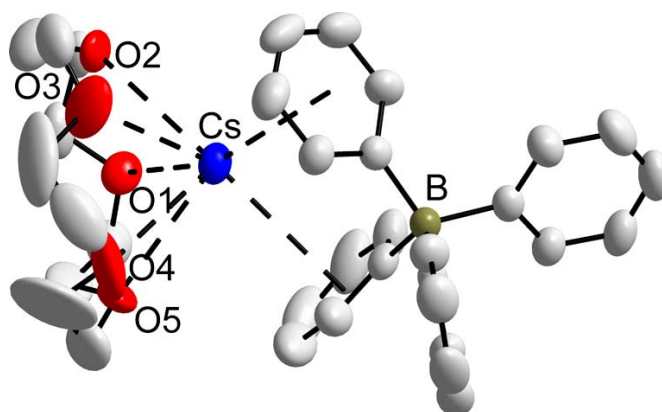
FAX: +44-1223-336033;

E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk

URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

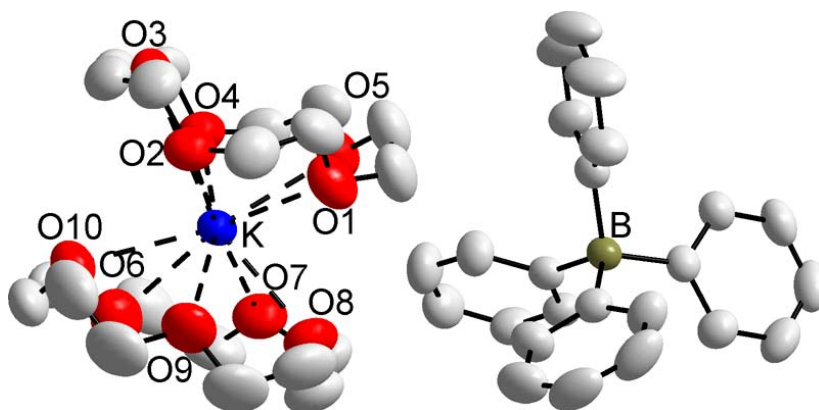
A.1 Kristallographische Daten von [CsBPh₄(15-Krone-5)]Tab. A.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [CsBPh₄(15-Krone-5)].

Strukturkennzeichen	2022h
Ref.-Code	IPUQUF
Summenformel	C ₃₄ H ₄₀ BCsO ₅
molare Masse	672.38 g/mol
Messtemperatur	20 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 1038.52(13) pm α = 104.722(3)° b = 1118.20(14) pm β = 97.580(3)° c = 1515.6(2) pm γ = 104.414(3)°
Zellvolumen	1612.5(3) × 10 ⁶ pm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.385 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.186 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	688
Kristallgröße	0.80 × 0.20 × 0.20 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.25 bis 27.50°
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	36652
Unabhängige Reflexe	7370 [R(int) = 0.0332]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.4 %
Max. und min. Transmission	0.7973 und 0.4504
Parameter	509
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR ₂ = 0.0708
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0383, wR ₂ = 0.0730
Restelektronendichte	0.0730 und -0.0343 e ⁻ /10 ⁶ pm ³

Abb. A.1: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von [CsBPh₄(15-Krone-5)] (ohne H-Atome und Fehlordnung).

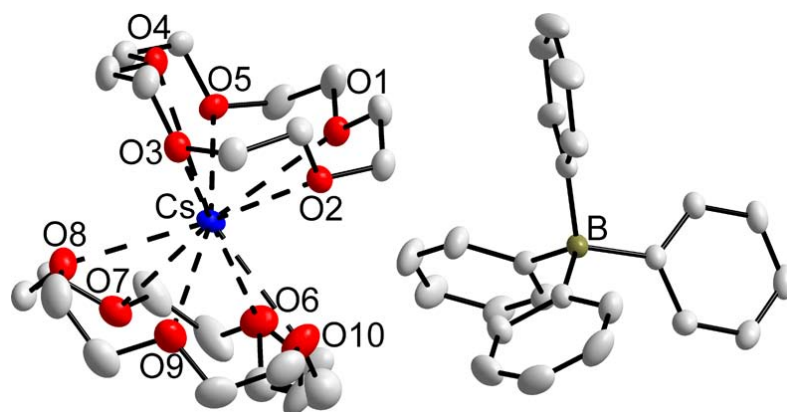
A.2 Kristallographische Daten von $[K(15\text{-Krone-5})_2][BPh_4]$ Tab. A.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[K(15\text{-Krone-5})_2][BPh_4]$.

Strukturkennzeichen	3111hd
Ref.-Code	PUYGIZ
Summenformel	$C_{44}H_{60}BKO_{10}$
molare Masse	798.83 g/mol
Messtemperatur	23 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 1172.91(6)$ pm $b = 1948.0(1)$ pm $\beta = 90.080(1)^\circ$ $c = 1905.16(9)$ pm
Zellvolumen	$4353.0(4) \times 10^6$ pm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.219 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.177 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	1712
Kristallgröße	0.50 × 0.40 × 0.30 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.09 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -25 \leq k \leq 25, -24 \leq l \leq 24$
Anzahl der gemessenen Reflexe	51672
Unabhängige Reflexe	9940 [R(int) = 0.0334]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.3 %
Max. und min. Transmission	0.9488 und 0.9168
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Parameter	505
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0656, wR_2 = 0.1976$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1014, wR_2 = 0.2202$
Restelektronendichte	0.891 und -0.282 e ⁻ /10 ⁶ pm ³

Abb. A.2: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[K(15\text{-Krone-5})_2][BPh_4]$ (ohne H-Atome).

