

**Beiträge zur Chemie der  
Hauptgruppenelement-Arenkomplexe  
mit leichten Elektrophilen der ersten Gruppe**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Stephan Wilhelm Prömper**

aus Nettetal

Düsseldorf, August 2017

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,  
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank
2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 04.10.2017

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2013 bis Juli 2016 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante Aufgabenstellung, stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und für den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

S. W. Prömper, W. Frank, *Orthorhombic Lithium Tetrachloroaluminate and Lithium-bis(pentamethylbenzenium)-tris(tetrachloroaluminate)*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 1070.

S. W. Prömper, W. Frank, *Lithium tetrachloridoaluminate, LiAlCl<sub>4</sub>: a new polymorph (oP12, Pmn2<sub>1</sub>) with Li<sup>+</sup> in tetrahedral interstices*, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2017**, 73, 1426.

Meinen Eltern gewidmet

## Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank bedanke ich mich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und für den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie interessante Vorlesungen im Bachelor- und Masterstudiengang Chemie.

Der Firma Merck KGaA danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Bei Herrn Dr. Peter Barthen und Herrn Dr. Karsten Koppe bedanke ich mich für Diskussionen und Hilfestellungen auf dem Weg zum Dasein als Chemiker, stets mit Plan und Blick auf das große Ganze.

Frau Eleonore Hammes, Frau Katarzyna Skierkowska und Herrn Peter Roloff danke ich für die geduldige Durchführung unterschiedlichster Messungen, auch in Anbetracht mitunter „problematischer“ Substanzen, sowie Anregungen hinsichtlich der Bewältigung präparativer Herausforderungen. Bei Frau Athina Stefanidou bedanke ich mich für die stete Unterstützung bei organisatorischen Fragen.

Bei Herrn Dr. Wolfgang Poll bedanke ich mich für die Organisation der jährlich stattfindenden Praktika und Hilfe bei speziellen Problemstellungen, insbesondere die Bereiche Computerhardware und -software betreffend.

Herrn Dr. Sascha Schloots und Herrn Luka Küppers danke ich für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme.

Meiner Bürokollegin Frau Hülya Gün und meinem Bürokollegen Herrn Dr. Daniel Buhl danke ich für viele produktive und heitere Stunden seit dem gemeinsamen Beginn des Studiums. Hülya Gün gilt zudem mein ausdrücklicher Dank für das Korrekturlesen meiner Arbeit(en).

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meinen ehemaligen Bürokolleginnen und -kollegen Frau Dr. Melanie Seidemann, Herrn Dr. Bernd Bredenhagen, Herrn Dr. Thomas Trella, Herrn Dr. Martin van Megen und Herrn Artem Davydov für eine schöne gemeinsame Zeit.

Ich bedanke mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Material und Strukturforschung für die gute Zusammenarbeit und eine schöne Zeit.

Mein besonderer Dank gilt zudem Familie und Freunden, die mich während des gesamten Studiums und auf dem Weg zur Promotion unterstützt haben.

## Liste verwendeter Abkürzungen

min	Minute(n)
h	Stunde(n)
d	Tag(e)
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
K	Kelvin
RG	Raumgruppe
exp.	experimentell
sim.	simuliert
calc.	quantenchemisch berechnet
CIA	Chloridionenaffinität
FIA	Fluoridionenaffinität
Me	Methyl
Et	Ethyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Ph	Phenyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
Cp	Cyclopentadien(id)
Cp*	Pentamethylcyclopentadien(id)
THF	Tetrahydrofuran
PTFE	Polytetrafluorethylen
Mes	Mesitylen
Pmb	Pentamethylbenzen
Hmb	Hexamethylbenzen
E <sub>Ar</sub>	beste Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings
Z <sub>Ar</sub>	Zentrum des aromatischen Sechsrings
RS	ring slippage
IP <sub>1</sub>	erstes Ionisierungspotential
Streck.	Streckschwingung
$\nu$	Streckschwingung ( <sub>s</sub> : symmetrisch, <sub>as</sub> : asymmetrisch; <sub>d</sub> : entartet)
Def.	Deformationsschwingung
$\delta$	Deformationsschwingung ( <sub>s</sub> : symmetrisch, <sub>as</sub> : asymmetrisch; <sub>d</sub> : entartet)
sf	Skalierungsfaktor

ot.	Oberton
C <sub>r</sub>	Kohlenstoffatom eines aromatischen Sechsrings
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
δ	chemische Verschiebung
ppm	<i>parts per million</i>
J	Kopplungskonstante
Δv <sub>1/2</sub>	Halbwertsbreite
konj.	konjugiert
aliph.	aliphatisch
W.	Wurtzit
Wst.	Wurtzstannit
W.-P.	Wyckoff-Position
CN	Koordinationszahl
r <sub>w</sub>	van-der-Waals-Radius
FT	Fourier-Transformation
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall
p. A.	<i>pro Analysi</i>
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexe	1
1.1.1	Post-Übergangsmetall- $\pi$ -Arenkomplexe	1
1.1.1.1	$\pi$ -Arenkomplexe mit Metallen der 13. Gruppe	2
1.1.1.2	$\pi$ -Arenkomplexe mit Metallen der 14. Gruppe	5
1.1.1.3	$\pi$ -Arenkomplexe mit Metallen der 15. Gruppe	9
1.1.2	Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe	14
1.2	$\sigma$ -Komplexe	18
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>	<b>23</b>
3.1	Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe	23
3.1.1	Darstellung und Eigenschaften	23
3.1.2	Kristallstrukturen dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe	35
3.1.2.1	Struktur des anorganischen Gerüsts	40
3.1.2.2	Lithium-Aren-Wechselwirkung	45
3.1.2.3	Assoziation zum Festkörper	50
3.1.3	Kristallstruktur des Schichtenpolymers $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$ ( <b>8</b> )	56
3.1.4	Raman-spektroskopische Untersuchungen an Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen	63
3.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen	73
3.1.6	Eine orthorhombische Modifikation von $\text{LiAlCl}_4$ ( <i>oP12</i> , <i>Pmn2<sub>1</sub></i> ) ( <b>9</b> )	79
3.1.7	Kristallstruktur einer neuen Modifikation von $\text{KAlCl}_4$ ( <i>oP24</i> , <i>Pnna</i> ) ( <b>10</b> )	84
3.2	$\sigma$ -Komplexe — Proton-Additionskomplexe aus $\text{HCl}$ , $\text{AlCl}_3$ und ausgewählten Methylbenzenen	87
3.2.1	Syntheseoptimierung und Eigenschaften	87
3.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung	91
3.2.3	Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$ mit $\text{LiAlCl}_4$ und Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$ ( <b>11</b> )	98

<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>107</b>
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken	107
4.2 Analytische Methoden	107
4.2.1 Kristallstrukturbestimmung	107
4.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	108
4.2.3 NMR-Spektroskopie	109
4.2.4 Raman-Spektroskopie	110
4.2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie	111
4.2.6 Schmelzpunktbestimmung	111
4.2.7 Elementaranalyse	112
4.3 Quantenchemische Rechnungen	112
4.4 Reinigung von Ausgangsverbindungen	113
4.5 Synthesevorschriften	117
4.5.1 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat–Toluen, $[\text{((CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{)}\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot\text{((CH}_3\text{)}\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>1</b> )	117
4.5.2 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat– Chlorbenzen, $[\text{((CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{)}\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot\text{(C}_6\text{H}_5\text{Cl)}$ ( <b>2</b> )	120
4.5.3 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, $[\text{((CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{)}\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> )	123
4.5.4 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat–Toluen, $[\text{((CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{)}\text{Li}][\text{GaCl}_4]\cdot\text{((CH}_3\text{)}\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>4</b> )	127
4.5.5 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat, $[\text{((CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{)}\text{Li}][\text{GaCl}_4]$ ( <b>5</b> )	130
4.5.6 Reaktion von Lithiumchlorid mit Bortrichlorid und Hexamethylbenzen	133
4.5.7 Darstellung von (Pentamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat–Toluen, $[\text{((CH}_3\text{)}_5\text{C}_6\text{H)}\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot\text{((CH}_3\text{)}\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>6</b> )	134
4.5.8 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen in Toluen	137
4.5.9 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen in Toluen	137
4.5.10 Darstellung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, $[\text{(1,2,3,5-(CH}_3\text{)}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>7</b> )	138

## Inhaltsverzeichnis

4.5.11	Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 1,3,5-Trimethylbenzen in Toluol	141
4.5.12	Darstellung von (1,3,5-Trimethylbenzen)dilithium-bis(tetrachloridoaluminat), $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$ ( <b>8</b> )	141
4.5.13	Darstellung von Lithiumtetrachloridoaluminat, $\text{LiAlCl}_4$ ( <i>oP12</i> , <i>Pmn2_1</i> ) ( <b>9</b> )	144
4.5.14	Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid in Toluol	147
4.5.15	Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexaethylbenzen in Toluol	147
4.5.16	Reaktion von Natriumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen in Toluol	148
4.5.17	Reaktion von Natriumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexaethylbenzen in Toluol	148
4.5.18	Reaktion von Kaliumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen und Kristallstruktur von Kaliumtetrachloridoaluminat, $\text{KAlCl}_4$ ( <i>oP24</i> , <i>Pnna</i> ) ( <b>10</b> )	149
4.5.19	Synthese der Verbindung Hexamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}][\text{AlCl}_4]$	150
4.5.20	Synthese der Verbindung Pentamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$	151
4.5.21	Synthese von 1,3,5-Trimethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4]$	152
4.5.22	Reaktion der Verbindung Pentamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$ , mit Lithiumtetrachloridoaluminat und Kristallstruktur von Lithium-bis(pentamethylbenzenium)-tris(tetrachloridoaluminat), $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$ ( <b>11</b> )	153
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>156</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>158</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>160</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>174</b>
8.1	Verbindungsverzeichnis	174
8.2	Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat–Toluol, $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>1</b> )	175

## Inhaltsverzeichnis

8.3	Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat–Chlorbenzen, [[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ Li][AlCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) (2)	179
8.4	Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, [[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ Li][AlCl <sub>4</sub> ] (3)	182
8.5	Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat–Toluol, [[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ Li][GaCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ ((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (4)	185
8.6	Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat, [[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ Li][GaCl <sub>4</sub> ] (5)	189
8.7	Anhang (Pentamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat–Toluol, [[ $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$ Li][AlCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ ((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (6)	191
8.8	Anhang (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, [[1,2,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Li][AlCl <sub>4</sub> ] (7)	196
8.9	Anhang (1,3,5-Trimethylbenzen)dilithium-bis(tetrachloridoaluminat), Li[[1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Li][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (8)	199
8.10	Anhang Lithiumtetrachloridoaluminat, LiAlCl <sub>4</sub> ( <i>oP</i> 12, <i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub> ) (9)	201
8.11	Anhang Kaliumtetrachloridoaluminat, KAlCl <sub>4</sub> ( <i>oP</i> 24, <i>Pnna</i> ) (10)	202
8.12	Anhang Lithium-bis(pentamethylbenzenium)-tris(tetrachloridoaluminat), [(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Li(AlCl <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (11)	202

# 1 Einleitung

## 1.1 Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexe

### 1.1.1 Post-Übergangsmetall- $\pi$ -Arenkomplexe

Erste Untersuchungen hinsichtlich der Synthese und Zusammensetzung von Hauptgruppenelement-Aren-Komplexen wurden im Jahre 1879 von W. Smith angestellt, der Antimontrichlorid mit Naphthalin und Benzen umsetzte und die Bildung farbloser Kristalle beobachten konnte, deren Zusammensetzung er und G. W. Davis wenig später, trotz Schwierigkeiten bei der Isolierung des Materials, mit den Formeln  $3 \text{ SbCl}_3, 2 \text{ C}_{10}\text{H}_8$  und  $3 \text{ SbCl}_3, 2 \text{ C}_6\text{H}_6$  beschrieb.<sup>[1-2]</sup> P. E. Lecoq de Boisbaudran, Entdecker des Galliums, Samariums und Dysprosiums, berichtete im Jahre 1881 von einer Substanz der Formel  $\text{GaCl}_2$ , deren Bildung während der Elektrolyse von Galliumtrichlorid nachgewiesen wurde und die unter anderem eine gute Löslichkeit in Benzen zeigte.<sup>[3]</sup> Zu Beginn des 20. Jahrhunderts stellte B. N. Menshutkin Phasenuntersuchungen an Systemen des Typs  $\text{SbCl}_3/\text{Aren}$  und  $\text{SbBr}_3/\text{Aren}$  vor, wobei eine Vielzahl unterschiedlicher aromatischer Substanzen Einsatz fanden und Zusammensetzungen wie auch Schmelzpunkte entsprechender Komplexe bestimmt werden konnten.<sup>[4-12]</sup> Im Jahre 1969 bestätigten R. Hulme und J. T. Szymański die von B. N. Menshutkin formulierte Zusammensetzung der Verbindung aus Antimontrichlorid und Naphthalin als 2:1 Komplex durch vollständige Aufklärung der Festkörperstruktur von  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{SbCl}_3)_2$  anhand von Röntgenbeugungsdaten.<sup>[13]</sup> Neben dem von H. Lüth und E. L. Amma vorgestellten, kationischen Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Sn}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[14]</sup> handelt es sich dabei um den ersten Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplex, dessen Struktur im Rahmen einer Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte.

Die Metall-Aren-Bindung kann im Bereich schwerer Hauptgruppenmetalle der 13. bis 15. Gruppe als Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Lewis-aciden Metallfragment und dem Lewis-basischen Aromaten verstanden und im Allgemeinen als schwach bezeichnet werden, wobei unter anderem elektrostatische, kovalente und Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.<sup>[15]</sup>

Ein Überblick über bekannte Vertreter der Post-Übergangsmetall- $\pi$ -Arenkomplexe, deren Festkörperstrukturen aufgeklärt wurden, soll im Folgenden gegeben werden. Hierbei werden primär Komplexe berücksichtigt, in denen Metallatome beziehungsweise -fragmente von „freien“ Arenen, insbesondere Methylbenzenen, komplexiert werden, folglich keine kovalente Bindung zwischen koordinierendem Aromaten und Metallatom, einer  $\sigma$ -Donorfunktion, oder einem anionischen Baustein vorliegt.

### 1.1.1.1 $\pi$ -Arenkomplexe mit Metallen der 13. Gruppe

Beginnend in den 80er Jahren des vorangegangenen Jahrhunderts wurde von H. Schmidbaur und Mitarbeitern über die Darstellung und Kristallstrukturen verschiedener Arenkomplexe des niedervalenten Galliums berichtet, die durch Lösen von  $\text{Ga}(\text{GaCl}_4)$  oder  $\text{Ga}(\text{GaBr}_4)$  in aromatischen Kohlenwasserstoffen (in der Wärme) und gegebenenfalls durch die Zugabe von Lösungen fester, aromatischer Substanzen hergestellt wurden. Zunächst konnte so der dimere Bis(aren)-Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4] \cdot 1,5(\text{C}_6\text{H}_6)^{[16]}$  isoliert werden, nachdem unter anderem Phasenuntersuchungen<sup>[17-18]</sup> auf die Bildung von  $\pi$ -Komplexen in Systemen dieser Art hingedeutet haben. Die im Festkörper der Verbindung vorliegenden, centrosymmetrischen Dimere entstehen durch Verbrückung der Bis(aren)-komplexierten Ga(I)-Atome über zwei Tetrahalogenidogallat-Anionen, wie auch im Falle des isotyp kristallisierenden Tetrabromidogallat-Komplexes.<sup>[19]</sup> Ein sehr ähnlich aufgebauter Baustein wurde im Festkörper der Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(1,2,4,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$  (siehe Abbildung 1.1) gefunden, einem gemischten Bis(aren)-Komplex des Galliums, wobei jedes Ga(I)-Atom von je einem Molekül Toluol und Duren komplexiert wird.<sup>[20]</sup> Aus einer Lösung von  $\text{Ga}(\text{GaCl}_4)$  in reinem Mesitylen wurde dagegen die in Form eines Kettenpolymers kristallisierende Verbindung  $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$  erhalten.<sup>[21]</sup>

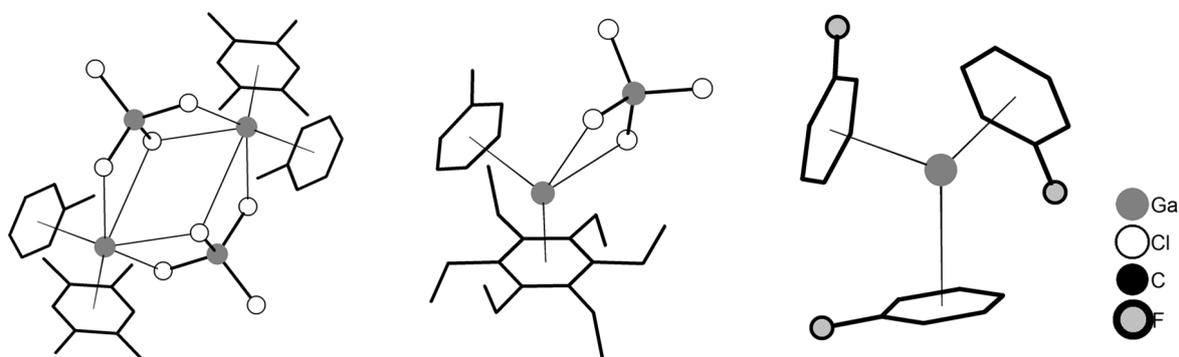


Abbildung 1.1: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(1,2,4,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}][\text{GaCl}_4]^{[20]}$  (links),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{C}_6]\text{Ga}][\text{GaCl}_4] \cdot 0,5(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{C}_6^{[22]}$  (mittig) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2,5\text{Ga}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^{[23]}$  (rechts).

Die Reaktion von  $\text{Ga}(\text{GaCl}_4)$  mit dem sterisch anspruchsvolleren Hexaethylbenzen in Toluol führte zu einem gemischten, monomeren Bis(aren)-Komplex<sup>[22]</sup> (siehe Abbildung 1.1), wohingegen bei der entsprechenden Umsetzung mit Hexamethylbenzen ein Tetramer der Zusammensetzung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{C}_6]\text{Ga}][\text{GaCl}_4]^{[24]}$ , bestehend aus vier einfach Aren-koordinierten Ga(I)-Atomen und vier Tetrachloridogallat-Anionen, erhalten wurde. Bei analoger Reaktionsführung kristallisiert der entsprechende Bromido-Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{C}_6]\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$  in Form eines dreidimensionalen Verbandes mit verbrückenden Anionen.<sup>[25]</sup> Nachdem Versuche zur Einlagerung von Gallium(I)-Ionen in den Raum zwischen den aromatischen Kernen der Substanzen [2.2]- und [3.3]-Paracyclophan<sup>[26-27]</sup>, sowie verwandter Naphthalinderivate<sup>[28]</sup>,

## Einleitung

lediglich zu der Ausbildung von Ketten- bzw. Schichtenpolymeren im Festkörper führten, konnte durch die Umsetzung von  $\text{Ga}(\text{GaBr}_4)$  mit [2.2.2]-Paracyclophan in Toluol eine Einschlussverbindung in Form eines  $\text{Ga}(\text{I})$ -Tris(aren)-Komplexes<sup>[29]</sup> isoliert werden. Mit dem Einsatz schwach koordinierender Anionen und neuer Syntheserouten war es I. Krossing und Mitarbeitern vor einigen Jahren möglich, Gallium(I)- $\pi$ -Arenkomplexe unter Beteiligung weniger basischer Aromaten, wie beispielsweise Fluorbenzenen, herzustellen.<sup>[23, 30-32]</sup> Durch die Umsetzung elementaren Galliums mit dem Silbersalz eines perfluorierten Alkoxyaluminat-Anions in Fluorbenzen und unter Ultraschall-Einwirkung, konnte beispielsweise die Verbindung  $[(\text{FC}_6\text{H}_5)_{2,5}\text{Ga}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  synthetisiert werden, wobei im Kristall sowohl Bis(aren)- als auch Tris(aren)gallium(I)-Komplexe (siehe Abbildung 1.1) vorliegen.<sup>[23]</sup> Aufgrund des schwach koordinierenden Anions, wie auch des schwach koordinierenden Aromaten, bieten Verbindungen dieser Art neue Möglichkeiten im Bereich der Gallium(I)-Chemie und konnten unter anderem bereits als Katalysatoren bei der Polymerisation von Isobuten erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[31]</sup>

Durch das Auflösen von  $\text{In}(\text{InBr}_4)$  in aromatischen Kohlenwasserstoffen konnten im Arbeitskreis von H. Schmidbaur, analog zu oben genannten Galliumkomplexen,  $\pi$ -Komplexe des niedervalenten Indiums zugänglich gemacht werden, jedoch ist deren Anzahl vergleichsweise stark begrenzt.<sup>[33-34]</sup> Die Umsetzungen des Salzes in Mesitylen und in Mesitylen mit [2.2]-Paracyclophan führten zu farblosen Kristallen der Verbindungen  $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{In}][\text{InBr}_4]$ <sup>[33]</sup>, einem Kettenpolymer aus von Tetrahalogenidometallaten verbrückten und von je zwei Mesitylenmolekülen koordinierten  $\text{In}(\text{I})$ -Atomen, beziehungsweise  $[(\text{CH}_2)_4\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{In}][\text{InBr}_4]$ <sup>[34]</sup>, in deren Festkörper  $\text{In}(\text{I})$ -Atome und die zweikernigen Aromaten Kettenpolymere bilden, die über die anionischen Bausteine zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden (isotyp zu  $[(\text{CH}_2)_4\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$ <sup>[26]</sup>; siehe Abbildung 1.2).

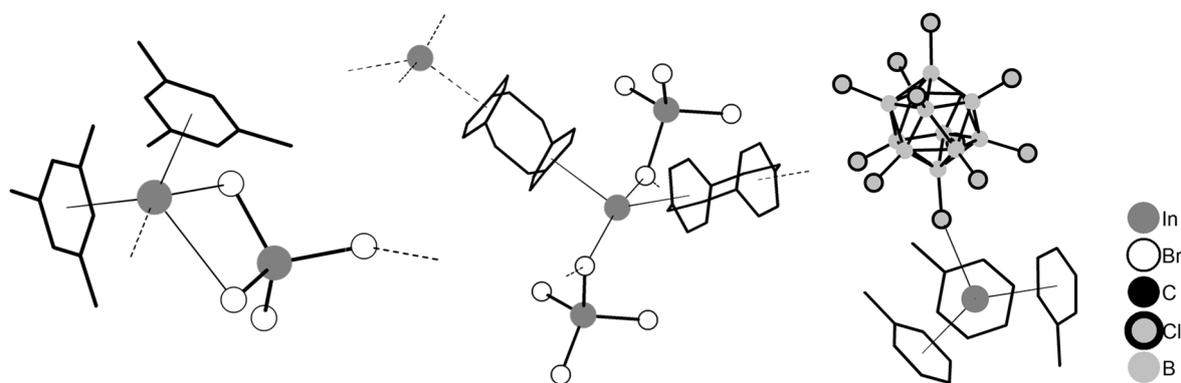


Abbildung 1.2: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{In}][\text{InBr}_4]$ <sup>[33]</sup> (links),  $[(\text{CH}_2)_4\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{In}][\text{InBr}_4]$ <sup>[34]</sup> (mittig) und  $[((\text{CH}_3)_6\text{H}_5)_3\text{In}][\text{CB}_{11}\text{HCl}_{11}]$ <sup>[35]</sup> (rechts).

Bei der Umsetzung von Indium(I)-trifluormethansulfonat mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  in Toluol konnten, neben orangen Kristallen Ferrocens, farblose Kristalle eines gemischt-valenten Indiumtriflates, der Verbindung  $\text{In}[(\text{CH}_3)_6\text{H}_5)_2\text{In}_2][\text{In}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ , in geringer Ausbeute isoliert werden, in

## Einleitung

dessen Festkörper Kettenpolymere mit Toluol-koordinierten In(I)-Atomen vorliegen.<sup>[36]</sup> Wie bereits für die galliumhaltigen Verbindungen beschrieben, konnten auch Indium(I)- $\pi$ -Arenkomplexe mit schwach koordinierenden Anionen durch Umsetzungen des Metalles beziehungsweise Metallchlorides mit den jeweiligen Silber- beziehungsweise Lithiumsalzen der Anionen dargestellt werden, wie S. Welsch *et al.*, A. Higelin *et al.* und K. M. Osman *et al.* berichteten.<sup>[35, 37-38]</sup> Dabei sollen die Verbindung  $[(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{In}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ <sup>[38]</sup> (vgl.  $[(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Ga}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ <sup>[23]</sup>) wie auch die Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2,5\text{In}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ <sup>[37]</sup> (vgl.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2,5\text{Ga}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ <sup>[23]</sup>) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{In}][\text{CB}_{11}\text{HCl}_{11}]$ <sup>[35]</sup> (siehe Abbildung 1.2) hier als Beispiele aufgeführt werden.

Farblose Kristalle des Thallium(I)- $\pi$ -Arenkomplexes  $[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_{1,5}\text{Tl}][\text{GaBr}_4]$  wurden von H. Schmidbaur *et al.* nach Lösen des ternären Salzes  $\text{Tl}(\text{GaBr}_4)$  in Mesitylen erhalten, wobei im Kristall tetramere  $\text{Tl}_4(\text{GaBr}_4)_4$ -Bausteine vorliegen und an die Tl(I)-Atome ein oder zwei Moleküle Mesitylen koordiniert sind (siehe Abbildung 1.3).<sup>[39]</sup> Der isotyp zu den analogen Verbindungen mit Ga( $\text{GaBr}_4$ ) und In( $\text{InBr}_4$ ) kristallisierende 1:1 Komplex aus [2.2]-Paracyclophan und  $\text{Tl}(\text{GaCl}_4)$  wurde durch Umsetzung dieser Substanzen in Toluol erhalten.<sup>[34]</sup> W. Frank und Mitarbeiter berichteten über die Synthese und Strukturen einer Reihe dimerer Bis(aren)- beziehungsweise gemischter Bis(aren)thallium(I)-tetrachloridometallat-Komplexe<sup>[40-42]</sup>, deren Bausteine hinsichtlich des Aufbaus an die Strukturen entsprechender Ga(I)-Komplexe erinnern und die teilweise zueinander isotyp kristallisieren, sowie gemischter  $\pi$ -Aren- $\pi$ -Cp-Komplexe des Thalliums<sup>[43]</sup>. Die dimeren Komplexe  $[(\text{Aren})_2\text{Tl}][\text{AlCl}_4]$  mit Aren = 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trimethylbenzen (siehe Abbildung 1.3),  $[(\text{Aren})_2\text{Tl}][\text{GaCl}_4]$  mit Aren = 1,2,3- und 1,2,4-Trimethylbenzen, sowie die gemischten, dimeren Komplexe  $[(\text{Aren}_1)(\text{Aren}_2)\text{Tl}][\text{AlCl}_4]$  mit Aren1 = Toluol und Aren2 = Pentamethylbenzen, Aren1 = 1,2,4-Trimethylbenzen und Aren2 = Pentamethylbenzen und Aren1 = 1,2,4-Trimethylbenzen und Aren2 = Hexamethylbenzen wurden durch Umsetzungen von Thallium(I)-chlorid mit Aluminiumchlorid und den jeweiligen Aromaten dargestellt und isoliert.<sup>[40-43]</sup>

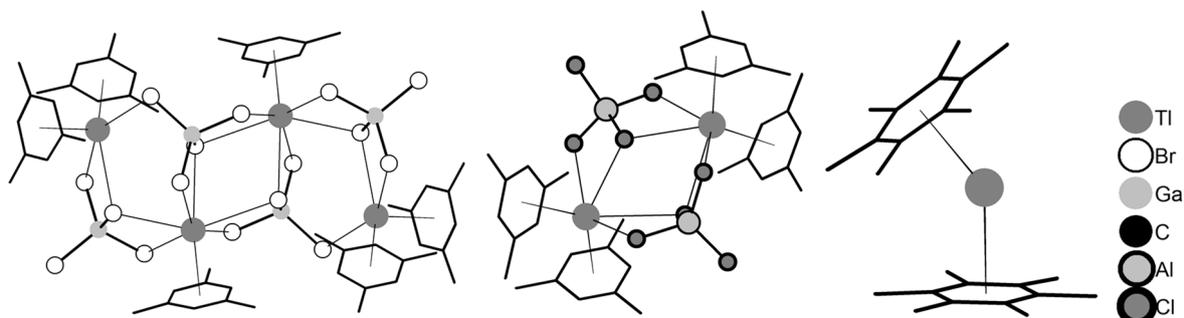


Abbildung 1.3: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_{1,5}\text{Tl}][\text{GaBr}_4]$ <sup>[39]</sup> (links),  $[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[40]</sup> (mittig) und  $[(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_6)_2\text{Tl}][\text{H}_2\text{N}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ <sup>[44]</sup> (rechts).

Ein ebenfalls dimer aufgebauter Bis(aren)thallium(I)-Komplex, die Verbindung  $[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Tl}][\text{OTeF}_5] \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ , konnte in der Kälte aus Lösungen von Thallium(I)-

teflat in Mesitylen kristallisiert werden.<sup>[45]</sup> Im Falle der aus Toluol kristallisierten Verbindung  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{TI}][\text{AlCl}_4]$  hingegen werden zunächst dimere Mono(aren)-Komplexe ausgemacht, die durch einen weiteren TI-Cl-Kontakt zu Ketten verknüpft sind.<sup>[46]</sup> Nach der Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Thallium(I)-chlorid in Benzen bei Raumtemperatur konnten nach einigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{TI}][\text{AlCl}_4]$  erhalten werden, deren Festkörper aus untereinander über TI-Cl-Kontakte verknüpften Ketten besteht, die wiederum aus einer Anordnung im Sinne eines „inversen Multidecker“-Sandwichkomplexes resultieren, wobei hier aufgrund des zusätzlichen Aromaten ein Tris(benzen)-Komplex vorliegt.<sup>[47]</sup> Die Darstellung eines monomeren Mono-, Bis-, und Tris(aren)thallium(I)-Komplexes gelang M. Bochmann und Mitarbeitern durch den Einsatz des schwach koordinierenden  $\text{H}_2\text{N}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2^-$ -Anions, wodurch ein Hexamethylbenzen-, ein Bis(Hexamethylbenzen)- (siehe Abbildung 1.3) und ein Tris(Toluol)-Komplex des niedervalenten Thalliums stabilisiert und isoliert werden konnte.<sup>[44, 48]</sup> Des Weiteren mit schwach koordinierenden Anionen hergestellt wurden der dimere Bis(aren)-Komplex  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TI}][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ <sup>[49]</sup> von C. A. Reed und Mitarbeitern und die im Festkörper in Form eines Kettenpolymers aufgebaute und von M. D. Noiro *et al.* vorgestellte Verbindung  $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{TI}][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ <sup>[50]</sup>.

Im Falle der oben erwähnten  $\pi$ -Arenkomplexe mit niedervalenten Metallen der 13. Gruppe wird in der Regel eine  $\eta^6$ -Koordination der Metallkationen durch die Aromaten vorgefunden, wobei bis zu drei Benzenderivate ein zentrales Teilchen komplexieren können. Mit steigender Basizität der aromatischen Komponente und Abnahme der Nucleophilie verwendeter Anionen nimmt der Kation-Aren-Abstand hierbei signifikant ab (auch in gemischten Bis(aren)-Komplexen), wodurch der Donor-Akzeptor-Charakter der Bindung widergespiegelt wird. Die höhere Stabilität der Thallium(I)- $\pi$ -Arenkomplexe gegenüber der Stabilität ähnlicher Galliumverbindungen, wie auch der am wenigsten stabilen Indiumkomplexe, äußert sich bereits durch deren höheres Aufkommen in der Literatur.<sup>[15]</sup>

### 1.1.1.2 $\pi$ -Arenkomplexe mit Metallen der 14. Gruppe

Auch wenn durch G. Parkin und Mitarbeiter einige Germanium(II)-Komplexe unter Beteiligung unterschiedlicher Calixarenderivate<sup>[51-52]</sup> bekannt wurden, die Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen Metallion und der aromatischen Komponente im Sinne einer  $\eta^3$ -Koordination lieferten, sowie von C. S. Weinert *et al.* Käfigverbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}[(2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_3)_3\text{Ge}]$ <sup>[53]</sup> (mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  und  $\text{Cs}$ ) hergestellt und strukturell aufgeklärt wurden, hierbei jedoch lediglich Alkalimetall- $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen zu diskutieren waren, lieferte lange Zeit der von H. Schmidbaur und Mitarbeitern vorgestellte 1:1 Komplex aus [2.2.2]-Paracyclophan und einem kationischen  $\text{GeCl}^+$ -Fragment<sup>[54]</sup> den einzigen Nachweis für die Möglichkeit der Arenkomplexierung des niedervalenten Germaniums. Durch die Umsetzung von Germanium(II)-chlorid mit Aluminiumchlorid und dem

## Einleitung

Cyclophan in Benzen konnten, offensichtlich unter Einwirkung von Feuchtigkeit, nach mehreren Wochen farblose Kristalle der Verbindung  $[(\text{CH}_2)_6\text{C}_{18}\text{H}_{12}]\text{GeCl}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2] \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_6)$  isoliert werden, in deren Festkörper die  $\text{GeCl}^+$ -Fragmente annähernd symmetrisch von drei aromatischen Ringsystemen umgeben sind (siehe Abbildung 1.4), die Ge(II)-Atome und Ringzentren jedoch nicht coplanar liegen.

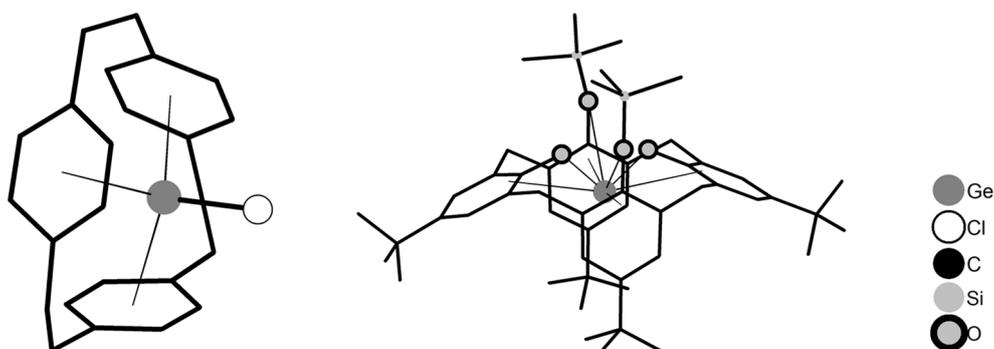


Abbildung 1.4: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(\text{CH}_2)_6\text{C}_{18}\text{H}_{12}]\text{GeCl}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2] \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[54]</sup> (links) und  $[(\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Si}_2\text{O}_4)\text{Ge}]$ <sup>[51]</sup> (rechts).

Jüngst erst wurde im Arbeitskreis von W. Frank, nach der Reaktion des  $\text{GeCl}_2$ -1,4-Dioxan-Adduktes mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen in Toluol, erstmals sowohl ein dimerer Mono(aren)-Komplex des  $\text{GeCl}^+$ -Kations, die Verbindung  $[(\text{C}_{12}\text{H}_{18})\text{GeCl}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ , als auch, nach Feuchtigkeitseinwirkung, ein Bis(aren)-Komplex des  $\text{Ge}^{2+}$ -Kations, das Kettenpolymer  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ge}][\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ , synthetisiert.<sup>[55]</sup> Die geringe Anzahl bekannter Ge(II)- $\pi$ -Arenkomplexe ist mitunter auf präparative Schwierigkeiten bei der Synthese von Germanium(II)-chlorid und dessen Neigung zu Disproportionierungsreaktionen zurückzuführen, sodass sich der Einsatz des stabileren 1,4-Dioxan-Komplexes als alternatives Ausgangsmaterial anbietet.<sup>[15]</sup>

Bereits Ende der 1960er Jahre führten E. L. Amma und Mitarbeiter Untersuchungen zur Darstellung von Benzenkomplexen schwerer Elemente der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe durch, wobei die jeweiligen Metallchloride mit Aluminiumchlorid in Benzen umgesetzt wurden.<sup>[56]</sup> Im Jahre 1969 konnte so die Festkörperstruktur des Zinn- $\pi$ -Arenkomplexes  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Sn}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$  aufgeklärt und als Packung von Ketten, aufgebaut aus Benzen-komplexierten  $\text{Sn}^{2+}$ -Kationen sowie chelatisierend koordinierenden und teilweise verbrückend wirkenden Tetrachloridoaluminat-Anionen, identifiziert werden (siehe Abbildung 1.5).<sup>[14, 57]</sup> Wenige Jahre später wurden durch den Einsatz von Zinn(II)-chlorid und Aluminiumchlorid im Verhältnis 1:1 und analoger Reaktionsführung Komplexe der Zusammensetzung  $[(\text{Aren})\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  mit Aren = Benzen (siehe Abbildung 1.5) und 1,4-Dimethylbenzen isoliert und später von den Autoren als Typ 2 gekennzeichnet (Typ 1:  $[(\text{Aren})\text{Sn}][\text{AlCl}_4]_2$ ).<sup>[58-59]</sup> Die zentralen Baueinheiten in den Festkörpern der Verbindungen des Typs 2 sind hierbei die aus zwei Aren-komplexierten  $\text{SnCl}^+$ -Fragmenten zusammengesetzten  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierringe (Chlorostannylene-Fragmente), die über je zwei Tetrachloridoaluminat-

## Einleitung

Anionen mit einer benachbarten Einheit verknüpft sind, wodurch Ketten ausgebildet werden, die wiederum verzerrt hexagonal gepackt sind.

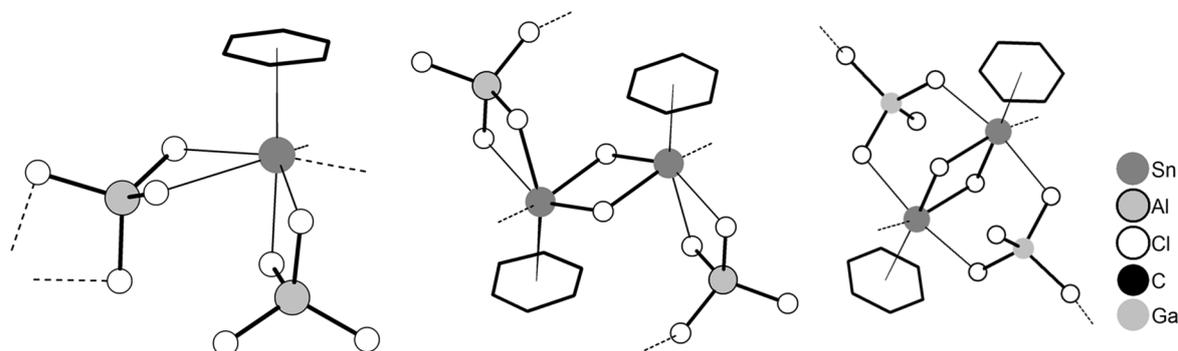


Abbildung 1.5: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(C_6H_6)Sn][AlCl_4]_2 \cdot (C_6H_6)^{[57]}$  (links),  $[(C_6H_6)SnCl][AlCl_4]^{[58-59]}$  (mittig) und  $[(C_6H_6)SnCl][GaCl_4]^{[60]}$  (rechts).

Von W. Frank wurden die Verbindungen des Typs 2 ( $[(Aren)SnCl][AlCl_4]$ ) um die entsprechenden Komplexe mit Toluol (zwei Modifikationen) und 1,3,5-Trimethylbenzen<sup>[61]</sup> erweitert und aufgrund des analogen Aufbaus beziehungsweise vergleichbarer Geometrie der Wechselwirkungen wurde die Stärke der Metall-Aren-Wechselwirkung, mittels indirekter Bestimmung der Bindungsordnungen nach I. D. Brown und D. Altermatt<sup>[62]</sup>, quantitativ untersucht. Es wurde dabei gezeigt, dass mit einem höheren Methylierungsgrad des Aromaten (höherer Basizität) neben einer Verkürzung des Sn–Aren-Abstandes auch eine Steigerung der Sn–Aren-Bindungsordnung einhergeht. Durch eine Auftragung des ersten Ionisationspotentials des reinen Methylbenzens gegen die Länge des Sn–Aren-Kontaktes im jeweiligen Komplex wurde zudem eine Methode zur Abschätzung von entsprechenden Bindungslängen- und -stärken in postulierten, bis dahin unbekanntem Komplexen mit annähernd identischer Geometrie vorgestellt. Die Zulässigkeit wurde durch darauffolgende Arbeiten im Arbeitskreis von W. Frank bestätigt, in deren Rahmen Zinn- $\pi$ -Arenkomplexe des Typs 2 mit Aren = 1,2-Dimethylbenzen<sup>[63]</sup>, 1,3-Dimethylbenzen<sup>[64]</sup>, 1,2,4-Trimethylbenzen<sup>[63]</sup>, 1,2,4,5-Tetramethylbenzen<sup>[64]</sup>, Pentamethylbenzen<sup>[65]</sup> und Hexamethylbenzen<sup>[65]</sup> isoliert und untersucht wurden. Im Festkörper eines analogen Tetrachloridogallat-Komplexes, der Verbindung  $[(C_6H_6)SnCl][GaCl_4]$ , werden dagegen zu Schichten verknüpfte Dimere gefunden, die aus von zwei Aromaten komplexierten und von zwei anionischen Fragmenten überspannten  $Sn_2Cl_2^{2+}$ -Vierringen bestehen (siehe Abbildung 1.5).<sup>[60]</sup> Der kristalline Aufbau der Verbindung  $[(CH_3)_6C_6H_5]SnCl][GaCl_4]$  folgt grundsätzlich dem Prinzip des entsprechenden Tetrachloridoaluminates, jedoch sind die Kettenpolymere durch einen zusätzlichen Sn–Cl-Kontakt zu Schichten verknüpft, wohingegen die Verbindung  $[(CH_3)_6C_6H_5]SnCl][GaCl_4]$  und die entsprechende Aluminium-haltige Verbindung isotyp kristallisieren.<sup>[66]</sup> H. Schmidbauer *et al.* berichteten von dem dimeren Komplex  $[(CH_3)_6C_6H_5]Sn][AlCl_4]_2 \cdot 1,5(C_6H_6)^{[67]}$  (vergleichbar mit  $[(CH_3)_5C_6H_5]Sn][AlCl_4]_2 \cdot 1,5(C_6H_6)^{[68]}$ ), mit einem verbrückenden und einem lediglich

## Einleitung

chelatisierenden Anion, von einem tetrameren Komplex der Zusammensetzung  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{)}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4] \cdot 0,75(\text{ClC}_6\text{H}_5)^{[69]}$ , aufgebaut aus zwei Aren-komplexierten  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Bausteinen neben verbrückenden wie ausschließlich chelatisierenden Tetrachloridoaluminat-Anionen, sowie von der Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{SnCl}][\text{AlCl}_4] \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)^{[70]}$  (vergleichbar mit  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}][\text{AlCl}_4] \cdot 0,5(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)^{[68]}$ ), einem dimeren Bis(aren)-Komplex, in dem ein von vier Aromaten komplexierter  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierring von zwei  $\text{AlCl}_4^-$ -Anionen überspannt wird. Im selben Arbeitskreis wurde, neben einem zweikernigen Zinn(II)-Triptycenkomplex<sup>[71]</sup>, mit [2.2.2]-Paracyclophan aus Benzen der Komplex  $[\text{((CH}_2)_6\text{C}_{18}\text{H}_{12})\text{Sn}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot 1,5(\text{C}_6\text{H}_6)^{[54]}$  kristallisiert, wobei hier, entgegen der Situation im bereits erwähnten Germaniumkomplex, kein primärer Chlorkontakt (kein  $\text{SnCl}^+$ -Fragment) besteht und das  $\text{Sn}^{2+}$ -Kation und die Ringmitten der drei aromatischen Kerne annähernd coplanar liegen. Von T. Müller und Mitarbeitern wurde zudem von der Darstellung des Tris(aren)-Komplexes  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2 \cdot 0,5(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$  berichtet, der durch Umsetzung eines Diarylstannylens ( $\text{SnAr}_2$  mit  $\text{Ar} = 2,4,6$ -Tri(*iso*-propyl)phenyl) mit dem  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Salz des Silyltolueniumions erhalten wurde und in dem zwischen Metallkation und schwach koordinierendem Anion signifikante Wechselwirkungen beobachtet wurden.<sup>[72]</sup>

Von E. L. Amma und Mitarbeitern konnte aus einer heißen Lösung von Blei(II)-chlorid und Aluminiumchlorid in Benzen während des Abkühlens auf Raumtemperatur kristallines Material des Blei- $\pi$ -Arenkomplexes  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$  erhalten (siehe Abbildung 1.6) und die Kristallstruktur aufgeklärt werden (isotyp zu  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Sn}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)^{[57]}$ ).<sup>[73]</sup>

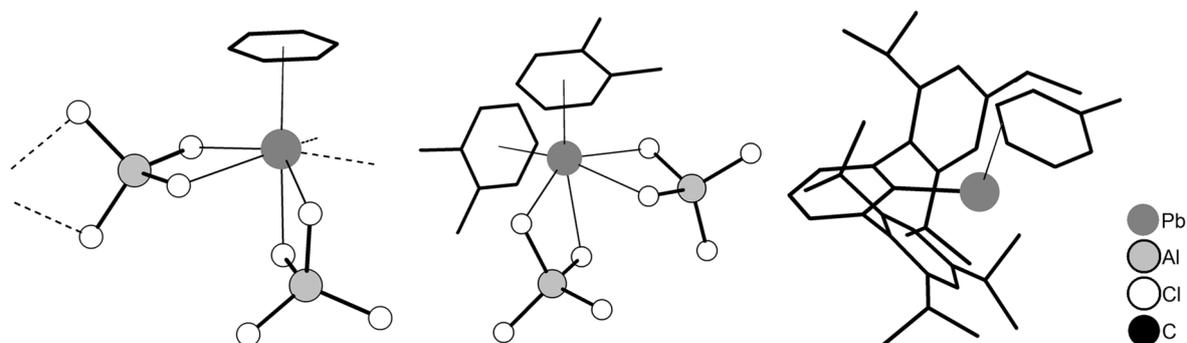


Abbildung 1.6: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)^{[73]}$  (links),  $[(1,2\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2^{[74]}$  (mittig) und  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)\text{ArPb}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3)]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}(\text{Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[75]</sup> (rechts).