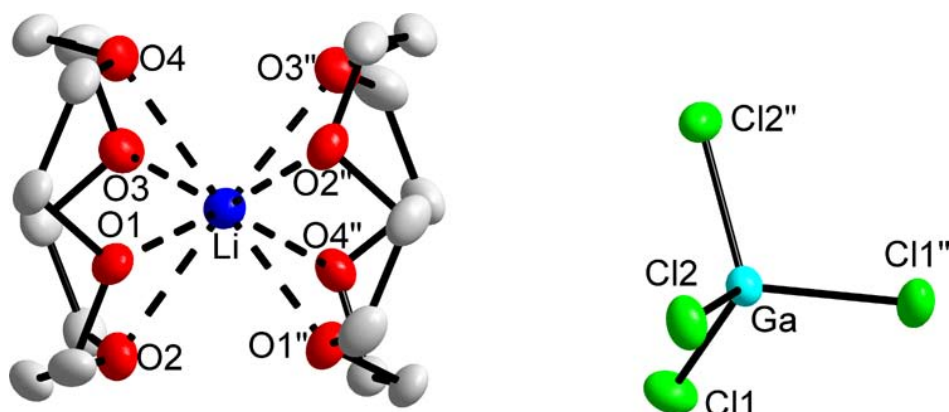
A.3 Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ Tab. A.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$.

Strukturkennzeichen	2_02ha
Ref.-Code	IQOVOZ
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{BCsO}_{10}$
molare Masse	892.68 g/mol
Messtemperatur	-120 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 1156.82(5)$ pm $b = 1954.10(8)$ pm $c = 1907.61(8)$ pm $\beta = 92.948(1)^\circ$
Zellvolumen	$4306.5(3) \times 10^6$ pm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.377 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.915 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	1856
Kristallgröße	0.80 × 0.65 × 0.50 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.14 bis 32.55°
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17$, $-29 \leq k \leq 29$, $-28 \leq l \leq 28$
Anzahl der gemessenen Reflexe	116004
Unabhängige Reflexe	15533 [R(int) = 0.0382]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.2 %
Max. und min. Transmission	0.6575 und 0.5280
Parameter	511
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0356$, $wR_2 = 0.0955$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0446$, $wR_2 = 0.0991$
Restelektronendichte	1.341 und -0.711 e ⁻ / 10 ⁶ pm ³

Abb. A.3: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

A.4 Kristallographische Daten von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ Tab. A.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$.

Strukturkennzeichen	4sil
Ref.-Code	PUYKEZ
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{GaLiO}_8$
molare Masse	570.88 g/mol
Messtemperatur	-120°C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnna</i>
Zelldimensionen	$a = 1094.32(5)$ pm $b = 2039.91(9)$ pm $c = 1114.14(5)$ pm
Zellvolumen	$2487.1(2) \times 10^6$ pm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.525 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.573 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	1176
Kristallgröße	$0.80 \times 0.20 \times 0.10$ mm
Gemessener Θ -Bereich	2.61 bis 32.49°
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -30 \leq k \leq 30, -16 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	63906
Unabhängige Reflexe	4496 [R(int) = 0.0487]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.8 %
Max. und min. Transmission	0.8586 und 0.3660
Parameter	153
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0519, wR_2 = 0.1362$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0754, wR_2 = 0.1471$
Restelektronendichte	1.883 und -0.281 e ⁻ /10 ⁶ pm ³

Abb. A.4: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne H-Atome).

A.5 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$

Tab. A.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$.

Strukturkennzeichen	1053hnd
Ref.-Code	IPURAM
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{AlCl}_4\text{KO}_{10}$
molare Masse	648.40 g/mol
Messtemperatur	-120 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 1783.2(4)$ pm $\alpha = 88.118(3)^\circ$ $b = 1868.8(5)$ pm $\beta = 84.885(4)^\circ$ $c = 1873.6(5)$ pm $\gamma = 85.690(4)^\circ$
Zellvolumen	$6200(10) \times 10^6$ pm ³
Z	8
Berechnete Dichte	1.389 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.590 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	2720
Kristallgröße	0.48 × 0.24 × 0.05 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.51 bis 26.50°
Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 23$
Anzahl der gemessenen Reflexe	67877
Unabhängige Reflexe	25476 [R(int) = 0.0745]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.1 %
Max. und min. Transmission	0.9711 und 0.7649
Parameter	1424
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0527, wR_2 = 0.1064$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1045, wR_2 = 0.1201$
Restelektronendichte	1.254 und -0.843 e ⁻ / 10 ⁶ pm ³

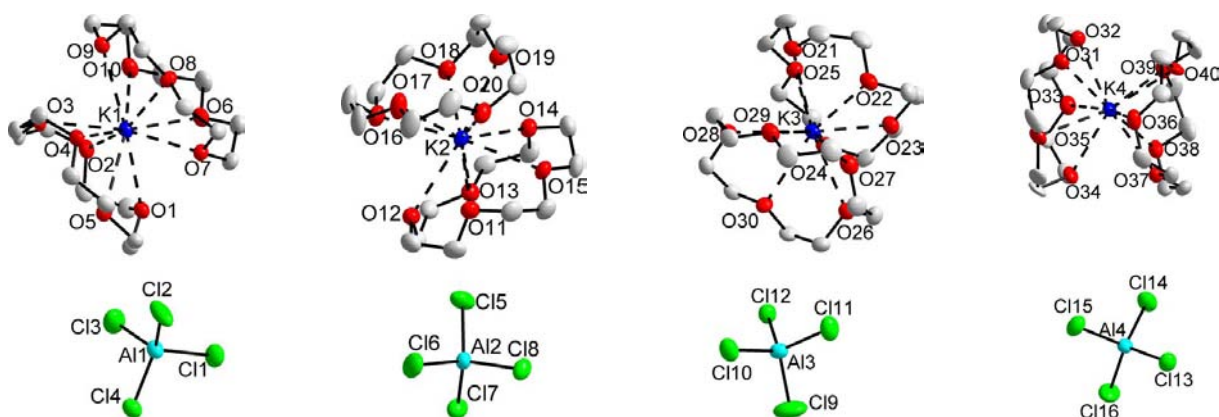
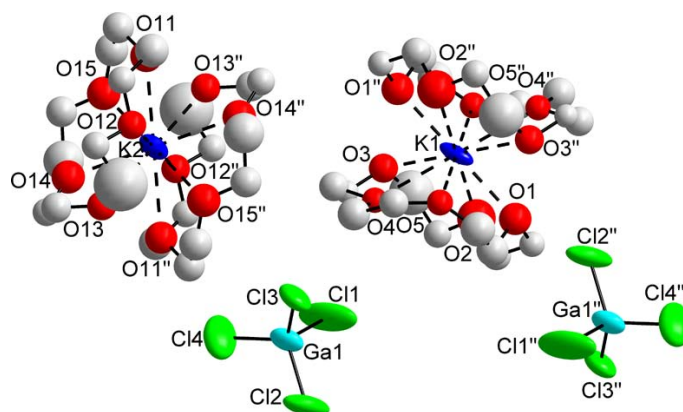


Abb. A.5: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{AlCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung). Zur besseren Übersicht werden die vier Formeleinheiten nebeneinander abgebildet.

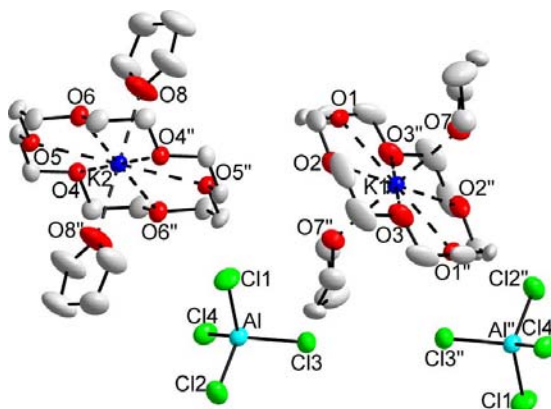
A.6 Kristallographische Daten von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_4]$ Tab. A.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_4]$.

Strukturkennzeichen	1084h
Ref.-Code	nicht hinterlegt
Summenformel	$C_{20}H_{40}Cl_4GaKO_{10}$
molare Masse	691.14 g/mol
Messtemperatur	$-123\text{ }^\circ\text{C}$
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 909.6(2)\text{ pm}$ $\alpha = 87.266(4)^\circ$ $b = 932.0(2)\text{ pm}$ $\beta = 82.771(4)^\circ$ $c = 1876.6(4)\text{ pm}$ $\gamma = 86.202(4)^\circ$
Zellvolumen	$1.5735(5) \times 10^6\text{ pm}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1.459 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.391 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	716
Kristallgröße	$0.31 \times 0.19 \times 0.05\text{ mm}$

Abb. A.6: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) von $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][GaCl_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung). Eine anisotrope Verfeinerung wurde nur an den Atomen Cl, Ga und K vorgenommen.

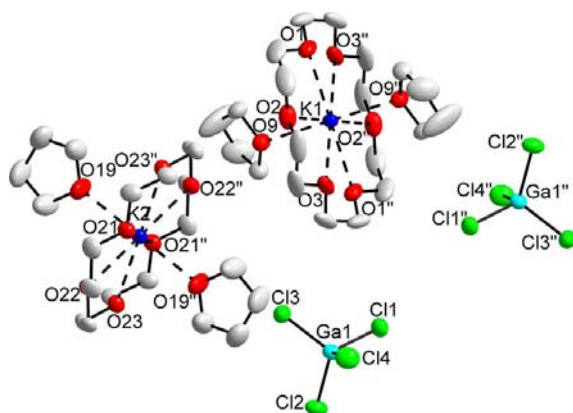
A.7 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ Tab. A.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$.

Strukturkennzeichen	2111h
Ref.-Code	GUXKAL
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{AlCl}_4\text{KO}_8$
molare Masse	616,40 g/mol
Messtemperatur	-123 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 944.39(8) \text{ pm}$ $\alpha = 90.889(1)^\circ$ $b = 963.93(8) \text{ pm}$ $\beta = 91.095(1)^\circ$ $c = 1729.85(14) \text{ pm}$ $\gamma = 95.754(1)^\circ$
Zellvolumen	$1566.3(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1.307 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.575 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	648
Kristallgröße	$0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	2.12 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	18068
Unabhängige Reflexe	6880 [R(int) = 0.0339]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	95.4 %
Max. und min. Transmission	0.8936 und 0.8463
Parameter	353
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0424, wR_2 = 0.0931$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0725, wR_2 = 0.1040$
Restelektronendichte	0.489 und $-0.259 \text{ e}^- / 10^6 \text{ pm}^3$

Abb. A.7: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

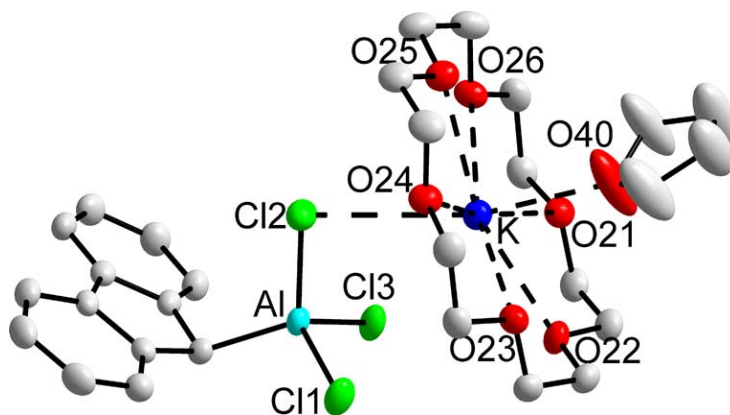
A.8 Kristallographische Daten von $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ Tab. A.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$.