Der erste Bis(aren)-Komplex des niedervalenten Bleis, die Verbindung  $[(1,2\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ , wurde von W. Frank *et al.* vorgestellt. Im Festkörper konnten monomere und aus von zwei Aromaten und zwei Tetrachloridoaluminat-Anionen chelatisierend koordinierten  $\text{Pb}^{2+}$ -Kationen zusammengesetzte Bausteine gefunden werden (siehe Abbildung 1.6).<sup>[74]</sup> Im selben Arbeitskreis wurden weitere Blei- $\pi$ -Arenkomplexe isoliert und unter anderem strukturell untersucht, so der monomere Bis(aren)-Komplex  $[(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ , die Kettenpolymere  $[(1,2,3\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$  und

## Einleitung

$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot 0,25((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_6)$ , sowie das gemischt Aren-koodinierte Kettenpolymer  $[(\text{Aren})\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot 0,25((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_6)$  mit Aren = 1,2,4,5-Tetramethylbenzen und Pentamethylbenzen, deren prinzipieller Aufbau dem der Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)^{[73]}$  ähnelt, wie auch die Verbindung  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{PbCl}][\text{AlCl}_4]_2$ , ein Kettenpolymer mit einem zentralen und zweifach Aren-koodinierten  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierring je Kettenglied (in erster Näherung vergleichbar mit entsprechenden Zinnkomplexen).<sup>[76]</sup> Des Weiteren konnten aus Toluol  $\pi$ -Komplexe von Blei(II)-selenophenolaten<sup>[77]</sup> und -thiolaten<sup>[78]</sup> und durch Umsetzung der perfluorierten *iso*-Propanolate des Lithiums und Bleis in Benzen<sup>[79]</sup> ein entsprechend gemischt-metallischer  $\pi$ -Arenkomplex erhalten werden. Unter Einsatz eines schwach koordinierenden Anions und sterisch anspruchsvoller Liganden wurde von P. P. Power und Mitarbeitern die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_5\text{ArPb}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3)]$  (mit Ar = 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; Trip = 2,4,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) hergestellt, mit einem quasi einfach koordinierten Blei-Kation und lediglich schwacher  $\eta^2$ -Koordination durch ein Molekül Toluol (siehe Abbildung 1.6).<sup>[75]</sup>

Auch im Bereich der  $\pi$ -Arenkomplexe niedervalenter Metalle der 14. Gruppe kann mit Zunahme der Basizität der aromatischen Komponente sowie der Acidität des Metallkations beziehungsweise des Metallfragmentes (bedingt durch die Nucleophilie der anionischen Komponente) eine Abnahme des Metall-Aren-Abstandes beobachtet werden, sodass auch hier der Donor-Akzeptor-Charakter der Wechselwirkung deutlich wird. Die größere Stabilität der Bleikomplexe gegenüber der Stabilität von Komplexen der leichteren Homologen wird dabei auch in dieser Gruppe deutlich. Besonders im Falle der Zinn- $\pi$ -Arenkomplexe wird jedoch eine mitunter signifikante Abweichung der Komplexgeometrie von einer  $\eta^6$ -Koordination gefunden, wohingegen diese Bindungssituation bei entsprechenden Komplexen der 13. Gruppe selten und bei Komplexen der 15. Gruppe häufig auftritt und deren Ursachen noch nicht abschließend geklärt wurden.<sup>[15]</sup>

### 1.1.1.3 $\pi$ -Arenkomplexe mit Metallen der 15. Gruppe

H. Schmidbaur *et al.* berichteten im Jahre 1987 von der Darstellung eines 2:1 Komplexes aus Arsentribromid und Hexaethylbenzen, der in Form farbloser Kristalle aus Lösungen beider Komponenten in Toluol erhalten und strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[80]</sup> Im Festkörper der Verbindung  $((\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{C}_6)(\text{AsBr}_3)_2$ <sup>[80]</sup> (siehe Abbildung 1.7), einem neutralen Hauptgruppenelement- $\pi$ -Arenkomplex, wurden dabei monomere Bausteine mit „inverser“ Sandwich-Struktur und lokaler  $S_6$ -Symmetrie gefunden, ebenso wie im Falle der aus Petrolether isotyp kristallisierenden Verbindung  $((\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{C}_6)(\text{AsCl}_3)_2$ <sup>[81]</sup>, die einige Jahre später vorgestellt wurde. Auch im Festkörper der analog synthetisierten Verbindung mit Hexamethylbenzen werden „inverse“ Sandwichkomplexe gefunden, doch sind die  $\text{AsCl}_3$ -Einheiten hier über jeweils eines der Chloratome mit einem benachbarten Baustein verknüpft,

## Einleitung

wodurch Tetramere mit achtegliedrigem Ringsystem entstehen (siehe Abbildung 1.7) und im weiteren Verlauf ein zweidimensionales Netzwerk ausgebildet wird.<sup>[81]</sup> Die im selben Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen an der 1:1 Verbindung aus Arsentrichlorid und [2.2.2]-Paracyclophan zeigten, dass keines der aromatischen Ringsysteme das anorganische Fragment koordiniert und lediglich sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Packungseffekte für die Verbindungsbildung verantwortlich sind, ganz im Gegensatz zu der Situation in vergleichbaren Substanzen mit anderen, schweren Elementen im Bereich der 13. bis 15. Gruppe.<sup>[82]</sup>

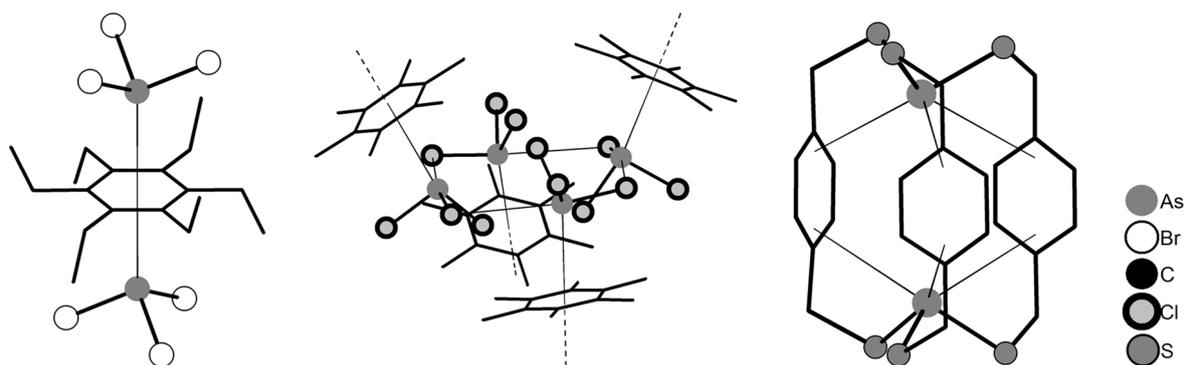


Abbildung 1.7: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $((C_2H_5)_6C_6)(AsBr_3)_2$ <sup>[80]</sup> (links),  $((CH_3)_6C_6)(AsCl_3)_2$ <sup>[81]</sup> (mittig) und  $[(C_8H_8S_2)_3As_2] \cdot (CHCl_3)$ <sup>[83]</sup> (rechts).

Durch Umsetzungen von  $AsCl_3$  mit aromatischen Dithiolen, wie beispielsweise  $\alpha, \alpha'$ -Dimercapto-*para*-xylen, konnten von D. W. Johnson und Mitarbeitern zweikernige Arsenkomplexe hergestellt und strukturell untersucht werden, wobei zwischen den Arsenatomen und den aromatischen Kernen der bis zu drei verbrückenden Liganden (siehe Abbildung 1.7) Wechselwirkungen diskutiert wurden.<sup>[83-85]</sup>

Im Jahre 1969 berichteten R. Hulme und J. T. Szymański von der Darstellung und Kristallstruktur des neutralen 2:1 Komplexes  $(C_{10}H_8)(SbCl_3)_2$ , der durch Umsetzung von Antimontrichlorid und Naphthalin in Benzin als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden konnte.<sup>[13]</sup> Beide Kerne der aromatischen Komponente koordinieren einen der beiden auf gegenüberliegenden Seiten befindlichen  $SbCl_3$ -Bausteine, wobei durch intermolekulare Wechselwirkungen eine anorganische Teilstruktur entsteht und die resultierenden Schichten zusammen mit Schichten aus Naphthalinmolekülen alternierend gestapelt sind (siehe Abbildung 1.8). In den folgenden Jahren wurden weitere 2:1 Komplexe aus Antimontrichlorid bzw. -bromid und unterschiedlichen, mehrkernigen aromatischen Komponenten aus Dichlormethan, Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff, Toluol oder der Schmelze kristallisiert bzw. durch Sublimation erhalten und strukturell aufgeklärt, so die Verbindungen  $(C_{16}H_{10})(SbBr_3)_2$ <sup>[86]</sup> (Pyren; G. Bombieri *et al.*),  $(C_{14}H_{10})(SbCl_3)_2$ <sup>[87]</sup> (Phenanthren; A. Demaldé *et al.*), sowie die jeweiligen Komplexe mit  $SbCl_3$ <sup>[88]</sup> bzw.  $SbBr_3$ <sup>[88]</sup> (D. Mootz und V. Händler),  $(C_{12}H_{10})(SbCl_3)_2$ <sup>[89]</sup> bzw.  $(C_{12}H_{10})(SbBr_3)_2$ <sup>[90]</sup> (Biphenyl; D. Mootz und A. Lipka) und  $(C_{14}H_{12})(SbBr_3)_2$ <sup>[91]</sup>

## Einleitung

(Dihydroanthracen; H. Schmidbaur *et al.*). Gemeinsame Strukturmerkmale sind hierbei, dass die aromatischen Bausteine stets zwei der anorganischen Fragmente komplexieren und die Bindungssituation in der Regel deutlich von einer  $\eta^6$ -Koordination abweicht, sowie, dass durch intermolekulare Sb–X-Wechselwirkungen (mit X = Cl oder Br) anorganische Teilstrukturen in Form von Schichten oder Ketten ausgebildet werden. Unterschiedlich ist, dass die Metallfragmente entweder von einer Seite oder von zwei Seiten mit den Aromaten wechselwirken können und die Metallatome teils verzerrt oktaedrisch, teils verzerrt pentagonal bipyramidal umgeben sind, sowie die weitere Verknüpfung im Festkörper, wobei jedoch stets Schichten definiert werden können.

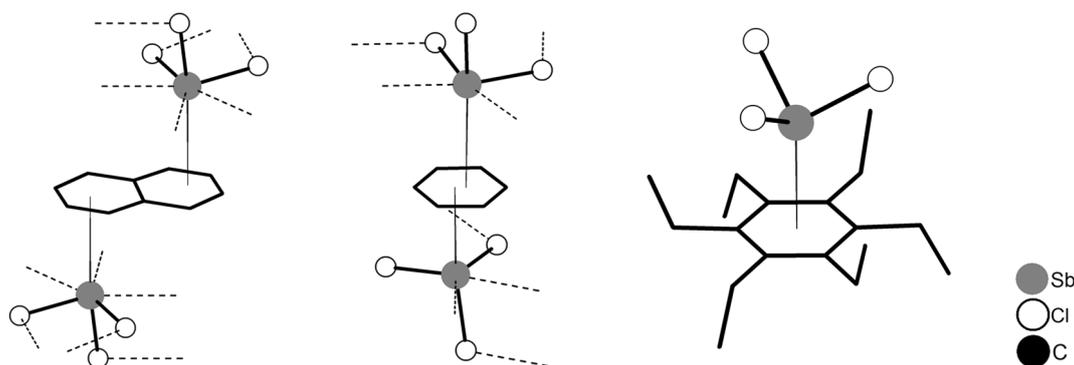


Abbildung 1.8: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[13]</sup> (links), (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[92]</sup> (mittig) und ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sup>[93]</sup> (rechts).

Mit der Verbindung (1,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die unter Zugabe einer geringen Menge Tetrachlorkohlenstoffs aus der Schmelze kristallisiert werden konnte, wurde von R. Hulme und D. J. E. Mullen erstmals die Struktur eines Antimon- $\pi$ -Arenkomplexes mit monocyclischem Aromaten vollständig aufgeklärt.<sup>[94]</sup> Über intermolekulare Sb–Cl-Kontakte sind auch hier die SbCl<sub>3</sub>-Bausteine im Festkörper zu Schichten verknüpft und mit Schichten aus *para*-Xylenmolekülen alternierend gestapelt, doch lässt sich, in Anbetracht der Lagen der Antimonatome, die Bindungssituation in den „inversen“ Sandwichkomplexen annähernd als  $\eta^1$ -Koordination beschreiben. Der schichtartige Aufbau wird auch in Kristallen des von D. Mootz und V. Händler aus der Schmelze erhaltenen Komplexes (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[92]</sup> (siehe Abbildung 1.8) und der von H. Schmidbaur *et al.* untersuchten Verbindung (1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(SbBr<sub>3</sub>)<sup>[95]</sup> gefunden, jedoch wurden hier nur geringe Abweichungen von einer  $\eta^6$ -Koordination des Metallatoms durch die Arene ausgemacht und im Falle letzterer Verbindung, einem 1:1 Komplex, liegt keine „inverse“-Sandwichstruktur vor. Die unter anderem von zuletzt genanntem Autor vorgestellten Verbindungen ((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[96]</sup>, ((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(SbBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[96]</sup> und (1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[81]</sup>, die aus Benzen, Toluol oder Petrolether kristallisiert werden konnten, weisen im Festkörper tetramere Bausteine auf (vergleichbar mit ((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(AsCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[81]</sup>), die zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden, wohingegen der 1:1 Komplex aus Antimontrichlorid und Hexaethylbenzen<sup>[93]</sup> als Monomer

(siehe Abbildung 1.8) beschrieben werden kann. Ebenfalls tetramere, anorganische Fragmente, jedoch durch eine andere Art der Verknüpfung erzeugt, werden im Falle des 2:1 Komplexes aus Antimontrichlorid und [2.2.2]-Paracyclophan gefunden, wobei lediglich zwei der aromatischen Kerne jeweils ein Antimonatom koordinieren und somit ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.<sup>[82]</sup>

H. Schmidbaur und Mitarbeiter berichteten 1986 von den vollständig aufgeklärten Strukturen der neutralen Bismut- $\pi$ -Arenkomplexe  $(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{BiCl}_3)$  und  $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)(\text{BiCl}_3)_2$ , die nach Auflösen von  $\text{BiCl}_3$  in Mesitylen beziehungsweise von  $\text{BiCl}_3$  und Hexamethylbenzen in Toluol isoliert werden konnten.<sup>[97]</sup> Der schichtartige Aufbau des 1:1 Komplexes aus Bismuttrichlorid und Mesitylen ähnelt dabei dem Aufbau der entsprechenden Antimonverbindung<sup>[95]</sup> und die Strukturen der tetrameren, „inversen“ Sandwichkomplexe aus  $\text{BiCl}_3$  beziehungsweise  $\text{SbCl}_3$  und Hexamethylbenzen können als isotyp bezeichnet werden<sup>[96]</sup> (siehe oben). Im Arbeitskreis von W. Frank konnten die farblosen oder gelben, neutralen Bismut- $\pi$ -Arenkomplexe des Typs  $(\text{Aren})(\text{BiCl}_3)$  mit  $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[98]</sup> (siehe Abbildung 1.9), 1,2- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>[99]</sup>, 1,3- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>[99]</sup>, 1,4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>[99]</sup>, 1,2,3- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ <sup>[100]</sup>, 1,2,4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ <sup>[101]</sup>, 1,2,4,5- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ <sup>[102]</sup>, und  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$ <sup>[102]</sup>, sowie der 2:1 Komplex  $(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{BiCl}_3)_2$ <sup>[103]</sup>, aus Lösungen von Bismuttrichlorid in dem jeweiligen Aromaten oder, im Falle der bei Raumtemperatur festen Aromaten Duren und Pentamethylbenzen, aus Toluol/Pentan-Mischungen beziehungsweise Isoduren, kristallisiert, isoliert und unter anderem strukturell charakterisiert werden.

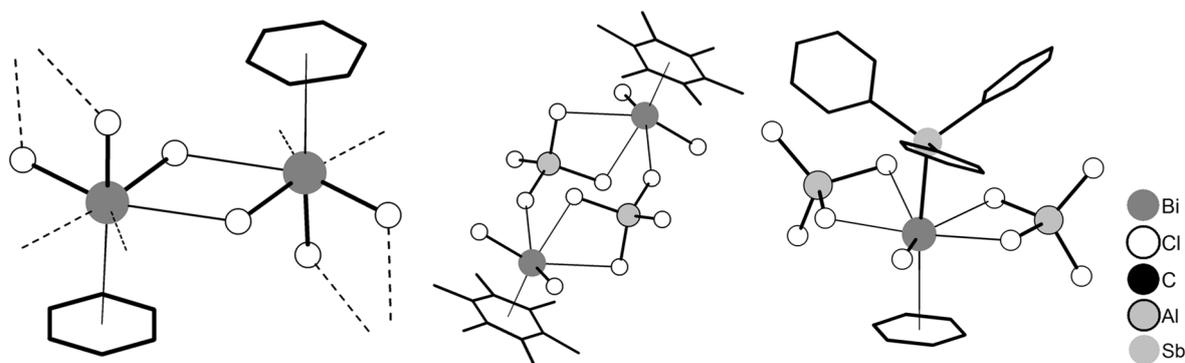


Abbildung 1.9: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{BiCl}_3)$ <sup>[98]</sup> (links),  $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[104]</sup> (mittig) und  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)][\text{AlCl}_4]_2$ <sup>[105]</sup> (rechts).

In den Festkörpern wurden dabei stets intermolekulare Bi–Cl-Wechselwirkungen zwischen den Halbsandwichkomplexen beobachtet, wodurch, ähnlich wie im Bereich der Antimon- $\pi$ -Arenkomplexe, von Arenmolekülen koordinierte, anorganische Teilstrukturen in Form von Ketten oder Schichten entstehen und oftmals signifikante Abweichungen von einer  $\eta^6$ -Koordination beobachtet wurden. Der bereits von W. Frank und Mitarbeitern erwähnte Komplex  $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)(\text{BiCl}_3)_2$  und dessen Struktur wurden später von H. J. Breunig *et al.* vorgestellt.<sup>[99, 106]</sup> Durch Vereinigung der Lösungen von Bismuttrichlorid

## Einleitung

beziehungsweise -bromid und Pyren in *para*-Xylen konnten von I. M. Vezosi *et al.* beziehungsweise L. P. Battaglia *et al.* rotviolette Kristalle der isotyp kristallisierenden Verbindungen  $(C_{16}H_{10})(BiX_3)_2$  erhalten werden, wobei im Festkörper Ketten aus  $BiX_3$ -Bausteinen vorliegen, die über Pyrenmoleküle miteinander verknüpft sind, sodass jeder mehrkernige Aromat mit zwei auf gegenüberliegenden Seiten lokalisierten Metallfragmenten wechselwirkt.<sup>[107-108]</sup> Ebenfalls aus *para*-Xylen konnten unter Einsatz von Fluoranthren und Mischungen aus Perylen und Pyren die 2:1 Verbindungen  $(C_{16}H_{10})(BiBr_3)_2 \cdot 0,5(1,4-(CH_3)_2C_6H_4)$ <sup>[108]</sup> und  $(C_{20}H_{12})(BiBr_3)_2 \cdot 0,5(C_{20}H_{12})$ <sup>[109]</sup> in Form rotvioletter beziehungsweise schwarzer Kristalle dargestellt werden, die im Festkörper aus von zwei Seiten arenkomplexierten  $(BiBr_3)_4$ -Bausteinen bestehen, wobei auch hier stets zwei aromatische Kerne eines Moleküls an der Koordination der Metallatome beteiligt sind und zusätzlich nichtkomplexierende Arene im Kristall eingelagert werden. Unter Einsatz der mehrkernigen Cyclophane [2.2]-, [2.2.2]- und [2.2.2.2]-Paracyclophan wurden aus Benzen oder Toluol die Verbindungen  $(C_{16}H_{16})(BiBr_3)_2$ <sup>[110]</sup> (I. M. Vezosi *et al.*),  $(C_{16}H_{16})(BiBr_3)_2 \cdot (C_{16}H_{10})$ <sup>[111]</sup> (L. P. Battaglia *et al.*),  $(C_{24}H_{24})(BiCl_3)_3 \cdot (C_6H_6)$ <sup>[82]</sup> (T. Probst *et al.*) und  $(C_{32}H_{32})(BiBr_3)_2 \cdot ((CH_3)_6H_6)$ <sup>[112]</sup> (M. B. Ferrari *et al.*) in Form gelber oder farbloser Kristalle hergestellt und in deren Festkörpern anorganische Teilstrukturen gefunden, in der Regel Ketten, deren Metallatome von Paracyclophanmolekülen koordiniert und dadurch vernetzt werden. Von W. Frank *et al.* wurde 1987 erstmals die Struktur eines kationischen Bismut- $\pi$ -Arenkomplexes vorgestellt, der Verbindung  $[(CH_3)_6C_6]BiCl_2[AlCl_4]$ , die durch Umsetzung von Bismuttrichlorid, Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen in heißem Toluol in Form oranger Kristalle erhalten werden konnte.<sup>[104]</sup> Im Festkörper der Verbindung wurden centrosymmetrische Dimere gefunden, die aus über zwei Tetrachloridoaluminat-Anionen verbrückten und  $\eta^6$ -arenkomplexierten  $BiCl_2^+$ -Fragmenten bestehen (siehe Abbildung 1.9). Im selben Arbeitskreis wurden weitere kationische  $\pi$ -Arenkomplexe des Bismuts dargestellt und auch strukturell untersucht, so die Verbindungen  $[(Aren)BiCl_2][AlCl_4]$  mit Aren =  $C_6H_6$ <sup>[102]</sup>,  $(CH_3)C_6H_5$ <sup>[102]</sup>, 1,3,5- $(CH_3)_3C_6H_3$ <sup>[113]</sup>, 1,2,4,5- $(CH_3)_4C_6H_2$ <sup>[102]</sup> und  $(CH_3)_5C_6H$ <sup>[102]</sup>, wie auch die Verbindungen  $[(Aren)BiCl_2][GaCl_4]$  mit Aren =  $(CH_3)_6C_6$ <sup>[114]</sup> und 1,3,5- $(CH_3)_3C_6H_3$ <sup>[115]</sup>, wobei im Falle der Komplexe mit Benzen, Toluol und Mesitylen im Festkörper keine Dimere, sondern arenkomplexierte Kettenpolymere vorgefunden werden. Ebenfalls im Arbeitskreis von W. Frank gelang erstmals die Darstellung und Charakterisierung „halbkationischer“ Arenkomplexe des Bismuts, so der Verbindungen  $[(1,2-(CH_3)_2C_6H_4)_2Bi_2Cl_5][AlCl_4]$ <sup>[113]</sup>,  $[(1,4-(CH_3)_2C_6H_4)_2Bi_2Cl_5][GaCl_4]$ <sup>[115]</sup>,  $[(1,2,4,5-(CH_3)_4C_6H_2)_2Bi_2Cl_5][GaCl_4]$ <sup>[114]</sup> und  $[(1,2,3,5-(CH_3)_4C_6H_2)((CH_3)_5C_6H)Bi_2Cl_5][AlCl_4] \cdot (1,2,4,5-(CH_3)_4C_6H_2)$ <sup>[102]</sup>, in deren Festkörpern von zwei Aromaten komplexierte und zu Dimeren verknüpfte  $Bi_2Cl_5^+$ -Bausteine vorliegen, wobei durch Bi–Cl-Wechselwirkungen über die Anionen Ketten oder Schichten ausgebildet werden können. Im Bereich der kationischen beziehungsweise „halbkationischen“ Bismut- $\pi$ -Arenkomplexe

wird oftmals eine signifikante und teils erhebliche Abweichung von einer  $\eta^6$ -Koordination des Metallatoms durch den Aromaten vorgefunden. Durch Umsetzung von Triphenylstiban mit Bismuttrichlorid und Aluminiumtrichlorid konnten von E. Conrad *et al.* vor einigen Jahren die Komplexe  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBiCl}_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)][\text{AlCl}_4]$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBiCl}(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]_2[\text{AlCl}_4]_2$  (siehe Abbildung 1.9) synthetisiert und deren Festkörperstrukturen aufgeklärt werden, wobei zuletzt genannter Komplex die erste carbenoide Bismutsspezies, wie auch den ersten dikationischen Bismut- $\pi$ -Arenkomplex darstellt.<sup>[105]</sup> Die von W. Frank *et al.* vorgestellte und unter anderem strukturell charakterisierte Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$  stellte neben dem ersten Bi(II)- $\pi$ -Arenkomplex gleichzeitig das erste reduzierte Hauptgruppenelementcarboxylat dar. Im Festkörper wurden Stränge aus alternierend angeordneten Bismut(II)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzen-Bausteinen gefunden.<sup>[116]</sup> Neben weiterer Komplexe von Bismuttrifluoracetaten<sup>[101, 117-121]</sup> sind Arenkomplexe unterschiedlicher Phenolate<sup>[122-125]</sup>, wie auch eines Phosphonates<sup>[126]</sup> des Bismuts bekannt.

Neben der Darstellung ionischer Verbindungen können neutrale Hauptgruppenelement- $\pi$ -Arenkomplexe aus neutralen Aromaten und  $\text{EX}_3$ -Bausteinen mit schweren Elementen der 15. Gruppe (E = As, Sb, Bi und X = bspw. Cl und Br) synthetisiert werden und eine Vielzahl entsprechender Komplexe wurde bereits erfolgreich isoliert und strukturell charakterisiert. Eine Steigerung der Basizität der aromatischen Komponente, wie auch die Steigerung der Acidität des Metallfragmentes, führen auch hier zu einer Verkürzung des Metall–Aren-Abstandes beziehungsweise Stärkung der Metall–Aren-Wechselwirkung (Donor-Akzeptor-Wechselwirkung), was beispielsweise durch den strukturellen Vergleich von neutralen Komplexen des Typs  $(\text{Aren})(\text{BiCl}_3)$  mit kationischen Komplexen des Typs  $[(\text{Aren})\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$  deutlich wird. Oftmals, und besonders im Falle der Antimon- $\pi$ -Arenkomplexe, werden signifikante Abweichungen von einer  $\eta^6$ -Koordination der Metallatome durch die aromatischen Sechsringe gefunden.<sup>[15]</sup>

### 1.1.2 Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe

Lediglich eine geringe Anzahl an Festkörperstrukturen von Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen ist bis heute bekannt, sofern vorausgesetzt wird, dass die aromatische Komponente neutral sein und keine zusätzlichen, kovalenten Kontakte zu einem Lithiumatom oder zu einer  $\sigma$ -Donorfunktion besitzen soll. Unter dieser Prämisse sind nahezu ausschließlich Benzen-Komplexe<sup>[127-132]</sup> und Toluol-Komplexe<sup>[132-139]</sup> des Lithiums bekannt, wobei im Folgenden einige Beispiele genannt werden sollen. Im Jahre 1986 berichteten K. Jonas *et al.* unter anderem von der Festkörperstruktur des Lithium- $\pi$ -Arenkomplexes  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)_4\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  (siehe Abbildung 1.10), der durch Umsetzung des Tripeldecker-Sandwichkomplexes Benzen(dicyclopentadienyl)divanadium mit Lithiumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran und anschließender Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in kristalliner Form

erhalten wurde.<sup>[127]</sup> Das Benzenmolekül ist im Komplex an das Lithium- und das Vanadiumatom  $\eta^6$ -koordiniert, mit Abständen zwischen dem jeweiligen Atom und dem Mittelpunkt des Sechsrings von 1,938 Å beziehungsweise 1,590 Å. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms wird durch ein chelatisierend koordinierendes Molekül TMEDA vervollständigt.

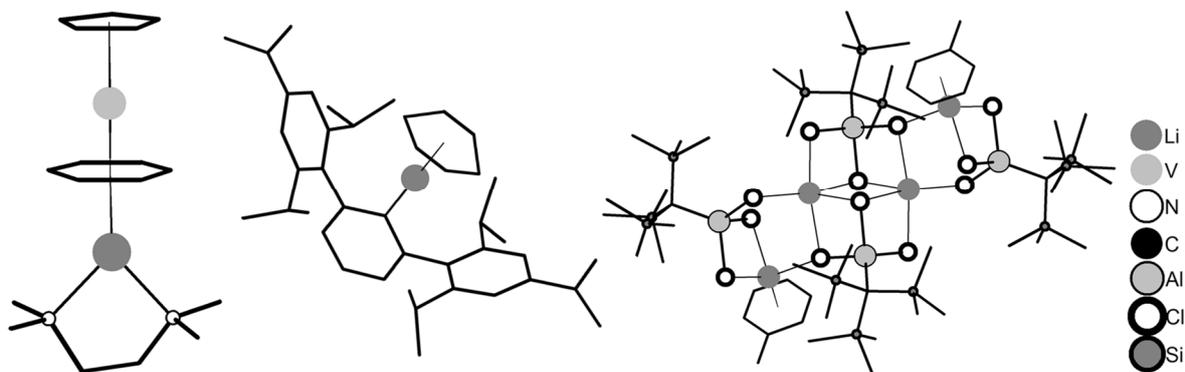


Abbildung 1.10: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(C_2H_4)_2N(CH_3)_4Li(C_6H_6)V(C_5H_5)]^{[127]}$  (links),  $[(C_6H_6)Li(2,6-Trip_2C_6H_3)]^{[128]}$  (mittig) und  $Li_2[((CH_3)_6C_6H_5)Li]_2[(Si(CH_3)_3)_3C)AlCl_3]_4^{[134]}$  (rechts).

Durch Umsetzung von *n*-Butyllithium (1,6 M in *n*-Hexan) mit 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (Trip = 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)phenyl), einem sterisch anspruchsvollen Terphenyl, in einer Mischung aus Benzen und *n*-Hexan, wurde von B. Schiemenz und P. P. Power die Verbindung  $[(C_6H_6)Li(2,6-Trip_2C_6H_3)]$  (siehe Abbildung 1.10) synthetisiert und somit im Jahre 1996 erstmals die Festkörperstruktur einer monomeren, quasi Lewis-Base-freien Organolithiumverbindung mit Li–C- $\sigma$ -Bindung vorgestellt.<sup>[128]</sup> Die Autoren sprechen hierbei von einer schwachen Solvatisierung des Lithiumions durch das Benzenmolekül im Rahmen einer  $\eta^6$ -Koordination mit einem Li–Z<sub>Ar</sub>-Abstand von 1,94 Å. Aus dem Arbeitskreis von J. Weidlein wurde ein Jahr später von der Substanz  $Li_2[((CH_3)_6C_6H_5)Li]_2[(Si(CH_3)_3)_3C)AlCl_3]_4$  (siehe Abbildung 1.10) berichtet, die nach Reaktion von Tris(trimethylsilyl)methylolithium mit Aluminiumchlorid in Toluol als kristalliner Feststoff erhalten wurde.<sup>[134]</sup> Zwei Lithiumatome der im Festkörper gefundenen, centrosymmetrischen, tetrameren Bausteine werden von je einem Molekül Toluol  $\eta^6$ -koordiniert ( $d(Li-Z_{Ar}) = 2,23$  Å) und die verzerrt tetraedrischen Koordinationssphären durch je drei Li–Cl-Kontakte ( $d(Li-Cl) = 2,394(8), 2,417(8)$  und  $2,569(7)$  Å) vervollständigt. Wird eine Mischung aus elementarem Lithium und dem Tris(*tert*-butylmethylsilyl)stannylradikal in Benzen über Nacht gerührt, so kann die Verbindung  $[(C_6H_6)Li][Sn(SiMe^tBu_2)_3] \cdot 1,5(C_6H_6)$  (siehe Abbildung 1.11) isoliert werden, wie es T. Fukawa *et al.* im Jahre 2004 veröffentlichten.<sup>[130]</sup> Das mit einem Li–Z<sub>Ar</sub>-Abstand von 2,065 Å durch ein Molekül Benzen  $\eta^6$ -koordinierte Lithiumatom zeigt außerdem eine starke Wechselwirkung mit dem Zinnatom des anionischen Bausteines ( $d(Sn-Li) = 2,771(4)$  Å), sodass auch bei Raumtemperatur in Lösung (Benzen-*d*<sub>6</sub>) die Kopplung beider Kerne in NMR-Spektren beobachtet werden konnte (<sup>119</sup>Sn-NMR: –819,8 ppm, q, <sup>1</sup>J(<sup>113</sup>Sn,<sup>7</sup>Li) = 572 Hz). Durch

Umkristallisation des Salzes Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und des entsprechenden Diethyletherates aus Toluol beziehungsweise Benzen, konnten die Komplexe  $[(\text{Aren})\text{Li}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot \text{Aren}$  ( $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[131]</sup> (M. Bolte *et al.*) oder  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[137]</sup> (M. Kuprat *et al.*), siehe Abbildung 1.11) hergestellt und deren Festkörperstrukturen aufgeklärt werden. Die Lithiumatome sind in Kristallen beider Verbindungen verzerrt quadratisch pyramidal von vier Fluoratomen dreier Anionen und einem Aromaten koordiniert ( $\eta^6$ -Koordination; Benzen:  $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 2,24 \text{ \AA}$ , Toluol:  $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 2,18 \text{ \AA}$ ), wodurch centrosymmetrische Dimere entstehen, die weiterhin zu Ketten verknüpft sind.

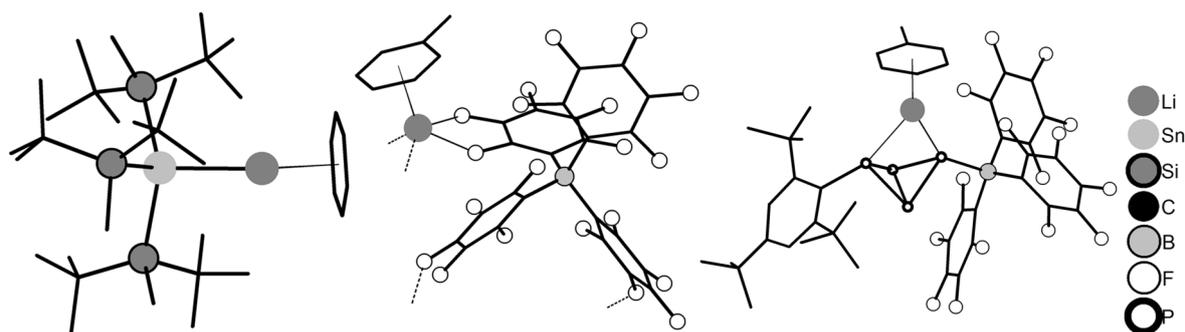


Abbildung 1.11: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Li}][\text{Sn}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)_3] \cdot 1,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[130]</sup> (links),  $[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$ <sup>[137]</sup> (mittig) und  $[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Li}[2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ <sup>[132]</sup> (rechts).

Im Rahmen einer Arbeit zur Funktionalisierung von  $\text{P}_4$  stellten J. E. Borger *et al.* im Jahre 2014 unter anderem zwei Lewis-Säure-stabilisierte Bicyclo[1.1.0]tetraphosphabutane-Anionen vor, die durch Umsetzung von weißem Phosphor mit Tris(pentafluorphenyl)boran und Supermesityllithium beziehungsweise 2,6-Dimesitylphenyllithium in Toluol hergestellt und gegebenenfalls aus Benzen umkristallisiert wurden.<sup>[132]</sup> In den Festkörpern der Verbindungen  $[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Li}[2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (siehe Abbildung 1.11) und  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Li}][2,6\text{-}(\text{Mes})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{P}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] \cdot 3,5(\text{C}_6\text{H}_6)$  werden die arenkomplexierten Lithiumatome ( $\eta^6$ -Koordination; Benzen:  $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 2,154 \text{ \AA}$ , Toluol:  $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 1,991 \text{ \AA}$ ) von zwei Phosphoratomen des mittels carbanionischer Spezies aktivierten und durch die Lewis-Säure stabilisierten, bicyclischen  $\text{P}_4$ -Bausteines koordiniert, wobei im Falle zuletzt genannter Verbindung, bedingt durch einen zusätzlichen Li-F-Kontakt, Dimere vorliegen.

Neben Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen unter Beteiligung „freier“, neutraler Aromaten, weisen beispielsweise auch donorfrem Aryllithiumverbindungen, aufgebaut aus reinen Kohlenwasserstoffen und Lithium, im Festkörper oftmals arenkomplexierte Lithiumatome auf.<sup>[128, 140-144]</sup> Die ersten Kristallstrukturen donorfreier Aryllithiumverbindungen wurden im Jahre 1993 von P. P. Power und Mitarbeitern vorgestellt, die unter anderem kristallines 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)phenyllithium (siehe Abbildung 1.12), durch Umsetzung des entsprechenden Arylbromids mit *n*-Butyllithium (1,6 M in *n*-Hexan) in *n*-Hexan, synthetisieren konnten.<sup>[141]</sup> Jedes Lithiumatom ist im Festkörper an ein Ringkohlenstoffatom eines Arylrestes  $\sigma$ -gebunden

## Einleitung

( $\eta^1$ ,  $d(\text{Li}-\text{C}) = 2,12(2) \text{ \AA}$ ) und wird zusätzlich von einem benachbarten aromatischen Sechsring  $\eta^6$ -koordiniert ( $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 1,86 \text{ \AA}$ ), sodass zunächst Tetramere entstehen. Unter Variation des Arylrestes wurden wenige Jahre später auch dimere (bspw. in 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Li·0,5((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>[128]</sup>) und hexamere (bspw. in 3,5-(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Li<sup>[142]</sup>) Anordnungen in den Festkörpern analoger Verbindungen gefunden, wohingegen Lewis-Base-freies Phenyllithium<sup>[143]</sup> (siehe Abbildung 1.12), wie R. E. Dinnebier *et al.* im Jahre 1998 berichteten, als polymere Leiter (Zickzack-Anordnung) kristallisiert, bestehend aus centrosymmetrischen Ph<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>-Bausteinen mit zentralem Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Vierring ( $d(\text{Li}-\text{C}) = 2,242(14)$  und  $2,322(14) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 2,245 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Li}-\text{E}_{\text{Ar}}) = 2,203 \text{ \AA}$ ).

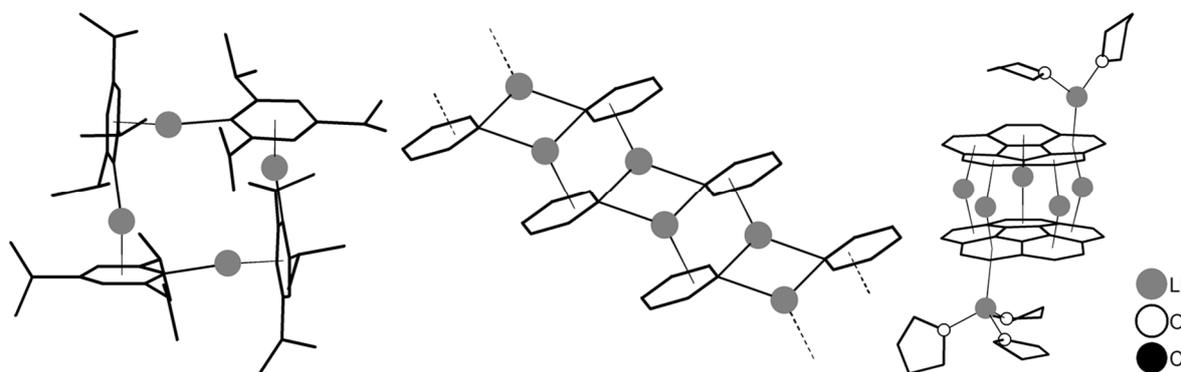


Abbildung 1.12: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)phenyllithium<sup>[141]</sup> (links), Phenyllithium<sup>[143]</sup> (mittig) und [(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Li<sub>7</sub>((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O)<sub>5</sub>]·0,5((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O)<sup>[145]</sup> (rechts).

Ebenfalls unendliche Ketten werden in kristallinem Indenyllithium<sup>[146]</sup> gefunden, jedoch sind die Lithiumatome hier ausschließlich linear von den Kohlenstoffatomen der Fünfringe zweier Indenyl-Bausteine  $\eta^5$ -koordiniert, wodurch, vergleichbar mit der Situation in festem LiCp<sup>[147]</sup> beziehungsweise LiCp\*<sup>[148]</sup> und entgegen der Situation in unter anderem Fluorenyllithium<sup>[144]</sup>, ein „Multidecker“-Sandwichkomplex entsteht.

Durch Reaktionen von Corannulen und elementarem Lithium in Lösemitteln mit  $\sigma$ -Donoreigenschaften, beispielsweise Tetrahydrofuran, konnten M. A. Petrukhina und Mitarbeiter Sandwichkomplexe mit zwei vierfach reduzierten Corannulen-Bausteinen und bis zu fünf Lithiumkationen (siehe Abbildung 1.12) herstellen und kristallisieren.<sup>[145, 149-151]</sup> Dass polyanionische Kohlenwasserstoffe durch die Ausbildung von Lithium- $\pi$ -Komplexen stabilisiert werden können, zeigten beispielsweise J. J. Brooks *et al.* im Jahre 1972 durch Aufklärung der Festkörperstruktur von Bis[(tetramethylethylendiamin)lithium]naphthalenid<sup>[152-153]</sup>, oder H. Bock *et al.* im Jahre 1996 anhand eines durch Li<sup>+</sup>-Koordination stabilisierten Fluoranthendianions<sup>[154]</sup>.