Strukturkennzeichen	1043h
Ref.-Code	IQOVIT
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{GaKO}_8$
molare Masse	659.14 g/mol
Messtemperatur	-123 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 939.94(3)$ pm $\alpha = 90.881(1)^\circ$ $b = 957.89(4)$ pm $\beta = 91.255(1)^\circ$ $c = 1719.03(6)$ pm $\gamma = 95.850(1)^\circ$
Zellvolumen	$1539.07(10) \times 10^6$ pm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.422 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.413 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	684
Kristallgröße	0.30 × 0.20 × 0.20 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.18 bis 32.55°
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	41956
Unabhängige Reflexe	10846 [R(int) = 0.0346]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	97.0 %
Parameter	340
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0366$, $wR_2 = 0.0838$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0551$, $wR_2 = 0.0932$
Restelektronendichte	0.579 und -0.389 e ⁻ / 10 ⁶ pm ³

Abb. A.8: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaCl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

A.9 Kristallographische Daten von [KAlCl₃Fl(18-Krone-6)(thf)]Tab. A.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [KAlCl₃Fl(18-Krone-6)(thf)].

Strukturkennzeichen	1111h
Ref.-Code	BADNIE
Summenformel	C ₂₉ H ₄₁ AlCl ₃ KO ₇
molare Masse	674.05 g/mol
Messtemperatur	123 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	a = 1138.28(6) pm b = 1538.38(8) pm β = 103.013(1)° c = 1926.70(9) pm
Zellvolumen	3287.2(3) × 10 ⁶ pm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.362 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.475 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	1416
Kristallgröße	0.50 × 0.30 × 0.20 mm
Gemessener Θ-Bereich	2.26 bis 27.50°
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	38849
Unabhängige Reflexe	7496 [R(int) = 0.0572]
Vollständigkeit bis Θ = 27.50°	99.5 %
Parameter	374
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1147
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0821, wR ₂ = 0.1263
Restelektronendichte	0.806 und -0.397 e ⁻ /10 ⁶ pm ³

Abb. A.9: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von [KAlCl₃Fl(18-Krone-6)(thf)] (ohne H-Atome und Fehlordnung).

A.10 Kristallographische Daten von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_3Fl]$

Tab. A.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_3Fl]$.

Strukturkennzeichen	1124h	
Ref.-Code	JEHNAM	
Summenformel	$C_{33}H_{49}Cl_3GaKO_{10}$	
molare Masse	820.89 g/mol	
Messtemperatur	-120 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P1$	
Zelldimensionen	$a = 922.93(13)$ pm	$\alpha = 96.040(3)^\circ$
	$b = 924.86(13)$ pm	$\beta = 106.200(3)^\circ$
	$c = 1327.4(2)$ pm	$\gamma = 115.165(2)^\circ$
Zellvolumen	$951.6(3) \times 10^6$ pm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.432 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.095 mm ⁻¹	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten	
F(000)	428	
Kristallgröße	0.38 × 0.24 × 0.10 mm	
Gemessener Θ -Bereich	2.25 bis 27.50°	
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 11, -17 \leq l \leq 17$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11371	
Unabhängige Reflexe	8116 [R(int) = 0.0454]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	97.5 %	
Max. und min. Transmission	0.9184 und 0.7874	
Parameter	434	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0639, wR_2 = 0.1530$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0829, wR_2 = 0.1628$	
Restelektronendichte	1.072 und -0.492 e ⁻ /10 ⁶ pm ³	

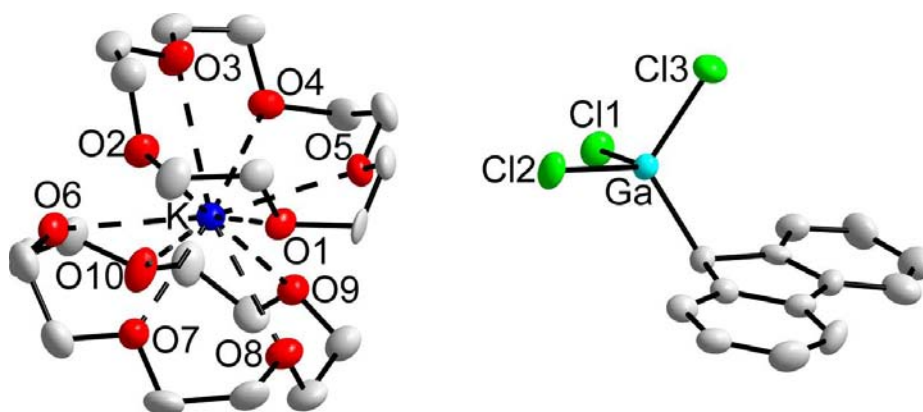
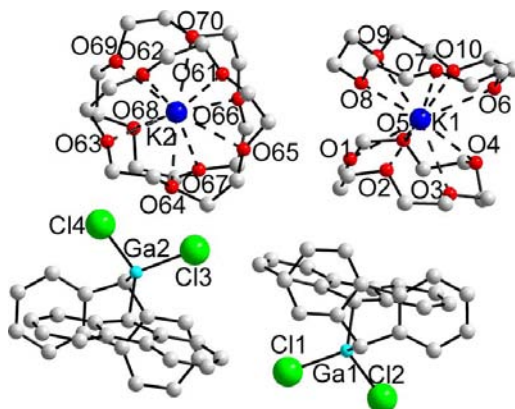


Abb. A.10: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCl_3Fl]$ (ohne H-Atome).