Im Allgemeinen kann die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Lithiumkationen und benzoiden Kohlenwasserstoffen als Kation- $\pi$ -Aren-Wechselwirkung beschrieben werden, folglich als eine in erster Näherung nichtkovalente, elektrostatische Wechselwirkung zwischen einer positiven Ladung und dem Quadrupolmoment eines aromatischen Systems, der hinsichtlich ihrer

Bedeutung innerhalb biologischer Strukturen und biologischer Prozesse, wie beispielsweise der Funktion und Selektivität von Ionenkanälen, besonderes Interesse zukommt.<sup>[155]</sup> Experimentelle Bestimmungen von M–Benzen-Bindungsenergien mit  $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ und } \text{K}^+$  in der Gasphase sowie entsprechende quantenchemische Untersuchungen verdeutlichen die entscheidende Rolle der elektrostatischen Wechselwirkungen im Bereich der Alkalimetallkation- $\pi$ -Aren-Wechselwirkung, da hierbei gefundene Trends die klassische, elektrostatische Natur der Bindung widerspiegeln ( $\Delta H$  bzw.  $\Delta E$  für  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ ), doch müssen in Abhängigkeit des Arens oder des  $\pi$ -Donors, wie auch des Kations oder des kationischen Fragmentes, ebenso induktive Effekte, Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beziehungsweise Charge-Transfer-Prozesse und Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt werden.<sup>[156-163]</sup>

## 1.2 $\sigma$ -Komplexe

Im Jahre 1877 veröffentlichten C. Friedel und J. M. Crafts die Ergebnisse ihrer Untersuchungen hinsichtlich der Reaktionen organischer Halogenide und Benzen in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Eisenchloriden und sprachen dabei von einer neuen Methode zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, wobei sie gleichzeitig einen ersten Reaktionsmechanismus für die später nach ihnen benannte „Friedel-Crafts-Reaktion“ vorschlugen.<sup>[164-168]</sup> Bereits ein Jahr später berichtete G. Gustavson von der Entstehung oranger bis tieferer, viskoser Öle bei der Reaktion von Benzen oder Toluol mit Aluminiumchlorid bzw. -bromid und Chlor- bzw. Bromwasserstoff und erweiterte seine Untersuchungen in den folgenden Jahren durch die Verwendung unterschiedlicher Alkylbenzene und Alkylhalogenide mit dem Ziel, die Zusammensetzung von Produktphasen zu bestimmen.<sup>[169-176]</sup> Nachdem W. Klatt im Jahre 1935 zunächst von der Löslichkeit Anthracens<sup>[177]</sup> und wenig später auch unterschiedlicher Methylbenzene<sup>[178]</sup> in wasserfreiem Fluorwasserstoff und den entstehenden, mitunter farbigen Lösungen berichtete, bestätigten J. F. Norris und Mitarbeiter durch ihre Arbeiten Ende der 30er und Anfang der 40er Jahre des vorangegangenen Jahrhunderts die bereits von G. Gustavson bestimmte Zusammensetzung einer kristallinen Verbindung, die bei der Umsetzung von 1,3,5-Triethylbenzenen mit Aluminiumbromid und Bromwasserstoff erhalten und mit der Formel  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 2(1,3,5\text{-(C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3) \cdot \text{HBr}$ <sup>[176, 179-180]</sup> beschrieben wurde. Die im Folgenden bei vermindertem Druck generierte Verbindung  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot (1,3,5\text{-(C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3) \cdot \text{HBr}$  wurde der Elektrolyse unterzogen, deren Ergebnis die Autoren zur Formulierung als einen ionischen Komplex,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+ \text{Al}_2\text{Br}_7^-$ , veranlasste.<sup>[181]</sup> Zu Beginn der 1950er Jahre etablierten H. C. Brown und Mitarbeiter die Beschreibung von Verbindungen aus Methylbenzenen, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff als  $\sigma$ -Komplexe<sup>[182-184]</sup>, ausgehend von Löslichkeitsuntersuchungen und entgegen der von M. J. S. Dewar vorgeschlagenen,

## Einleitung

allgemeingültigen Formulierung von  $\pi$ -Komplexen<sup>[185-186]</sup> im Falle von Wechselwirkungen zwischen Elektrophilen und aromatischen Kernen. Einen ersten spektroskopischen Nachweis für einen protonierten Aromaten lieferten V. Gold und F. L. Tye im Jahre 1952 mit der Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums von protoniertem Anthracen, das durch Auflösen des Kohlenwasserstoffes in konzentrierter Schwefelsäure generiert wurde.<sup>[187]</sup> Das Absorptionsmaximum bei etwa 420 nm wurde von den Autoren auch in Spektren von 1,1-Diphenylethen und Triphenylethen in konzentrierter Schwefelsäure ausgemacht und so schlossen sie auf ein gleichartiges, konjugiertes  $\pi$ -System in allen drei gelösten Komponenten unter Formulierung eines  $\sigma$ -Komplexes, dem Anthracenium- beziehungsweise Areniumion, einer Spezies, die heute als Zwischenstufe bei der elektrophilen aromatischen Substitution akzeptiert und häufig als Wheland-Intermediat<sup>[188]</sup> bezeichnet wird, jedoch mehr als zehn Jahre zuvor bereits von P. Pfeiffer und R. Wizinger<sup>[189]</sup> diskutiert wurde. C. Reid wies im Jahre 1954, ebenfalls durch die Aufnahme von UV/Vis-Spektren, erstmals spektroskopisch die Existenz protonierter Methylbenzene nach und arbeitete dabei in Systemen des Typs Methylbenzen/BF<sub>3</sub>/HF.<sup>[190]</sup> In den folgenden Jahren wurden von verschiedenen Autoren  $\sigma$ -Komplexe beziehungsweise protonierte Aromaten in stark sauren bis supersauren Medien untersucht und nachgewiesen, unter anderem mittels der UV/Vis-, NMR- und IR-Spektroskopie.<sup>[191-206]</sup> In Systemen des Typs Aren/SbF<sub>5</sub>/HF konnte von G. A. Oláh im Jahre 1965 die Protonierung aller Methylbenzene und des Benzens in Schwefeldioxid bei etwa -50 bis -80 °C <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wobei ein aufgelöstes Spektrum des Benzeniumions erst später und durch Verwendung einer Mischung aus Sulfurylchloridfluorid und Sulfurylfluorid als Lösemittel, sowie bei etwa -130 °C, aufgenommen werden konnte.<sup>[207-208]</sup> Anhand einer Einkristallstrukturanalyse konnten N. C. Baenziger und A. D. Nelson im Jahre 1968 erstmals die Festkörperstruktur eines  $\sigma$ -Komplexes, der Verbindung Heptamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat (siehe Abbildung 1.13), vollständig aufklären.<sup>[209]</sup>

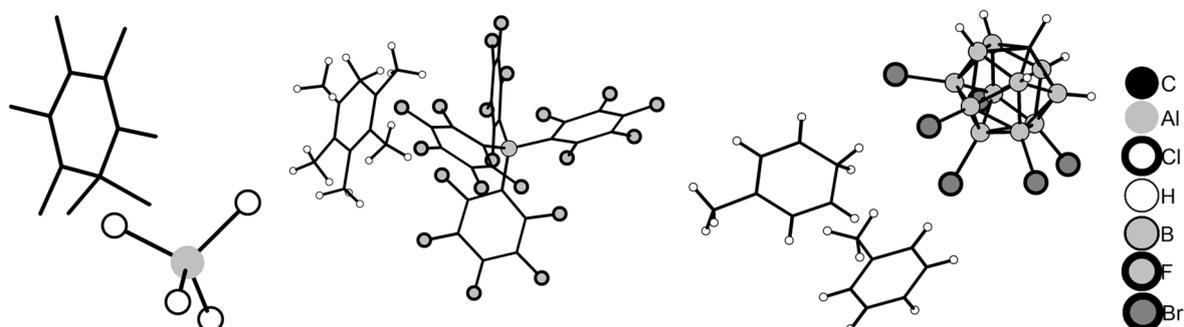


Abbildung 1.13: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>C<sub>6</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sup>[209]</sup> (links), [(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[210]</sup> (mittig) und [(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>][CB<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>][(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>[211]</sup> (rechts).

Hellgelbe, nadelförmige Kristalle der Substanz konnten nach der von W. von E. Doering *et al.* beschriebenen Umsetzung<sup>[197]</sup> eines Isomerengemisches der Trimethylbenzene mit Aluminiumchlorid und Methylchlorid bei 80 °C und anschließender Aufarbeitung erhalten

## Einleitung

werden. Im Festkörper wurde eine ionisch aufgebaute Verbindung aus annähernd tetraedrischen  $\text{AlCl}_4^-$ -Anionen und  $(\text{CH}_3)_7\text{C}_6^+$ -Kationen, die eine signifikante C–C-Bindungslängenalternanz zeigten, vorgefunden. Erst viele Jahre nachdem die Bildung von  $\sigma$ -Komplexen in Systemen des Typs Methylbenzen/ $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  auch NMR-spektroskopisch<sup>[212-214]</sup> nachgewiesen werden konnte, wurde von G. Korrell, im Arbeitskreis von W. Frank, erstmals die Festkörperstruktur eines Salzes eines protonierten, aromatischen Kohlenwasserstoffes, der Verbindung  $[\text{1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ <sup>[42]</sup>, vollständig aufgeklärt, denn obgleich schon zuvor die Strukturen einiger  $\sigma$ -Komplexe<sup>[209, 215-220]</sup> mit unterschiedlichen Anionen veröffentlicht wurden, so waren darunter lediglich protonierte Tripyrrolidinobenzene<sup>[215, 217]</sup> und ein protoniertes *N,N',N''*-Triphenyl-1,3,5-triaminobenzol<sup>[219]</sup> zu finden, wobei die stickstoffhaltigen Substituenten erheblich zur Stabilisierung der Areniumionen beitragen. Die Verbindung 1,3,5-Trimethylbenzenium-tetrachloridoaluminat wurde durch Umsetzung von Mesitylen mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff im Verhältnis 2:1:1 bei 50 °C als Mesitylen-Addukt und in Form eines gelben, kristallinen Feststoffes dargestellt, wobei die Züchtung geeigneter Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse in einer neu entworfenen Miniaturzonenschmelzapparatur erfolgte. Im Festkörper der Verbindung wurden hexagonal gepackte Stapel aus alternierend angeordneten Mesityleniumionen und Mesitylenmolekülen, sowie isolierte, in dazwischenliegenden Kanälen lokalisierte, Tetrachloridoaluminat-Anionen gefunden.<sup>[42]</sup> Im Jahre 1999 konnte F.-G. Wittmer, ebenfalls im Arbeitskreis von W. Frank, anhand einer Einkristallstrukturanalyse protoniertes 1,2,3,5,6,7-Hexamethylantracen nachweisen, das bei der Umsetzung von 1,2,3,5-Tetramethylbenzen mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff, sowie unter Einwirkung von Feuchtigkeit, als Hexachlorido- $\mu$ -hydroxo-dialuminat und mit einem Äquivalent 1,2,3,5-Tetramethylbenzen in Form dunkelroter Kristalle kristallisierte.<sup>[76]</sup> Auch hierbei wurden im Kristall Stapel aus protonierten und nicht protonierten Aromaten beobachtet, die nun allerdings tetragonale und mit aus zwei Anionen bestehenden Dimeren besetzte Kanäle erzeugen. Ebenfalls im Jahre 1999 berichteten C. A. Reed *et al.* von der Darstellung gelber, kristalliner Salze protonierter Methylbenzene durch den Einsatz schwach koordinierender Anionen, wie beispielsweise dem Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion und dem ikosaedrischen Hexachlorocarboran-Anion  $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$ .<sup>[210]</sup> Es gelang C. A. Reed und Mitarbeitern dadurch, wie auch durch weitere Modifizierung des Carboran-Anions hinsichtlich einer stetigen Minderung dessen Nucleophilie in den folgenden Jahren, protoniertes Toluol (siehe Abbildung 1.13), 1,3-Dimethylbenzen, 1,3,5-Trimethylbenzen, Pentamethylbenzen (siehe Abbildung 1.13), Hexamethylbenzen und auch Benzen zu stabilisieren und zu kristallisieren, sowie entsprechende Kristallstrukturen aufzuklären.<sup>[210-211, 221]</sup> Das Mesityleniumion konnte in späteren Jahren noch mit weiteren Anionen stabilisiert und kristallisiert werden, so auch als Tetrakis(pentafluorphenyl)borat<sup>[222]</sup> (A. Schäfer *et al.*) und mit

## Einleitung

dem Perfluoralkoxydialuminat-Anion  $F(Al(O^tBu^F)_3)_2^{-[223]}$  (A. Kraft *et al.*; siehe Abbildung 1.14). Im Jahre 2013 wurden im Arbeitskreis von W. Frank unter anderem die Strukturen zweier solvensfreier Salze protonierter Methylbenzene, der Verbindungen  $[1,2,3,5-(CH_3)_4C_6H_3][AlCl_4]$  und  $[(CH_3)_5C_6H_2][AlCl_4]$ , aufgeklärt, wobei zuerst genannter Komplex durch die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff bei erhöhter Temperatur und offensichtlich unter Isomerisierung des Methylbenzeniumions dargestellt wurde.<sup>[224]</sup> Ein Jahr später veröffentlichten I. Krossing und Mitarbeiter eine vollständig ausgeordnete Kristallstruktur des Benzeniumions als Heptabromidodialuminat und mit einem Molekül unprotoniertem Benzen pro Formeleinheit (siehe Abbildung 1.14), wodurch die Autoren einen kristallographischen Beweis für die, gegenüber denkbarer  $\pi$ -Strukturen bevorzugte,  $\sigma$ -Struktur des Benzeniumions im Festkörper lieferten.<sup>[225]</sup>

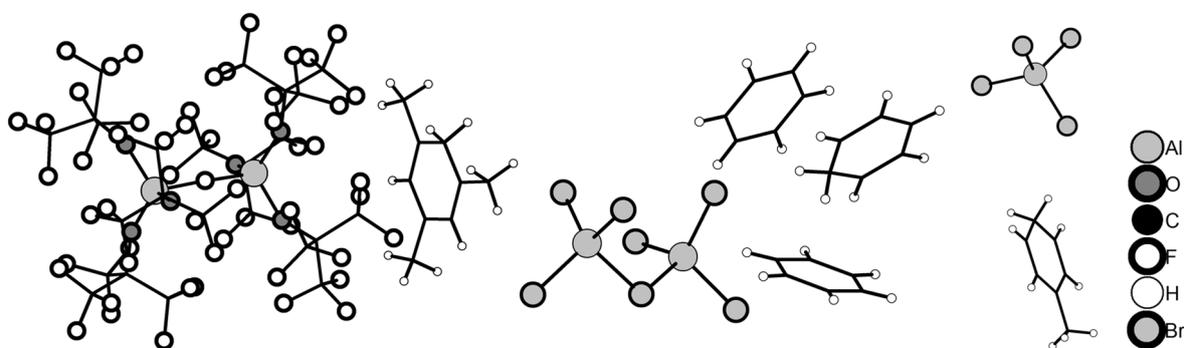


Abbildung 1.14: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[1,3,5-(CH_3)_3C_6H_4][F(Al(O^tBu^F)_3)_2]^{-[223]}$  (links),  $[C_6H_7][Al_2Br_7] \cdot (C_6H_6)^{[225]}$  (mittig) und  $[(CH_3)_5C_6H_2][AlBr_4]^{[226]}$  (rechts).

Aus dem selben Arbeitskreis wurde im Jahre 2015 von den Verbindungen Toluenum-tetrabromidoaluminat und Mesitylenium-tetrabromidoaluminat (siehe Abbildung 1.14) berichtet, die ebenfalls durch Umsetzungen des jeweiligen Aromaten mit Aluminiumbromid und Bromwasserstoff bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden konnten.<sup>[226]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Während unter Beteiligung schwerer Post-Übergangsmetalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe eine Vielzahl entsprechender Arenkomplexe mit unterschiedlichsten Benzenderivaten, insbesondere Methylbenzenen, hergestellt und unter anderem einkristallstrukturanalytisch untersucht wurden (siehe Kapitel 1.1.1), sind analoge, systematische Arbeiten im Bereich der Lithium-Arenkomplexe bis heute nicht bekannt, auch wenn Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallatomen und Aromaten grundsätzlich Gegenstand der Forschung waren und sind (siehe Kapitel 1.1.2). Ziel dieser Arbeit ist es zunächst, Untersuchungen an ausgewählten Systemen des Typs  $\text{LiCl} / \text{MCl}_3 / \text{Methylbenzen}$  (mit  $\text{M} = \text{Al}$  oder  $\text{Ga}$ ) durchzuführen, folglich unter Verwendung einiger für den Bereich der Hauptgruppenmetall-Arenchemie „klassischen“ Lewis-Säuren, wobei die Zugänglichkeit fester, kristalliner Phasen, deren struktureller Aufbau und gegebenenfalls vorliegende Lithium-Aren-Wechselwirkungen von besonderem Interesse sind. Eine umfassende Charakterisierung möglicherweise isolierbarer Produkte mittels gängiger Methoden wird im Rahmen der durch die Labilität von Verbindungen dieser Klasse gegebenen Möglichkeiten angestrebt.

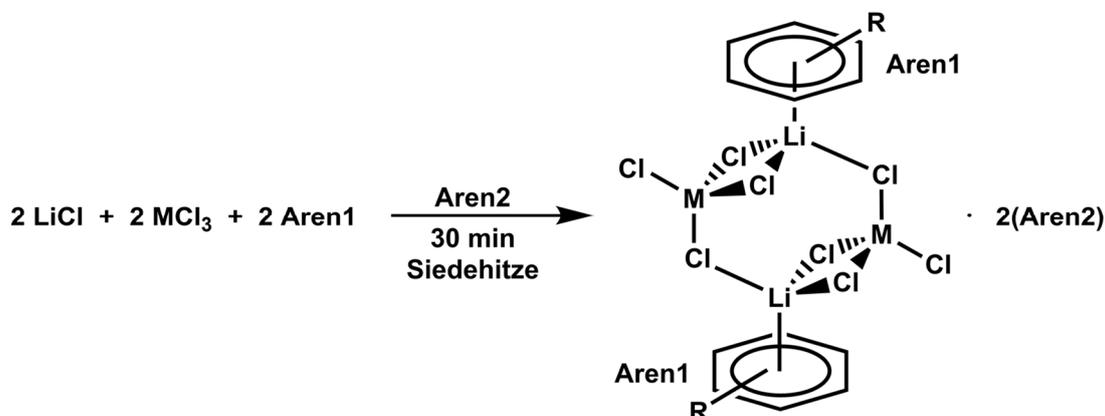
Nicht zuletzt aufgrund ihrer besonderen Rolle als Zwischenstufen bei der elektrophilen aromatischen Substitution sind  $\sigma$ -Komplexe als carbokationische Spezies und speziell Proton-Additionskomplexe vielfältig untersucht, auch wenn die Anzahl vollständig durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall aufgeklärter Strukturen protonierter, aromatischer Kohlenwasserstoffe nach wie vor stark begrenzt ist (siehe Kapitel 1.2). Durch Einsatz der „klassischen“ Lewis-Säure Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff konnten bisher drei Methylbenzenium-tetrachloridoaluminate<sup>[42, 224]</sup> erfolgreich hergestellt, deren Kristallstrukturen aufgeklärt und weiterführende Charakterisierungen unternommen werden, wobei dabei gewonnene Erkenntnisse Anlass zur Suche nach neuen Synthesemethoden für hochsensible Verbindungen dieser Art geben. Sollte die Zugänglichkeit der Tetrachloridoaluminate protonierter Methylbenzene im Verlaufe dieser Arbeit verbessert werden können, so soll zudem deren Eignung als Ausgangsmaterial zu Darstellung von Lithium- $\pi$ -Areniumkomplexen geprüft werden, einer gänzlich unerforschten Verbindungsklasse.

### 3 Eigene Ergebnisse

#### 3.1 Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe

##### 3.1.1 Darstellung und Eigenschaften

In Anlehnung an bereits in der Literatur beschriebene Methoden zur Darstellung kationischer Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexe, wie beispielsweise derer des Thalliums<sup>[40]</sup>, Germaniums<sup>[54]</sup>, Zinns<sup>[58]</sup>, Bleis<sup>[73]</sup> und Bismuts<sup>[104]</sup>, werden die sorgfältig getrockneten Edukte Lithiumchlorid, Aluminiumchlorid oder Galliumchlorid und das jeweilige Methylbenzen zunächst in heißem beziehungsweise siedendem Toluol oder Chlorbenzen gelöst, sofern die aromatische Komponente bei Raumtemperatur nicht als Flüssigkeit vorliegt und somit selbst als Lösemittel und Reaktand fungieren kann. Es wird dabei stets ein geringer Überschuss Lithiumchlorid eingesetzt, da, wie beobachtet und anhand von Rückwaagen der Reaktionsgefäße bestätigt wird, überschüssiges Alkalimetallhalogenid auch in der Siedehitze nicht gelöst wird, jedoch die ausschließliche Bildung des jeweiligen Tetrachloridometallat-Anions und somit eine stöchiometrische Umsetzung im Verhältnis 1:1:1 begünstigt, wohingegen überschüssige Lewis-Säure, beispielsweise durch Ausbildung mehrkerniger, anionischer Spezies, wie zum Beispiel der  $M_2Cl_7^-$ -Anionen ( $M = Al$  oder  $Ga$ ), gelöst werden kann. Die in Abhängigkeit des eingesetzten Aromaten farblosen bis orangen, heißen Lösungen können mithilfe eines PTFE-Schlauches von überschüssigem Lithiumchlorid getrennt und in leere Gefäße überführt werden, wobei, erneut in Abhängigkeit des verwendeten Aromaten, bereits während des Abkühlens der Lösungen oder erst nach dem Einengen derselben die Entstehung farbloser Kristalle entsprechender Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe beobachtet werden kann. Nach der hier beschriebenen Methode (Schema 3.1) können zunächst fünf dimere  $\pi$ -Arenkomplexe des Lithiums, aufgeführt in Tabelle 3.1, hergestellt und charakterisiert werden.

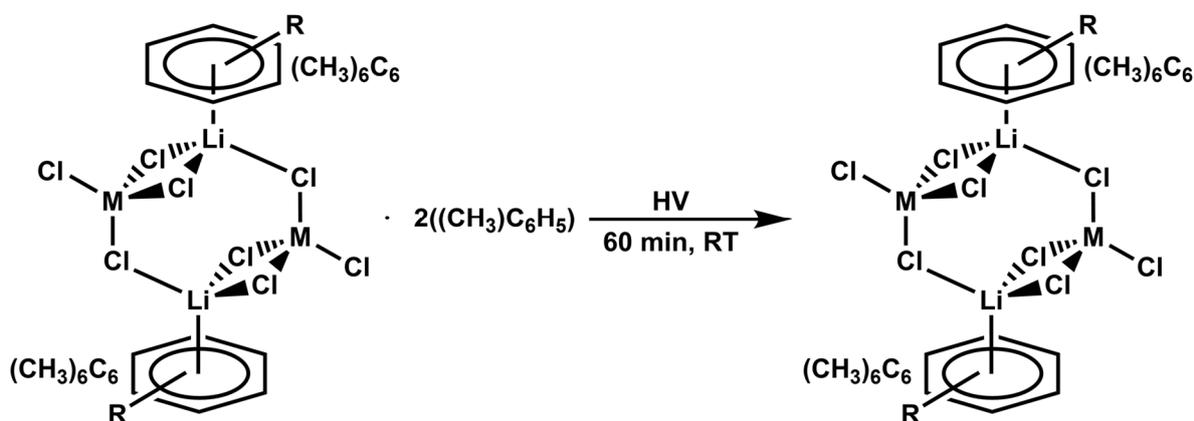


Schema 3.1: Reaktionsschema zur Darstellung dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe. **1:**  $M = Al$ ,  $\text{Aren1} = (\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ,  $\text{Aren2} = (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ; **2:**  $M = Al$ ,  $\text{Aren1} = (\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ,  $\text{Aren2} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; **4:**  $M = Ga$ ,  $\text{Aren1} = (\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ,  $\text{Aren2} = (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ; **6:**  $M = Al$ ,  $\text{Aren1} = (\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$ ,  $\text{Aren2} = (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ; **7:**  $M = Al$ ,  $\text{Aren1} = \text{Aren2} = 1,2,3,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ , hier ohne kokristallisierendes Aren.

Tabelle 3.1: Übersicht der nach Schema 3.1 dargestellten, dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe.

Verbindung	Anmerkung
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)}[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5]$ ( <b>1</b> )	farblose Kristalle aus blass hellgelber Lösung
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)}[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})]$ ( <b>2</b> )	farblose Kristalle aus blass hellgelber Lösung
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)}[\text{GaCl}_4] \cdot (\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5]$ ( <b>4</b> )	farblose Kristalle aus blass gelber Lösung
$[\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{HLi)}[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5]$ ( <b>6</b> )	farblose Kristalle aus blass oranger Lösung
$[\text{(1,2,3,5-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{Li)}[\text{AlCl}_4]$ ( <b>7</b> )	farblose Kristalle aus oranger Lösung

Die kristallinen Materialien können über mehrere Monate hinweg in der jeweiligen Mutterlauge aufbewahrt werden, ohne sichtlich einer Zersetzung zu unterliegen, jedoch wird mit der Zeit eine intensivere Färbung der flüssigen Phasen beobachtet. An der Luft tritt umgehend eine gelbe Färbung der Kristalle ein, bevor nach kurzer Zeit weiße, pulverförmige, mitunter feuchte Feststoffe entstehen, ebenso wie bei der Reaktion mit Wasser, wobei hier teils Gasentwicklung beobachtet werden kann. Werden farblose Kristalle der Verbindungen **1**, **2**, **4** und **6** von überstehender Lösung befreit und unter Schutzgas gelagert, so ist nach wenigen Minuten bis Stunden und unter zunächst oberflächlich auftretender Pulverbildung eine Trübung der Kristalle erkennbar, wobei dieser Vorgang erheblich beschleunigt wird, falls ein stetiger Schutzgasstrom direkt über die Kristalle geleitet oder gar ein Vakuum angelegt wird. Bereits nach wenigen Sekunden im dynamischen Vakuum (Raumtemperatur) sind Kristalle von **1**, **2**, **4** und **6** vollständig und unter Ausbildung weißer Pulver zersetzt und so können nach einstündigem Trocknen von **1** und **4** im Hochvakuum die entsprechenden solvatfreien Verbindungen **3** und **5** (siehe Schema 3.2; siehe auch Abbildung 3.1) erhalten werden.

Schema 3.2: Reaktionsschema zur Darstellung dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe. **3**: M = Al; **5**: M = Ga.

Im bisher beobachteten Zeitraum zeigen die unter Schutzgas gelagerten, trockenen Verbindungen **3** und **5** keine Anzeichen für eine Zersetzung auf und eine gelbe Färbung tritt an der Luft langsamer ein als im Falle der solvathaltigen Substanzen **1**, **2**, **4** und **6**, sodass die

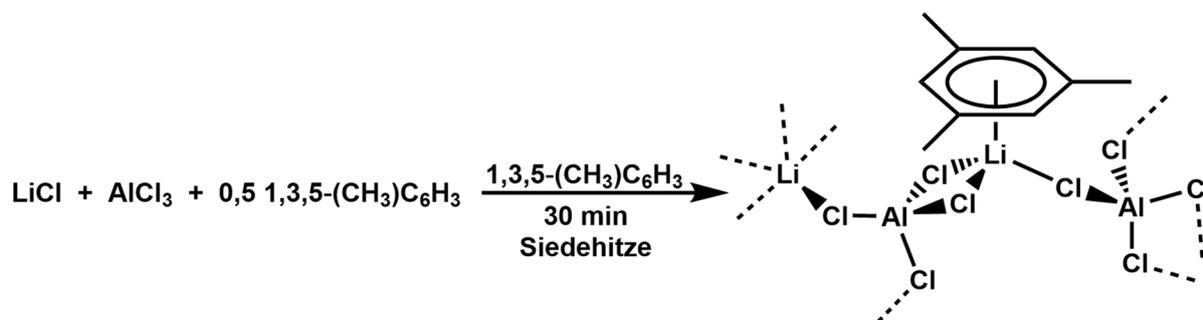
## Eigene Ergebnisse

rasche Handhabung außerhalb einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise zwecks Präparation von Proben für eine elementaranalytische Untersuchung, möglich ist.

Tabelle 3.2: Übersicht der nach Schema 3.2 dargestellten, dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe.

Verbindung	Anmerkung
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)]_2[\text{AlCl}_4]_2$ ( <b>3</b> )	weißes Pulver
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)]_2[\text{GaCl}_4]_2$ ( <b>5</b> )	weißes Pulver

Werden Lithiumchlorid und Aluminiumchlorid nach oben beschriebener Methode in reinem Mesitylen umgesetzt, so lassen sich zudem farblose Kristalle eines Schichtenpolymers, der Verbindung  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**) herstellen (Schema 3.3).



Schema 3.3: Reaktionsschema zur Darstellung des Schichtenpolymers  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**).

Das kristalline Material kann bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet und über Monate hinweg unter Schutzgas gelagert werden, reagiert jedoch unter Wärme- und Gasentwicklung heftig mit Wasser.

Einige weitere, ausgewählte Umsetzungen sind in Tabelle 3.3 zusammengetragen, führen jedoch nicht zu den gewünschten Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen. Kristalline Produkte können dabei gegebenenfalls durch eine röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten identifiziert werden (siehe Kapitel 4.5). Im Gegensatz zu den Reaktionen von Lithiumchlorid und Aluminiumchlorid in ausschließlich Isoduren oder Mesitylen, im Rahmen derer der dimere Komplex **7** beziehungsweise das Schichtenpolymer **8** synthetisiert werden können, wird bei den Umsetzungen äquimolarer Mengen dieser Substanzen in Toluol lediglich Lithiumtetrachloridoaluminat in Form farbloser Kristalle erhalten, ebenso wie im Falle einer entsprechenden Umsetzung mit Duren und nach Auflösen der anorganischen Substanzen in reinem Toluol. Nach der Umsetzung von Lithiumchlorid und Aluminiumchlorid in reinem *meta*- oder *para*-Xylen kann zunächst ebenfalls lediglich kristallines  $\text{LiAlCl}_4$  nachgewiesen werden, doch handelt es sich dabei um eine neue und somit die erst zweite bekannte Modifikation des ternären Salzes. Diese orthorhombische Modifikation ( $oP12$ ,  $Pmn2_1$ ) kann zudem, neben der

## Eigene Ergebnisse

seit Langem bekannten monoklinen Modifikation<sup>[227-228]</sup> (*mP24*, *P2<sub>1</sub>/c*), aus Lösungen der entsprechenden Salze und Hexaethylbenzen in Toluol kristallisiert werden. Eine detaillierte Diskussion hinsichtlich der Darstellung und Charakterisierung von  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**) soll in Kapitel 3.1.6 erfolgen.

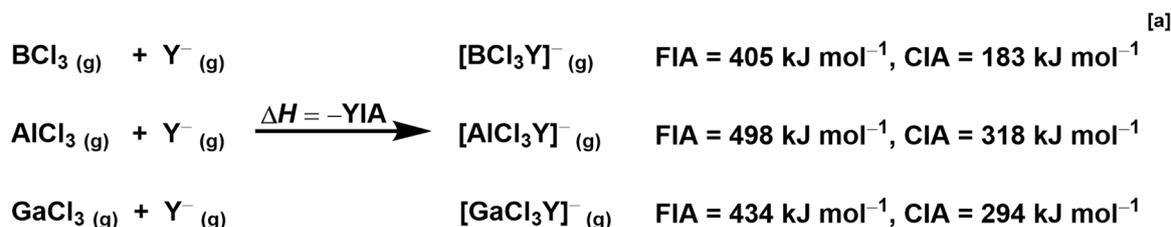
Tabelle 3.3: Kurze Beschreibung ausgewählter Umsetzungen, welche nicht zu den gewünschten Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen führen, hinsichtlich eingesetzter Edukte und Lösemittel, getätigter Beobachtungen sowie nachgewiesener Produkte. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 4.5. [a] Das dargestellte Produkt soll an späterer Stelle im Detail diskutiert werden (siehe Kapitel 3.1.6).

Edukte	Lösemittel	Anmerkung	Produkt
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{C}_6$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$ <sup>[a]</sup>
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 1,2,3,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 1,3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	$1,3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$ <sup>[a]</sup>
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	$1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$ <sup>[a]</sup>
$\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	farblose Kristalle	$\text{LiAlCl}_4$
$\text{LiCl} + \text{BCl}_3 + (\text{CH}_3)_6\text{C}_6$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	klare, farblose Lösung	-

Die Darstellung kristalliner Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe gelingt nach oben beschriebener Methode folglich nicht mit den verwendeten Dimethylbenzenen oder Toluol, was mit deren geringerer Basizität, quantitativ zu bewerten anhand des ersten Ionisationspotentials der Aromaten<sup>[229]</sup>, im Vergleich zu höher methylierten Arenen, oder mit deren geringerem sterischen Anspruch begründet werden kann. Wird die Lewis-Säure Aluminiumchlorid nicht durch Galliumchlorid sondern das leichtere Homologe ersetzt, so wird in Kombination mit Lithiumchlorid und Hexamethylbenzen nicht nur kein Lithium- $\pi$ -Arenkomplex gebildet beziehungsweise im Anschluss kristallisiert, vielmehr zeigen Rückwaagen der Reaktionsgefäße und NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass Lithiumchlorid in Gegenwart von Bortrichlorid und Hexamethylbenzen auch in siedendem Toluol nicht gelöst werden kann. Im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird hierbei kein Signal detektiert und das Singulett bei  $\delta = 45,67$  ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 17,0$  Hz) im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum entspricht dem, was für eine Lösung aus  $\text{BCl}_3$  in Toluol/*n*-Heptan erwartet werden kann (1M  $\text{BCl}_3$  in *n*-Heptan: <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128,39 MHz, 293 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46,61$  ppm (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 15,3$  Hz)). Hierfür verantwortlich ist die geringere Lewis-Acidität des Bortrichlorids gegenüber der des Aluminium- beziehungsweise Galliumchlorids, wobei die mittels quantenchemischer Methoden berechneten Fluoridionenaffinitäten (FIA) oder auch Chloridionenaffinitäten (CIA)

## Eigene Ergebnisse

als quantitatives Maß für die Stärke der Lewis-Säuren herangezogen werden können (siehe Schema 3.4).<sup>[230-233]</sup>



Schema 3.4: Schematische Erläuterung der Fluoridionenaffinität (FIA) und Chloridionenaffinität (CIA) anhand der Lewis-Säuren BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub>. [a] Die Zugehörigen FIA- und CIA-Werte sind der Literatur entnommen (BP86/SV(P)).<sup>[233]</sup> In einer zuvor erschienenen Publikation wird darauf hingewiesen, dass bspw. für festes AlCl<sub>3</sub> ein niedrigerer FIA-Wert gefunden wird (332 kJ mol<sup>-1</sup>) und höhere Aggregate, wie z.B. Al<sub>n</sub>X<sub>3n</sub>-Spezies, deutlich höhere FIA-Werte erreichen, doch halten die Autoren die Gasphasen-Werte für eine sinnvolle Näherung der mittleren Lewis-Acidität einer realen, aus Monomeren und Oligomeren gemischten, kondensierten oder flüssigen Phase.<sup>[232]</sup>

Wie anhand der Ergebnisse elementaranalytischer Untersuchungen zu erkennen ist (siehe Tabelle 3.4), gelingt die Isolierung der dargestellten Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **1** - **8** außerhalb der jeweiligen Mutterlauge oder des aromatischen Lösemittels, mit Ausnahme von **2**, lediglich im Falle der solvatreien Verbindungen **3**, **5** und **8**.

Tabelle 3.4: Theoretisch und elementaranalytisch bestimmte Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der dargestellten Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **1** - **8**. [a] Die kristallinen Produkte **1**, **2**, **4** und **6** werden nach Entfernen der jeweiligen Mutterlauge im Argonstrom getrocknet und der Messung zugeführt. [b] Die kristallinen Produkte **3**, **5**, **7** und **8** werden nach Entfernen der jeweiligen Mutterlauge bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet und der Messung zugeführt.

Verbindung	C-Gehalt [%]		H-Gehalt [%]	
	theor.	exp.	theor.	exp.
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_6][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ( <b>1</b> ) <sup>[a]</sup>	53,05	51,59	6,09	5,84
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_6][\text{AlCl}_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ( <b>2</b> ) <sup>[a]</sup>	47,98	48,37	5,15	5,00
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_6][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> ) <sup>[b]</sup>	42,64	42,49	5,37	5,40
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_6][\text{GaCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ( <b>4</b> ) <sup>[a]</sup>	48,26	46,30	5,54	5,55
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_6][\text{GaCl}_4]$ ( <b>5</b> ) <sup>[b]</sup>	37,85	37,52	4,77	4,89
$[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_5][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ( <b>6</b> ) <sup>[a]</sup>	51,95	49,52	5,81	5,83
$[\text{Li}(1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4)][\text{AlCl}_4]$ ( <b>7</b> ) <sup>[b]</sup>	38,75	35,44	4,55	4,30
$[\text{Li}(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)][\text{AlCl}_4]_2$ ( <b>8</b> ) <sup>[b]</sup>	22,92	23,01	2,56	2,63

Da **1**, **2**, **4** und **6** nach Entfernung der überstehenden Lösung und unter Pulverbildung kokristallisiertes Toluol oder Chlorbenzol abgeben (siehe Abbildung 3.1), auch wenn weder ein Unterdruck noch ein Schutzgasstrom direkt angelegt werden, werden in der Regel zu niedrige Kohlenstoffgehalte (**1**, **4** und **6**) gefunden und zudem wird die Präparation entsprechender Proben dadurch erschwert, dass die Handhabung der Substanzen, bedingt

## Eigene Ergebnisse

durch deren Dampfdruck, nicht in der Inertgasbox erfolgen kann, sondern an der Linie im Argon-Gegenstrom erfolgen muss.



Abbildung 3.1: Sichtbare Abgabe kokristallisierter Lösemittelmoleküle am Beispiel des Überganges von **1** zu **3**. Von links nach rechts: Bild 1: Farblose Kristalle von **1** in der Mutterlauge, sieben Stunden nach Abtrennen der heißen Reaktionslösung von überschüssigem LiCl; Bild 2: Farblose Kristalle von **1**, 30 Minuten nach Entfernung der Mutterlauge; Bild 3 und 4: Feuchte, farblose Kristalle von **1** und feuchtes, weißes Pulver von **3**, zehn Tage bzw. vier Monate nach Entfernung der Mutterlauge; Bild 5: Weißes, im Hochvakuum getrocknetes Pulver von **3**, vier Monate nach Entfernung der Mutterlauge.

In Anbetracht der Tatsache, dass die solvathaltigen Komplexe **3** und **5** ausgehend von Kristallen der solvathaltigen Verbindungen **1** beziehungsweise **4** hergestellt und in elementaranalysenreiner Form isoliert werden können, wird jedoch gezeigt, in Kombination mit den sauberen Schmelzpunkten (siehe Abbildung 3.2) und der anhand aufgenommener Pulverdiffraktogramme (siehe Kapitel 3.1.2) ersichtlichen Struktur und Phasenreinheit von **3** und **5**, dass auch die entsprechenden solvathaltigen Verbindungen (**1**, **2** und **4**) zuvor in reiner Form dargestellt wurden.

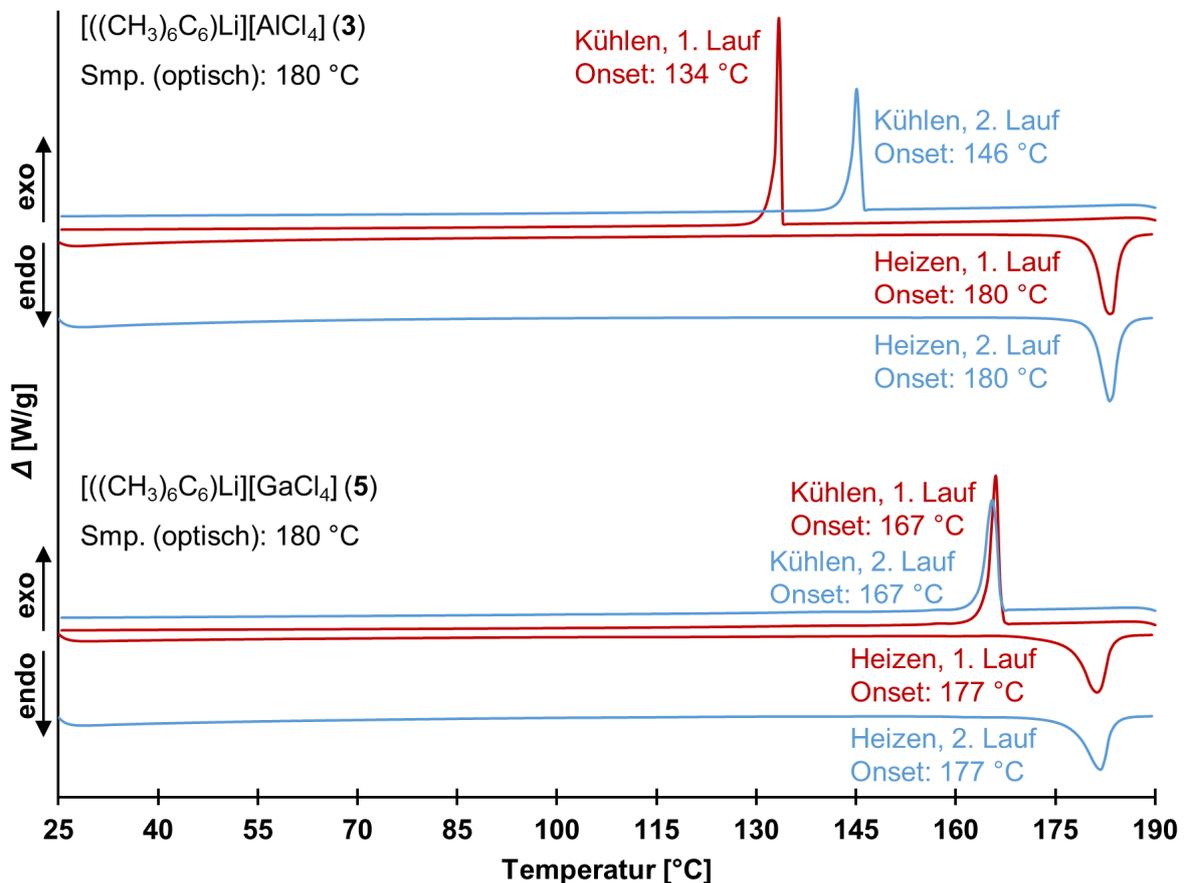


Abbildung 3.2: Aufgenommene DSC-Kurven der im Hochvakuum (RT) getrockneten, weißen Pulver von **3** (oben) und **5** (unten) im Bereich zwischen 25 und 190 °C bei 5 K/min.

## Eigene Ergebnisse

Anhand optischer Schmelzpunktbestimmungen kann den in Abbildung 3.2 ersichtlichen, endothermen Effekten das Schmelzen der jeweiligen Probe und den exothermen Effekten die Kristallisation der Substanzen zweifelsfrei zugeordnet werden. Die dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **3** und **5** schmelzen unter den gegebenen Bedingungen (siehe Kapitel 4.2.5 und 4.5) zunächst zersetzungsfrei bei 180 °C ( $T_{\text{peak}} = 183$  °C) beziehungsweise 177 °C ( $T_{\text{peak}} = 181$  °C), wobei die aluminiumhaltige Verbindung mit einer Unterkühlung von 30 - 40 °C stärker unterkühlt kristallisiert als der galliumhaltige Komplex (10 °C). Ein Vergleich mit Schmelzpunkten der Edukte und denkbarer anderweitiger Verbindungen untermauert zusätzlich, dass es sich hierbei um neuartige Verbindungen handelt (Schmelzpunkt [°C]: 605<sup>[234]</sup> (LiCl), 180<sup>[235]</sup> (AlCl<sub>3</sub>, sublimiert), 77<sup>[236]</sup> (GaCl<sub>3</sub>), 146<sup>[237-238]</sup> (LiAlCl<sub>4</sub>), 167<sup>[239]</sup> (LiGaCl<sub>4</sub>), 166<sup>[240]</sup> ((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>). Da die optische Bestimmung der Schmelzpunkte, sofern möglich, mittels Durchlichtmessungen und diesbezüglich einem standardisierten Schwellenwert von 30 % erfolgt, kann der so bestimmte Schmelzpunkt, wie im Falle von Verbindung **5**, ohne weitere Anpassung des Schwellenwertes von dem der DSC-Kurve zu entnehmenden Wert abweichen. Versuche zur Gewinnung einkristallinen Materials von **3** und **5** aus Lösungen in *n*-Hexan sind nicht erfolgreich, sodass anhand der im Rahmen dieser thermischen Analysen gewonnenen Erkenntnisse die Überlegung angestellt wird, Einkristalle aus der Schmelze zu generieren. Erste dahingehend an der Linie durchgeführte Experimente zeigen jedoch, dass während des langsamen Abkühlens der Schmelzen über mehrere Stunden Hexamethylbenzen in kalten Bereichen der Apparaturen abgeschieden wird und lediglich Lithiumtetrachloridoaluminat kristallisiert. Eine solche Zersetzung der Verbindungen wird schließlich umgangen, indem die Komplexe unter erhöhtem Druck in abgeschmolzenen Ampullen im Röhrenofen aufgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur gekühlt werden, wobei geeignete Kristalle für Einkristallstrukturanalysen gewonnen werden.

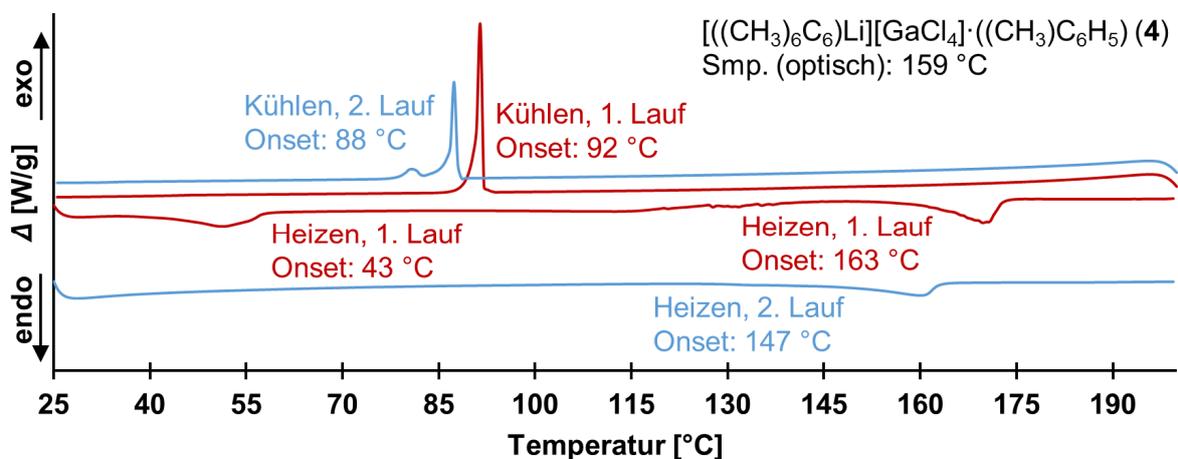


Abbildung 3.3: Aufgenommene DSC-Kurven der vorsichtig im Argonstrom getrockneten, farblosen Kristalle von **4** im Bereich zwischen 25 und 200 °C bei 5 K/min.