A.11 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ Tab. A.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$

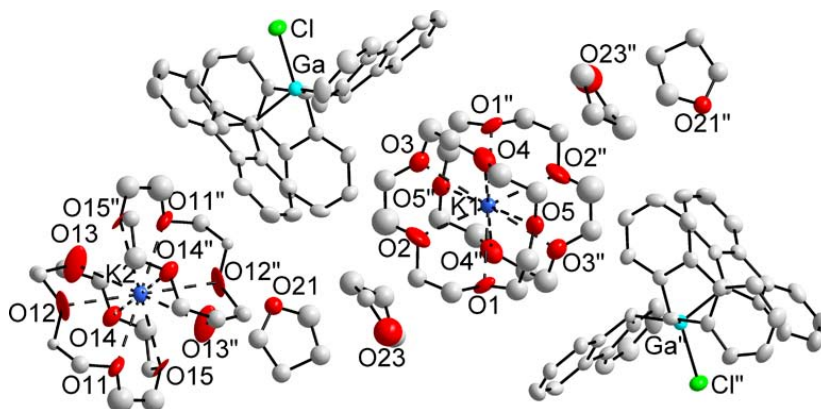
Strukturkennzeichen	1082h
Ref.-Code	IPUQOZ
Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{GaKO}_{10}$
molare Masse	950.64 g/mol
Messtemperatur	-120 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 2239.9(2)$ pm $b = 1615.1(2)$ pm $\beta = 94.112(2)^\circ$ $c = 2535.0(3)$ pm
Zellvolumen	$9147(2) \times 10^6$ pm ³
Z	8
Berechnete Dichte	1.381 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.865 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	3984
Kristallgröße	0.29 × 0.14 × 0.10 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.17 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-29 \leq h \leq 29$, $-20 \leq k \leq 20$, $-32 \leq l \leq 32$
Anzahl der gemessenen Reflexe	108652
Unabhängige Reflexe	20856 [R(int) = 0.0877]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.4 %
Max. und min. Transmission	0.9184 und 0.7874
Parameter	1100
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0483$, $wR_2 = 0.1337$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0912$, $wR_2 = 0.1804$
Restelektronendichte	0.845 und -0.324 e ⁻ / 10 ⁶ pm ³

Abb. A.11: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

A.12 Kristallographische Daten von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaClF_3] \cdot 2 THF$

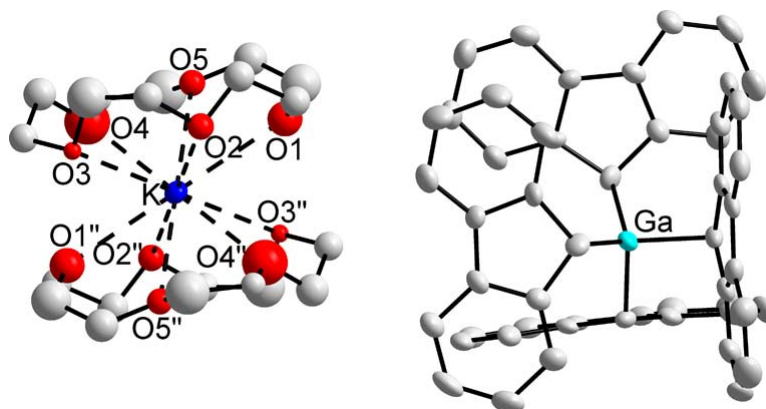
Tab. A.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaClF_3] \cdot 2 THF$

Strukturkennzeichen	1016ha
Hinterlegungsnummer	636971
Summenformel	$C_{67}H_{83}ClGaKO_{12}$
molare Masse	1224.60 g/mol
Messtemperatur	$-120^\circ C$
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 1270.43(10) \text{ pm}$ $\alpha = 79.076(2)^\circ$ $b = 1285.09(10) \text{ pm}$ $\beta = 77.244(2)^\circ$ $c = 2194.8(2) \text{ pm}$ $\gamma = 62.421(2)^\circ$
Zellvolumen	$3081.9(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1.320 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.619 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	1296
Kristallgröße	$0.48 \times 0.24 \times 0.19 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	1.91 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 12, -32 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	19704
Unabhängige Reflexe	12466 [R(int) = 0.0603]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	97.4 %
Max. und min. Transmission	0.8914 und 0.7554
Parameter	802
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0739, wR2 = 0.0915$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1529, wR2 = 0.1104$
Restelektronendichte	0.869 und $-0.700 \text{ e}^- / 10^6 \text{ pm}^3$


Abb. A.12: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaClF_3] \cdot 2 THF$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

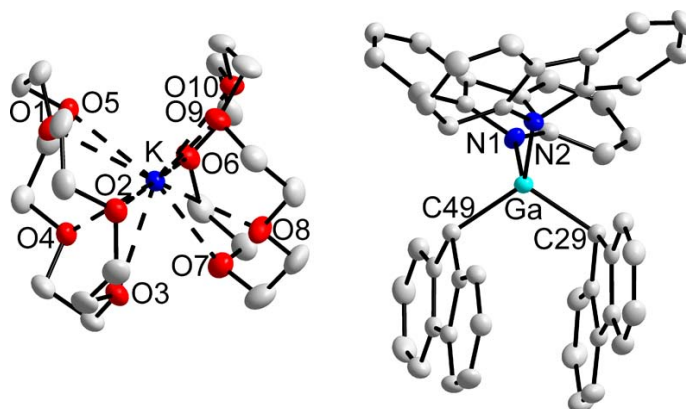
A.13 Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$ Tab. A.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$

Strukturkennzeichen	2046h
Ref.-Code	LESTUZ
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{GaKO}_{10}$
molare Masse	1210.15 g/mol
Messtemperatur	$-120\text{ }^\circ\text{C}$
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 2132.8(2)\text{ pm}$ $b = 1380.51(14)\text{ pm}$ $\beta = 107.235(2)^\circ$ $c = 2136.7(2)\text{ pm}$
Zellvolumen	$6008.8(10) \times 10^6\text{ pm}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1.338 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.589 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	2552
Kristallgröße	$0.24 \times 0.12 \times 0.05\text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	1.89 bis 25.00°
Indexgrenzen	$-25 \leq h \leq 25, -16 \leq k \leq 16, -25 \leq l \leq 25$
Anzahl der gemessenen Reflexe	29852
Unabhängige Reflexe	5288 [$R(\text{int}) = 0.1926$]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	99.8 %
Max. und min. Transmission	0.9711 und 0.8715
Parameter	367
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0728, wR2 = 0.1213$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1636, wR2 = 0.1407$
Restelektronendichte	0.595 und $-0.586\text{ e}^- / 10^6\text{ pm}^3$

Abb. A.13: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{GaFl}_4]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

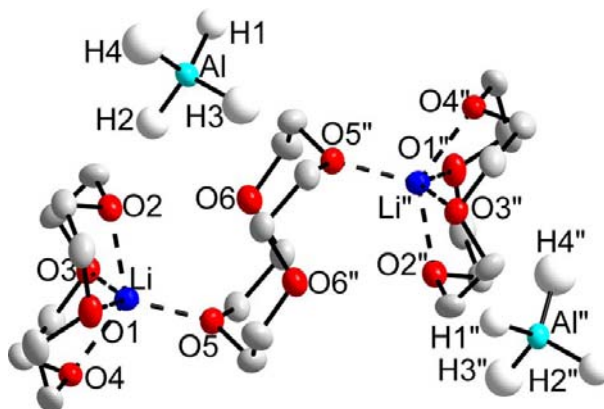
A.14 Kristallographische Daten von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCarb_2Fl_2]$ Tab. A.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCarb_2Fl_2]$.

Strukturkennzeichen	1036h1
Ref.-Code	CEQHOW
Summenformel	$C_{70}H_{74}GaKN_2O_{10}$
molare Masse	1212.13 g/mol
Messtemperatur	-120 °C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 1342.56(7)$ pm $\alpha = 84.273(1)^\circ$ $b = 1344.39(7)$ pm $\beta = 83.808(1)^\circ$ $c = 1685.04(9)$ pm $\gamma = 87.590(1)^\circ$
Zellvolumen	$3007.0(3) \times 10^6$ pm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.339 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.590 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	1276
Kristallgröße	0.48 × 0.24 × 0.19 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.04 bis 27.50°
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	36400
Unabhängige Reflexe	13462 [R(int) = 0.0437]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	97.4 %
Max. und min. Transmission	0.8962 und 0.7650
Parameter	805
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.671$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0675$, $wR_2 = 0.721$
Restelektronendichte	0.738 und -0.460 e ⁻ / 10 ⁶ pm ³

Abb. A.14: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[K(15\text{-Krone-5})_2][GaCarb_2Fl_2]$ (ohne H-Atome und Fehlordnung).

A.15 Kristallographische Daten von $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ Tab. A.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$.

Strukturkennzeichen	2033h
Ref.-Code	IQOVUF
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{O}_{12}$
molare Masse	604.53 g/mol
Messtemperatur	-120°C
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 774.13(6)$ pm $b = 1428.57(10)$ pm $\beta = 96.184(1)^\circ$ $c = 1543.98(11)$ pm
Zellvolumen	$1697.5(2) \times 10^6$ pm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.183 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.137 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Symmetrieverwandten
F(000)	656
Kristallgröße	$0.80 \times 0.14 \times 0.12$ mm
Gemessener Θ -Bereich	2.65 bis 27.50°
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9, -18 \leq k \leq 18, -19 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	19786
Unabhängige Reflexe	3836 [R(int) = 0.0458]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	98.6 %
Max. und min. Transmission	0.9837 und 0.8982
Parameter	198
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0664, wR_2 = 0.1685$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0840, wR_2 = 0.1843$
Restelektronendichte	0.531 und -0.294 e ⁻ / 10^6 pm ³

Abb. A.15: Struktur mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) von $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ (ohne H-Atome).

B Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich für die Überlassung des Themas, für die intensive Betreuung und für den beratenden Beistand bei Fragen jeglicher Art bedanken. Bei Prof. Dr. Ulrich Behrens bedanke ich mich über die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis.

Den Arbeitskreismitgliedern Dr. Hoda Esbak, Dr. Kai Fichtel, Dr. Ingo Heldt, Dr. Anja Jaenschke bin ich zu großem Dank verpflichtet, da sie mich in jeglicher Weise unterstützen und dafür gesorgt haben, dass mir diese Zeit immer in bester Erinnerung bleiben wird. Hier möchte ich besonders auf die Mitglieder unserer Arbeitsgruppe Dr. Björn Wilde, Dipl.-Chem. Torsten Kähler und Dipl.-Chem. Silke Trzaska hinweisen.