Am Beispiel der DSC-Kurve einer Probe von  $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{GaCl}_4]\cdot((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$  (**4**) (siehe Abbildung 3.3) ist ersichtlich, dass zusammen mit den dimeren Komplexen kokristallisiertes

## Eigene Ergebnisse

Lösemittel, in diesem Falle Toluol, schon bei Temperaturen (43 °C) deutlich unterhalb der Siedetemperatur des reinen Lösemittels abgegeben wird und der Schmelzpunkt des Komplexes anschließend mit etwa 163 °C merklich unterhalb dessen liegt, was für die sorgfältig getrocknete Verbindung  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]$  (**5**) gefunden wird. Zusätzliche Effekte, wie auch der während des zweiten Heizvorganges gefundene, signifikant niedrigere Schmelzpunkt, deuten dabei zusätzlich auf eine Zersetzung der Substanz hin. Die Abgabe des Toluols äußert sich optisch dadurch, dass oberhalb von etwa 40 °C die oberflächlich bereits mit wenig weißem Pulver bedeckten Kristalle zunächst aufklaren, bevor sich schließlich farblose Flüssigkeit oberhalb der gelben Schmelze abscheidet. Das Schichtenpolymer  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**) schmilzt mit 112 °C ( $T_{\text{peak}} = 115$  °C, siehe Abbildung 3.4) bei einer niedrigeren Temperatur als die dimeren Komplexe **3** und **5** und kristallisiert zudem, wie auch optisch beobachtet werden kann, mit einer stärkeren Unterkühlung von etwa 70 °C beziehungsweise in einigen Fällen erst während des erneuten Heizens der Schmelze.

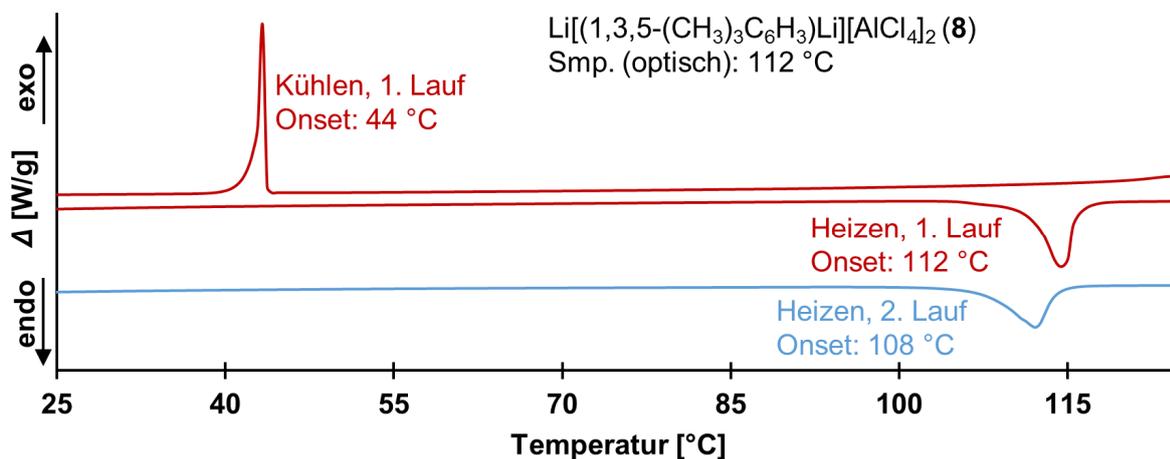
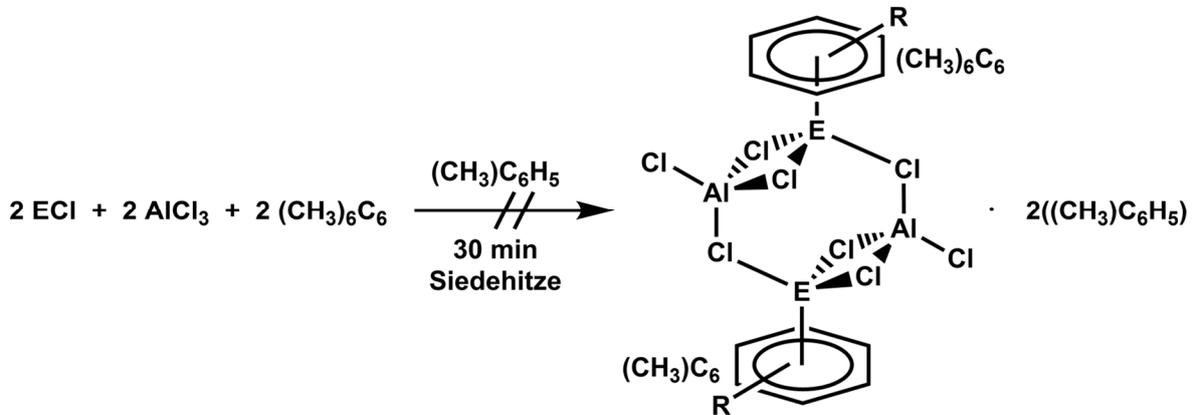


Abbildung 3.4: Aufgenommene DSC-Kurven der im Hochvakuum (RT) getrockneten Kristalle von **8** im Bereich zwischen 25 und 125 °C bei 5 K/min.

Auch hier wird im Rahmen des zweiten Heizvorganges mit 108 °C ( $T_{\text{peak}} = 112$  °C), womöglich bedingt durch die Zersetzung der Probe, eine niedrigere Schmelztemperatur gefunden. Werden Kristalle von **7** bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet, so kann stets ein messbarer Dampfdruck nachgewiesen werden und die elementaranalytisch bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt liegen unterhalb dessen, was für einen Komplex der Zusammensetzung  $[(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  erwartet wird, sodass die Vermutung nahe liegt, dass auch die komplexierende aromatische Komponente im Hochvakuum entfernt wird. Der Schmelzpunkt des so getrockneten Materials liegt mit 67 °C zudem weit unterhalb dessen, was für die dimeren Komplexe **3** und **5** gefunden wird. Ähnliches wird bei analoger Behandlung von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$  (**6**) beobachtet, wodurch die Isolierung des entsprechenden solvatreien Komplexes hier nicht gelingt.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit von **3** und **5** soll die Möglichkeit zur Darstellung von entsprechenden Natrium- und Kalium- $\pi$ -Arenkomplexen durch analoge Umsetzung von Natrium- oder Kaliumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen in Toluol untersucht werden (siehe Schema 3.5).



Schema 3.5: Aufgestelltes Reaktionsschema zur Darstellung dimerer Natrium- bzw. Kalium- $\pi$ -Arenkomplexe mit E = Na oder K in Analogie zur Synthese entsprechender Lithiumverbindungen.

In der Siedehitze kann auch hier in beiden Fällen die vollständige Auflösung des Aluminiumchlorids neben dem erneut im Überschuss eingesetzten Alkalimetallchlorid beobachtet werden und die heißen, hier gelben Lösungen werden ebenso über PTFE-Schläuche vom Feststoff getrennt. Im Falle der Umsetzung mit Natriumchlorid wachsen innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur eine Vielzahl farbloser, nadelförmiger Kristalle in der Lösung und nach weiteren 40 Stunden kommen einige wenige, farblose Plättchen sowie weißes, teilweise mikrokristallines Pulver hinzu.

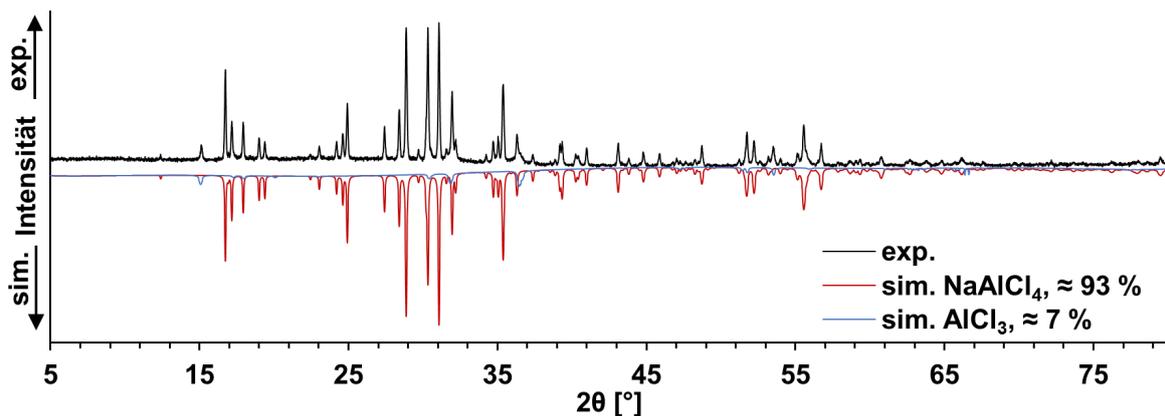


Abbildung 3.5: Aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm einer Querschnittsprobe des nach der Umsetzung von NaCl mit  $\text{AlCl}_3$  und  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$  in Toluol isolierten Feststoffes (schwarz) und anhand von Literaturdaten simulierte Pulverdiffraktogramme von  $\text{NaAlCl}_4$ <sup>[228]</sup> (rot) und  $\text{AlCl}_3$ <sup>[241]</sup> (blau).

Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall können Gitterkonstanten bestimmt und die farblosen Nadeln als Natriumtetrachloridoaluminat<sup>[228]</sup> identifiziert werden (siehe Kapitel 4.5.16), doch sind im Pulverdiffraktogramm einer Querschnittsprobe des isolierten

## Eigene Ergebnisse

Materials (siehe Abbildung 3.5) zusätzliche Reflexe erkennbar, die kristallinem Aluminiumchlorid<sup>[241]</sup> zuordenbar sind, dessen Anteil nach quantitativer Phasenanalyse zu etwa 7 % bestimmt wird. Nach einer im Sinne von Schema 3.5 durchgeführten Reaktion mit Hexaethylbenzen anstelle von Hexamethylbenzen wird ebenfalls lediglich kristallines  $\text{NaAlCl}_4$  nachgewiesen und auf eine nähere Untersuchung des entstehenden Pulvers verzichtet. In der nach Umsetzung von Kaliumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen erhaltenen Lösung sind nach etwa 13 Stunden bei 60 °C einige farblose, stäbchenförmige Kristalle zu erkennen, die jedoch rasch mit einer Schicht aus weißem, teilweise mikrokristallinem Pulver bedeckt werden, welches schließlich einen Großteil des optisch wahrnehmbaren Feststoffes ausmacht. Das an einem eher nadeligen Kristall durchgeführte Röntgenbeugungsexperiment zeigt auf, dass es sich bei dem untersuchten Material um Kaliumtetrachloridoaluminat handelt, jedoch um eine neue und bisher unbekannte Modifikation (*oP24*, *Pnna*) (10), deren Struktur an späterer Stelle im Detail diskutiert werden soll (siehe Kapitel 3.1.7). An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass im von einer Querschnittsprobe des isolierten Feststoffes aufgenommenen Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 3.6) lediglich Reflexe der bekannten, monoklinen Modifikation von  $\text{KAlCl}_4$ <sup>[242]</sup> (*mP24*, *P21*) und erneut von Aluminiumchlorid<sup>[241]</sup> erzeugte Reflexe gefunden werden, wobei nach quantitativer Phasenanalyse das ternäre Salz zu etwa 58 % in der Probe vorhanden ist.

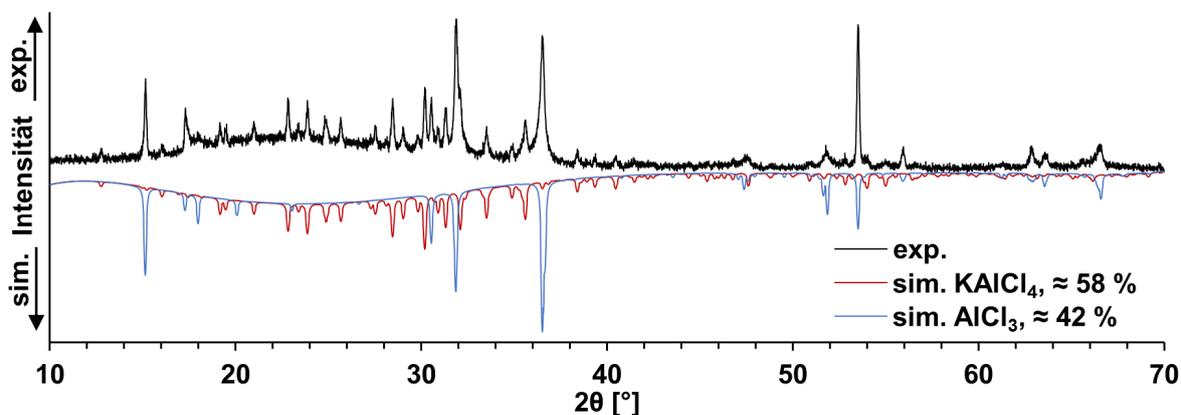
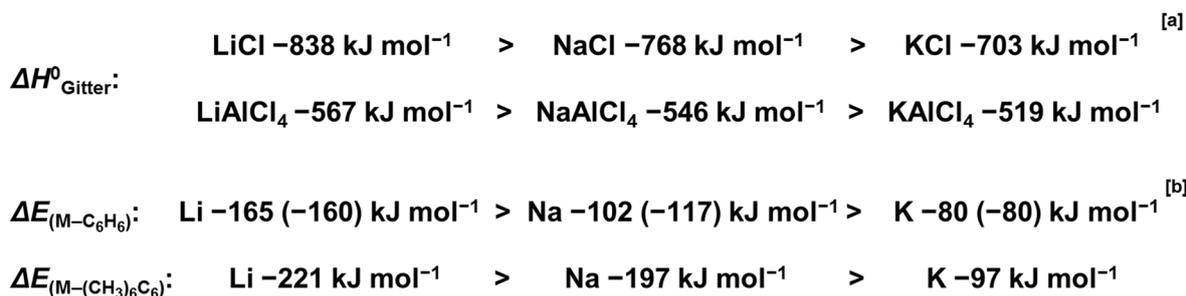


Abbildung 3.6: Aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm einer Querschnittsprobe des nach der Umsetzung von  $\text{KCl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  und  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$  in Toluol isolierten Feststoffes (schwarz) und anhand von Literaturdaten simulierte Pulverdiffraktogramme von  $\text{KAlCl}_4$ <sup>[242]</sup> (rot) und  $\text{AlCl}_3$ <sup>[241]</sup> (blau).

Es sollte somit festgehalten werden, dass sowohl Natriumchlorid als auch Kaliumchlorid in der Siedehitze und in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen in Toluol gelöst werden können, bezogen auf die Reaktionsgleichung dazu jedoch überschüssige Lewis-Säure notwendig ist, wie anhand des neben dem jeweiligen Alkalimetalltetrachloridoaluminat kristallisierenden Aluminiumchlorids zu erkennen ist. Die Synthese von kristallinen Natrium- oder Kalium- $\pi$ -Arenkomplexen gelingt unter den gewählten Bedingungen nicht. Hinsichtlich der Fragen, wieso Natrium- beziehungsweise Kaliumchlorid und Aluminiumchlorid nicht im

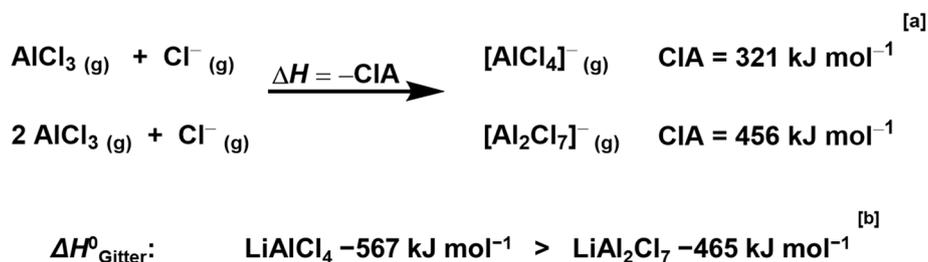
## Eigene Ergebnisse

Verhältnis 1:1 gelöst und keine  $\pi$ -Komplexe isoliert werden, liefern Gitterenergien der anorganischen, ternären und binären Salze<sup>[243-244]</sup> und Alkalimetall–Aren-Bindungsenergien<sup>[157-160, 163]</sup> erste Hinweise auf Antworten. Da die Gitterenergien der Alkalimetalltetrachloridoaluminat, wie auch die der Alkalimetallchloride, ausgehend von den Lithium- hin zu den Kaliumsalzen abnehmen, könnte zunächst von einer besseren Löslichkeit der Kaliumverbindungen ausgegangen werden. Demgegenüber steht jedoch die schwächere Wechselwirkung zwischen Kaliumionen und Benzen beziehungsweise Hexamethylbenzen im Vergleich mit entsprechenden Na-Aren- oder gar Li-Aren-Wechselwirkungen, also Bindungen, die während eines Solvatisierungsprozesses generiert werden müssen (siehe Schema 3.6).



Schema 3.6: Gitterenergien der Chloride und Tetrachloridoaluminat des Lithiums, Natriums und Kaliums (oben) und Bindungsenergien der Alkalimetallkation-Aren-Wechselwirkungen mit Aren = Benzen (mittig) und Hexamethylbenzen (unten). [a] Berechnete Gitterenergien der Alkalimetallchloride<sup>[243]</sup> und Alkalimetalltetrachloridoaluminat<sup>[244]</sup> sind der Literatur entnommen. [b] Berechnete M–Aren-Bindungsenergien mit Aren = Benzen<sup>[160]</sup> (MP2/6-31G\*\* für C und H, STO-3G\* für Ionen; Werte in Klammern entstammen experimentellen Messungen in der Gasphase<sup>[157-159]</sup>) und Hexamethylbenzen<sup>[163]</sup> (PBE/aug-TZ2P) sind ebenfalls der Literatur entnommen. Vergleichszeichen sind gemäß den Beträgen angegebener Werte orientiert.

Durch überschüssiges Aluminiumchlorid können nun höhere Aggregate, folglich  $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n)+1}^-$ - und dabei in erster Linie  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ -Spezies entstehen, wobei durch die höhere Chloridionenaffinität von 2  $\text{AlCl}_3$  gegenüber der von  $\text{AlCl}_3$ <sup>[245]</sup> die Löslichkeit der Alkalimetallchloride und der Salze des Typs  $\text{MAlCl}_4$  (mit M = Li, Na oder K) gesteigert und formal die Gitterenergien entsprechender Salze gesenkt werden, wie die berechnete Gitterenergie des hypothetischen Salzes  $\text{LiAl}_2\text{Cl}_7$ <sup>[246]</sup> andeutet (siehe Schema 3.7).



Schema 3.7: Chloridionenaffinitäten von Aluminiumchlorid und 2  $\text{AlCl}_3$  (G3MP2), sowie berechnete Gitterenergien von  $\text{LiAlCl}_4$  und  $\text{LiAl}_2\text{Cl}_7$ . [a] Angegebene CIA-Werte sind der Literatur entnommen.<sup>[245]</sup> [b] Gitterenergien von  $\text{LiAlCl}_4$  und dem hypothetischen Salz  $\text{LiAl}_2\text{Cl}_7$  sind ebenfalls der Literatur entnommen.<sup>[246]</sup> Vergleichszeichen sind gemäß den Beträgen angegebener Werte orientiert.

Während des Abkühlens der heißen Lösungen oder bei Raumtemperatur kristallisieren dann das jeweilige Alkalimetalltetrachloridoaluminat neben zusätzlichem Aluminiumchlorid aus, da

## Eigene Ergebnisse

die, verglichen mit Li–Aren-Bindungsenergien, schwachen Na–Aren- und K–Aren-Bindungsenergien die Ausbildung fester  $\pi$ -Komplexe, trotz des verhältnismäßig basischen Hexamethylbenzens, unter den gewählten Bedingungen nicht zulassen.

### 3.1.2 Kristallstrukturen dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe

Die Festkörperstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten, dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **1 - 7** werden anhand von am Einkristall durchgeführten Röntgenbeugungsexperimenten aufgeklärt, wobei in allen Fällen sowohl die Auswahl eines geeigneten Kristalls als auch die anschließende Messung bei tiefen Temperaturen im Stickstoffstrom erfolgt (für Details siehe Kapitel 4.2.1). Abbildung 3.7 und Tabelle 3.5 sollen zunächst einen Überblick über die zentralen Baueinheiten der Festkörper von **1 - 7** beziehungsweise ausgewählte Kristalldaten und Güteindices geben. Weitere Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmungen sind in Kapitel 4.5 zu finden, wogegen Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter dem Anhang (Kapitel 8) entnommen werden können, wie auch gegebenenfalls im Rahmen des Ergebnisteils nicht diskutierte Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Kristalldaten und Güteindices hinsichtlich der Kristallstrukturbestimmungen von **1 - 7**.

Verbindung	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>1</b> )	$P\bar{1}$	9,5667(5)	10,9714(6)	11,8817(7)
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ ( <b>2</b> )	$P\bar{1}$	9,5480(5)	10,9620(6)	11,7649(7)
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> )	$P\bar{1}$	8,6589(5)	9,3281(6)	11,0892(7)
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>4</b> )	$P\bar{1}$	9,5734(5)	10,9670(5)	11,8773(6)
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]$ ( <b>5</b> )	$P\bar{1}$	8,6538(5)	9,3157(5)	11,0981(5)
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>6</b> )	$P\bar{1}$	9,5145(6)	11,1034(7)	11,7687(7)
$[(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>7</b> )	$Pbca$	15,0058(14)	13,6130(8)	15,0863(10)

Verbindung	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Z	V [Å <sup>3</sup> ]	$R_1$ <sup>[a]</sup>	$wR_2$ <sup>[b]</sup>
<b>1</b>	64,182(4)	84,755(4)	81,273(4)	2	1109,17(11)	0,0403	0,1061
<b>2</b>	64,624(4)	85,278(5)	81,370(5)	2	1099,75(11)	0,0485	0,1205
<b>3</b>	81,663(5)	73,607(5)	77,504(5)	2	835,55(9)	0,0535	0,1304
<b>4</b>	64,103(4)	84,766(4)	81,304(4)	2	1108,45(10)	0,0441	0,1198
<b>5</b>	81,738(4)	73,594(4)	77,763(4)	2	835,40(8)	0,0366	0,0868
<b>6</b>	62,187(4)	83,049(5)	81,597(5)	2	1085,86(12)	0,0517	0,1370
<b>7</b>	90	90	90	8	3081,7(4)	0,0448	0,1112

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; mit  $l > 2\sigma(l)$

[b]  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)^2]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

# Eigene Ergebnisse

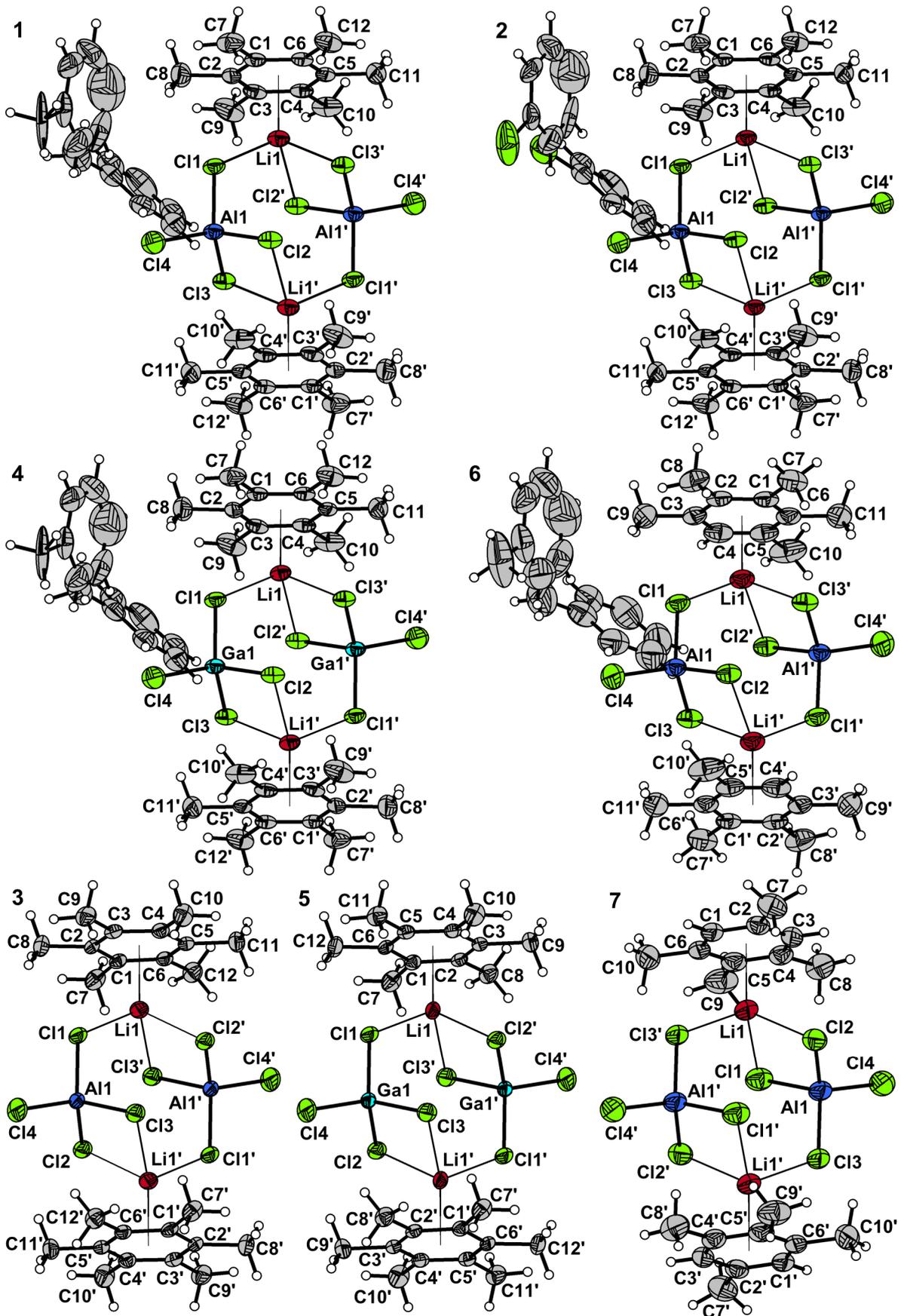


Abbildung 3.7: Gewählte asymmetrische Einheiten in den Festkörpern der Verbindungen 1 - 7 zuzüglich symmetrieäquivalenter Atome zwecks Vervollständigung der dimeren Bausteine. Gegebenenfalls vorhandene Fehlordnungen sollen in dieser Abbildung nicht dargestellt werden, finden jedoch im Verlaufe dieses Kapitels Erwähnung. Symmetriecodierung: ' 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten in den Festkörpern von **1** - **7** beinhalten stets ein arenkomplexiertes Lithiumatom wie auch ein koordinierendes Tetrachloridoaluminat oder Tetrachloridogallat-Fragment und im Falle von **1**, **2**, **4** und **6** zusätzlich zwei Toluol- beziehungsweise Chlorbenzen-Moleküle mit halber Besetzung der Atompositionen. Die in Abbildung 3.7 gezeigten, centrosymmetrischen Dimere werden durch ein entsprechend lokalisiertes Inversionszentrum erzeugt und deren gleichartiger Aufbau ist schon bei flüchtiger Betrachtung ersichtlich, zumal die Nummerierung der Atome hier zum Teil in Abhängigkeit ihrer Abstände zum Lithiumatom erfolgt. Jedes der beiden Lithiumatome ist zunächst von drei Chloratomen der beiden zwischen ihnen befindlichen Tetrachloridometallate umgeben, wobei die  $MCl_4^-$ -Einheiten ( $M = Al$  oder  $Ga$ ) in entgegengesetzten Richtungen chelatisierend und einfach koordinieren und somit zwei terminale Chloratome je Dimer verbleiben. Die Koordinationssphären der so verbrückten Alkalimetallatome werden durch je ein Arenmolekül vervollständigt. Eine vergleichbare Verknüpfung zweier arenkomplexierter Hauptgruppenmetall-Fragmente wird in den dimeren, kationischen Bismut- $\pi$ -Arenkomplexen  $[(Aren)BiCl_2][AlCl_4]$  ( $Aren = (CH_3)_6C_6^{[104]}$ ,  $(CH_3)_5C_6H^{[102]}$  und  $1,2,4,5-(CH_3)_4C_6H_2^{[102]}$ ) und  $[(CH_3)_6C_6]BiCl_2][GaCl_4]^{[114]}$  vorgefunden und erinnert zudem an Strukturen dimerer, teilweise gemischter Bis(aren)-Komplexe des niedervalenten Galliums<sup>[16, 19-20]</sup> und Thalliums<sup>[40-42]</sup> (siehe auch Abbildung 1.1, Abbildung 1.3 und Abbildung 1.9).

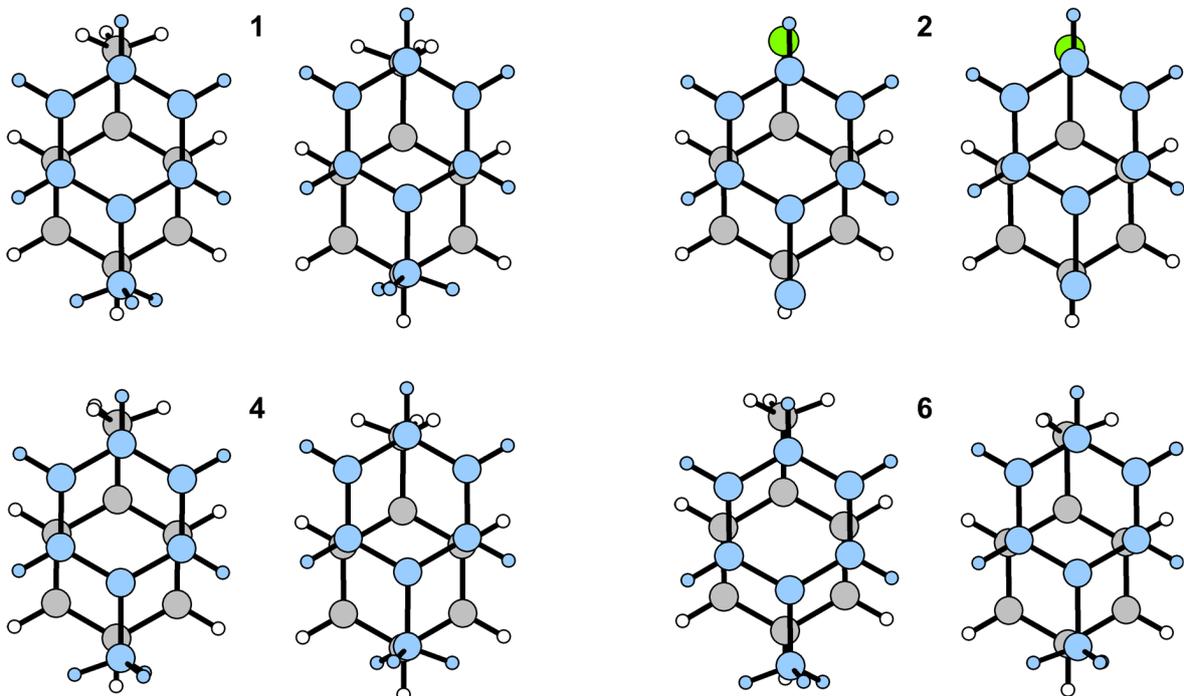


Abbildung 3.8: Fehlordnungsmodele für die Paare kristallographisch unabhängiger und auf Inversionszentren lokalisierter Toluol- und Chlorbenzenmoleküle in den Festkörpern der Verbindungen **1** (oben links), **2** (oben rechts), **4** (unten links) und **6** (unten rechts) mit einem Besetzungsfaktor jeder Atomposition von 0,5.

Mit Ausnahme von **7** ( $Pbca$ ) kristallisieren alle Komplexe in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , doch können lediglich  $(((CH_3)_6C_6)Li)[AlCl_4] \cdot ((CH_3)_6C_6H_5)$  (**1**) und die entsprechende galliumhaltige

## Eigene Ergebnisse

Verbindung **4**, wie auch  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**3**) und **5**, als zueinander isotyp bezeichnet werden, wohingegen die zusammen mit Lösemittelmolekülen kristallisierenden Komplexe **1**, **2**, **4** und **6** gemeinsam betrachtet lediglich homöotyp kristallisieren.

Die zwei im Falle von **1**, **2**, **4** und **6** pro Dimer und damit auch pro Elementarzelle kokristallisierenden, kristallographisch unabhängigen Toluen- oder Chlorbenzenmoleküle kommen fehlgeordnet auf Inversionszentren zu liegen und werden diesem Sachverhalt entsprechend verfeinert, sodass die zweite Position, relativ zur ersten Position, in etwa als um  $180^\circ$  verdreht bezeichnet werden kann (siehe Abbildung 3.8; weitere Details in Kapitel 4.5). In den Festkörpern von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)$  (**6**) und  $[(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**7**) wird zudem eine Fehlordnung der komplexierenden Methylbenzene beobachtet, die im Falle von **7** auch mit einer Fehlordnung zweier Chloratome des anorganischen Gerüsts in Verbindung gebracht werden kann. Nach dem in Abbildung 3.9 gezeigten Fehlordnungsmodell sind die Anteile der Teillagen in **6** und **7** zu 89 % und 11 % beziehungsweise 92 % und 8 % bestimmt (weitere Details in Kapitel 4.5).

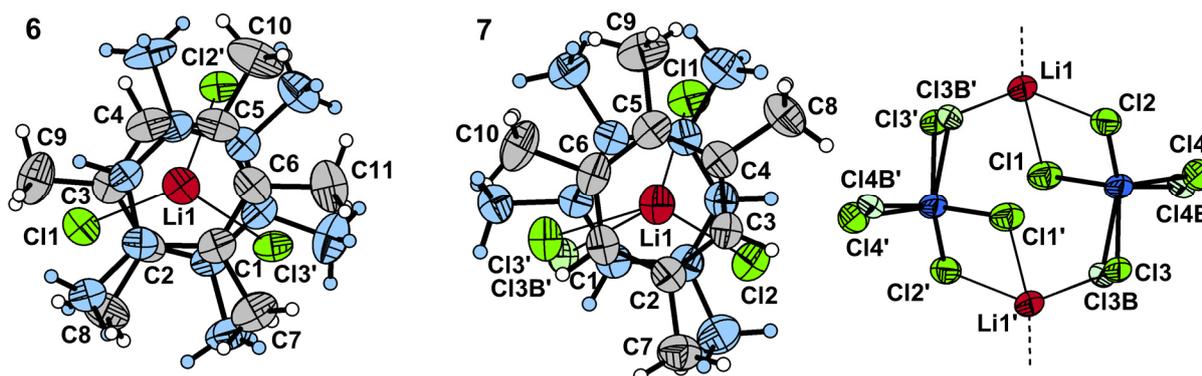


Abbildung 3.9: Fehlordnungsmodell mit zwei Teillagen für das komplexierende Pentamethylbenzenmolekül in **6** (links) und das Isodurenmolekül (mittig) wie auch zwei Chloratome (rechts) in **7**. Der Anteil der zweiten Teillage (links hellblaue Atome und mittig bzw. rechts hellblaue und blass grüne Atome) kann im Falle von **6** zu 11 % und im Falle von **7** zu 8 % bestimmt werden. Die Kohlenstoffatome C1B bis C11B (**6**) und C1B bis C10B (**7**) der Aromaten sind, wie auch die zugehörigen Wasserstoffatome, in Anlehnung an die erste Teillage und unter Berücksichtigung der „Drehung“ senkrecht zur jeweiligen Molekülebene nummeriert. Symmetriecodierung: ' 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Die Positionen der zweiten Teillagen können gegenüber denen der ersten Teillagen näherungsweise als um die jeweilige Verbindungsachse zwischen Lithiumatom und dem Zentrum des Aromaten ( $Z_{Ar}$ ) verdreht bezeichnet werden und werden in der weiteren Diskussion zunächst vernachlässigt.

Wie in Kapitel 3.1.1 erwähnt werden  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**3**) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]$  (**5**) aus **1** und **4** durch das Entfernen kokristallisierter Toluolmoleküle im Vakuum hergestellt und zunächst in Form weißer Pulver mit 66 %-iger (**3**) beziehungsweise 77 %-iger (**5**) Ausbeute isoliert, bevor aus Schmelzen dieser Pulver, unter den gewählten Bedingungen, einkristallines Material gewonnen wird. Ein Vergleich der an den Pulvern aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme mit anhand der jeweiligen Einkristallstrukturdaten simulierten

## Eigene Ergebnisse

Diffraktogrammen (siehe Abbildung 3.10) bestätigt die im Rahmen der Einkristallstrukturanalysen entwickelten Strukturmodelle für Festkörper von **3** und **5**, sowie die Phasenreinheit der isolierten Materialien, welche Elementaranalysen und differenzkalorimetrische Untersuchungen bereits vermuten ließen (siehe Kapitel 3.1.1).

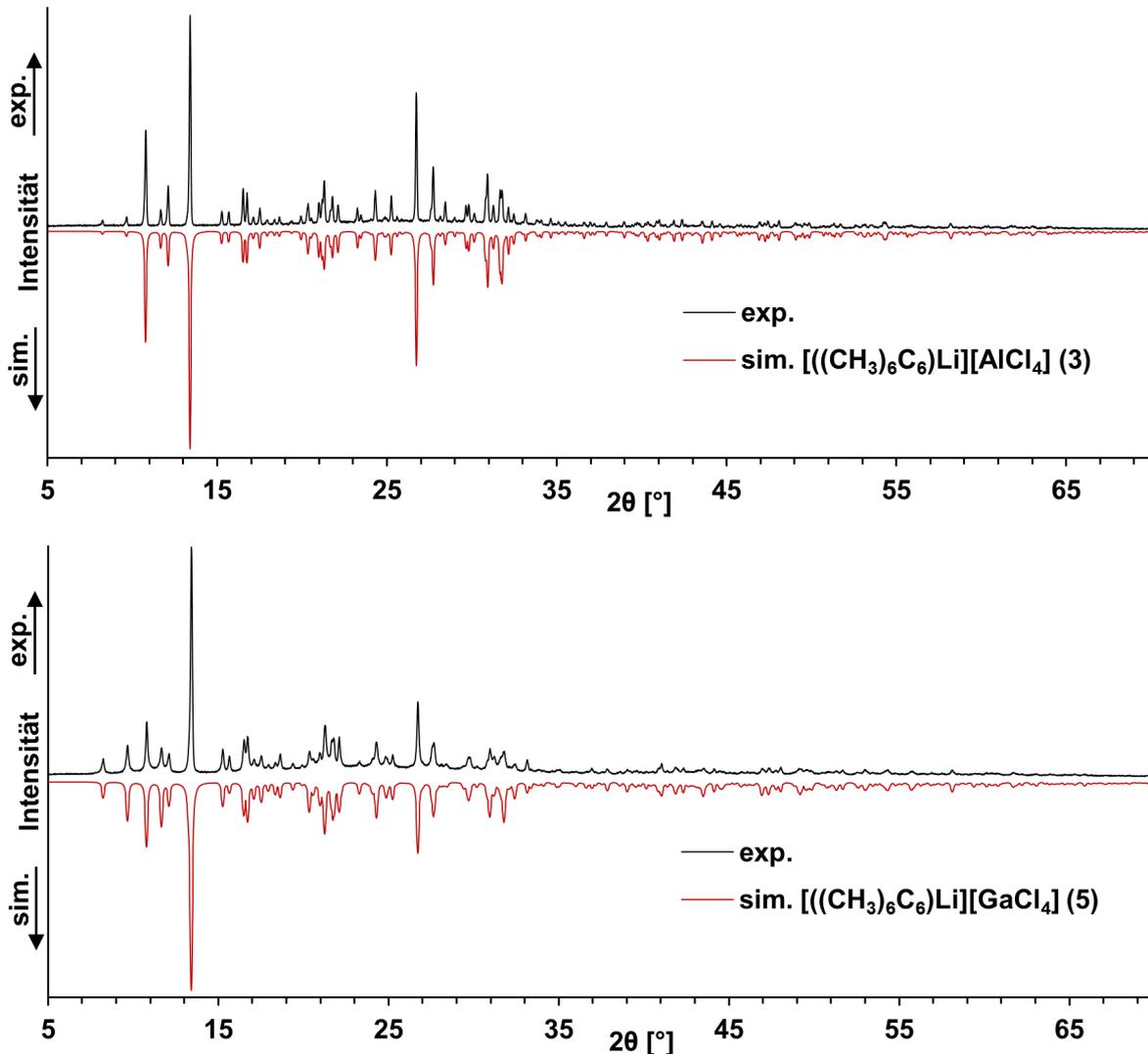


Abbildung 3.10: Aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben weißer Pulver von [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>] (**3**) (oben, schwarz) und [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>] (**5**) (unten, schwarz) zuzüglich der auf Basis von Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramme (rot).

Bei Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme von **3** und **5** lässt sich zudem die Isotypie der Strukturen beider Verbindungen erkennen, wie auch schon anhand der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen. Die größeren Halbwertsbreiten der im Diffraktogramm von **5** gezeigten Reflexe können dabei auf eine geringere Partikelgröße des kristallinen Materials zurückgeführt werden, bedingt durch die umgehende, rasche und vollständige Entfernung kokristallisierter Toluolenmoleküle aus [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>]·((CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (**4**) im Hochvakuum, wohingegen im Falle von **3** beziehungsweise [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>]·((CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (**1**) die Lösemittelmoleküle vorsichtig im Vakuum entfernt werden, sodass die Entstehung größerer Kristallite begünstigt ist.

### 3.1.2.1 Struktur des anorganischen Gerüsts

Die Lithiumatome in **1 - 7** sind von drei Chloratomen, zwei zugehörig zu einem und eines zugehörig zum anderen Tetrachloridometallat-Baustein, sowie einem Arenliganden koordiniert, sodass die Koordinationsfigur der Alkalimetallkationen, in Anbetracht der korrespondierenden Li–Cl-Bindungslängen und Cl–Li–Cl-Winkel (siehe Tabelle 3.6), als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden kann. Mit Ausnahme der Situation im Festkörper von **7** ist in allen Fällen die Bindung zwischen dem Li-Atom und dem Chloratom des nicht chelatisierenden  $MCl_4^-$ -Fragmentes am kürzesten, doch ist der Bereich zwischen 2,463(7) Å und 2,579(7) Å, in welchem die Li–Cl-Bindungen divergieren, grundsätzlich klein. Werden die Längen der Li–Cl-Kontakte in **1 - 7** mit entsprechenden Abständen in kristallinem Lithiumchlorid ( $d(\text{Li–Cl}) = 2,5315(8) \text{ Å}^{[247]}$ ) und Lithiumtetrachloridoaluminat ( $d(\text{Li–Cl}) = 2,475(7) - 2,841(7) \text{ Å}^{[228]}$ ) oder Lithiumtetrachloridogallat ( $d(\text{Li–Cl}) = 2,491(16) - 2,826(16) \text{ Å}^{[239]}$ ) verglichen, so ist das Vorliegen einer hauptsächlich ionischen Wechselwirkung zwischen den annähernd ideal  $\eta^6$ -arenkomplexierten Lithiumatomen (siehe Kapitel 3.1.2.2) und den  $MCl_4^-$ -Anionen ( $M = \text{Al}$  oder  $\text{Ga}$ ) naheliegend.

Tabelle 3.6: Li–Cl-Abstände [Å] und Cl–Li–Cl-Winkel [°] in den Festkörpern von **1 - 7** und anhand der Abstände abgeleitete Bindungsordnungssummen  $\sum s(\text{Li–Cl})$  (siehe Kapitel 3.1.2.2). [a] Hier Cl2 anstatt Cl2'. Symmetriecodierung: ' 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Verbindung	Li1–Cl1	Li1–Cl2'	Li1–Cl3'	$\sum s(\text{Li–Cl})$
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>1</b> )	2,479(4)	2,499(4)	2,537(4)	0,602(13)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{(C}_6\text{H}_5\text{Cl)}$ ( <b>2</b> )	2,488(5)	2,509(5)	2,542(5)	0,589(16)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> )	2,463(7)	2,494(6)	2,579(7)	0,595(21)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>4</b> )	2,474(5)	2,500(5)	2,537(5)	0,604(16)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{GaCl}_4]$ ( <b>5</b> )	2,467(6)	2,479(5)	2,568(6)	0,606(18)
$[\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{H})\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>6</b> )	2,449(6)	2,488(6)	2,565(6)	0,613(20)
$[\text{(1,2,3,5-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>7</b> )	2,493(5)	2,505(5) <sup>[a]</sup>	2,509(6)	0,605(17)

Verbindung	Cl1–Li1–Cl2'	Cl1–Li1–Cl3'	Cl2'–Li1–Cl3'
<b>1</b>	100,11(13)	100,44(13)	83,77(11)
<b>2</b>	99,41(17)	100,96(17)	83,56(15)
<b>3</b>	100,3(2)	102,6(2)	82,96(19)
<b>4</b>	100,23(18)	100,68(18)	85,34(16)
<b>5</b>	100,4(2)	103,0(2)	84,84(17)
<b>6</b>	104,3(2)	99,0(2)	83,21(17)
<b>7</b>	84,40(15) <sup>[a]</sup>	101,05(18)	104,20(19) <sup>[a]</sup>

## Eigene Ergebnisse

Der stets kleinste Cl–Li–Cl-Winkel wird mit  $82,96(19)^\circ$  bis  $85,34(16)^\circ$  erwartungsgemäß zwischen dem Li-Atom und den Cl-Atomen des chelatisierenden  $MCl_4^-$ -Bausteines gefunden, wobei der entsprechende Cl–M–Cl-Winkel ( $102,15(3)^\circ$  -  $103,36(5)^\circ$ ) ebenfalls deutlich kleiner ist als die anderen Winkel dieser Art (siehe Tabelle 3.8).

Tabelle 3.7: Mittels quantenchemischer Rechnungen (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) ermittelte Li–Cl-Abstände [Å] und Cl–Li–Cl-Winkel [°] in den dimeren Bausteinen von **1** - **7** und anhand der Abstände abgeleitete Bindungsordnungssummen  $\sum s(\text{Li}-\text{Cl})$  (siehe Kapitel 3.1.2.2). [a] Dimerer Baustein in **1** - **3**. [b] Dimerer Baustein in **4** und **5**. [c] Dimerer Baustein in **6**. [d] Dimerer Baustein in **7**. Die Bezeichnungen einzelner Atome sind an die Bezeichnungen der Atompositionen im jeweiligen Festkörper angepasst (LiA  $\triangleq$  Li1, CIA  $\triangleq$  Cl1, CIB  $\triangleq$  Cl2, CIC  $\triangleq$  Cl3 und CID  $\triangleq$  Cl4).

Verbindung	LiA–CIA	LiA–CIB	LiA–CIC	$\sum s(\text{Li}-\text{Cl})$
$\{[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]\}_2$ ( <b>3</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[a]</sup>	2,512	2,497	2,505	0,602
$\{[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]\}_2$ ( <b>5</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[b]</sup>	2,506	2,501	2,511	0,599
$\{[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Li}][\text{AlCl}_4]\}_2$ ( <b>6</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[c]</sup>	2,501	2,480	2,497	0,621
$\{[(1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]\}_2$ ( <b>7</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[d]</sup>	2,466	2,486	2,481	0,647

Verbindung	CIA–LiA–CIB	CIA–LiA–CIC	CIB–LiA–CIC
<b>3</b> <sub>calc.</sub> <sup>[a]</sup>	101,73	101,40	85,12
<b>5</b> <sub>calc.</sub> <sup>[b]</sup>	101,91	101,38	86,35
<b>6</b> <sub>calc.</sub> <sup>[c]</sup>	103,71	101,16	85,51
<b>7</b> <sub>calc.</sub> <sup>[d]</sup>	85,99	104,56	105,20

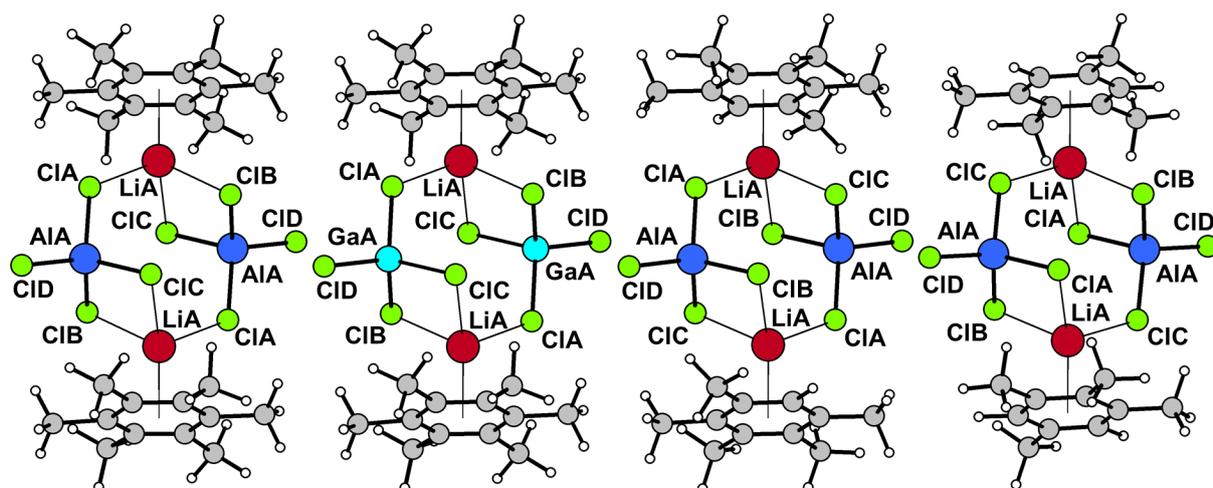


Abbildung 3.11: Darstellung der dimeren Bausteine  $\{[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]\}_2$  (**3**<sub>calc.</sub>),  $\{[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]\}_2$  (**5**<sub>calc.</sub>),  $\{[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Li}][\text{AlCl}_4]\}_2$  (**6**<sub>calc.</sub>) und  $\{[(1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]\}_2$  (**7**<sub>calc.</sub>) auf Basis quantenchemischer Rechnungen (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) entnommener Atomkoordinaten und mit Hilfe des Graphikprogrammes Diamond<sup>[253]</sup> (Atomradien gemäß dem Standardmodell des Graphikprogrammes). Die Bezeichnungen einzelner Atome sind an die Bezeichnungen der Atompositionen im jeweiligen Festkörper angepasst (LiA  $\triangleq$  Li1, AIA  $\triangleq$  Al1, GaA  $\triangleq$  Ga1, CIA  $\triangleq$  Cl1, CIB  $\triangleq$  Cl2, CIC  $\triangleq$  Cl3 und CID  $\triangleq$  Cl4).

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.8: M–Cl-Abstände [Å] und Cl–M–Cl-Winkel [°] in den Festkörpern von **1** - **7** (M = Al oder Ga).

Verbindung	M1–Cl1	M1–Cl2	M1–Cl3	M1–Cl4
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>1</b> )	2,1485(8)	2,1474(9)	2,1429(8)	2,1010(9)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]·(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) ( <b>2</b> )	2,1484(11)	2,1452(12)	2,1445(11)	2,1019(12)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )	2,1471(14)	2,1519(15)	2,1451(15)	2,1016(15)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>4</b> )	2,1871(8)	2,1908(9)	2,1849(8)	2,1380(9)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> )	2,1853(9)	2,1940(10)	2,1831(9)	2,1384(10)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Li][AlCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>6</b> )	2,1452(12)	2,1457(13)	2,1410(13)	2,0962(14)
[(1,2,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>7</b> )	2,1483(12)	2,1392(12)	2,1440(20)	2,1096(14)

Verb.	Cl1–M1–Cl2	Cl1–M1–Cl3	Cl1–M1–Cl4	Cl2–M1–Cl3	Cl2–M1–Cl4	Cl3–M1–Cl4
<b>1</b>	109,94(3)	110,73(3)	110,14(4)	103,20(3)	111,16(4)	111,49(4)
<b>2</b>	110,02(5)	110,59(5)	110,00(5)	103,36(5)	111,34(5)	111,38(5)
<b>3</b>	109,80(6)	111,29(6)	109,51(6)	102,92(6)	110,87(7)	112,30(7)
<b>4</b>	110,02(3)	111,03(3)	110,18(4)	102,54(3)	111,34(4)	111,52(4)
<b>5</b>	109,93(4)	111,63(4)	109,49(4)	102,15(3)	111,03(4)	112,43(5)
<b>6</b>	109,83(5)	110,63(5)	109,71(6)	103,01(5)	111,31(6)	112,19(6)
<b>7</b>	103,08(5)	110,48(7)	111,89(7)	109,76(8)	111,80(7)	109,68(8)

Tabelle 3.9: Mittels quantenchemischer Rechnungen (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) ermittelte M–Cl-Abstände [Å] und Cl–M–Cl-Winkel [°] in den dimeren Bausteinen von **1** - **7** (M = Al oder Ga). [a] Dimerer Baustein in **1** - **3**. [b] Dimerer Baustein in **4** und **5**. [c] Dimerer Baustein in **6**. [d] Dimerer Baustein in **7**. Die Bezeichnungen einzelner Atome sind an die Bezeichnungen der Atompositionen im jeweiligen Festkörper angepasst (AlA ≙ Al1, GaA ≙ Ga1, ClA ≙ Cl1, ClB ≙ Cl2, ClC ≙ Cl3 und ClD ≙ Cl4).

Verbindung	MA–ClA	MA–ClB	MA–ClC	MA–ClD
{[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> ( <b>3</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[a]</sup>	2,1638	2,1655	2,1646	2,1134
{[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> ( <b>5</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[b]</sup>	2,2084	2,2136	2,2124	2,1564
{[((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Li][AlCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> ( <b>6</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[c]</sup>	2,1648	2,1641	2,1666	2,1130
{[(1,2,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> ( <b>7</b> <sub>calc.</sub> ) <sup>[d]</sup>	2,1707	2,1658	2,1650	2,1096

Verb.	ClA–MA–ClB	ClA–MA–ClC	ClA–MA–ClD	ClB–MA–ClC	ClB–MA–ClD	ClC–MA–ClD
<b>3</b> <sub>calc.</sub>	109,77	109,87	110,59	102,74	111,64	111,98
<b>5</b> <sub>calc.</sub>	110,01	110,12	110,68	101,58	111,87	112,26
<b>6</b> <sub>calc.</sub>	110,02	109,79	110,55	102,58	111,87	111,77
<b>7</b> <sub>calc.</sub>	102,30	109,37	111,99	109,85	112,50	110,55

Darin und in der gefundenen M–Cl-Bindungslängenvarianz (siehe Tabelle 3.8) äußert sich die signifikante Abweichung der Geometrie der Tetrachloridometallat-Bausteine in den Festkörpern von **1 - 7** von der idealen Tetraedersymmetrie, so ist die Bindung zwischen den Aluminium- beziehungsweise Galliumatomen und den terminalen Chloratomen (2,0962(14) - 2,1096(14) Å für M = Al und 2,1380(9) bzw. 2,1384(10) Å für M = Ga) stets kürzer als die jeweiligen weiteren M–Cl-Bindungen. Die mittels quantenchemischer Rechnungen bestimmten Atomabstände und Bindungswinkel (siehe Tabelle 3.7 und Tabelle 3.9) zeigen hierbei eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten. Bedingt durch die in **1 - 7** realisierte Verbrückung der arenkomplexierten Lithiumatome zu Dimeren können unterschiedliche Achtringe, bestehend aus vier Cl-, zwei Al- oder Ga- und zwei Li-Atomen, definiert werden. Wird das Zentrum der sechs Ringkohlenstoffatome des koordinierenden Aromaten als Kontaktpunkt für das Li-Atom definiert, so können die Komplexe auch als Ringe aus vier über Kanten und Ecken verknüpften Tetraedern mit zwei terminalen Cl-Atomen und Methylbenzenmolekülen verstanden werden (siehe Abbildung 3.12).

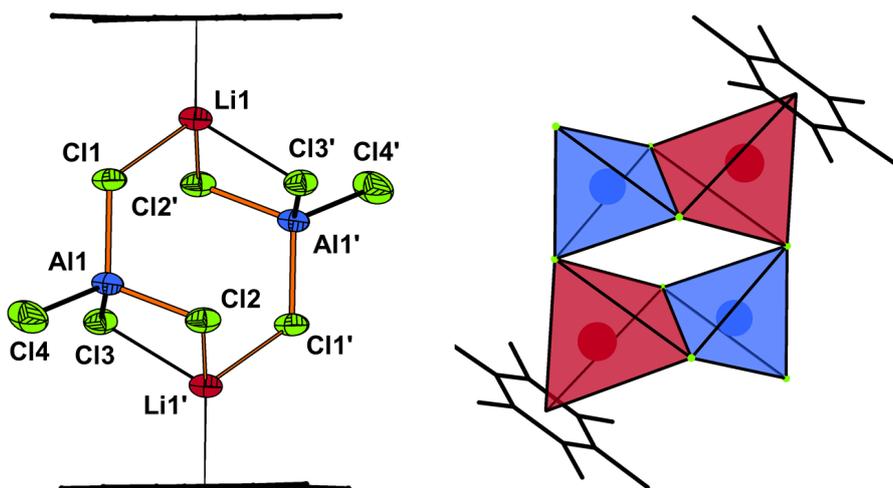


Abbildung 3.12: Verdeutlichung eines möglichen Achtringmotives durch orange Bindungen (links) und Darstellung eines dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexes als Ring aus vier über Kanten und Ecken verknüpften Tetraedern (rechts) am Beispiel von  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$  (**1**). Wasserstoffatome sind zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt. Symmetriecodierung: ' 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Verglichen mit der Situation in den Festkörpern von  $\text{LiCl}^{[247]}$ ,  $\text{LiAlCl}_4^{[228]}$  oder  $\text{LiGaCl}_4^{[239]}$ , in welchen die Li-Atome oktaedrisch beziehungsweise verzerrt oktaedrisch von sechs Cl-Atomen koordiniert sind, werden in **1 - 7** formal drei dieser Cl-Kontakte durch die aromatische Komponente ersetzt und der Winkel zwischen der besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings und der besten Ebene durch die jeweiligen drei Cl-Atome ist in allen Fällen klein (1,59(9) - 4,15(8)°), folglich liegen die Ebenen annähernd parallel. Der im Festkörper grundsätzlich ähnliche Aufbau der dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe wird durch einige ausgewählte und in Tabelle 3.10 zusammengetragene Strukturparameter zusätzlich deutlich.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.10: Ausgewählte Daten bezüglich der Strukturen der dimeren Bausteine in den Festkörpern von **1 - 7** (M = Al oder Ga). Abstände in [Å]. [a] WZBE: Winkel zwischen der besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings und der besten Ebene durch die Atome Cl1, Cl2' und Cl3' (**1 - 6**) bzw. Cl1, Cl2 und Cl3' (**7**) in [°].

Verbindung	Li1...Li1'	Li1...M1	Li1...M1'	WZBE <sup>[a]</sup>
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)][AlCl}_4\text{]} \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>1</b> )	5,520(7)	4,046(4)	3,194(4)	1,59(9)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)][AlCl}_4\text{]} \cdot \text{(C}_6\text{H}_5\text{Cl)}$ ( <b>2</b> )	5,531(9)	4,052(5)	3,200(5)	1,67(12)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)][AlCl}_4\text{}]$ ( <b>3</b> )	5,509(12)	4,035(6)	3,230(7)	2,06(16)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)][GaCl}_4\text{]} \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>4</b> )	5,533(10)	4,050(5)	3,206(5)	1,80(12)
$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li)][GaCl}_4\text{}]$ ( <b>5</b> )	5,506(11)	4,039(6)	3,227(5)	2,42(14)
$[\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{HLi)][AlCl}_4\text{]} \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>6</b> )	5,474(11)	4,022(6)	3,215(6)	1,7(6)
$[\text{(1,2,3,5-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{Li)][AlCl}_4\text{}]$ ( <b>7</b> )	5,409(9)	3,175(5)	4,040(5)	4,15(8)

### 3.1.2.2 Lithium-Aren-Wechselwirkung

Bei gegebener Standardabweichung kann von einer annähernd idealen  $\eta^6$ -Koordination der Lithiumatome in **1 - 7** durch die Arenmoleküle gesprochen werden. Dieser Sachverhalt wird zum einen bei Betrachtung von Abbildung 3.13 deutlich und zum anderen quantitativ durch die sogenannte „ring slippage“ (RS, siehe Tabelle 3.11) erfasst, die im Falle von **7** mit einem Wert von 0,130 Å am größten ist. In Anbetracht der Situation in literaturbekannten  $\pi$ -Arenkomplexen des Lithiums (siehe Kapitel 1.1.2), in welchen ebenfalls in der Regel  $\eta^6$ -arenkomplexierte Alkalimetallatome vorgefunden werden, handelt es sich zunächst um einen erwarteten Zustand, doch sind die bei **1 - 7** gefundenen, sehr kleinen oder bei gegebener Standardabweichung nicht erfassbaren Werte für die „ring slippage“ auffallend.

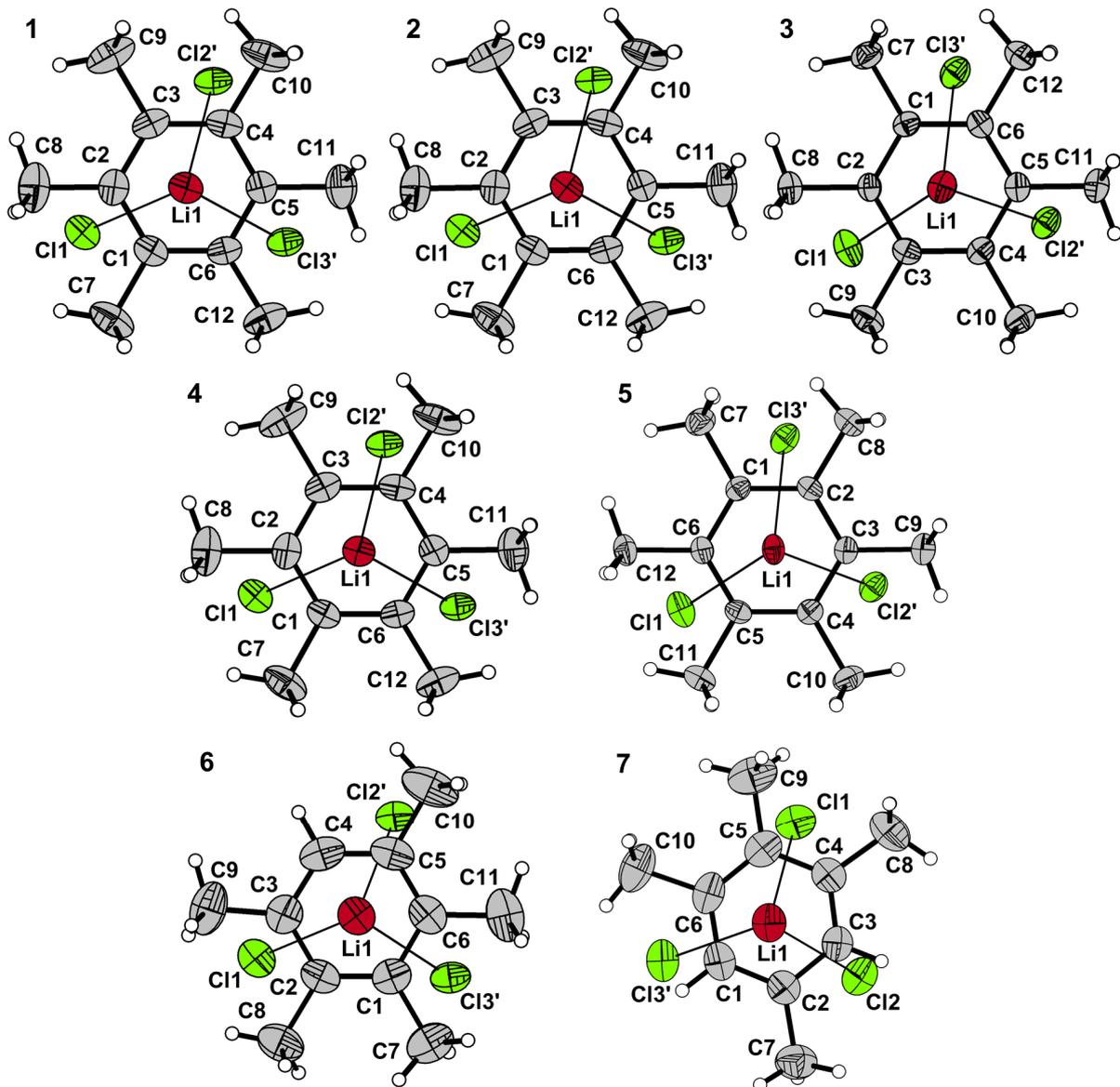


Abbildung 3.13: Koordinationssphären der Lithiumatome in den Festkörpern von **1 - 7** mit Blickrichtung senkrecht zur besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings. Gegebenenfalls vorhandene Fehlorderungen sollen in dieser Abbildung nicht dargestellt werden. Symmetriecodierung: ' 1 - x, 1 - y, 1 - z.

## Eigene Ergebnisse

Die Abstände zwischen den Lithiumatomen und den Zentren der aromatischen Sechsringe liegen in **1 - 7** im Bereich zwischen 2,065(5) Å und 2,112(6) Å und sind somit kürzer als der Li-Toluen-Abstand von 2,22 Å in  $\text{Li}_2[\text{((CH}_3\text{)}_6\text{C}_6\text{H}_5\text{)Li}]_2[\text{((Si(CH}_3\text{)}_3\text{)C)AlCl}_3\text{]}_4$ <sup>[134]</sup> (siehe auch Abbildung 1.10), in dessen Festkörper die Li-Atome zum Teil ebenfalls verzerrt tetraedisch von drei Cl-Atomen ( $d(\text{Li}-\text{Cl}) = 2,394(8), 2,417(8)$  und  $2,569(7)$  Å) und einem Molekül Toluol koordiniert sind.

Tabelle 3.11: Ausgewählte Daten bezüglich der Lithium-Aren-Wechselwirkung in den Festkörpern von **1 - 7**. Alle Angaben in [Å]. [a] Abstand zwischen dem Lithiumatom und dem Zentrum des koordinierenden, aromatischen Sechsrings. [b] Abstand zwischen dem Lithiumatom und der besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings. [c] Mittlerer Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen des aromatischen Sechsrings und dem Lithiumatom. [d] Abstand zwischen dem Fußpunkt des Lotes durch das Lithiumatom auf die beste Ebene des aromatischen Sechsrings und dessen Zentrum („ring slippage“).

Verbindung		$d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}})^{[a]}$	$d(\text{Li}-\text{E}_{\text{Ar}})^{[b]}$	$d(\text{Li}-\bar{\text{C}})^{[c]}$	RS <sup>[d]</sup>
[[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ]Li][AlCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ [( $\text{CH}_3$ )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1</b> )		2,077(4)	2,077(4)	2,506	0,000
[[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ]Li][AlCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) ( <b>2</b> )		2,065(5)	2,065(5)	2,497	0,000
[[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ]Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )		2,070(6)	2,070(6)	2,503	0,000
[[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ]Li][GaCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ [( $\text{CH}_3$ )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>4</b> )		2,078(5)	2,077(5)	2,507	0,064
[[ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ]Li][GaCl <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> )		2,080(6)	2,080(6)	2,512	0,000
[[ $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$ ]Li][AlCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ [( $\text{CH}_3$ )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>6</b> )		2,108(7)	2,107(7)	2,527	0,065
[(1,2,3,5-( $\text{CH}_3$ ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>7</b> )		2,112(5)	2,108(5)	2,531	0,130

Verb.	$d(\text{Li1}-\text{C1})$	$d(\text{Li1}-\text{C2})$	$d(\text{Li1}-\text{C3})$	$d(\text{Li1}-\text{C4})$	$d(\text{Li1}-\text{C5})$	$d(\text{Li1}-\text{C6})$
<b>1</b>	2,491(4)	2,492(4)	2,493(4)	2,522(4)	2,531(4)	2,506(4)
<b>2</b>	2,479(5)	2,485(6)	2,488(6)	2,513(5)	2,520(5)	2,495(5)
<b>3</b>	2,473(7)	2,500(7)	2,505(7)	2,502(7)	2,526(7)	2,509(7)
<b>4</b>	2,493(6)	2,496(6)	2,497(6)	2,522(6)	2,525(6)	2,507(6)
<b>5</b>	2,482(6)	2,515(6)	2,526(6)	2,511(6)	2,516(6)	2,519(6)
<b>6</b>	2,513(10)	2,523(18)	2,538(10)	2,521(8)	2,538(7)	2,531(7)
<b>7</b>	2,453(7)	2,494(7)	2,546(6)	2,605(6)	2,586(6)	2,500(6)

Ein kürzerer Li-Z<sub>Ar</sub>-Abstand wird beispielsweise in  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Li}(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ <sup>[128]</sup> gefunden ( $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 1,94$  Å), einer monomeren, quasi Lewis-Base-freien Organolithiumverbindung mit Li-C-σ-Bindung, oder in festem 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)phenyllithium<sup>[141]</sup> ( $d(\text{Li}-\text{Z}_{\text{Ar}}) = 1,86$  Å), einer solvatfreien, aus Tetrameren aufgebauten Aryllithiumverbindung (siehe auch Abbildung 1.12). Der Li-Z<sub>Ar</sub>-Abstand in solvatfreiem und in Form polymerer Leitern kristallisierendem Phenyllithium<sup>[143]</sup> ist mit 2,245 Å hingegen länger als entsprechende Abstände in **1 - 7** (siehe

## Eigene Ergebnisse

auch Abbildung 1.12). Die nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (Bindungslänge/Bindungsstärke Konzept) mit der Formel

$$s = e^{\frac{r_0 - r}{B}}$$

berechneten Li–Cl-Bindungsordnungssummen ( $\sum s(\text{Li–Cl})$  mit  $r_0 = 1,91$  und  $B = 0,37$ <sup>[254]</sup>, siehe Tabelle 3.6) können unter der Annahme, dass die Bindungsordnungssumme über alle Bindungen des Lithiumatoms den Wert 1 erreichen muss, für die indirekte Berechnung der Li–Aren-Bindungsordnung nach

$$s(\text{Li–Aren}) = 1 - \sum s(\text{Li–Cl})$$

genutzt werden. Diese Methode wurde zunächst für kationische  $\pi$ -Arenkomplexe des Zinns entwickelt<sup>[61]</sup> und später auch beispielsweise auf entsprechende Komplexe des Thalliums<sup>[40-42]</sup>, Bleis<sup>[74, 76]</sup> und Bismuts<sup>[102]</sup> übertragen. Aufgrund des hinreichend gleichartigen Aufbaus der Kettenpolymere des Typs  $[(\text{Aren})\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  (Aren =  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[58-59]</sup>,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[61]</sup>, 1,4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ <sup>[58-59]</sup> und 1,3,5- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ )<sup>[61]</sup> beziehungsweise der im Wesentlichen gleichen Geometrie der Wechselwirkungen, wurde von W. Frank<sup>[61]</sup> die Abhängigkeit der Stärke der Metall–Aren-Wechselwirkung von der Basizität der aromatischen Komponente untersucht und dabei ein Zusammenhang festgestellt.

Tabelle 3.12: Der Literatur entnommene, ausgewählte Daten bezüglich der Metall–Aren-Wechselwirkung in Kettenpolymeren des Typs  $[(\text{Aren})\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[58-59, 61]</sup> (Sn-Atome verzerrt oktaedrisch von fünf Cl-Atomen und einem Arenmolekül umgeben, siehe auch Kapitel 1.1.1.2; für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation des Toluol-Komplexes werden Mittelwerte angegeben) und den centrosymmetrischen Dimeren des Typs  $[(\text{Aren})\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[102, 104]</sup> (Bi-Atome verzerrt oktaedrisch von fünf Cl-Atomen und einem Arenmolekül umgeben, siehe auch Kapitel 1.1.1.3). Abstände in [Å]. [a] Erstes Ionisierungspotential des zugehörigen Arens.<sup>[229]</sup> [b] Abstände und Bindungsordnung sind einer anderen Quelle entnommen.<sup>[61]</sup> [c] Abstände und die abgeleitete Bindungsordnung sind aufgrund einer in der Literatur durchgeführten Librationsanalyse der entsprechenden Quelle entnommen.<sup>[102]</sup>

Verbindung	$s(\text{M–Aren})$	$\text{IP}_1 \text{ Aren}^{[a]}$ [eV]	$d(\text{M–Z}_{\text{Ar}})$	$d(\text{M–E}_{\text{Ar}})$
$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[58-59][b]</sup>	0,26	9,23	2,90(2)	2,85(2)
$[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[61]</sup>	0,30	8,82	2,844(3)	2,811(3)
$[(1,4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[58-59][b]</sup>	0,35	8,44	2,77(1)	2,75(1)
$[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[61]</sup>	0,40	8,42	2,731(6)	2,711(6)
$[(1,2,4,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[102]</sup>	0,51(4)	8,05	2,752(3)	2,687(3)
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[102]</sup>	0,65(4)	7,92	2,667(5)	2,625(5)
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[104][c]</sup>	0,72(4)	7,85	2,67	2,62

Als Maß für die Basizität der Arene wurde hierbei als experimentell zugängliche Größe deren erstes Ionisierungspotential gewählt und festgestellt, dass mit einem höheren Methylierungsgrad des Aromaten (höherer Basizität) neben einer Verkürzung des Sn–Aren-

## Eigene Ergebnisse

Abstandes auch eine Steigerung der Sn–Aren-Bindungsordnung einhergeht. Unter anderem anhand einiger dimerer Bismut- $\pi$ -Arenkomplexe des Typs [(Aren)BiCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (Aren = (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub><sup>[104]</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sup>[102]</sup> und 1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[102]</sup> wurde dieser Zusammenhang bestätigt<sup>[102]</sup> und so ist eine entsprechende Untersuchung für die ebenfalls gleichartig aufgebauten, dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **1 - 7** naheliegend, zumal auch hier in den Festkörpern Aromaten unterschiedlichen Methylierungsgrades eingebaut sind.

Tabelle 3.13: Nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (mit  $r_0 = 1,91$  und  $B = 0,37$ <sup>[254]</sup>) indirekt von den Li–Cl-Bindungsordnungssummen ( $\sum s(\text{Li–Cl})$ , siehe Tabelle 3.6) abgeleitete Li–Aren-Bindungsordnungen in **1 - 7**. [a] Erstes Ionisierungspotential des zugehörigen Arens.<sup>[229]</sup> [b] Aus mittels quantenchemischer Rechnungen (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) ermittelten Li–Cl-Abständen in den dimeren Bausteinen von **1 - 7** (siehe Tabelle 3.7) nach dem Brownschen Formalismus abgeleitete Li–Aren-Bindungsordnungen.

Verbindung	s(Li–Aren)	IP <sub>1</sub> Aren <sup>[a]</sup> [eV]	s(Li–Aren) <sup>[b]</sup> <sub>calc.</sub>
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>1</b> )	0,398(13)	7,85	0,398
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]·(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) ( <b>2</b> )	0,411(16)	7,85	0,398
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )	0,405(21)	7,85	0,398
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>4</b> )	0,396(16)	7,85	0,401
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> )	0,394(18)	7,85	0,401
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Li][AlCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>6</b> )	0,387(20)	7,92	0,379
[(1,2,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>7</b> )	0,395(17)	8,07	0,353

Bei Betrachtung der in Tabelle 3.13 aufgeführten Li–Aren-Bindungsordnungen wird deutlich, dass im Rahmen gegebener Standardabweichungen keine signifikante Abhängigkeit der Stärke der Li–Aren-Wechselwirkung von der Basizität des koordinierenden Arens beobachtet werden kann. Auch die von quantenchemisch berechneten Koordinaten abgeleiteten Alkalimetall-Aren-Bindungsordnungen zeigen, dass die Basizität der aromatischen Komponente nur einen geringfügigen Einfluss auf die Stärke der Wechselwirkung hat, wobei der erwartete Trend dennoch widerspiegelt wird. Die in Tabelle 3.12 für Komplexe des Typs [(Aren)SnCl][AlCl<sub>4</sub>] und [(Aren)BiCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] aufgeführten Hauptgruppenmetall-Aren-Bindungsordnungen zeigen eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Basizität des Arens. Dieser Sachverhalt kann auf die Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Lewis-aciden Metallfragment und dem Lewis-basischen Aromaten im Bereich der schweren Post-Übergangsmetall–Arenkomplexe<sup>[15]</sup> zurückgeführt werden, die mit steigender Basizität des Arens deutlich an Stärke gewinnt. Im Falle des harten Lithiumkations und auch schwererer Alkalimetallkationen sind zu einem größeren Anteil beziehungsweise in erster Näherung rein elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Aromaten und dem Metall anzunehmen, zumal im Bereich experimenteller Bestimmungen von M–Benzen-Bindungsenergien mit M = Li<sup>+</sup><sup>[159]</sup>, Na<sup>+</sup><sup>[158]</sup> und K<sup>+</sup><sup>[157]</sup> in der Gasphase sowie entsprechender quantenchemischer

## Eigene Ergebnisse

Untersuchungen<sup>[160-161]</sup> gefundene Trends die klassische, elektrostatische Natur der Bindung widerspiegeln<sup>[156]</sup> ( $\Delta H$  bzw.  $\Delta E$  für  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ ; siehe auch Schema 3.6). Bei Betrachtung der Li–Aren-Abstände (siehe Tabelle 3.11) in **1 - 7** kann hingegen eine geringfügige, signifikante Verlängerung beim Übergang von koordinierendem Hexamethylbenzen (**1 - 5**) hin zu Pentamethylbenzen (**6**) oder Isoduren (**7**) beobachtet werden, doch bedingt durch das unterschiedliche Streuvermögen der beteiligten Atome können die Positionen der Chloratome als verlässlicher angesehen werden. Die für die Li–Aren-Wechselwirkungen in **1 - 7** berechneten Bindungsordnungen von etwa 0,39 bis 0,41 zeigen dennoch, dass die Aromaten nur wenig schwächer an die Lithiumatome gebunden sind als die Tetrachloridometallat-Bausteine. Des Weiteren bietet sich ein Vergleich der Koordinationssphären der Lithiumatome in **1 - 7** mit der Umgebung der Li-Atome in Lithiumtetrachloridoaluminat<sup>[228]</sup> an (siehe Abbildung 3.14). In festem  $\text{LiAlCl}_4$  sind die Lithiumatome, wie bereits oben angemerkt, verzerrt oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgeben, wobei diese Kontakte grob in drei längere und drei kürzere unterteilt werden können und die entsprechenden Cl-Atome die Eckpunkte gegenüberliegender Dreiecksflächen des Koordinationspolyeders darstellen.

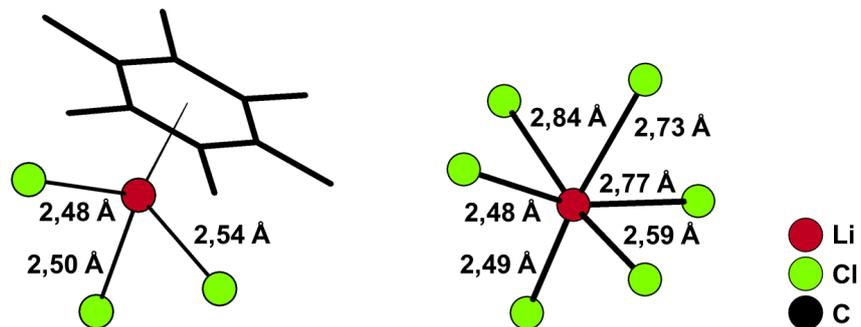


Abbildung 3.14: Koordinationssphäre der Lithiumatome in  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_5)$  (**1**) als Beispiel für die Situation in den dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen **1 - 7** (links) und Umgebung der Lithiumatome in festem Lithiumtetrachloridoaluminat<sup>[228]</sup> (rechts). Wasserstoffatome sind zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt.

Die Bindungen zwischen dem Li-Atom und den nähergelegenen Cl-Atomen können dabei mit 2,475(7), 2,493(7) und 2,594(7) Å<sup>[228]</sup> als ähnlich lang beschrieben werden wie die jeweiligen drei Li–Cl-Bindungen in **1 - 7** (siehe Tabelle 3.6) und würde nun ein Aromat die drei übrigen Cl-Atome ( $d(\text{Li}-\text{Cl}) = 2,729(7)$ ,  $2,769(7)$  und  $2,841(7)$  Å) ersetzen, so käme der entsprechenden Li–Aren-Bindung eine Bindungsordnung von 0,29 zu, was in Anbetracht der berechneten Li–Cl-Bindungsordnungssumme von 0,87 über alle sechs Chlorkontakte genau einem Drittel entspräche. Bei einer analogen Rechnung für die Situation im isotyp kristallisierenden  $\text{LiGaCl}_4$ <sup>[239]</sup> ( $d(\text{Li}-\text{Cl}) = 2,491(7)$ ,  $2,517(7)$ ,  $2,591(7)$ ,  $2,695(7)$ ,  $2,714(7)$  und  $2,826(7)$  Å) ergibt sich eine Li–Cl-Bindungsordnungssumme über die drei längeren Cl-Kontakte von 0,31, was ebenfalls in etwa einem Drittel der Li–Cl-Bindungsordnungssumme von 0,88 über alle sechs Li–Cl-Kontakte entspricht.

### 3.1.2.3 Assoziation zum Festkörper

Aufgrund schwacher Wechselwirkungen zwischen den Aromaten benachbarter, dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe in **1** - **7** werden stets kettenförmige Anordnungen der Bausteine vorgefunden (siehe Abbildung 3.15), wobei im Sinne eines geometrisch/strukturellen Deskriptors<sup>[255]</sup> hierbei von  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen gesprochen werden kann, also einer nicht kovalenten, primär auf elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhenden, intermolekularen Wechselwirkung.<sup>[256]</sup>

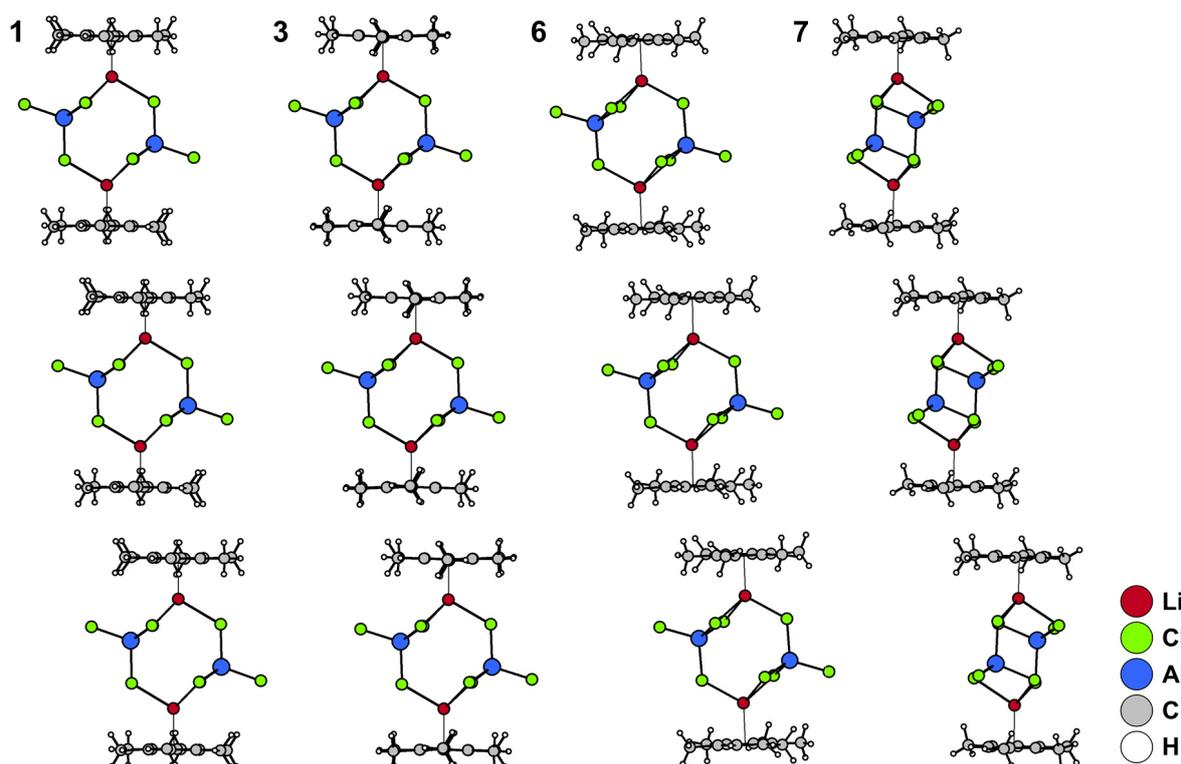


Abbildung 3.15: In Form von Ketten angeordnete, dimere Bausteine in den Festkörpern der solvathaltigen Verbindungen **1** (isotyp zu **4**, homöotyp zu **2** und **6**) und **6** (homöotyp zu **1**, **2** und **4**), sowie der solvathaltigen Verbindungen **3** (isotyp zu **5**) und **7**. Die Blickrichtung ist in allen Fällen senkrecht auf die Ebene durch alle Zentren aromatischer Sechsringe der jeweiligen Kette gewählt, zwecks Verdeutlichung des maximalen Versatzes. Gegebenenfalls vorhandene Fehlernordnungen sollen in dieser Abbildung nicht dargestellt werden.

Mit Abständen zwischen den benachbarten besten Ebenen durch die Atome der aromatischen Sechsringe von 3,59 bis 3,66 Å (siehe Tabelle 3.14) liegen diese im Bereich dessen, was für Wechselwirkungen dieser Art beobachtet wird (3,3 - 3,8 Å<sup>[256]</sup>). Der Versatz benachbarter Arene gegeneinander resultiert dabei aus einer Minderung der Pauli-Repulsion ( $\pi$ - $\pi$ -Repulsion), also der elektrostatisch bedingten Abstoßung zwischen den ober- und unterhalb der Ringflächen lokalisierten Elektronenwolken und einer Steigerung der attraktiven  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen der Elektronenwolke des einen und den positiv polarisierten Bereichen der äußeren Ringebene des anderen Arens und umgekehrt (Quadrupolmoment).<sup>[256]</sup> Eine Anordnung benachbarter Arene dieser Art kann als „parallel displaced face to face“<sup>[256]</sup> beschrieben werden, wobei ein derartig großer Versatz der

## Eigene Ergebnisse

Aromaten gegeneinander, also eine Situation, in der näherungsweise lediglich noch die Kanten der Sechsringe überlappen („ring slippage“ zwischen 1,91 und 3,38 Å, siehe Tabelle 3.14 und Abbildung 3.16), die Vermutung nahelegt, dass auch C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[257]</sup> bei der Assoziation eine Rolle spielen, oder im Sinne der attraktiven  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung annähernd gänzlich<sup>[255-256]</sup> für eine bindende Wechselwirkung verantwortlich sind.

Tabelle 3.14: Bezüglich der Anordnung der Arene benachbarter Dimere relevante Abstände [Å] und Winkel [°] in den Festkörpern von **1** - **7**. [a] Hier der Abstand zwischen dem Fußpunkt des Lotes durch das Zentrum des einen aromatischen Sechsrings auf die beste Ebene des anderen aromatischen Sechsrings und dessen Zentrum (hier ebenfalls „ring slippage“). [b] Winkel zwischen der Verbindungslinie beider Zentren benachbarter, aromatischer Sechsringe und der Normalen der besten Ebenen durch die Kohlenstoffatome der Sechsringe. [c] Hier Ar' statt Ar'. [d] Hier Ar'' statt Ar'. Symmetriecodierung: ' - x, 2 - y, 1 - z; '' 1 - x, - y, 2 - z; ''' 1 - x, - y, 1 - z.

Verbindung	d(E <sub>Ar</sub> -E <sub>Ar</sub> )	d(Z <sub>Ar</sub> -Z <sub>Ar</sub> )	RS <sup>[a]</sup>	$\alpha_{RS}$ <sup>[b]</sup>
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>1</b> )	3,62	4,11	1,95	28,3
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ]·(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) ( <b>2</b> )	3,63	4,12	1,95	28,2
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )	3,66 <sup>[c]</sup>	4,13 <sup>[c]</sup>	1,91	27,6
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>4</b> )	3,62	4,11	1,95	28,3
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Li][GaCl <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> )	3,65 <sup>[c]</sup>	4,12 <sup>[c]</sup>	1,91	27,6
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Li][AlCl <sub>4</sub> ]·((CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ( <b>6</b> )	3,65	4,41	2,48	34,1
[(1,2,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Li][AlCl <sub>4</sub> ] ( <b>7</b> )	3,59 <sup>[d]</sup>	4,93 <sup>[d]</sup>	3,38	43,3

Die Abstände der hierbei relevanten Methylkohlenstoffatome von den Zentren benachbarter  $\pi$ -Systeme sind mitunter deutlich größer als der von M. Brandl *et al.* im Rahmen einer Recherche innerhalb der Protein Data Bank gefundene, mittlere Abstand von etwa 3,7 Å<sup>[258]</sup>, wobei die Autoren aliphatische und aromatische C–H-Donorfunktionen sowie unterschiedliche  $\pi$ -Akzeptoren berücksichtigen, und zudem sind die Methylkohlenstoffatome in **1** - **7** weniger zu den Mittelpunkten der benachbarten, aromatischen Sechsringe hin orientiert, als dass sie oberhalb deren Kanten zu liegen kommen (siehe Abbildung 3.16). Dennoch sind auch im Rahmen der in **1** - **7** gegebenen, geometrischen Parameter C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen anzunehmen, so haben quantenchemische Untersuchungen (MP2/cc-pVDZ) des Systems Benzen / Methan<sup>[259]</sup> ergeben, dass auch im Falle eines oberhalb der Ecken oder Kanten des aromatischen Sechsrings lokalisierten CH<sub>4</sub>-Moleküls Bindungsenergien von 1,67 - 2,18 kJ mol<sup>-1</sup> zu erwarten sind und dies bei Abständen zwischen dem Kohlenstoffatom des Methans und der besten Ebene durch die Kohlenstoffatome des Sechsrings (d(H<sub>4</sub>C–E<sub>Ar</sub>)) von 3,6 - 4,0 Å. Die Längen der hierfür infrage kommenden C–E<sub>Ar</sub>-Kontakte in den Festkörpern von **1** - **7** liegen zwischen 3,582(6) und 3,637(5) Å (siehe Tabelle 3.15) und deuten somit auf entsprechend schwache Wechselwirkungen zwischen den Dimeren hin, welche in Anbetracht der Tatsache, dass zwischen den oben definierten Ketten keinerlei interatomare Abstände

beobachtet werden, die sich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien beteiligter Atome bewegen, einen strukturgebenden Einfluss haben beziehungsweise für die Anordnung der dimeren Bausteine in Form von Ketten verantwortlich sein können. Bedingt durch den Versatz aneinandergrenzender Aromaten gegeneinander, verläuft die Kettenfortpflanzungsrichtung hierbei nie senkrecht zu den von den Aromaten aufgespannten Ebenen (siehe bspw. Abbildung 3.15).