Ich danke den Praktikanten Ümit Gün, Sybille Eggers, Dipl.-Chem. Silke Trzaska, Dipl.-Chem. Stefanie Selke, Dipl.-Chem. Maike Jacobsen und Dipl.-Chem. Sönke Jessel für ihren sehr motivierten Einsatz.

Ebenfalls möchte ich Dr. Michael Steiger, Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich und Prof. Dr. Marc-Heinrich Prosenc danken, die mir durch Forschungsgelder der Deutschen Forschungsgemeinschaft einerseits finanzielle Unterstützung gaben andererseits mir ermöglichten auf für mich neuen Gebieten zu arbeiten. Die Zusammenarbeit mit meinen Mitarbeitern in dieser Zeit Dr. Kirsten Linnow und Dipl.-Chem. Jan-Peter Klöckner ist etwas, woran ich immer mit Freude denken werde.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der von mir in Anspruch genommenen Serviceeinrichtungen, insbesondere Isabelle Nevoigt, die mit ihrer morgendlichen Fröhlichkeit und ihrem freundlichen Wesen es einem leicht machte Niederschläge bei der Kristallsuche zu verarbeiten. Besonders hervorzuheben sind auch die Glasbläser Jens Köster

und Thorsten Roth, da sie mir halfen meine Konstruktionswünsche in der Realität auszutesten.

Mit seinen ICP-Messungen meiner anorganischen Verbindungen möchte ich Mathieu Bauer MSc danken

Einen besonderen Dank gilt meiner Frau Daniela für ihre liebevolle Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit und meinen Eltern, die mir mit ihrer Unterstützung all die Jahre dieses Studiums ermöglicht haben.

C Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Marc Bollmann
Geburtsdatum und -ort 30.03.1971 in Hamburg

Schulbildung

08/1977–06/1981 Grundschule Carl-Cohn-Str.
08/1981–06/1990 Abitur am Heilwig-Gymnasium in Hamburg

Wehrdienst

7/1990–06/1991 Grundwehrdienst

Studium

10/1991–01/1993 Grundstudium „Chemie“ an der Universität Hamburg
01/93 Mündliche Vordiplomprüfungen
04/1993–06/2000 Hauptstudium „Chemie“ an der Universität Hamburg
06/2000 Mündliche Diplomprüfungen
08/2000–04/2001 Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis Fischer
05/2001 Zuerkennung des akademischen Grads „Diplom-Chemiker“
05/2001–... Promotion am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis Behrens unter der Betreuung von Priv.-Doz. Dr. F. Olbrich

Berufliche Tätigkeiten

07/2001–03/2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg im Freien Praktikum der Anorganischen Chemie
04/2005–12/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei diversen Projekten der Deutschen Forschungsgemeinschaft
10/2001–10/2006 Lehrbeauftragter als Dozent im „Praktikum der Allgemeinen Chemie für Mediziner“

D Veröffentlichungen

1. K. Schierwater, H. Hanika-Heidl, M. Bollmann, R. D. Fischer, R. K. Harris, D. C. Apperley, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, 15.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [2] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143.
- [3] W. Kaminsky, K. Kuelper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, 3, 377.
- [4] S. Mayer, R. Zentel, M. Wilhelm, A. Greiner, D. Ulbrich, M. Vollmer, *Nachr. a. d. Chem.* **2002**, 50, 346.
- [5] E. J. Arlman, P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [6] I. Silanes, J. M. Ugalde, *Organometallics* **2005**, 24, 3233.
- [7] F. Olbrich, **2001**, mündl. Mitteil.
- [8] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 58.
- [9] H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1115.
- [10] K. Rudawska, H. Ptasiewicz-Bak, S. Siekierski, *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 403.
- [11] J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 583.
- [12] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, 4475.
- [13] J. H. Medley, F. R. Fronczek, N. Ahmad, M. C. Day, R. D. Rogers, C. R. Kerr, J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1985**, 15, 99.

- [14] R. C. Crittendon, B. C. Beck, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *Organometallics* **1999**, *18*, 156.
- [15] L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, *33*, 3112.
- [16] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714.
- [17] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.
- [18] T. P. Whaley, V. Norman, **1963**, Patent Application: US Patent 3071493.
- [19] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2088.
- [20] S. Koerner, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: QULTUM, **2001**, priv. Commun.
- [21] J. D. Fisher, P. H. M. Budzelaar, P. J. Shapiro, R. J. Staples, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 871.
- [22] O. T. Beachley, R. B. Hallock, *Organometallics* **1987**, *6*, 170.
- [23] H. Nakamura, Y. Nakayama, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2000**, *19*, 5392.
- [24] G. Wittig, G. Keicher, A. Ruckert, P. Raff, *Ann. Chem.* **1949**, *563*, 110.
- [25] S. Arnott, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 449.
- [26] D. G. Parsons, M. R. Truter, J. N. Wingfield, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *14*, 45.
- [27] B. Wilde, A. Jaenschke, F. Olbrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
- [28] K. H. Theopold, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, CCDC-REFCODE: LILQAY, **1999**, priv. Commun.
- [29] H. Schödel, T. Vaupel, H. Bock, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 637.