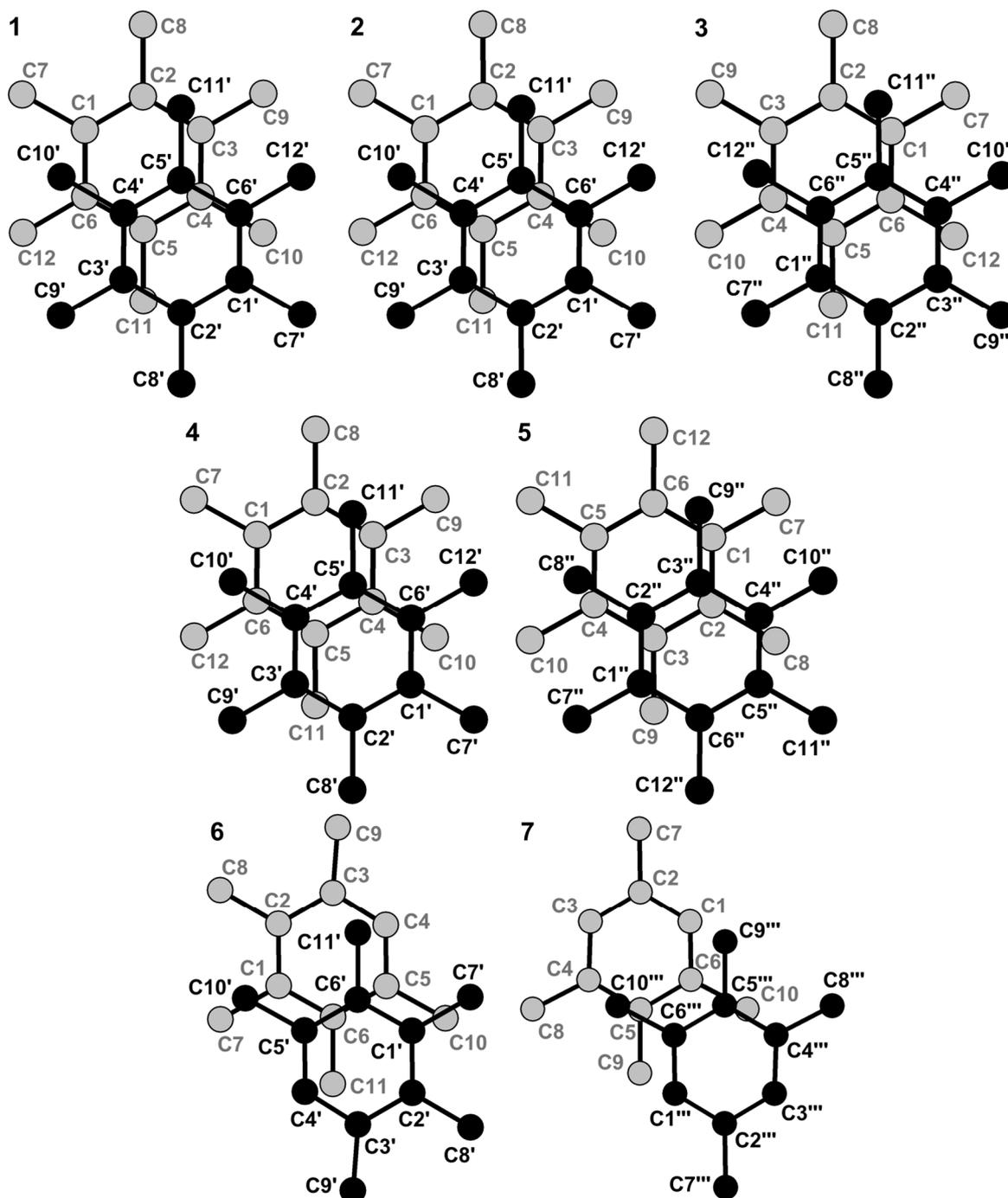


Abbildung 3.16: Sicht senkrecht auf die parallel verlaufenden, besten Ebenen durch die Atome der aromatischen Sechsringe benachbarter, dimerer Bausteine in den Festkörpern von 1 - 7. Wasserstoffatome sind zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt, ebenso wie gegebenenfalls vorhandene Fehlorderungen. Symmetriecodierung: ' - x, 2 - y, 1 - z; " 1 - x, - y, 2 - z; "' 1 - x, - y, 1 - z.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.15: Ausgewählte Abstände zwischen den „parallel displaced face to face“ angeordneten Arenen benachbarter, dimerer Bausteine innerhalb einer Kette in den Festkörpern von **1** - **7**. Symmetriecodierung: ' - x, 2 - y, 1 - z; " 1 - x, - y, 2 - z; "" 1 - x, - y, 1 - z.

[ $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>1</b> )		[ $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ ( <b>2</b> )	
C11-Z <sub>Ar'</sub>	3,870(3)	C11-Z <sub>Ar'</sub>	3,870(4)
C10-Z <sub>Ar'</sub>	3,996(3)	C10-Z <sub>Ar'</sub>	4,003(4)
C11-E <sub>Ar'</sub>	3,606(3)	C11-E <sub>Ar'</sub>	3,610(4)
C10-E <sub>Ar'</sub>	3,602(3)	C10-E <sub>Ar'</sub>	3,612(4)
C11-C3'	3,667(3)	C11-C3'	3,669(5)
C10-C6'	3,665(3)	C10-C6'	3,672(4)
[ $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> )		[ $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>4</b> )	
C12-Z <sub>Ar''</sub>	3,935(5)	C11-Z <sub>Ar'</sub>	3,861(4)
C11-Z <sub>Ar''</sub>	3,966(5)	C10-Z <sub>Ar'</sub>	3,999(5)
C12-E <sub>Ar''</sub>	3,612(5)	C11-E <sub>Ar'</sub>	3,602(4)
C11-E <sub>Ar''</sub>	3,637(5)	C10-E <sub>Ar'</sub>	3,602(5)
C12-C4''	3,680(5)	C11-C3'	3,663(5)
C11-C1''	3,710(5)	C10-C6'	3,665(5)
[ $((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{GaCl}_4]$ ( <b>5</b> )		[ $((\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H})\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>6</b> )	
C8-Z <sub>Ar'''</sub>	3,935(4)	C11-Z <sub>Ar'</sub>	3,709(6)
C9-Z <sub>Ar'''</sub>	3,962(4)	C10-Z <sub>Ar'</sub>	4,236(13)
C8-E <sub>Ar'''</sub>	3,611(4)	C11-E <sub>Ar'</sub>	3,630(6)
C9-E <sub>Ar'''</sub>	3,631(4)	C10-E <sub>Ar'</sub>	3,629(13)
C8-C4''	3,676(5)	C11-C4'	3,691(8)
C9-C1''	3,705(5)	C10-C1'	3,721(12)
[ $(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>7</b> )			
C10-Z <sub>Ar''''</sub>	3,879(4)		
C9-Z <sub>Ar''''</sub>	4,117(6)		
C10-E <sub>Ar''''</sub>	3,611(4)		
C9-E <sub>Ar''''</sub>	3,582(6)		
C10-C4''''	3,727(5)		
C9-C1''''	3,707(7)		

In den Festkörpern der solvathaltigen Verbindungen **1**, **2**, **4** und **6** sind die Ketten gegeneinander versetzt in Form von Schichten in der *ab*-Ebene gepackt, sodass sich organische Bereiche einer Kette neben anorganischen Bereichen benachbarter Ketten befinden. Diese Schichten sind zusammen mit Schichten aus Toluol- (**1**, **4** und **6**) oder Chlorbenzen-Molekülen (**2**) alternierend gestapelt (siehe Abbildung 3.17).

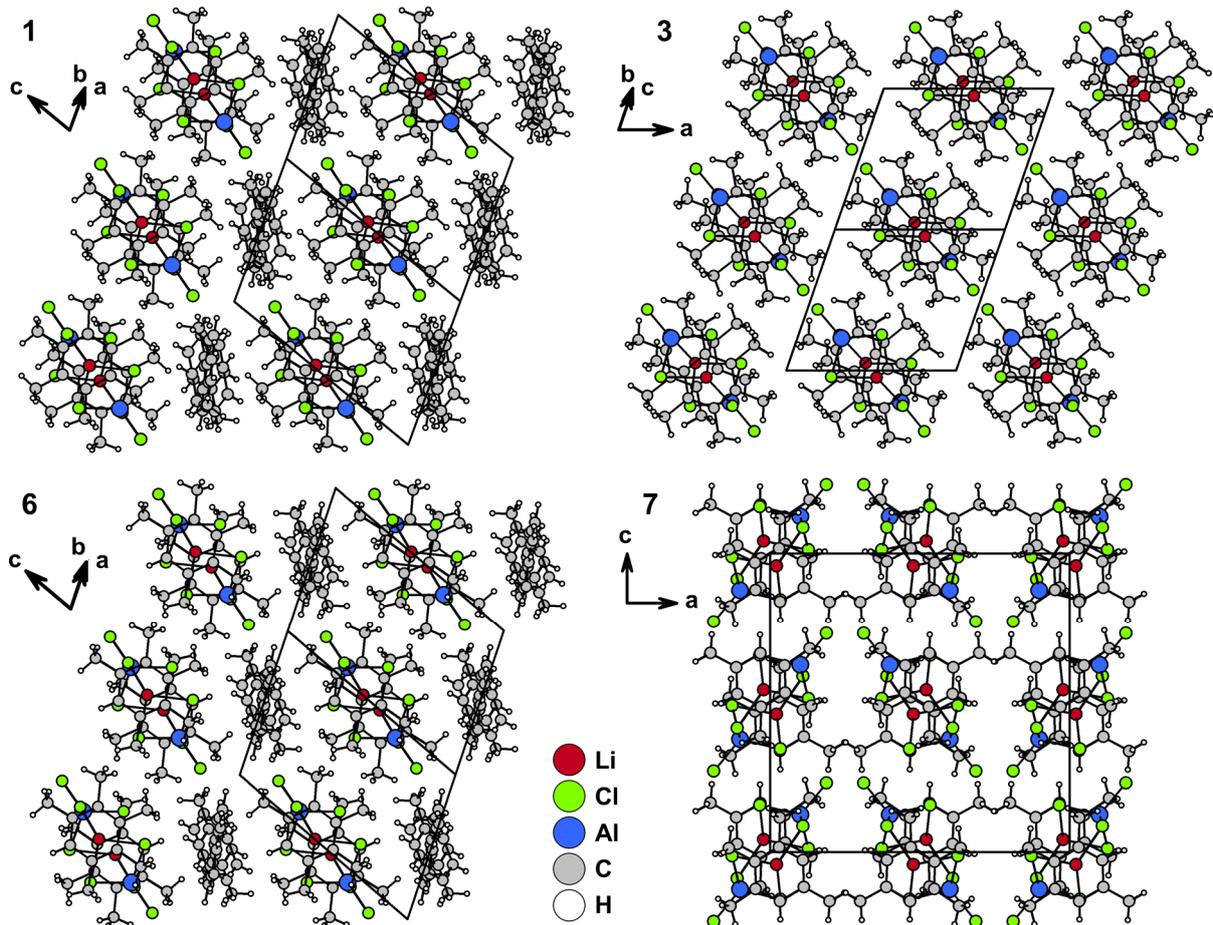


Abbildung 3.17: Alternierend gestapelte Schichten aus Dimeren und kokristallisierten Toluolmolekülen (*ab*-Ebene) in **1** (Blickrichtung  $[1\bar{1}0]$ ; isotyp zu **4**, homöotyp zu **2** und **6**) und **6** (Blickrichtung  $[1\bar{1}0]$ ; homöotyp zu **1**, **2** und **4**), sowie die verzerrt hexagonale Stapelung in **3** (Blickrichtung  $[0\bar{1}1]$ ; isotyp zu **5**) und die tetragonale Stapelung in **7** (Blickrichtung  $[010]$ ). Gegebenenfalls vorhandene Fehlerrordnungen sollen in dieser Abbildung nur teilweise dargestellt werden.

Werden im Gedankenexperiment die Schichten kokristallisierter Lösemittelmoleküle in **1** oder **2** und **4** entfernt und die aus Ketten aufgebauten Schichten demgemäß zusammengeführt, so entstehen die in  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**3**) beziehungsweise  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]$  (**5**) realisierten, verzerrt hexagonalen Stapelungen. Organische und anorganische Bereiche der so definierten und in **3** sowie **5** benachbarten Schichten kommen dabei in einer Projektion entlang der kristallographischen *a*-Achse zur Deckung. Die hingegen im Festkörper von  $[(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**7**) verwirklichte, tetragonale Stapelung kann auf die hier andere Orientierung benachbarter Kettenglieder zueinander zurückgeführt werden. In **3** und **5** verläuft die Richtung des maximalen Versatzes benachbarter, dimere Bausteine näherungsweise in

## Eigene Ergebnisse

Richtung der Verbindungslinie zwischen den terminalen Chloratomen der Tetrachloridometallat-Anionen (siehe Abbildung 3.15), wodurch die Ausdehnung einer Kette senkrecht zur Kettenfortpflanzungsrichtung (siehe Abbildung 3.17) als ellipsenförmig aufgefasst werden kann und sich eine hexagonale oder verzerrt hexagonale Packung anbietet. Im Festkörper von **7** verläuft die Richtung des maximalen Versatzes benachbarter Dimere hingegen eher senkrecht zur Geraden durch die entsprechenden terminalen Chloratome, sodass eine annähernd quadratische Kettenform resultiert und daraus wiederum eine tetragonale Packung. Benachbarte Ketten sind hierbei in Richtung der kristallographischen *a*- und *c*-Achse gegeneinander versetzt angeordnet, sodass anorganische Bereiche einer Kette stets neben organischen Bereichen einer weiteren Kette zu liegen kommen.

### 3.1.3 Kristallstruktur des Schichtenpolymers $\text{Li}[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$ (**8**)

Die Verbindung  $\text{Li}[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**) kristallisiert triklin ( $P\bar{1}$ ) mit  $a = 9,5868(5)$  Å,  $b = 10,3648(5)$  Å,  $c = 12,5005(7)$  Å,  $\alpha = 107,374(4)^\circ$ ,  $\beta = 97,398(5)^\circ$ ,  $\gamma = 115,930(4)^\circ$ ,  $V = 1016,27(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1^i = 0,0264$  und  $wR_2^{ii} = 0,0678$  (3524 Reflexe, 200 Parameter). Weitere Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung sind in Kapitel 4.5.12 zu finden, wogegen Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter dem Anhang (Kapitel 8) entnommen werden können, wie auch gegebenenfalls im Rahmen des Ergebnisteils nicht diskutierte Bindungslängen und -winkel. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8** beinhaltet ein Molekül Mesitylen, zwei Lithiumatome, von welchen im Festkörper lediglich eines mit dem Aromaten wechselwirkt, und zwei Tetrachloridoaluminat-Fragmente, wobei für eines der Chloratome ein Fehlordnungsmodell mit zwei Teillagen (Cl4 und Cl4B) und einem Anteil der zweiten Lage von 43 % entwickelt und in die Verfeinerung miteinbezogen wird. (siehe Abbildung 3.18, weitere Details in Kapitel 4.5.12).

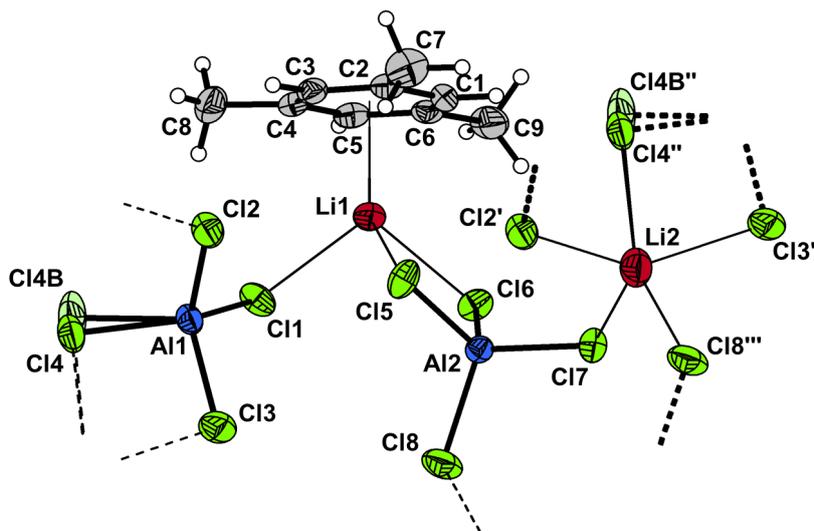


Abbildung 3.18: Gewählte asymmetrische Einheit im Festkörper der Verbindung  $\text{Li}[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**) zuzüglich einiger symmetrieäquivalenter Chloratome zwecks Vervollständigung der Koordinationssphäre des Atoms Li2. Ebenfalls verdeutlicht ist das erstellte Fehlordnungsmodell mit zwei Teillagen für eines der Chloratome (Cl4 und Cl4B) und einem Anteil der zweiten Lage (blass grün) von 43 %. Symmetriecodierung: '  $1 - x, - y, - z$ ; ''  $1 + x, 1 + y, z$ ; '''  $- x, - y, - z$ .

Ein Vergleich des anhand von Einkristallstrukturdaten simulierten Röntgenpulverdiffraktogrammes mit einem gemessenen Diffraktogramm, das von einer gemörserten Probe des nach der Synthese von **8** mit 74 %-iger Ausbeute erhaltenen, teils kristallinen und teils pulverförmigen Feststoffes stammt (siehe Abbildung 3.19), bestätigt das im Rahmen der Strukturanalyse entwickelte Strukturmodell und die Phasenreinheit des

<sup>i</sup> $R_1 = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|$ ; mit  $l > 2\sigma(l)$

<sup>ii</sup> $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

Produktes, wie auch schon Elementaranalyse und differenzkalorimetrische Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.1).

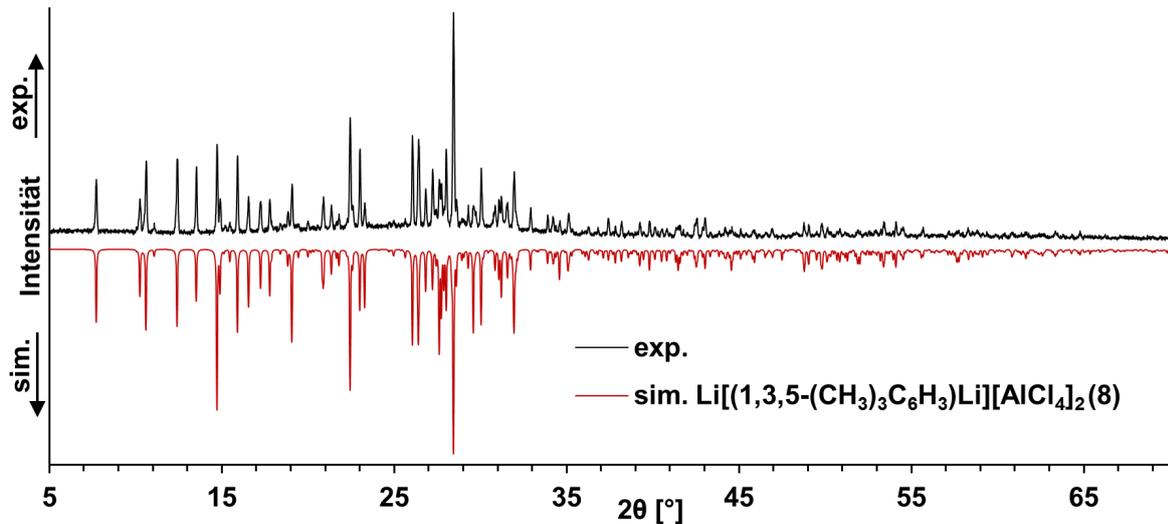


Abbildung 3.19: Aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe des nach dem Mörsern erhaltenen, weißen Pulvers von  $\text{Li}[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**) (unten, schwarz) und auf Basis von Einkristallstrukturdaten simuliertes Diffraktogramm (rot).

Zwei Cl-Atome des einen, chelatisierenden Tetrachloridoaluminat-Bausteines und ein Cl-Atom des anderen  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragmentes vervollständigen die Koordinationssphäre des arenkomplexierten Lithiumatoms. Ebenso wie in den Festkörpern der Verbindungen **1** - **7** ist das Atom Li1 in **8** somit verzerrt tetraedrisch von vier Liganden umgeben und wie in **1** - **6** ist der Li-Cl-Abstand zwischen dem Cl-Atom des einfach koordinierenden Tetrachloridometallat-Bausteines (Cl1) und dem Lithiumatom hierbei am kürzesten (siehe Tabelle 3.16).

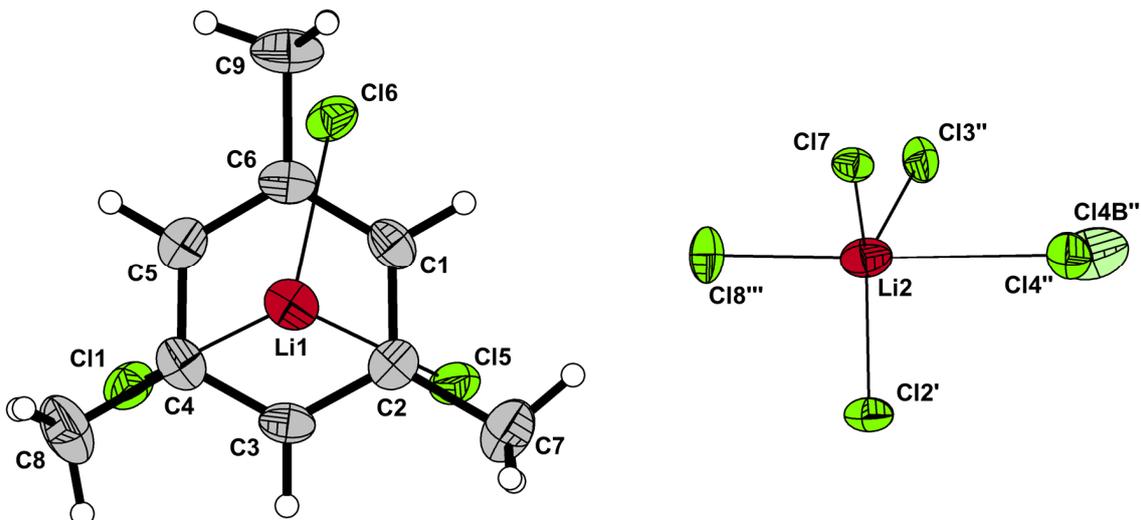


Abbildung 3.20: Koordinationssphäre des Lithiumatoms Li1 mit Blickrichtung senkrecht zur besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings (links) und des Atoms Li2 (rechts) im Festkörper von **8**. Symmetriecodierung: '  $1 - x, -y, -z$ ; "  $x, 1 + y, z$ ; "'  $-x, -y, -z$ .

Erwartungsgemäß ist zudem der vom Atom Li1 und den beiden Cl-Atomen des chelatisierenden  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragmentes (Cl5 und Cl6) aufgespannte Cl-Li-Cl-Winkel mit

## Eigene Ergebnisse

81,71(10)° der kleinste dieser Art (hinsichtlich der Situation am Atom Li1), wie auch der korrespondierende Winkel Cl5–Al2–Cl6 mit 104,12(3)° den kleinsten dieser Art am Atom Al2 darstellt und neben den signifikant unterschiedlich langen Al–Cl-Bindungen die Verzerrung dieses AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Bausteines verdeutlicht. Das kristallographisch unabhängige und nicht arenkomplexierte Lithiumatom ist dagegen von fünf Chloratomen stark verzerrt trigonal bipyramidal umgeben (siehe Abbildung 3.20). Aufgrund der gefundenen Li2–Cl-Bindungslängen kann hierbei eine Einteilung in vier primäre (Cl2', Cl7, Cl3'' und Cl8'''); d(Li2–Cl) = 2,403(4) - 2,500(4) Å und einen sekundären Kontakt (Cl4'' bzw. Cl4B'''); d(Li2–Cl) = 2,927(8) bzw. 3,258(18) Å erfolgen. Dieser schwache Li–Cl-Kontakt äußert sich auch durch signifikant kürzere, korrespondierende Al–Cl-Bindungen, die mit 2,1200(16) Å (d(Al1–Cl4)) beziehungsweise 2,1213(14) Å (d(Al1–Cl4B)) die kürzesten dieser Art in **8** darstellen und hinsichtlich ihrer Länge an Bindungen zwischen Al-Atomen und terminalen Cl-Atomen in **1 - 7** (d(Al–Cl<sub>terminal</sub>) = 2,0962(14) - 2,1096(14) Å) heranrücken.

Tabelle 3.16: Li–Cl- und Al–Cl-Abstände [Å] sowie Cl–Li–Cl- und Cl–Al–Cl-Winkel [°] im Festkörper der Verbindung Li[(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**8**), zuzüglich einiger ausgewählter Strukturparameter (Abstände in [Å]). [a] WZBE: Winkel zwischen der besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings und der besten Ebene durch die Atome Cl1, Cl5 und Cl6 [°]. Symmetriecodierung: ' 1 - x, - y, - z; '' x, 1 + y, z; ''' - x, - y, - z.

Li1–Cl1	2,493(3)	Li1–Cl5	2,555(4)	Li1–Cl6	2,582(3)
Cl1–Li1–Cl5	94,91(12)	Cl1–Li1–Cl6	98,83(12)	Cl5–Li1–Cl6	81,71(10)
Li2–Cl2'	2,403(4)	Li2–Cl7	2,444(4)	Li2–Cl3''	2,460(4)
Li2–Cl8'''	2,500(4)	Li2–Cl4''	2,927(8)	Li2–Cl4B''	3,258(18)
Cl2'–Li2–Cl3''	141,51(17)	Cl2'–Li2–Cl4''	88,33(18)	Cl2'–Li2–Cl4B''	89,01(16)
Cl2'–Li2–Cl7	105,22(14)	Cl2'–Li2–Cl8'''	98,96(15)	Cl3''–Li2–Cl4''	74,33(12)
Cl3''–Li2–Cl4B''	73,41(13)	Cl3''–Li2–Cl7	109,02(15)	Cl3''–Li2–Cl8'''	89,15(12)
Cl4''–Li2–Cl7	90,7(2)	Cl4''–Li2–Cl8'''	160,60(17)	Cl4B''–Li2–Cl7	91,17(17)
Cl4B''–Li2–Cl8'''	159,76(16)	Cl7–Li2–Cl8'''	104,46(15)		
Al1–Cl1	2,1367(7)	Al1–Cl2	2,1380(8)	Al1–Cl3	2,1386(8)
Al1–Cl4	2,1200(16)	Al1–Cl4B	2,1213(14)	Cl1–Al1–Cl2	109,15(3)
Cl1–Al1–Cl3	109,51(3)	Cl1–Al1–Cl4	116,0(2)	Cl1–Al1–Cl4B	110,1(4)
Cl2–Al1–Cl3	111,54(3)	Cl2–Al1–Cl4	109,8(3)	Cl2–Al1–Cl4B	107,1(2)
Cl3–Al1–Cl4	100,57(18)	Cl3–Al1–Cl4B	109,4(5)		
Al2–Cl5	2,1259(7)	Al2–Cl6	2,1352(7)	Al2–Cl7	2,1440(7)
Al2–Cl8	2,1318(8)	Cl5–Al2–Cl6	104,12(3)	Cl5–Al2–Cl7	111,91(3)
Cl5–Al2–Cl8	112,16(3)	Cl6–Al2–Cl7	111,09(3)	Cl6–Al2–Cl8	108,41(3)
Cl7–Al2–Cl8	109,04(3)				
Li1...Al1	3,869(3)	Li1...Al2	3,246(3)	WZBE <sup>[a]</sup>	2,60(11)

## Eigene Ergebnisse

Wird im Gedankenexperiment aus den Atomen Li2, Cl2', Cl7, Cl3'' und Cl8''' zunächst ein ideales Tetraeder generiert, so kann die in **8** realisierte Koordinationssphäre durch Annäherung des Atoms Cl4'' beziehungsweise Cl4B'' senkrecht zur Ebene durch die Atome Cl2', Cl7 und Cl3'', und somit unter Drängen zuletzt genannter Atome und des Atoms Li2 in eine näherungsweise coplanare Anordnung erzeugt werden. Die im Festkörper von **8** gefundene Fehlordnung kann nun damit erklärt werden, dass einer Verlängerung des schwachen, sekundären Li2–Cl-Kontaktes eine Entspannung des entsprechenden Cl–Al–Cl-Winkels ( $\text{Cl3–Al1–Cl4} = 100,57(18)^\circ$  und  $\text{Cl3–Al1–Cl4B} = 109,4(5)^\circ$ ) innerhalb des hier chelatisierenden Tetrachloridoaluminat-Anions gegenübersteht. Bedingt durch den exponentiellen Zusammenhang zwischen der Länge und Stärke einer Bindung, hat die Verlängerung des sekundären Li2–Cl-Kontaktes, wie anhand der berechneten und in Tabelle 3.17 aufgeführten Li–Cl-Bindungsordnungen zu erkennen ist, dabei zudem nur einen geringfügigen Einfluss auf die Li–Cl-Bindungsordnungssumme über alle Chlorkontakte des Atoms Li2, welche wiederum mit einer Höhe von 0,98(2) eine sehr gute Übereinstimmung mit dem für das einwertige Alkalimetallkation erwarteten Wert zeigt.

Tabelle 3.17: Abstände [Å] zwischen dem Atom Li2 und benachbarten Cl-Atomen im Festkörpern von **8** und anhand derer nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (mit  $r_0 = 1,91$  und  $B = 0,37$ <sup>[254]</sup>, siehe Kapitel 3.1.2.2) abgeleitete Bindungsordnungen  $s(\text{Li–Cl})$ , sowie die Bindungsordnungssumme  $\sum s(\text{Li–Cl})$ . [a] Unter Berücksichtigung des Fehlordnungsmodells mit einer Besetzung der zweiten Lage von 43 % berechnet. Symmetriecodierung: ' 1 – x, – y, – z; " x, 1 + y, z; "" – x, – y, – z.

	Abstand [Å]	s(Li–Cl)	$\sum s(\text{Li–Cl})$
Li2–Cl2'	2,403(4)	0,264(6)	
Li2–Cl7	2,444(4)	0,236(5)	
Li2–Cl3''	2,460(4)	0,226(5)	
Li2–Cl8'''	2,500(4)	0,203(4)	
Li2–Cl4''	2,927(8)	0,064(3)	
Li2–Cl4B''	3,258(18)	0,026(3)	
Li2–Cl			0,98(2) <sup>[a]</sup>

Bei genauer Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen dem Atom Li1 und dessen Nachbarn kann, wie auch im Falle von **1 - 7**, von einer annähernd idealen  $\eta^6$ -Koordination durch das Mesitylenmolekül gesprochen werden (siehe auch Tabelle 3.18 und Abbildung 3.20) und ein Vergleich der Li1–Cl-Bindungslängen mit Abständen in kristallinem Lithiumchlorid ( $d(\text{Li–Cl}) = 2,5315(8) \text{ \AA}$ <sup>[247]</sup>) und Lithiumtetrachloridoaluminat ( $d(\text{Li–Cl}) = 2,475(7) - 2,841(7) \text{ \AA}$ <sup>[228]</sup>) legt auch hier das Vorliegen einer hauptsächlich ionischen Wechselwirkung zwischen dem Alkalimetallkation und den Tetrachloridoaluminat-Anionen nahe. Die nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> berechnete Li–Cl-Bindungsordnungssumme und daraus

## Eigene Ergebnisse

abgeleitete Li–Aren-Bindungsordnung von 0,456(10) (siehe Tabelle 3.19) lassen zunächst auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Lithiumatomen und koordinierenden Mesitylenmolekülen in **8** schließen, als zwischen den entsprechenden Bausteinen in den Festkörpern von **1 - 7** (0,387(20) - 0,411(16), siehe Tabelle 3.13), doch sollte ein direkter Vergleich der so ermittelten Parameter nur bei hinreichend ähnlicher Geometrie der Wechselwirkungen und zusätzlich strukturell ähnlichen, im Idealfall annähernd isotyp kristallisierenden Verbindungen erfolgen, wodurch sich das Schichtenpolymer **8** an dieser Stelle für einen Vergleich mit den dimeren Komplexen **1 - 7** disqualifiziert. Bei Betrachtung des mit 2,091(3) Å in **8** gegenüber der Situation in **1 - 5** ( $d(\text{Li}-E_{\text{Ar}}) = 2,065(5) - 2,080(6) \text{ \AA}$ ) signifikant längeren Abstandes zwischen dem Lithiumatom und der besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings, trotz der zu einem höheren Wert bestimmten Li–Aren-Bindungsordnung, wird dieser Sachverhalt ebenfalls deutlich.

Tabelle 3.18: Ausgewählte Daten bezüglich der Lithium-Aren-Wechselwirkung im Festkörper von  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**). Alle Angaben in [Å]. [a] Mittlerer Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen des aromatischen Sechsrings und dem Lithiumatom. [b] Abstand zwischen dem Lithiumatom und dem Zentrum des aromatischen Sechsrings. [c] Abstand zwischen dem Lithiumatom und der besten Ebene durch die Atome des aromatischen Sechsrings. [d] Abstand zwischen dem Fußpunkt des Lotes durch das Lithiumatom auf die beste Ebene des aromatischen Sechsrings und dessen Zentrum („ring slippage“).

Li1–C1	2,484(4)	Li–C <sup>[a]</sup>	2,511
Li1–C2	2,496(4)	Li–Z <sub>Ar</sub> <sup>[b]</sup>	2,091(3)
Li1–C3	2,486(4)	Li–E <sub>Ar</sub> <sup>[c]</sup>	2,090(3)
Li1–C4	2,540(4)	RS <sup>[d]</sup>	0,065
Li1–C5	2,530(4)		
Li1–C6	2,528(4)		

Tabelle 3.19: Abstände [Å] zwischen dem Atom Li1 und benachbarten Cl-Atomen im Festkörpern von **8** und anhand derer nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (mit  $r_0 = 1,91$  und  $B = 0,37^{[254]}$ , siehe Kapitel 3.1.2.2) abgeleitete Bindungsordnungen  $s(\text{Li}-\text{Cl})$ , sowie die Bindungsordnungssumme  $\sum s(\text{Li}-\text{Cl})$  und mittels dieser berechnete Li–Aren-Bindungsordnung  $s(\text{Li}-\text{Aren})$ .

	Abstand [Å]	$s(\text{Li}-\text{Cl})$	$\sum s(\text{Li}-\text{Cl})$	$s(\text{Li}-\text{Aren})$
Li1–Cl1	2,493(3)	0,207(3)		
Li1–Cl5	2,555(4)	0,175(4)		
Li1–Cl6	2,582(3)	0,163(3)		
Li1–Cl			0,544(10)	
Li1–1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>				0,456(10)

Aus den Bindungsordnungsberechnungen geht dennoch hervor, dass die Mesitylenmoleküle nur wenig schwächer an die Li-Atome gebunden sind, als die betreffenden  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragmente.

## Eigene Ergebnisse

Der im Festkörper von  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**) realisierte, schichtartige Aufbau kann auf das Vorliegen einer anorganische Teilstruktur zurückgeführt werden, die zunächst anhand der in Abbildung 3.21 (rechts) gezeigten Ketten beschrieben werden soll. Eines der ringförmigen Kettenglieder erinnert dabei an das anorganische Gerüst innerhalb der dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **1** - **7** (siehe Abbildung 3.21, links bzw. mittig), jedoch wird die Koordinationssphäre des Lithiumatoms  $\text{Li}2$  in **8** nicht durch ein Arenmolekül, sondern zwei Chloratome zweier benachbarter Tetrachloridoaluminat-Fragmente vervollständigt, sodass eine Verkettung der Bausteine diagonal in der  $ab$ -Ebene und unter Ausbildung eines weiteren, achtgliedrigen Ringes erfolgt.

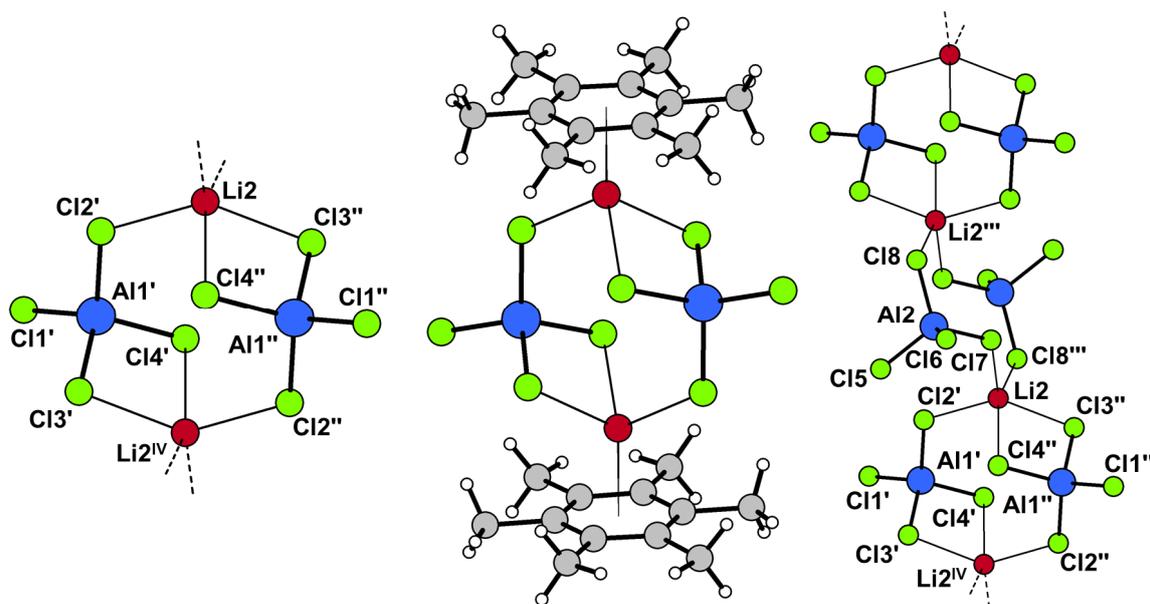


Abbildung 3.21: Einzelnes Kettenglied (links) und Kettenausschnitt (rechts) aus der anorganischen Teilstruktur im Festkörper von  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**), sowie ein dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplex aus dem Festkörper der Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{C}_6\text{H}_5$  (**1**) (mittig) zwecks Verdeutlichung der zunächst ähnlichen Bindungssituation. Fehlordnungen werden hier nicht graphisch dargestellt. Symmetriecodierung: ' 1 - x, - y, - z; '' x, 1 + y, z; ''' - x, - y, - z, IV 1 - x, 1 - y, - z.

Innerhalb der  $ab$ -Ebene sind die so definierten Ketten parallel angeordnet und die je Kette verbleibenden, nach außen gerichteten Chloratome koordinieren nun die arenkomplexierten Lithiumatome, wodurch eine Vernetzung senkrecht zur Kettenfortpflanzungsrichtung erzielt wird (siehe Abbildung 3.22, links). Im Rahmen dieser Vernetzung entstehen 16-gliedrige Ringsysteme, bestehend aus vier  $\text{AlCl}_4^-$ -Bausteinen, zwei arenkomplexierten und zwei nicht arenkomplexierten Li-Atomen, sowie eine verzerrt hexagonale Anordnung der organischen Moleküle ober- und unterhalb der anorganischen Teilstruktur, die eine ebenfalls verzerrt hexagonale Anordnung von „Lücken“ in der Schichtoberfläche zur Folge hat (siehe Abbildung 3.22, rechts). Zwischen der besten Ebene durch die Ringkohlenstoffatome des Mesitylenmoleküls und der  $ab$ -Ebene wird dabei ein Winkel von  $66,54(5)^\circ$  aufgespannt, sodass von einer eher parallelen als senkrechten Orientierung der Flächennormalen dieser besten Ebene zu den Schichten gesprochen werden kann.

## Eigene Ergebnisse

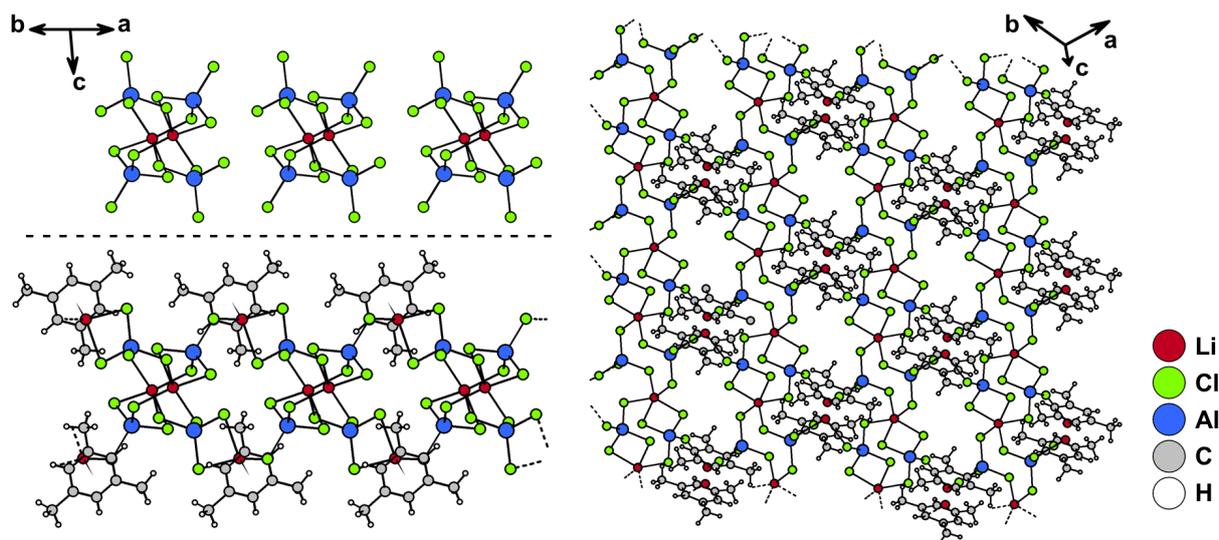


Abbildung 3.22: Drei Ketten einer Schicht mit Blickrichtung entlang der Kettenfortpflanzungsrichtung [110] zunächst ohne (links oben) und anschließend mit (links unten) Darstellung der zu Schichten verknüpfenden, arenkomplexierten Lithiumatome, sowie der Blick senkrecht auf eine der Schichten (rechts, Blickrichtung senkrecht zur *ab*-Ebene) im Festkörper von **8**. Fehlorderungen werden hier nicht graphisch dargestellt.

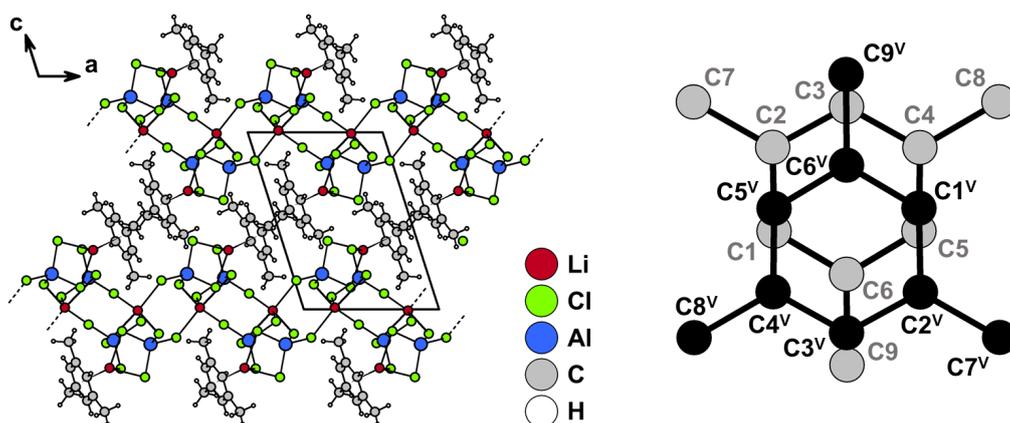


Abbildung 3.23: Anordnung zweier benachbarter Schichten (links, Blickrichtung [010]) und Sicht senkrecht auf die parallel verlaufenden, besten Ebenen durch die Atome der aromatischen Sechsringe benachbarter Schichten (rechts) im Festkörper von **8**. Fehlorderungen werden hier nicht graphisch dargestellt. Wasserstoffatome sind in der rechten Abbildung, zwecks besserer Übersicht, nicht dargestellt. Symmetriecodierung:  $\vee 2 - x, 1 - y, 1 - z$ .

Benachbarte Schichten sind durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen<sup>[255-256]</sup> (siehe Kapitel 3.1.2.3) zwischen den „parallel displaced face to face“<sup>[256]</sup> angeordneten Mesitylenmolekülen miteinander verknüpft, wobei die verzerrt hexagonal angeordneten Aromaten der einen Schicht in die ebenfalls verzerrt hexagonal angeordneten „Lücken“ der anderen Schicht hineinragen (siehe Abbildung 3.23 und Tabelle 3.20).