- [30] J. C. Bryan, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 621.
- [31] A. Jaenschke, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: IXEZEQ, **2004**, priv. Commun.
- [32] J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6008.
- [33] M.-J. Niu, L.-Q. Kong, D.-C. Li, J.-M. Dou, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 327.
- [34] P. J. Fischer, V. G. Young, Jr, J. E. Ellis, *Chem. Commun.* **1997**, 1249.
- [35] A. J. Blake, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 293.
- [36] T. Akutagawa, N. Takamatsu, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2002**, 376, 39.
- [37] J. E. Ellis, P. Yuen, M. Jang, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 283.
- [38] S. T. Liddle, K. Izod, *Organometallics* **2004**, 23, 5550.
- [39] S. T. Liddle, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3549.
- [40] D. Nuszhaer, F. Weller, K. Dehnicke, W. Hiller, *J. Alloys and Compounds* **1992**, 183, 30.
- [41] D. L. Ward, R. H. Wang, J. L. Dye, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46, 1838.
- [42] W. Tyrra, M. M. Kremlev, D. Naumann, H. Scherer, H. Schmidt, B. Hoge, I. Pantenburg, Y. L. Yagupolskii, *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, 6514.
- [43] N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 216.
- [44] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 15.
- [45] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr. B* **1978**, 34, 1328.

- [46] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, B35, 1573.
- [47] W. Hönle, B. Hettich, A. Simon, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, 42, 248.
- [48] M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, E59, i70.
- [49] J.-X. Mi, H. Zhang, J.-F. Deng, S.-Y. Mao, J.-T. Zhao, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 479.
- [50] R. C. Gearhart, Jr., J. D. Beck, R. H. Wood, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2413.
- [51] D. L. Ward, R. R. Rhinebarger, A. I. Popov, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2825.
- [52] S. Koerner, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: QULVIC, **2001**, priv. Commun.
- [53] S. Trzaska, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: AZADIO, **2004**, priv. Commun.
- [54] S. Trzaska, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: AZADOU, **2004**, priv. Commun.
- [55] S. Trzaska, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: BIFNAG, **2004**, priv. Commun.
- [56] S. Trzaska, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: NAXDIA, **2005**, priv. Commun.
- [57] H. Zhang, I. H. Chu, S. Leming, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7415.
- [58] H. Zhang, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2754.
- [59] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, 56, 1025.
- [60] M. A. Beswick, H. Gornitzka, J. Kärcher, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1999**, 18, 1148.
- [61] R. Jakubas, G. Bator, M. Gosniowska, Z. Ciunik, J. Baran, J. Lefebvre, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58, 989.
- [62] T. Kaehler, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: AFERAE01, **2002**, priv. Commun.

- [63] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 896.
- [64] W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 2462.
- [65] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect.A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [66] A. Zaeni, F. T. Edelmann, T. Kaehler, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: ULOWAT, **2003**, priv. Commun.
- [67] W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1211.
- [68] N. R. Strel'tsova, V. K. Bel'skii, L. V. Ivakina, P. A. Storozhenko, B. M. Bulychev, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1987**, *13*, 1101.
- [69] J. L. Atwood, S. G. Bott, M. T. May, *J. Coord. Chem.* **1991**, *23*, 313.
- [70] J. Körnich, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: HORRAH, **1999**, priv. Commun.
- [71] J. Körnich, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: HORREL, **1999**, priv. Commun.
- [72] J. Körnich, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: HORRIP, **1999**, priv. Commun.
- [73] J. Körnich, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: HORROV, **1999**, priv. Commun.
- [74] S. Koerner, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: QULVAU, **2001**, priv. Commun.
- [75] F. Olbrich, *Metallorganische π -Komplexe der Alkalimetalle*, Habilitationsschrift, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, **2000**.
- [76] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [77] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, *18*, 2915.
- [78] C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512.
- [79] S. Filipponi, J. N. Jones, J. A. Johnson, A. H. Cowley, F. Grepioni, D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2716.

- [80] J. S. Overby, R. T. Woofter, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, R. D. Sommer, *J. Chem. Cryst.* **2003**, 33, 357.
- [81] A. Zaeni, F. T. Edelman, F. Olbrich, CCDC-REFCODE: KACQUB01, **2004**, priv. Commun.
- [82] S. Bieller, H.-W. Lerner, M. Bolte, CCDC-Refcode: KACQUB02, **2006**, priv. Commun.
- [83] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1935.
- [84] A. W. McLean, C. Y. Meyers, P. D. Robinson, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, 60, o75.
- [85] C. Y. Meyers, H. G. Lutfi, P. D. Robinson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, 56, e418.
- [86] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380.
- [87] F. Olbrich, **2004**, mündl. Mitteilung.
- [88] W. Gu, Y. Pan, Y. Shen, X. Huang, H. Sun, X. Sun, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, 53, 190.
- [89] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe, A. E. Underhill, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 183.
- [90] M. M. Andrianarison, A. G. Avent, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 249.
- [91] K. N. Semenenko, A. D. Chavgun, V. B. Polyakova, A. L. Dorosinskii, A. A. Plakhtii, *Zh. Neorg. Khim.* **1970**, 15, 2890.
- [92] K. N. Semenenko, A. L. Dorosinskii, E. B. Lobkovskii, *Zh. Strukt. Khim.* **1973**, 14, 749.
- [93] J. L. Atwood, K. D. Robinson, C. Jones, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1991**, 1697.

- [94] Bruker Industrial Automatic, SAINT 6.02 A, Program for data reduction, **2000**.
- [95] Siemens analytical X-ray instruments, SADABS, Program for area detector absorption corrections.
- [96] G. Sheldrick, SHELXTL V. 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [97] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS-Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.
- [98] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [99] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [100] K. Brandenburg & M. Berndt GbR, DIAMOND V. 3.0d, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, **2005**.
- [101] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag, 4 Aufl., **2005**.
- [102] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4143.
- [103] S. Neander, *Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von Organylen und Amiden der Alkalimetalle*, Dissertation, Universität Hamburg, **1999**.
- [104] H. Esbak, *Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von neuartigen Alkalimetallazoliden*, Dissertation, Universität Hamburg, **2005**.
- [105] *Laborkatalog Merck®: Chemikalien und Reagenzien*, Fa. Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, **2003**.