Tabelle 3.20: Bezüglich der Anordnung der Arene benachbarter Schichten relevante Abstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **8**. [a] Hier der Abstand zwischen dem Fußpunkt des Lotes durch das Zentrum des einen aromatischen Sechsrings auf die beste Ebene des anderen aromatischen Sechsrings und dessen Zentrum (hier ebenfalls „ring slippage“). [b] Winkel zwischen der Verbindungslinie beider Zentren benachbarter, aromatischer Sechsrings und der Normalen der besten Ebenen durch die Kohlenstoffatome der Sechsrings.

$E_{Ar}-E_{Ar^V}$	3,51	$Z_{Ar}-Z_{Ar^V}$	3,65	$RS^{[a]}$	1,00	$\alpha_{RS}^{[b]}$	15,9
$C9-Z_{Ar^V}$	3,981(3)	$C9-E_{Ar^V}$	3,492(3)	$C9-C3^V$	3,542(3)		

### 3.1.4 Raman-spektroskopische Untersuchungen an Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an sowohl Hauptgruppenmetall- wie auch Übergangsmetall-Arenkomplexen wurden bereits in der Vergangenheit durchgeführt und dabei unter anderem Einflüsse der Komplexierung auf Schwingungen der aromatischen Komponente beziehungsweise daraus resultierende Banden-/Linienlagen in den Spektren diskutiert. Sowohl im Falle der IR- und Raman-Spektren von Übergangsmetall-Arenkomplexen, wie beispielsweise der Verbindungen  $(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{M}(\text{CO})_3$  mit  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  oder  $\text{W}$ <sup>[260]</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>[261]</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{M}$  mit  $\text{M} = \text{Cr}$ <sup>[261]</sup>,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$  oder  $\text{Ta}$ <sup>[262]</sup> oder  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}$  mit  $\text{M} = \text{V}$ ,  $\text{Nb}$  oder  $\text{Ta}$ <sup>[262]</sup>, als auch von Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexen, so zum Beispiel Menshutkin-Komplexen des Typs  $(\text{Aren})(\text{SbCl}_3)_2$  mit  $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $1,2\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $1,3\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $1,4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  und  $1,2,4,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ <sup>[263]</sup>, werden, im Vergleich mit Spektren der „freien“, nicht koordinierenden Aromaten, in der Regel besonders signifikante Verschiebungen von Banden/Linien der Moden mit annähernd reinem  $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingungscharakter ( $\text{C}_r = \text{Kohlenstoffatom eines aromatischen Sechsrings}$ , nur Kapitel 3.1.4) hin zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet, wohingegen Banden/Linien der Moden mit hohem  $\text{C}_r\text{-H}$ -Streckschwingungscharakter und Moden der  $\text{C}_r\text{-H}$ - beziehungsweise  $\text{C}_r\text{-CH}_3$ -Deformationsschwingungen (aus der Ebene) zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, ebenso wie die der Streck- und Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Als Ursachen für diese Frequenzänderungen werden, als Resultat der Komplexierung eines Metallatoms beziehungsweise -fragmentes, zum einen die Minderung von Elektronendichte in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen der aromatischen Liganden ( $\sigma/\pi$ -Donor), und zum anderen Wechselwirkungen zwischen besetzten d-Orbitalen eines Metallatoms/-fragmentes und antibindenden  $\delta$ -Orbitalen der Arene ( $\delta$ -Rückbindung) angeführt, wobei im Bereich der Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexe lediglich der zuerst genannte Aspekt berücksichtigt werden muss.<sup>[261, 263-264]</sup> Beide Charge-Transfer-Prozesse verringern die Besetzung bindender Molekülorbitale eines benzoiden Aromaten und senken die Bindungsordnungen der  $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Bindungen.<sup>[261]</sup> Die erwähnten Frequenzerhöhungen werden ebenfalls auf eine reduzierte Ladungsdichte an den Ringkohlenstoffatomen zurückgeführt, dabei zum Teil mit Verweis auf die lineare Korrelation zwischen Ladung und Schwingungsfrequenz.<sup>[263]</sup> In diesem Zusammenhang findet auch eine Stabilisierung des  $\sigma$ -Gerüsts innerhalb des Arens Erwähnung, die ebenfalls auf dessen Donorfunktion zurückgeführt wird<sup>[265]</sup>, sowie eine elektrostatische Abstoßung zwischen Metallatom/-fragment und schwach positiv polarisierten Substituenten am Aromaten<sup>[261]</sup>, die Deformationsschwingungen (aus der Ebene) entsprechend beeinflusst. Unter anderem in Hinblick auf diese in der Literatur beschriebenen und auf eine Komplexbildung beziehungsweise Metall-Aren-Wechselwirkung zurückgeführten Frequenzänderungen, sollen die an Festkörpern der Verbindungen **1 - 8** aufgenommenen Raman-Spektren (siehe Abbildung 3.24 und Abbildung 3.25) analysiert werden.

## Eigene Ergebnisse

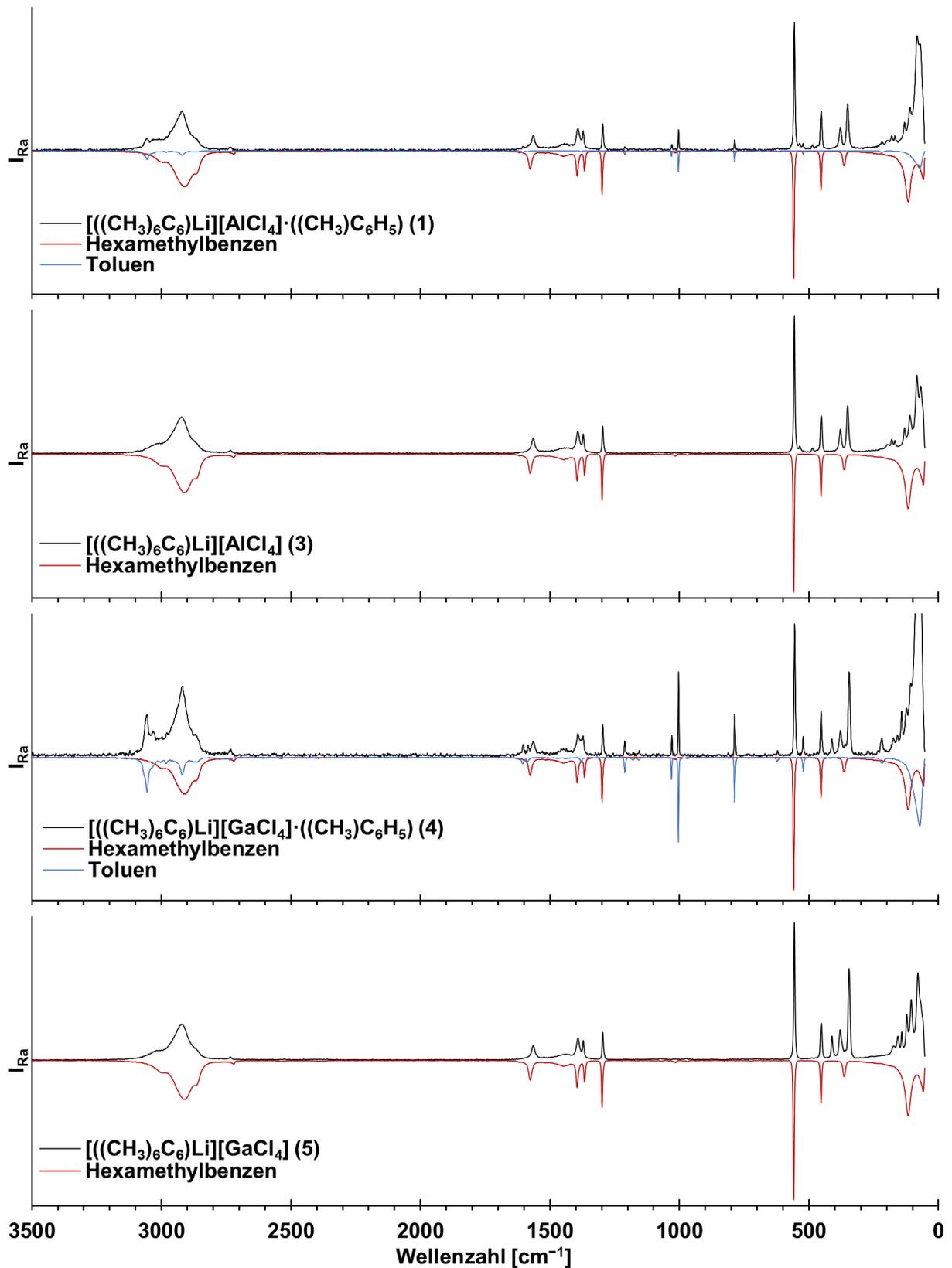


Abbildung 3.24: An Festkörpern gemessene Raman-Spektren der gemeinsam mit Lösemittelmolekülen kristallisierenden, dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe  $[[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$  (1) (oben) und  $[[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$  (4) (drittes von oben) sowie der entsprechenden solvatfreien Verbindungen  $[[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (3) (zweites von oben) und  $[[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}][\text{GaCl}_4]$  (5) (unten). Zusätzlich werden Raman-Spektren eingesetzter aromatischer Substanzen abgebildet (zwecks besserer Übersicht stets mit negativen Intensitäten).

## Eigene Ergebnisse

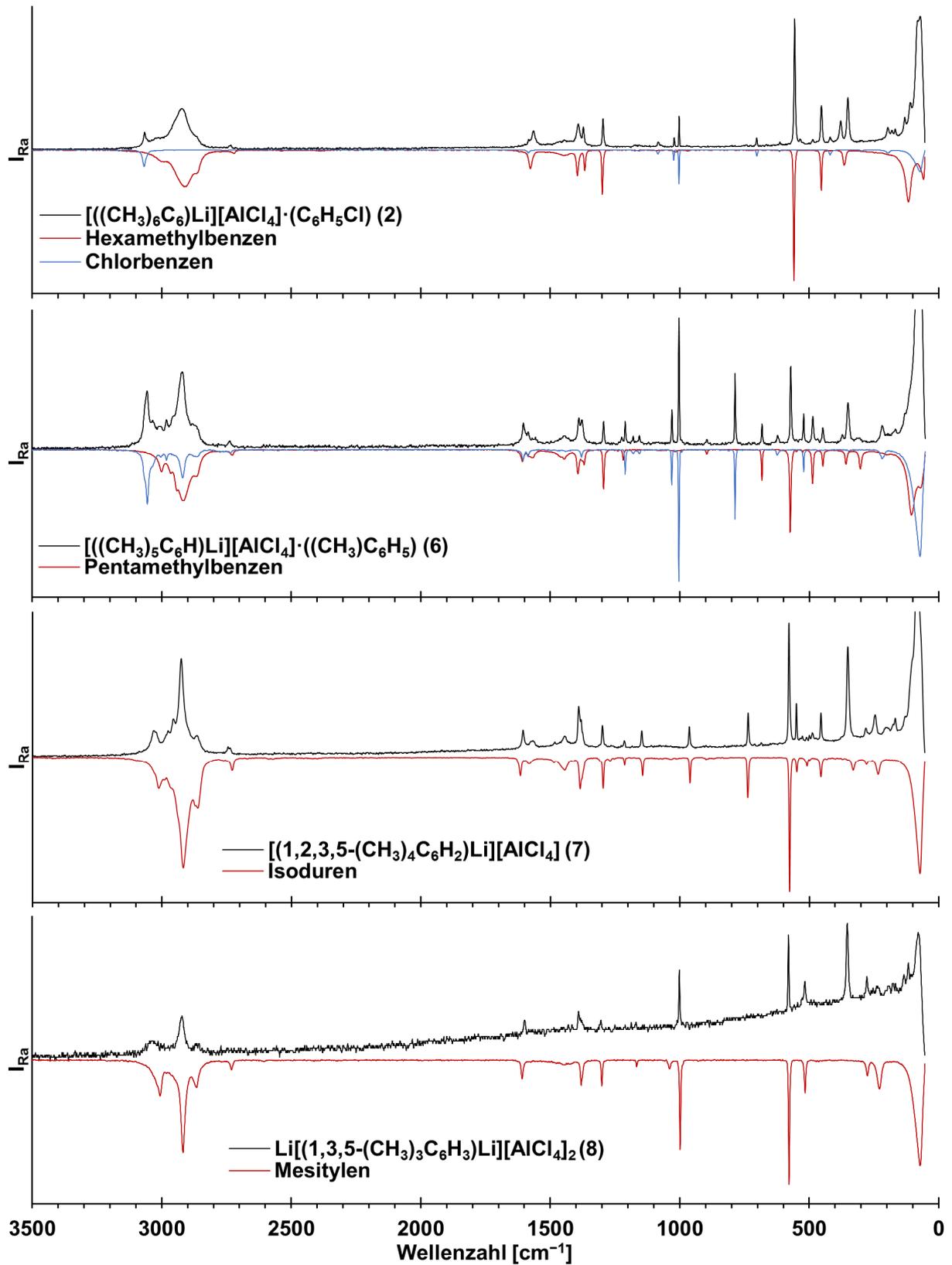


Abbildung 3.25: An Festkörpern gemessene Raman-Spektren der dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$  (2) (oben, vgl. 1 bzw. 3 in Abbildung 3.24),  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H})\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$  (6) (zweites von oben) und  $[(1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (7) (drittes von oben), sowie des Schichtenpolymers  $\text{Li}[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (8) (unten). Zusätzlich werden Raman-Spektren eingesetzter aromatischer Substanzen abgebildet (zwecks besserer Übersicht stets mit negativen Intensitäten).

## Eigene Ergebnisse

Die Raman-Spektren von **1** - **7** zeichnen sich, wie auch die Spektren aller eingesetzter Arene, durch eine hohe Qualität aus, sodass lediglich das Spektrum von **8** durch eine stetig ansteigende Basislinie und merkliches Untergrundrauschen auffällt, was in Anbetracht des elementaranalysen- und phasenreinen Materials (siehe Tabelle 3.4 und Abbildung 3.19) überrascht. Da es sich hierbei um an Festkörpern gemessene Raman-Spektren von mitunter isotyp (**1** und **4** bzw. **3** und **5**) beziehungsweise homöotyp (**1**, **2**, **4** und **6** bzw. **3/5** und **7**) kristallisierenden Verbindungen handelt, die sich zum Teil in Bezug auf die komplexierende und/oder gegebenenfalls vorhandene cokristallisierende aromatische Komponente, und/oder dem zentralen Atom des  $MCl_4^-$ -Bausteines unterscheiden ( $M = Al$  oder  $Ga$ ), kann nach sorgfältiger Auswertung eine zuverlässige Zuordnung vorgenommen werden. In Anlehnung an bereits erwähnte Raman-spektroskopische Untersuchungen an Menshutkin-Komplexen des Typs  $(Aren)(SbCl_3)_2$ <sup>[263]</sup> wird die von E. B. Wilson Jr. für die 30 Normalschwingungen des Benzens entwickelte Notation<sup>[266]</sup> verwendet und auf die unterschiedlich substituierten Methylbenzene übertragen. Auch wenn Normalschwingungen eines Benzenderivates nicht im Sinne einer kontinuierlichen Funktion von Moden des Benzens abgeleitet werden können, kann dieses Verfahren angewendet werden, solange das Benzengerüst, bestehend aus den sechs Ringkohlenstoffatomen und den sechs direkt an diese gebundenen Atome der Substituenten, das Kraftfeld des Derivates bestimmt beziehungsweise dominiert.<sup>[267]</sup> Die Zuordnung der in den Raman-Spektren von **1** - **8** beobachteten Linien zu den zugrundeliegenden Molekülschwingungen und die Beschreibung des jeweiligen primären Schwingungscharakters (siehe Tabelle 3.21 und Tabelle 3.22) erfolgt auf Basis quantenchemischer Frequenzanalysen der reinen Arene und dimeren Bausteine  $\{[(CH_3)_6C_6]Li[AlCl_4]\}_2$  (**3<sub>calc.</sub>**),  $\{[(CH_3)_6C_6]Li[GaCl_4]\}_2$  (**5<sub>calc.</sub>**),  $\{[(CH_3)_5C_6H]Li[AlCl_4]\}_2$  (**6<sub>calc.</sub>**) und  $\{[(1,2,3,5-(CH_3)_4C_6H_2)Li[AlCl_4]\}_2$  (**7<sub>calc.</sub>**) (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>, siehe auch Abbildung 3.11;  $\tilde{\nu} \geq 500 \text{ cm}^{-1}$  mit  $sf = 0,96$ <sup>[225]</sup>), sowie unter Zuhilfenahme schwingungsspektroskopischer Informationen zu eingesetzten Benzenderivaten<sup>[267-274]</sup> und geeigneten anorganischen Verbindungen<sup>[275-280]</sup> in der Literatur.

In allen Spektren wird zunächst eine Verschiebung der Linien tangentialer  $C_r-C_r$ -Streckschwingungen (8a/8b) der jeweiligen komplexierenden Arenmoleküle hin zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet, wohingegen die Linienlage der radialen  $C_r-C_r$ -Streckschwingung 1 in allen Fällen nur geringfügig durch die Komplexierung beeinflusst wird. Die auffallend starke Verschiebung der Mode 8b im Raman-Spektrum von **6** ist möglicherweise auf eine Überlagerung mit der gleichen Mode des Toluens zurückzuführen, wodurch eine präzise Lokalisierung erschwert wird. Zu signifikant höheren Frequenzen verschoben sind Linien der  $C_r-H$ - beziehungsweise  $C_r-CH_3$ -Deformationsschwingungen 10a/10b (aus der Ebene) sowie der  $C-H$ -Streckschwingungen und symmetrischer Deformationsschwingungen der Methylgruppen.

Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.21: Zuordnung der in den Raman-Spektren von **1 - 8** beobachteten Linien [ $\text{cm}^{-1}$ ] zu den zugrundeliegenden Molekülschwingungen und Beschreibung des jeweiligen primären Schwingungscharakters (Zugehörigkeit: schwarz: koordinierendes Aren bzw.  $\text{MCl}_4$ -Anion exp., rot: koordinierendes Aren bzw.  $\text{MCl}_4$ -Anion calc. ( $\geq 500 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\text{sf} = 0.96^{(25)}$ ), blau: kokristallisiertes Aren exp.). Die Zuordnung erfolgt auf Basis quantenchemischer Frequenzanalysen der reinen Arene und dimeren Bausteine **3**<sub>calc.</sub>, **5**<sub>calc.</sub>, **6**<sub>calc.</sub> und **7**<sub>calc.</sub> (PBE0<sup>[24,8-25]</sup>/def2-TZVPP<sup>[25]</sup>, siehe auch Abbildung 3.11), sowie in Anlehnung an Literaturdaten<sup>[267-280]</sup>. Schwingungen aromatischer Komponenten werden der Notation von E. B. Wilson Jr.<sup>[266]</sup> entsprechend klassifiziert und Verschiebungen bezüglich reiner Arene (exp./calc.) angegeben. Multipliken-Symbole nehmen Bezug auf die lokale Symmetrie des jeweiligen Aromaten bzw.  $\text{MCl}_4$ -Bausteines.

	8a	8b	19a	14	1	2	7a	7b	20a	13	9a	9b	18a	18b	15
	C <sub>1</sub> -Cr-Streck. (tangential: 8a/8b, 19a, 14; radial: 1)			radiale Cr-H/C-CH <sub>3</sub> -Streck.			tangentiale Cr-C-H/Cr-Cr-/C-Cr-CH <sub>3</sub> -Def.								
<b>1</b>	1565/-12				556/-3	1296/-3									
	1563/-15				545/±0	1299/-4									
	1605/±0	1583/-3			787/±0		3056/±0						1029/-2		
	E <sub>2g</sub> /A <sub>1</sub>	E <sub>2g</sub> /B <sub>2</sub>			A <sub>1g</sub> /A <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	A <sub>1</sub>						A <sub>1</sub>		
<b>2</b>	1565/-12				556/-3	1296/-3									
	1563/-15				545/±0	1299/-4									
	1583/-2						3066/-2				1172/-2		1022/-1	1084/±0	1157/+1
	E <sub>2g</sub> /A <sub>1</sub>	E <sub>2g</sub>			A <sub>1g</sub>	A <sub>1g</sub>	B <sub>2</sub>				A <sub>1</sub>		A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>
<b>3</b>	1564/-13				556/-3	1296/-3									
	1563/-15				545/±0	1299/-4									
	E <sub>2g</sub>				A <sub>1g</sub>	A <sub>1g</sub>									
<b>4</b>	1565/-12				555/-4	1296/-3									
	1564/-14				545/±0	1299/-3									
	1604/-1	1584/-2			787/±0		3056/±0	3033/-3			1180/±0		1029/-2		1155/±0
	E <sub>2g</sub> /A <sub>1</sub>	E <sub>2g</sub> /B <sub>2</sub>			A <sub>1g</sub> /A <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>			A <sub>1</sub>		A <sub>1</sub>		B <sub>2</sub>
<b>5</b>	1565/-12				556/-3	1296/-3									
	1564/-14				545/±0	1299/-3									
	E <sub>2g</sub>				A <sub>1g</sub>	A <sub>1g</sub>									
<b>6</b>	1557/-14	1586/-21			571/-3	1294/±0	897/+1	3008/+7	1225/+6				307/+4		
	1561/-13	1589/-14			560/±0	1283/-4	883/±0	3059/+15	1208/+6				301/-3		
	1604/-1	1586/±0			787/±0		3057/+1	3035/-1	1211/±0		1180/±0		1030/-1		1156/+1
	A <sub>1</sub> /A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub> /B <sub>2</sub>			A <sub>1</sub> /A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> /A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> /A <sub>1</sub>		A <sub>1</sub>		A <sub>1</sub> /A <sub>1</sub>		B <sub>2</sub>
<b>7</b>	1605/-11	1568/-13	1483/-3	1299/+3	578/+2	963/+3	963/+3	3033/+20			281/+2	1214/+1	1147/+3		
	1600/-11	1569/-12	1469/-4	1296/±0	563/±0	948/+2	948/+2	3063/+19			275/+1	1227/+1	1130/+3		
	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>		
<b>8</b>	1599/-9		1305/+4	580/+2	3037/+30						278/+2			1169/+3	
	E'		A' <sub>2</sub>	A' <sub>1</sub>	A' <sub>1</sub>						E'			E'	

Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.22: Zuordnung der in den Raman-Spektren von **1 - 8** beobachteten Linien [ $\text{cm}^{-1}$ ] zu den zugrundeliegenden Molekülschwingungen und Beschreibung des jeweiligen primären Schwingungscharakters (Zugehörigkeit: schwarz: koordinierendes Aren bzw.  $\text{MCl}_4^-$ -Anion exp., rot: koordinierendes Aren bzw.  $\text{MCl}_4^-$ -Anion calc. ( $\geq 500 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\text{sf} = 0.96^{(225)}$ ), blau: kokristallisiertes Aren exp.). Die Zuordnung erfolgt auf Basis quantenchemischer Frequenzanalysen der reinen Arene und dimeren Bausteine **3** calc., **5** calc. und **7** calc. ( $\text{PBE0}^{(248,251)}/\text{def2-TZVP}^{(252)}$ , siehe auch Abbildung 3.11), sowie in Anlehnung an Literaturdaten<sup>[267-280]</sup>. Schwingungen aromatischer Komponenten werden der Notation von E. B. Wilson Jr.<sup>[266]</sup> entsprechend klassifiziert und Verschiebungen bezüglich reiner Arene (exp./calc.) angegeben. Mulliken-Symbole nehmen Bezug auf die lokale Symmetrie des jeweiligen Aromaten bzw.  $\text{MCl}_4^-$ -Bausteines.

	radiale $\text{C}_r\text{-C}_r\text{-H}/\text{C}_r\text{-C}_r\text{-C}_r/\text{C}_r\text{-C}_r\text{-CH}_3$ -Def.				$\text{C}_r\text{-C}_r\text{-CH}_3/\text{C}_r\text{-C}_r\text{-H}/\text{C}_r\text{-C}_r\text{-C}_r$ -Def. aus der Ebene				Schwingungen $\text{CH}_3$ -Gruppen (intern)			Schwingungen $\text{MCl}_4^-$ -Anion			
	6a	6b	12	10a	10b	16a	16b	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{MCl}_4^-)$	$\nu_t(\text{MCl}_4^-)$	$\delta_d(\text{MCl}_4^-)$	$\delta_d(\text{MCl}_4^-)$
<b>1</b>	453 $\pm$ 0 460/+1 523/+1 $E_{2g}/A_1$	621/-2 621/-2 1003/-1 $E_{2g}/B_2$	1003/-1 1003/-1 $A_1$	379/+14 377/+20 219 $\pm$ 0 $E_{1g}$	$E_{1g}/B_1$			2922/+8 2922/+2	3008/+17 (ot. 2732) (ot. 2737)	1371/+5 (ot. 2732) (ot. 2737)	1392/-3, 1445/+1 (ot. 2866) (ot. 2866)	351 A1 349	537 A1; 487 E 523; 488, 472	181/169 F2 131 E 128 167	
<b>2</b>	453 $\pm$ 0 460/+1 703/+1 $E_{2g}/A_1$	613/-2 613/-2 1002/-1 $E_{2g}/B_2$	1002/-1 1002/-1 $A_1$	379/+14 377/+20 419 $\pm$ 0 $E_{1g}$	$A_2$			2923/+9	3012/+21	1372/+6 (ot. 2734)	1392/-3, 1446/+2 (ot. 2869)	351 A1 349	536 A1; 487 E 523; 488, 472	180/169 F2 131 E 128 167	
<b>3</b>	453 $\pm$ 0 460/+1 $E_{2g}$			379/+14 377/+20 $E_{1g}$			2922/+8	3008/+17	1371/+5 (ot. 2734)	1392/-3, 1445/+1 (ot. 2866)	351 A1 349	536 A1; 487 E 523; 488, 472	180/169 F2 131 E 128 167		
<b>4</b>	453 $\pm$ 0 460/+1 523/+1 $E_{2g}/A_1$	621/-2 621/-2 1003/-1 $E_{2g}/B_2$		379/+14 380/+22 220/+1 $E_{1g}$			2922/+8	3009/+18	1372/+6 (ot. 2733) (ot. 2738)	1392/-3, 1447/+3 (ot. 2870) (ot. 2870)	345 A1 344	412 A1; 361 E 418; 373, 363	159/142 F2 124 E 118		
<b>5</b>	453 $\pm$ 0 460/+1 $E_{2g}$			380/+15 380/+22 $E_{1g}$			2921/+7	3009/+18	1371/+5 (ot. 2735)	1391/-4, 1442/-2 (ot. 2869)	345 A1 344	412 A1; 361 E 418; 373, 363	157/142 F2 122 E 118		
<b>6</b>	486/-2 495/+1 522 $\pm$ 0 $A_1/A_1$	448/+1 451 $\pm$ 0 622/-1 $B_2/B_2$	683/-1 672 $\pm$ 0 1004 $\pm$ 0 $A_1/A_1$	373/+15 377/+16 219 $\pm$ 0 $A_2$		468/+1 $B_1$	2921/+3	3009/+18	1379/+10 (ot. 2738)	1390/-3, 1446/-1 (ot. 2881) (ot. 2738)	351 A1 349	535 A1; 486 E 524; 488, 472	180/168 F2 130 E 126 164		
<b>7</b>	454 $\pm$ 0 460 $\pm$ 0 $A_1$	510/+2 534/+1 $B_2$	736/-1 725/+1 $A_1$	245/+12 243/+9 $A_2$	500/+1 514/+5 $A_2$	550/+2 548/+5 $B_1$	2927/+8	2957, 2978/+10	1390/+5, 1444/ $\pm$ 0 (ot. 2745, 2866)	1390/+5, 1444/ $\pm$ 0 (ot. 2863)	351 A1 348	527 A1; 488 E 527; 486, 468	175/168 F2 129 E 126 164		
<b>8</b>	517/+1 $E'$		1001/+3 $A_1'$	240/+11 $E''$			2922/+4		1391/+10		353 A1		177/168 F2 134 E		

## Eigene Ergebnisse

Im Raman-Spektrum von **7** wird hierbei die Linie der Mode 10b durch eine Schwingung innerhalb des anorganischen Gerüsts ( $\nu_s(\text{AlCl}_4^-)$ ) verdeckt. Die im Falle der nicht vollständig methylierten Benzenderivate Pentamethylbenzen (**6**), Isoduren (**7**) und Mesitylen (**8**) auftretenden Linien von  $\text{C}_r\text{-H}$ -Streckschwingungen (Mode 20a oder 2) sind ebenfalls zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben. In den Spektren von **1** - **5** kann jeweils die Linie der  $\text{C}_r\text{-CH}_3$ -Streckschwingung 2 des Hexamethylbensens bei geringfügig niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden, möglicherweise bedingt durch den  $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingungsanteil, wohingegen die Linie der Mode 13 (reinerer  $\text{C}_r\text{-CH}_3$ -Streckschwingungscharakter) im Raman-Spektrum von **6** zu höheren Frequenzen verschoben ist. Linienlagen der Moden tangentialer und radialer Deformationsschwingungen (in der Ebene: 9a/9b und 18a/18b bzw. 6a/6b und 12) erfahren erwartungsgemäß nur eine geringfügige Beeinflussung durch die Komplexierung des Metallatoms.

In Anbetracht dieser Daten, welche gut mit den oben zusammengefassten Ergebnissen schwingungsspektroskopischer Untersuchungen unterschiedlicher Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetall-Arenkomplexe<sup>[260-265]</sup> in Einklang zu bringen sind, kann auch für die Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe **1** - **8** ein Ladungstransfer vom koordinierenden Arenmolekül hin zum Lithiumatom angenommen werden. Diskrepanzen innerhalb der für Frequenzverschiebungen beobachteten Trends können auf sich in Abhängigkeit des Substitutionsmusters des Arens ändernde Kopplungen zwischen einzelnen Schwingungen zurückgeführt werden.<sup>[267]</sup> Die Signifikanz der beobachteten Verschiebungen einzelner Linien der Schwingungen koordinierender Arenmoleküle in den Produktspektren, im Vergleich mit den Linienlagen in Spektren der „freien“, eingesetzten Aromaten, wird auch bei entsprechender Betrachtung der Schwingungen kokristallisierter Arenmoleküle deutlich, da hier ausnahmslos geringfügige Verschiebungen festzustellen sind (maximal  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ). In Hinblick auf die in der Regel bemerkenswerte Übereinstimmung der Ergebnisse quantenchemischer Frequenzanalysen (**3**<sub>calc.</sub>, **5**<sub>calc.</sub>, **6**<sub>calc.</sub> und **7**<sub>calc.</sub>) mit den experimentellen Daten, sowohl hinsichtlich absoluter Linienlagen als auch bezüglich der Verschiebungen im Vergleich mit Spektren der reinen Aromaten, welche hierfür zusätzlich quantenchemischer Frequenzanalysen unterzogen werden, können die experimentellen Befunde als zusätzlich untermauert angesehen werden. Durch Einführung eines zweiten Skalierungsfaktors<sup>[281-282]</sup> und anschließender Anpassung beider Zahlenwerte könnten die teilweise auftretenden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment möglicherweise noch weiter reduziert werden. Die Größenordnung der Frequenzverschiebungen tangentialer  $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingungen (8a/8b) liegt im Bereich dessen, was für Komplexe des Typs  $(\text{Aren})(\text{SbCl}_3)_2$  mit  $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , 1,2- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 1,3- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 1,4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 1,3,5- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  und 1,2,4,5- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  beobachtet wird ( $-7$  bis  $-15 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[263]</sup> und somit merklich unterhalb der mitunter im Bereich von Übergangsmetall-Arenkomplexe gefundenen Werte (bspw.  $-50 \text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ <sup>[261]</sup>).

## Eigene Ergebnisse

In Kapitel 3.1.2.2 dieser Arbeit wird unter anderem von einer stärkeren Abhängigkeit der nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> indirekt anhand der röntgenographisch bestimmten M–Cl-Bindungslängen ermittelten Metall–Aren-Bindungsordnung von der Basizität des koordinierenden Methylbenzens im Bereich dimerer, kationischer Bismut- $\pi$ -Arenkomplexe des Typs  $[(\text{Aren})\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$  (Aren = 1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[102]</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sup>[102]</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub><sup>[104]</sup>) im Vergleich mit den dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen **1** - **7** berichtet, und dies auf eine stärker ausgeprägte Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Lewis-aciden Metallfragment und dem Lewis-basischen Aromaten im Bereich der schweren Post-Übergangsmetall–Arenkomplexe<sup>[15]</sup> zurückgeführt. Diese stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung spiegelt sich auch bei einem Vergleich der besonders stark durch die Komplexierung beeinflussten Schwingungen der Aromaten beziehungsweise der entsprechenden Linienlagen und -verschiebungen wider (siehe Tabelle 3.23), wobei die literaturbekannte Verbindung  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[104]</sup> im Rahmen dieser Arbeit Raman-spektroskopisch untersucht wird (siehe Abbildung 3.26).

Tabelle 3.23: Vergleich der Linien [cm<sup>-1</sup>] ausgewählter Moden koordinierender Arenmoleküle in Festkörpern strukturell ähnlicher, dimerer  $\pi$ -Arenkomplexe des Bismuts<sup>[102, 104]</sup> und Lithiums und Verschiebungen entsprechender Linien gegenüber der Linienlagen in Raman-Spektren der Edukte. [a] Verbindung **3** wird stellvertretend für **1** - **5** als Beispiel für einen dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplex mit koordinierenden Molekülen Hexamethylbenzens herangezogen. [b] Die Verbindung wird in Anlehnung an Literaturangaben<sup>[104]</sup> synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit Raman-spektroskopisch untersucht.

Verbindung	8a	8b	10a	10b
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> ) <sup>[a]</sup>	1564/-13		379/+14	
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[b]</sup>	1546/-31		391/+26	
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{HLi}][\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ ( <b>6</b> )	1557/-14	1586/-21	373/+15	
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{HBiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[102]</sup>	1547/-22	1580/-28	382/+24	

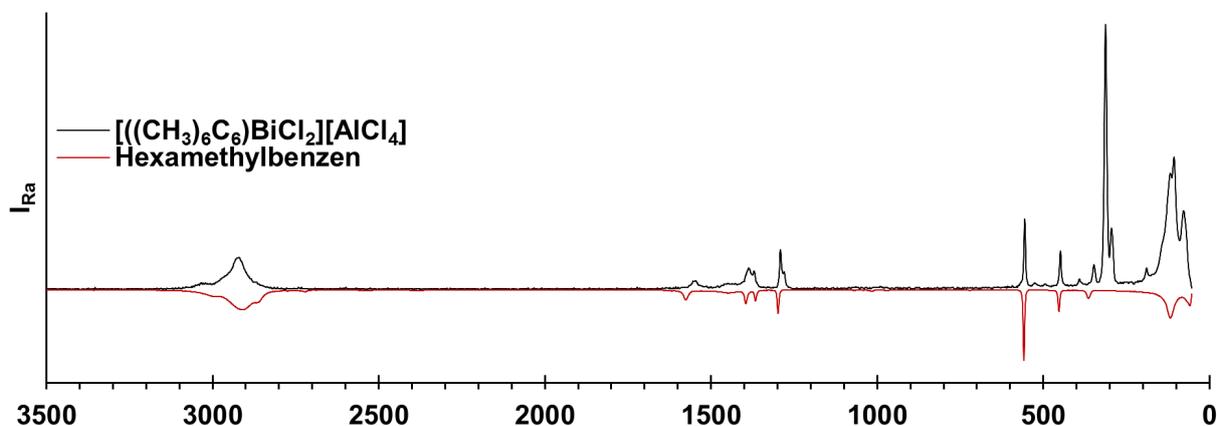


Abbildung 3.26: Am Festkörper gemessenes Raman-Spektrum der literaturbekannten Verbindung  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>[104]</sup> (schwarz, Spektrum im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen) zuzüglich des Raman-Spektrums von reinem Hexamethylbenzen (rot, zwecks besserer Übersicht mit negativen Intensitäten).

Neben Schwingungen der unterschiedlichen Benzenderivate sind in den Raman-Spektren von **1 - 8** charakteristische Linien von Schwingungen der Tetrachloridoaluminat- beziehungsweise Tetrachloridogallat-Anionen, als Bestandteile des jeweiligen anorganischen Gerüstes, zu erkennen (siehe Tabelle 3.22). Die Linien von zwei der vier für ein tetraedrisches Molekül der Zusammensetzung  $XY_4$  (Punktgruppe  $T_d$ ) erwarteten, Raman-aktiven Schwingungsmoden ( $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ,  $\nu_4(F_2)$ )<sup>[283]</sup> sind dabei in der Regel aufgespalten, so die der dreifach entarteten M–Cl-Streckschwingung ( $\nu_d(MCl_4^-)$   $F_2$ , M = Al oder Ga) und der dreifach entarteten Deformationsschwingung ( $\delta_d(MCl_4^-)$   $F_2$ ). Aufspaltungen dieser Linien werden auch teilweise in den Raman-Spektren einiger Alkalimetalltetrachloridoaluminat- und im Spektrum von Ammoniumtetrachloridoaluminat beobachtet und dabei auf Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen beziehungsweise eine Verzerrung der im Idealfall tetraedrischen Bausteine zurückgeführt.<sup>[275-276, 284]</sup> Die Aufspaltung der Linie der dreifach entarteten M–Cl-Streckschwingung (für „freie“  $AlCl_4^-$ - und  $GaCl_4^-$ -Anionen bei  $490\text{ cm}^{-1}$ <sup>[278]</sup> bzw.  $386\text{ cm}^{-1}$ <sup>[279]</sup> erwartet) in den Spektren von **1 - 7** kann dabei zweifellos mit der Bindungssituation innerhalb der dimeren Bausteine in Verbindung gebracht werden. Wie in Kapitel 3.1.2.1 erwähnt, koordinieren in den Festkörpern der dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe stets drei der vier Chloratome jedes Tetrachloridometallat-Bausteines jeweils eines der beiden Lithiumatome, sodass ein Chloratom terminal verbleibt (siehe auch Abbildung 3.27 links) und sich erwartungsgemäß durch eine kürzere Bindung zum Aluminium- beziehungsweise Galliumatom auszeichnet (siehe Tabelle 3.8).

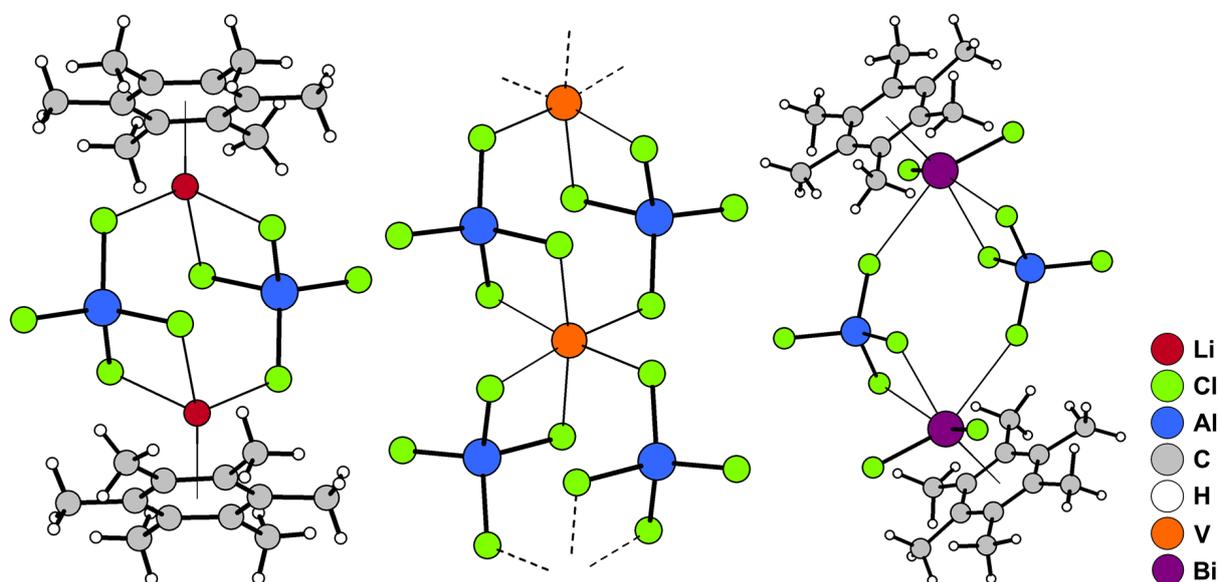


Abbildung 3.27: Verdeutlichung der gleichartigen Geometrie der Wechselwirkungen bezüglich der  $AlCl_4^-$ -Bausteine in den Festkörpern von  $[((CH_3)_6C_6)Li][AlCl_4]$  (**3**) (links; hier beispielhaft für die Situation in **1 - 7**),  $V(AlCl_4)_2$ <sup>[278]</sup> (mittig; isotyp zu  $\beta$ - $Ti(AlCl_4)_2$ <sup>[277]</sup>) und  $[((CH_3)_6C_6)BiCl_2][AlCl_4]$ <sup>[104]</sup> (rechts), welche jeweils zur Aufspaltung der Linie der dreifach entarteten Al–Cl-Streckschwingung ( $\nu_d(AlCl_4^-)$   $F_2$ ) in den Raman-Spektren führt.

Im Sinne dreier verbrückender Chloratome und eines terminalen Chloratoms kann demgemäß von einer Symmetrierniedrigung hin zu einer lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $MCl_4^-$ -Anionen gesprochen werden, die zu einer Aufspaltung der dreifach entarteten M–Cl-Streckschwingung

## Eigene Ergebnisse

führt ( $F_2 \rightarrow A_1$  und E). Die Linie der Schwingungsmode  $A_1$  ist bei höheren Anregungsfrequenzen zu finden und auf die Auslenkung des stärker gebundenen, terminalen Chloratoms zurückzuführen (für  $M = \text{Al}$  bei  $527 - 537 \text{ cm}^{-1}$ , für  $M = \text{Ga}$  bei  $412 \text{ cm}^{-1}$ ). Die quantenchemischen Frequenzanalysen der Dimere **3**<sub>calc.</sub>, **5**<sub>calc.</sub>, **6**<sub>calc.</sub> und **7**<sub>calc.</sub> (siehe auch Abbildung 3.11) untermauern auch an dieser Stelle die experimentellen Befunde. Außerdem wird eine Aufspaltung dieser Art beispielsweise auch in den an Festkörpern der Verbindungen  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{Ti}(\text{AlCl}_4)^{[277]}$  und der isotyp zur  $\beta$ -Modifikation dieses ternären Salzes kristallisierenden Verbindung  $\text{V}(\text{AlCl}_4)_2^{[278]}$  aufgenommenen Schwingungsspektren gefunden, wobei die  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragmente hier in gleicher Weise zwei Metallatome verknüpfen wie in den Festkörpern von **1 - 7** (siehe Abbildung 3.27). Das im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken aufgenommene Raman-Spektrum des Komplexes  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{BiCl}_2[\text{AlCl}_4]^{[104]}$  (siehe Abbildung 3.26) zeigt ebenfalls erwartungsgemäß die Aufspaltung der Linie der dreifach entarteten M-Cl-Streckschwingung ( $\nu_d(\text{AlCl}_4^-) F_2 \rightarrow \nu(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}, A_1)$  bei  $527 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{verbrückend}}, E)$  bei  $494 \text{ cm}^{-1}$ ) als Konsequenz der gleichartigen Wechselwirkungsgeometrie im Bereich der anionischen Komponente im Festkörper.

### 3.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lithium- $\pi$ -Arenkomplexen

Lösungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen **1** - **8** in Benzen- $d_6$  werden Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen unterzogen, um möglicherweise Hinweise auf die Existenz solvatisierter Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe zu erhalten. Neben der hohen Empfindlichkeit der Komplexe, die unter anderem eine Probenpräparation im Falle der solvathaltigen Verbindungen **1**, **2**, **4** und **6** in der Inertgasbox verbietet und somit ein aufwendiges Verfahren an der Linie notwendig macht, erschwert die in der Regel schlechte Löslichkeit der Verbindungen bei RT entsprechende Untersuchungen. Zuletzt genannter Befund ist auch für das relativ intensive Signal der Restprotonen des Benzen- $d_6$  in den in Abbildung 3.28 gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren verantwortlich.

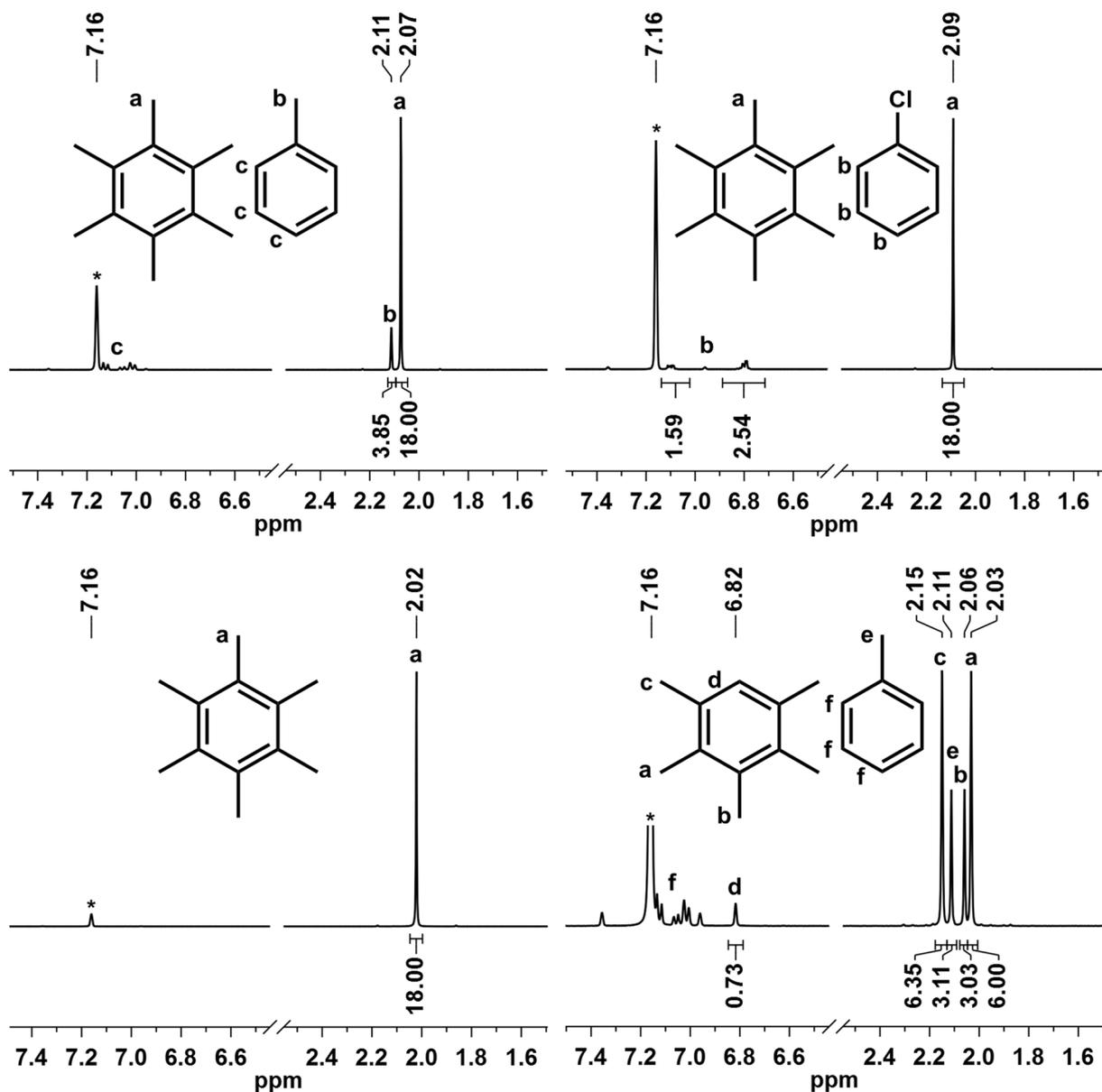


Abbildung 3.28: Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Lösungen dimerer Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe in Benzen- $d_6$  und bei RT, zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Protonen (**1**: oben links, **2**: oben rechts, **3**: unten links, **6**: unten rechts). Mit \* versehene Signale werden durch Restprotonen der Lösemittelmoleküle erzeugt (im Spektrum von **6** abgeschnitten).

## Eigene Ergebnisse

In den Spektren sichtbare Signale können zweifelsfrei den Protonen der jeweiligen aromatischen Moleküle zugeordnet werden, wobei die erhaltenen Signalmuster die Symmetrie der jeweiligen „freien“ Arene widerspiegeln und nur geringfügige Verschiebungen der Resonanzen im Vergleich zu den in Eduktspektren vorzufindenden Signallagen beobachtet werden. Beobachtungen dieser Art können häufig im Bereich der Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexe getätigt werden, so zum Beispiel bei kationischen Komplexen des Thalliums<sup>[40-42]</sup>, Zinns<sup>[61]</sup> oder Bleis<sup>[76]</sup>, und wahrscheinlich sind dynamische Prozesse<sup>[61]</sup> in Lösung, nicht zuletzt bedingt durch den großen Überschuss an Benzen-d<sub>6</sub>, dafür verantwortlich, dass keine Symmetrierniedrigung im Sinne einer Komplexbildung beobachtet wird.

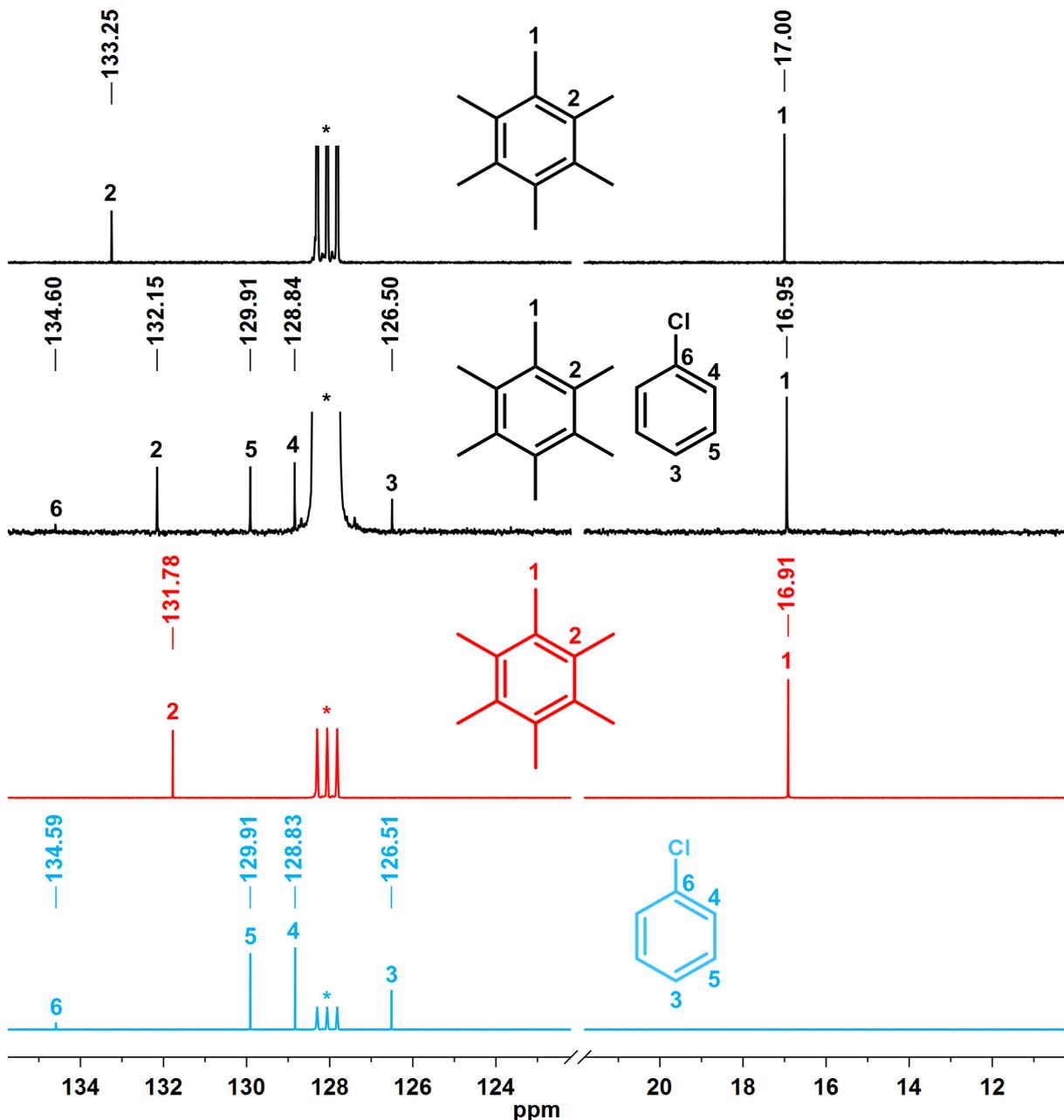


Abbildung 3.29:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen der dimeren Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (3, oben) und  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$  (2, zweites von oben), sowie reinen Hexamethylbenzens (drittes von oben) und Chlorbenzens (unten) in Benzen-d<sub>6</sub> und bei RT, jeweils zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffkernen. Mit \* versehene Signale werden durch Kohlenstoffkerne der Lösemittelmoleküle erzeugt (im Spektrum von 2 abgeschnitten).

## Eigene Ergebnisse

Ein Vergleich der relativen Intensitäten der Protonenresonanzsignale unterschiedlicher Moleküle (im Festkörper koordinierendes oder cokrystallisiertes Aren) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1**, **2** und **6** lässt zum Teil auf ein von eins abweichendes Verhältnis der jeweiligen Spezies zueinander schließen, jedoch kann dies darauf zurückgeführt werden, dass kristallines Material vor dem Überführen in NMR-Röhrchen entweder zu stark oder aber unzureichend im Argonstrom getrocknet wird (siehe auch Abbildung 3.1 bzw. Kapitel 3.1.1). Die in Abbildung 3.29 gezeigten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich hinsichtlich der auftretenden Signalmuster ebenfalls nicht von Spektren der jeweiligen reinen Aromaten, doch wird eine Verschiebung der Kernresonanzfrequenz der Ringkohlenstoffatome des Hexamethylbenzens hin zu höheren Anregungsfrequenzen in beiden Spektren sichtbar (+0,37 ppm für  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$  (**2**) und +1,47 ppm für  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**3**)). Auch wenn diese Verschiebungen als gering bezeichnet werden können, beispielsweise verglichen mit dem entsprechenden Verschiebungswert für eine Lösung des Hexamethylbenzen/Nitrosyl-Kation  $\pi$ -Komplexes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  (+17,6 ppm)<sup>[285]</sup>, so äußert sich deren Signifikanz in Anbetracht der nahezu unveränderten Kernresonanzen der Kohlenstoffatome des Chlorbenzens im Spektrum von **2**. Ähnliches wird zudem in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller untersuchten dimeren  $\pi$ -Arenkomplexe des Lithiums festgestellt (siehe Tabelle 3.24).

Tabelle 3.24: Chemische Verschiebungen [ppm] ausgewählter Signale aus den im Rahmen von Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **1** - **8** in Benzen- $d_6$  und bei RT aufgenommenen NMR-Spektren. Für Signale der  $^{13}\text{C}$ -Kerne von Ringkohlenstoffatomen aromatischer Moleküle werden zusätzlich Verschiebungen im Vergleich zu Signallagen in Spektren der reinen Arene in Benzen- $d_6$  angegeben. [a] Farbzuzuweisung: schwarz: im Festkörper komplexierende Arenmoleküle; blau: im Festkörper cokrystallisierte Arenmoleküle. [b] Kohlenstoffkern in Nachbarschaft der beiden nicht Methyl-substituierten Ringkohlenstoffatome.

Verb.	$\delta(^{27}\text{Al})$	$\delta(^7\text{Li})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ ; Ringkohlenstoffatome <sup>[a]</sup>			
	$\text{AlCl}_4^-$	$\text{Li}^+$	C-H/ $\text{CH}_3/\text{Cl}$	o-C- $\text{CH}_3/\text{H}$	m-C- $\text{CH}_3/\text{H}$	p-C- $\text{CH}_3/\text{H}$
<b>1</b>	103,75	-5,13		132,45/+0,67		
			137,90/ $\pm$ 0,00	129,34/ $\pm$ 0,00	128,57/+0,01	125,70/ $\pm$ 0,00
<b>2</b>	103,66	-5,23		132,15/+0,37		
			134,60/+0,01	128,84/+0,01	129,91/ $\pm$ 0,00	126,50/-0,01
<b>3</b>	103,57	-5,22		133,25/+1,47		
<b>4</b>		-5,02		132,29/+0,51		
			137,90/ $\pm$ 0,00	129,34/ $\pm$ 0,00	128,57/ $\pm$ 0,01	125,70/ $\pm$ 0,00
<b>5</b>		-5,16		133,31/+1,53		
<b>6</b>	103,55	-5,21	130,35/+0,80	133,04/ $\pm$ 0,00	132,26/+0,10	134,69/+0,11
			137,90/ $\pm$ 0,00	129,34/ $\pm$ 0,00	128,57/ $\pm$ 0,01	125,70/ $\pm$ 0,00
<b>7</b>	103,51	-4,92	128,96/+0,09	134,78 <sup>[b]</sup> / $\pm$ 0,33	132,52/+0,81	136,71/+0,65
				136,71/+0,65		
<b>8</b>	103,47	-4,83	127,39/ $\pm$ 0,00		137,50/-0,12	

Die Verschiebungen der Signale von Ringkohlenstoffkernen der in den Festkörpern von **1 - 7** komplexierenden Arenmoleküle hin zu höheren Anregungsfrequenzen sind hierbei ein Indiz für das Vorliegen von  $\pi$ -Komplexen in Lösung und eine dadurch bedingte Entschirmung, auch wenn aufgrund dynamischer Prozesse in Lösung dieser Effekt nur schwach ausgeprägt ist. Ob es sich dabei in Lösung um monomere, dimere oder oligomere Spezies handelt, kann auf Basis dieser Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, auch wenn das Vorliegen dimerer Komplexe in den Festkörpern von **1 - 7** die Präsenz solvatisierter Dimere nahelegt und beispielsweise durch kryoskopische Molmassenbestimmungen im Bereich der kationischen  $\pi$ -Arenkomplexe des Zinns ( $[(\text{Aren})\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  mit Aren = Benzen, Toluol, *p*-Xylen und Mesitylen)<sup>[61]</sup> die Existenz dimerer Einheiten in Lösung nachgewiesen ist. Eine Lösung des Schichtenpolymers **8** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt in Anbetracht der Signallagen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht die zunächst erwartete Entschirmung der Ringkohlenstoffatome, was möglicherweise auf das halbe Äquivalent Mesitylen je Lithiumatom im Festkörper und eine damit verbundene, weitere Abschwächung des durch die Komplexierung bedingten Effektes zurückzuführen ist.

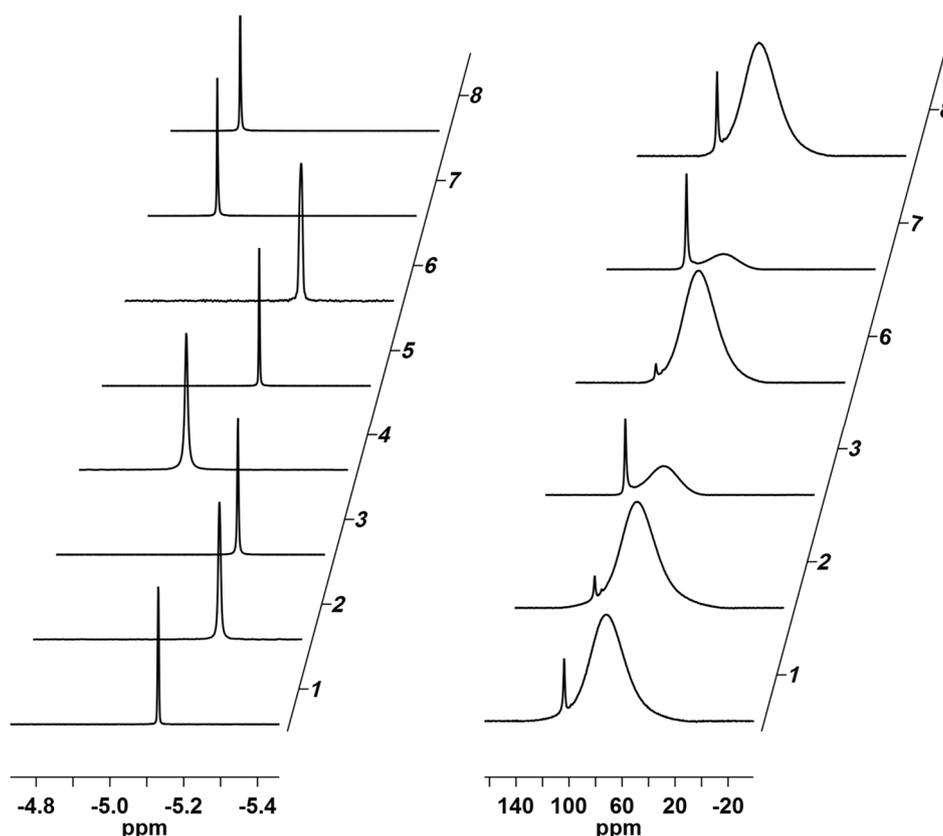
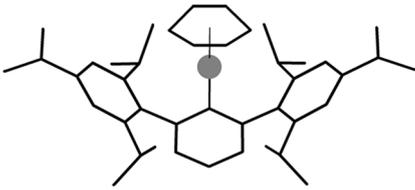
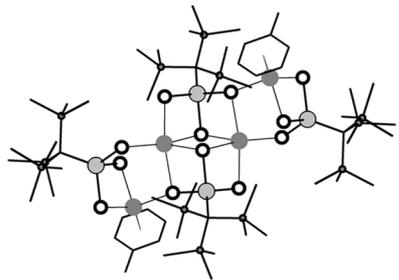
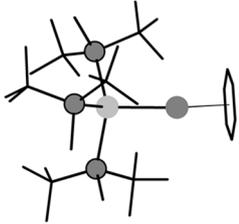
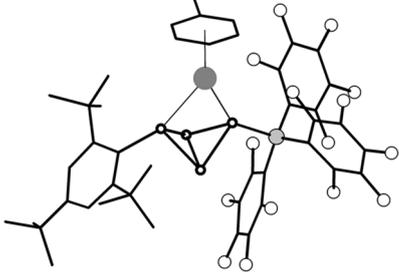
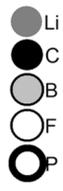


Abbildung 3.30: Von Lösungen der Verbindungen **1 - 8** in Benzen- $\text{d}_6$  und bei RT aufgenommene  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren (links), sowie im Falle von **1 - 3** und **6 - 8** aufgenommene  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren (rechts).

In den aufgenommenen  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ist stets nur ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von etwa -5 ppm zu erkennen, sodass die Anwesenheit von nur einer lithiumhaltigen Spezies in Lösung anzunehmen ist (siehe Abbildung 3.30 und Tabelle 3.24). Die Signale liegen hinsichtlich der chemischen Verschiebung im Bereich dessen, was

für einkristallstrukturanalytisch nachgewiesene  $\pi$ -Arenkomplexe des Lithiums in Lösung beobachtet wird (siehe Tabelle 3.25). Der literaturbekannte Lithium- $\pi$ -Arenkomplex  $\text{Li}_2[\text{((CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5\text{)Li}]_2[\text{((Si(CH}_3\text{))}_3\text{C)AlCl}_3\text{]}_4$ <sup>[134]</sup>, in dessen Festkörper die Li-Atome zum Teil ebenfalls verzerrt tetraedrisch von drei Cl-Atomen und einem Molekül Methylbenzen (hier Toluol) koordiniert sind, zeigt dabei hinsichtlich der chemischen Verschiebung des Singulett im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum mit -4,86 ppm einen sehr ähnlichen Wert.

Tabelle 3.25: Chemische Verschiebungen [ppm] der Signale in <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren von Lösungen ausgewählter, literaturbekannter Li- $\pi$ -Arenkomplexe ( $\text{[(C}_6\text{H}_6\text{)Li(2,6-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)]}$ <sup>[128]</sup>,  $\text{Li}_2[\text{((CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5\text{)Li}]_2[\text{((Si(CH}_3\text{))}_3\text{C)AlCl}_3\text{]}_4$ <sup>[134]</sup>,  $\text{[(C}_6\text{H}_6\text{)Li][Sn(SiMe}^t\text{Bu}_2\text{)]}_3 \cdot 1,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[130]</sup> und  $\text{[(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5\text{)Li][2,4,6-}^t\text{(Bu)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}_4\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$ <sup>[132]</sup>).

Ausschnitt aus der Festkörperstruktur	Lösemittel	$\delta(^7\text{Li})$	Literatur
 	Benzen-d <sub>6</sub>	-3,97	[128]
 	Benzen-d <sub>6</sub>	-4,86	[134]
 	Benzen-d <sub>6</sub>	-3,4	[130]
 	THF-d <sub>8</sub>	-2,34	[132]

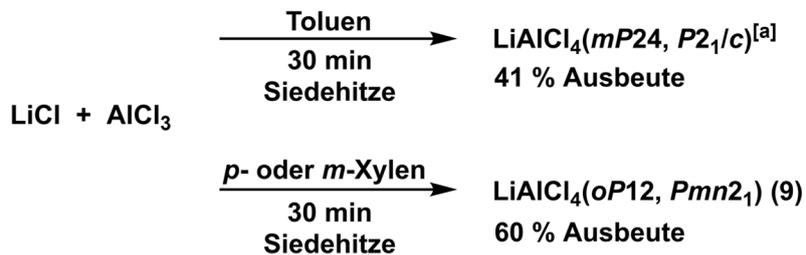
Einer stärkere Abschirmung des Metallkations mit steigendem Methylierungsgrad des Arens beziehungsweise der damit verbundenen höheren Basizität des aromatischen Liganden, wie für Arenkomplexe des niedervalenten Galliums<sup>[286]</sup> und Thalliums<sup>[44]</sup> in Lösung beobachtet, soll wegen der geringen Differenzen zwischen den Signallagen und in Anbetracht der Tatsache,

## Eigene Ergebnisse

dass kein interner Standard verwendet wird, nicht diskutiert werden. Neben dem breiten Signal bei  $\delta \approx 70$  ppm, welches durch das Glas des Probenkopfes erzeugt wird, wird in den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von **1 - 3** und **6 - 8** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  stets ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 103 - 104 ppm detektiert, welches zweifelsfrei den Aluminiumkernen von Tetrachloridoaluminat-Anionen<sup>[246, 287]</sup> zugeordnet werden kann. Die Halbwertsbreiten liegen hierbei zwischen 125 Hz und 150 Hz und deuten auf eine erhebliche Verzerrung der Tetrachloridoaluminat-Anionen in Lösung hin, ausgehend von einer tetraedrischen Geometrie für „freie“  $\text{AlCl}_4^-$ -Ionen ( $\text{AlCl}_4^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\delta = 102$  ppm,  $\Delta\nu_{1/2} = 3$  Hz<sup>[288]</sup>).

### 3.1.6 Eine orthorhombische Modifikation von $\text{LiAlCl}_4$ ( $oP12$ , $Pmn2_1$ ) (9)

In Kapitel 3.1.1 wird bereits über die Herstellung von Lithiumtetrachloridoaluminat durch Umsetzungen von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid in aromatischen Lösemitteln und gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Methylbenzene berichtet (siehe Tabelle 3.3), wobei die Reaktion der anorganischen Substanzen in siedendem *para*- oder *meta*-Xylen (siehe Schema 3.8) zu einer neuen, orthorhombischen Modifikation dieser Substanz führt ( $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (9)), welche neben der seit Langem bekannten monoklinen Form ( $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)$ )<sup>[227-228]</sup> erst die zweite Modifikation des ternären Salzes darstellt und somit dessen Poymorphie offenbart.



Schema 3.8: Reaktionsschema zur Darstellung von  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (9) aus Lithiumchlorid und Aluminiumchlorid in *para*- oder *meta*-Xylen. [a] Die literaturbekannte Modifikation von  $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)$ <sup>[227-228]</sup> kann durch eine entsprechende Umsetzung in Toluol hergestellt werden.

$\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (9) kristallisiert mit  $a = 7,8273(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,4466(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,1304(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 309,34(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1^i = 0,0282$  und  $wR_2^{ii} = 0,0745$  (880 Reflexe, 37 Parameter) im Sinne einer Defektstruktur des Wurtzstannit-Typs (Raumgruppe:  $Pmn2_1$ ), welcher beispielsweise für quaternäre Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{M}_4^{\text{VI}}$  (mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg}$ ;  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$  und  $\text{M}^{\text{VI}} = \text{S, Se}$ ; außer Selenide des Cobalts)<sup>[289]</sup> gefunden wird.

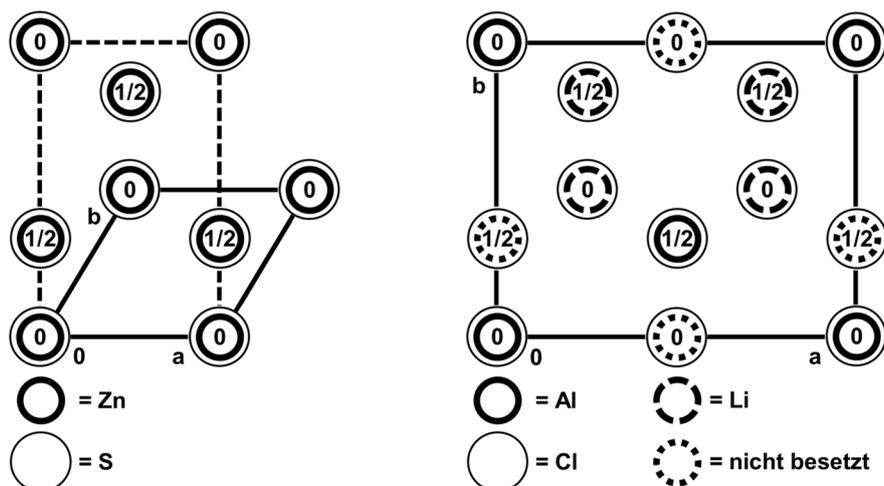


Abbildung 3.31: Entwicklung der Wurtzstannit-Struktur ( $Pmn2_1$ ) am Beispiel von 9 (rechts, idealisierte Atomkoordinaten) durch Verdopplung der orthohexagonalen Zelle (links; gestrichelte Zelle) der Wurtzit-Struktur ( $P6_3mc$ ) in Anlehnung an die Literatur<sup>[289]</sup> ( $a_{\text{Wst.}} = 2a_{\text{W.}}$ ,  $b_{\text{Wst.}} = \sqrt{3} a_{\text{W.}}$ ,  $c_{\text{Wst.}} = c_{\text{W.}}$ ).  $z(\text{S, Cl}) = z(\text{Metallatom}) + 3/8$ .

<sup>i</sup> $R_1 = \sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|$ ; mit  $l > 2\sigma(l)$

<sup>ii</sup> $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)^2]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

Weitere Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung sind in Kapitel 4.5.13 zu finden, wogegen Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter dem Anhang (Kapitel 8) entnommen werden können. In der gewählten asymmetrischen Einheit im Festkörper von **9** befinden sich ein Lithium- und Chloratom in jeweils allgemeiner Lage (4*b*), wobei die Lage des Lithiumatoms lediglich halbbesetzt ist, sowie zwei weitere Chloratome und ein Aluminiumatom, welche spezielle Lagen (2*a*) einnehmen. Das Vorliegen einer Defektstruktur des Wurtzstannit-Typs beruht auf der Existenz unbesetzter Lagen in der aus Verdopplung der orthohexagonalen Zelle der Wurtzit-Struktur (in *a*-Richtung) realisierbaren Wurtzstannit-Struktur<sup>[289]</sup> (siehe Abbildung 3.31) und der halben Besetzung der Lage des Lithiumatoms. Wie auch die monokline Modifikation von  $\text{LiAlCl}_4$  (*mP24*,  $P2_1/c$ )<sup>[227-228]</sup> kann die Struktur von **9** zunächst als verzerrt hexagonal dichteste Packung von Chloratomen beschrieben werden, doch besetzen in **9** sowohl Li- als auch Al-Atome insgesamt die Hälfte aller Tetraederlücken einer Art ( $\text{CN}(\text{Li}) = \text{CN}(\text{Al}) = 4$ ), wogegen die Li-Atome in  $\text{LiAlCl}_4$ (*mP24*) ein Viertel der Oktaederlücken einnehmen und ein Achtel aller Tetraederlücken von Al-Atomen besetzt sind ( $\text{CN}(\text{Li}) = 6$ ,  $\text{CN}(\text{Al}) = 4$ , siehe Abbildung 3.32).

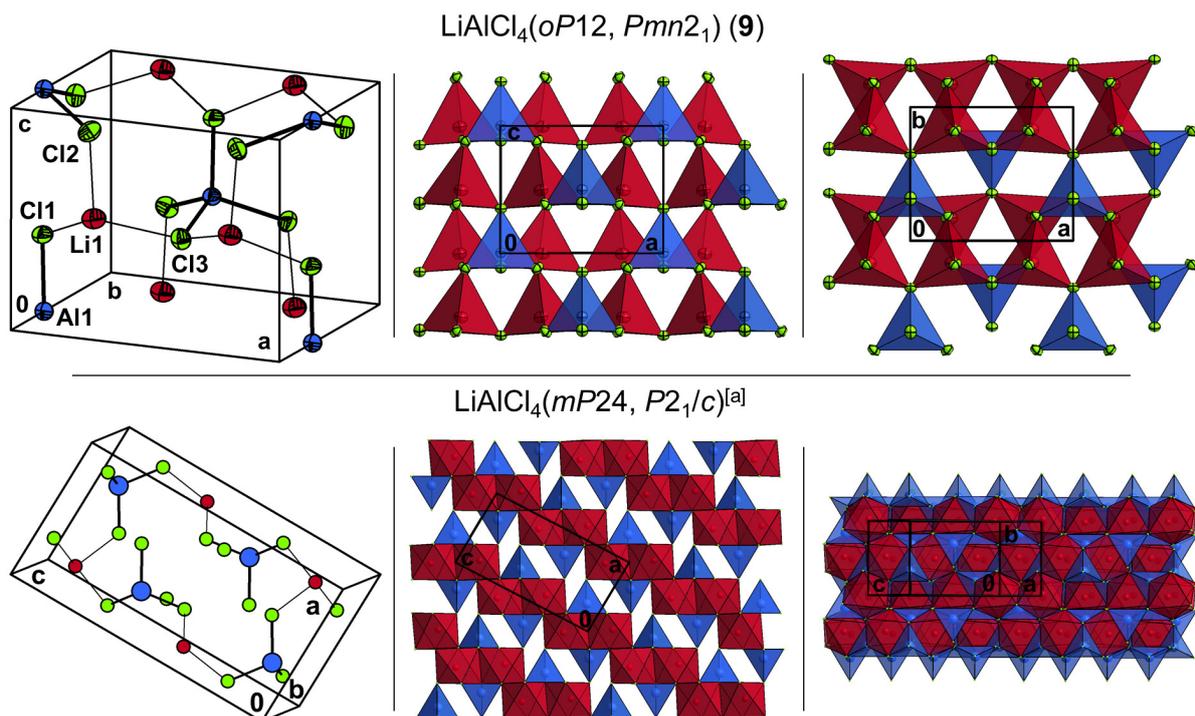


Abbildung 3.32: Elementarzelle (oben links) der Kristallstruktur von  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**) und der Blick senkrecht zu einer der Stapelrichtungen der verzerrt hexagonal dichtesten Packung von Cl-Atomen (oben mittig, Blickrichtung:  $[010]$ ), sowie ein Blick entlang der entsprechenden Stapelrichtung (oben rechts, Blickrichtung  $[00\bar{1}]$ ). Analog ausgewählte Darstellungen der Situation im Festkörper von  $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)$ <sup>[227-228]</sup> werden ebenfalls abgebildet (unten) [a] Zur Erstellung der Abbildungen benötigte Strukturdaten sind der Literatur<sup>[228]</sup> entnommen.

Gegenüber der Bindungssituation im Festkörper von  $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4] \cdot (1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ <sup>[42]</sup>, in welchem zwischen Tetrachloridoaluminat-Anionen und kationischen Bausteinen keine signifikanten Wechselwirkungen beobachtet werden ( $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ :  $108,79(8)^\circ - 110,73(8)^\circ$ ,  $d(\text{Al}-\text{Cl})$ :  $2,114(2) - 2,130(2) \text{ \AA}$ ), werden in **9** erwartungsgemäß

## Eigene Ergebnisse

längere Al–Cl-Bindungen vorgefunden ( $d(\text{Al–Cl})$ : 2,1354(18) - 2,1404(19) Å), bedingt durch die Wechselwirkung eines jeden Cl-Atoms mit statistisch jeweils zwei halben Li-Atomen, jedoch weicht die Symmetrie der Bausteine auch hier nur geringfügig von einer  $T_d$ -Symmetrie ab (Cl–Al–Cl: 108,58(6)° - 111,28(9)°, siehe Tabelle 3.26).

Tabelle 3.26: Li–Cl- und Al–Cl-Abstände [Å] sowie Cl–Li–Cl- und Cl–Al–Cl-Winkel [°] im Festkörper der Verbindung  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**). Symmetriecodierung: '  $1/2 - x, -y, -1/2 + z$ ; "  $1/2 - x, 1 - y, -1/2 + z$ ; "'  $-x, y, -1 + z$ ; <sup>IV</sup>  $x, y, -1 + z$ .

Li1–Cl1	2,322(17)	Li1–Cl2'	2,356(14)	Li1–Cl2	2,381(21)
Li1–Cl3	2,413(17)	Cl1–Li1–Cl2'	111,0(7)	Cl1–Li1–Cl2	108,0(7)
Cl1–Li1–Cl3	112,2(6)	Cl2'–Li1–Cl2	109,5(6)	Cl2'–Li1–Cl3	108,6(7)
Cl2–Li1–Cl3	107,5(7)				
Al1–Cl3"	2,1354(18)	Al1–Cl2 <sup>IV</sup>	2,1392(11)	Al1–Cl2 <sup>IV</sup>	2,1392(11)
Al1–Cl1	2,1404(19)	Cl3"–Al1–Cl2 <sup>IV</sup>	108,85(6)	Cl3"–Al1–Cl2 <sup>IV</sup>	108,85(6)
Cl3"–Al1–Cl1	111,28(9)	Cl2 <sup>IV</sup> –Al1–Cl1	110,70(8)	Cl2 <sup>IV</sup> –Al1–Cl1	108,58(6)
Cl2 <sup>IV</sup> –Al1–Cl1	108,58(6)				

Die für in **9** stärker verzerrt tetraedrisch koordinierten Li-Atome nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (mit  $r_0 = 1,91$  und  $B = 0,37$ <sup>[254]</sup>, siehe Kapitel 3.1.2.2) abgeleitete Bindungsordnungssumme  $\sum s(\text{Li–Cl})$  liegt mit 1,165(11) deutlich oberhalb dessen, was für das einwertige Alkalimetallkation erwartet wird, jedoch wird auch im Falle der verzerrt oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgebenen Lithiumatome im Festkörper von  $\text{LiAlCl}_4(mP24)$ <sup>[228]</sup> ( $d(\text{Li–Cl})$ : 2,475(7), 2,493(7), 2,594(7), 2,729(7), 2,769(7) und 2,841(7) Å;  $\sum s(\text{Li–Cl}) = 0,87$ ) eine erhebliche Abweichung der berechneten Bindungsordnung vom Wert eins festgestellt, sodass womöglich eine eingeschränkte Gültigkeit der gewählten „bond valence“-Parameter hierfür verantwortlich ist. Ein Einfluss durch die statistische Unterbesetzung der Lage des Lithiumatoms in **9** kann hierbei ebenfalls angenommen werden.

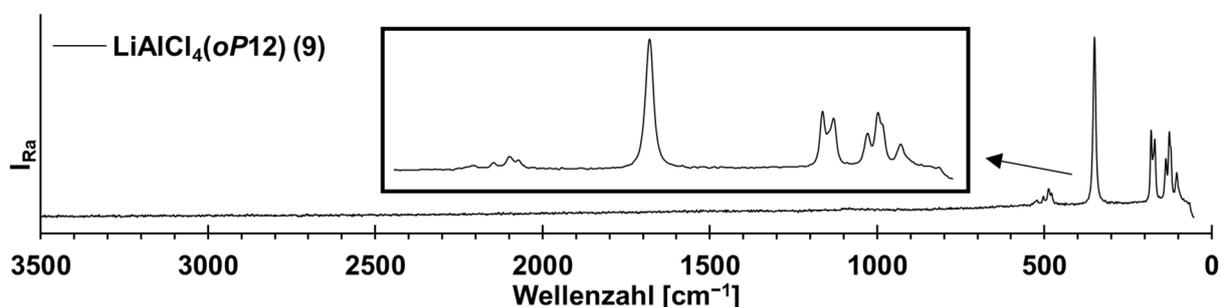


Abbildung 3.33: Am Festkörper der Verbindung  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**) gemessenes Raman-Spektrum.

Die Linien aller vier für ein tetraedrisches Molekül der Zusammensetzung  $\text{XY}_4$  (Punktgruppe  $T_d$ ) erwarteten, Raman-aktiven Schwingungsmoden<sup>[283]</sup> des  $\text{AlCl}_4^-$ -Anions ( $\nu_s(A_1)$ : 350  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_d(F_2)$ : 523  $\text{cm}^{-1}$ , 502  $\text{cm}^{-1}$ , 487  $\text{cm}^{-1}$ , 478  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_d(F_2)$ : 180  $\text{cm}^{-1}$ , 170  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_d(E)$ : 136  $\text{cm}^{-1}$ , 126  $\text{cm}^{-1}$ ) sind im Raman-Spektrum von  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**) erkennbar. Ebenso wie in den Raman-Spektren anderer Alkalimetalltetrachloridoaluminat (auch  $\text{LiAlCl}_4(mP24)$ ) und im

## Eigene Ergebnisse

Spektrum von Ammoniumtetrachloridoaluminat werden Aufspaltungen der Linien beobachtet, welche auf Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen beziehungsweise eine Verzerrung der im Idealfall tetraedrischen Bausteine zurückzuführen sind.<sup>[246, 275-276, 284]</sup>

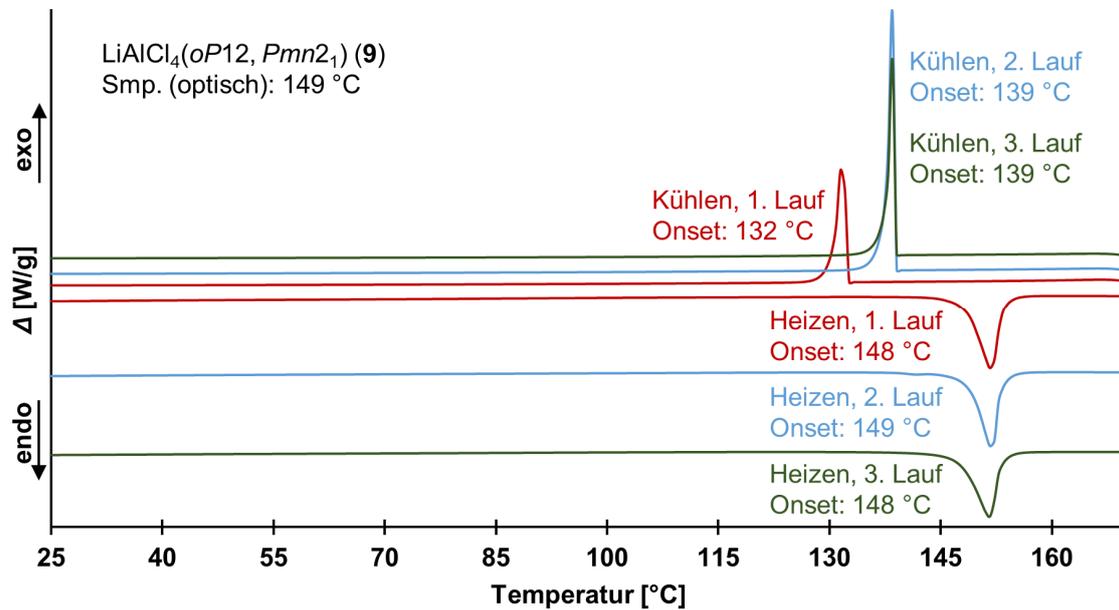


Abbildung 3.34: Aufgenommene DSC-Kurven des kristallinen und teils pulverförmigen (farblos bzw. weiß) Lithiumtetrachloridoaluminats, LiAlCl<sub>4</sub>(*oP12*, *Pmn2*<sub>1</sub>) (**9**), im Bereich zwischen 25 und 170 °C bei 5 K/min.

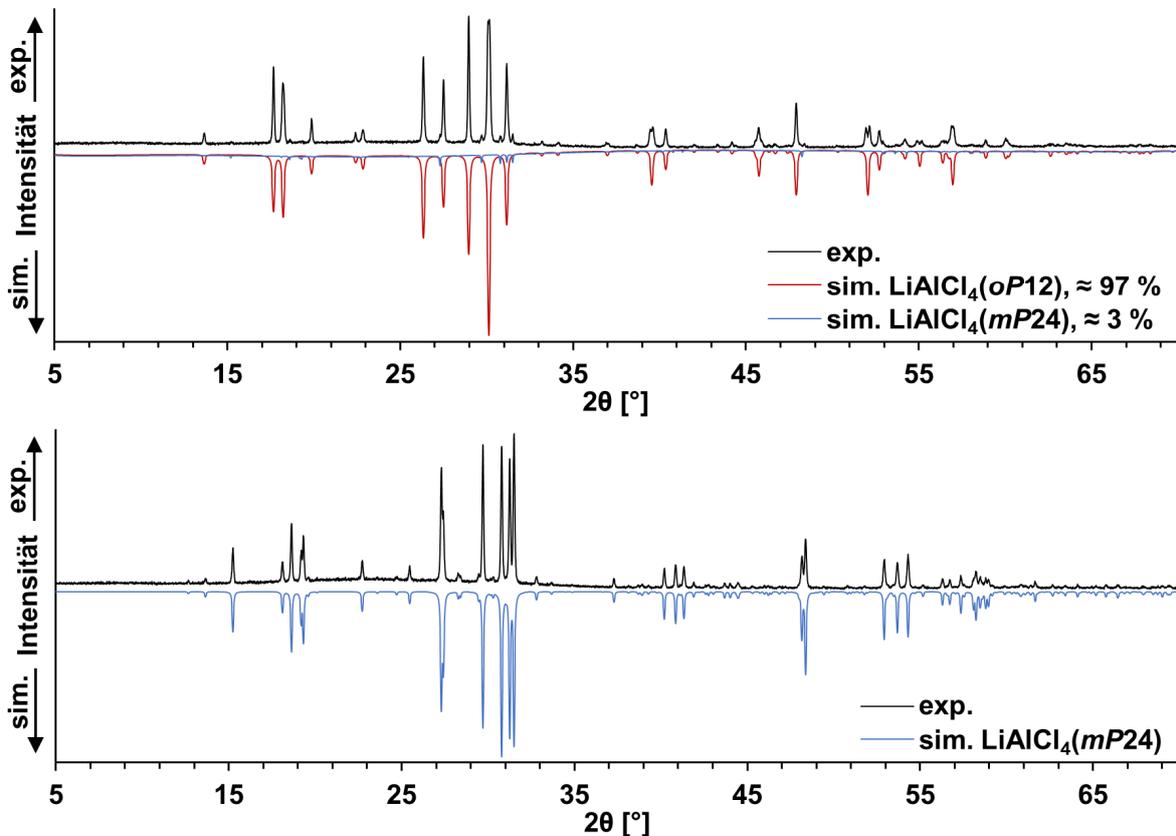


Abbildung 3.35: Aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe des nach dem Mörsern erhaltenen und mit der optisch halben Menge Glaspulver vermengten, weißen Pulvers von LiAlCl<sub>4</sub>(*oP12*, *Pmn2*<sub>1</sub>) (**9**), zuzüglich der auf Basis von Einkristallstrukturdaten beider Modifikationen des ternären Salzes simulierten Diffraktogramme (oben; *oP12*: rot, *mP24*<sup>[228]</sup>: blau), und Darstellung des nach einmaligem Aufschmelzen von **9** entsprechend aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogrammes (unten), erneut gemeinsam mit einem simulierten Diffraktogramm von LiAlCl<sub>4</sub>(*mP24*)<sup>[228]</sup>: blau).

## Eigene Ergebnisse

Aufgenommene DSC-Kurven (siehe Abbildung 3.34) geben keinen Hinweis auf eine Phasenumwandlung, so zeigen Heizkurven stets lediglich einen endothermen Effekt bei 148 - 149 °C ( $T_{\text{peak}} = 152 \text{ °C}$ ), welchem anhand optischer Schmelzpunktbestimmungen ( $T_{\text{Smp.}} = 149 \text{ °C}$ ) zweifelsfrei das Schmelzen des Materials zugeordnet werden kann. Die in Abbildung 3.35 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme belegen jedoch, dass bereits nach einmaligem Schmelzen von  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**) und anschließender Kristallisation ausschließlich die monokline Modifikation der Substanz vorliegt, welche zuvor, erwähnenswerterweise, auch mit einem etwa 3 %-igem Anteil vorhanden ist. In Anbetracht der gut übereinstimmenden Schmelzpunkte von  $\text{LiAlCl}_4(mP24)$  (146 °C<sup>[237-238]</sup>) und  $\text{LiAlCl}_4(oP12)$  (**9**) sowie der Tatsache, dass aus Schmelzen ausschließlich die monokline Modifikation des ternären Salzes kristallisiert, handelt es sich bei **9** vermutlich um eine metastabile Phase des Lithiumtetrachloridoaluminats, deren Schmelzpunkt annähernd mit dem von  $\text{LiAlCl}_4(mP24)$  übereinstimmt. Die gegenüber der Dichte von  $\text{LiAlCl}_4(mP24)$  (1,98 g cm<sup>-3</sup>)<sup>[290]</sup> geringere Dichte von **9** (1,89 g cm<sup>-3</sup>) untermauert die Annahme, dass es sich bei  $\text{LiAlCl}_4(oP12)$  um eine metastabile Phase handelt.

### 3.1.7 Kristallstruktur einer neuen Modifikation von $\text{KAlCl}_4$ (*oP24*, *Pnna*) (10)

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, kann im Rahmen der Untersuchungen zur Darstellung eines zu  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5$  (1) beziehungsweise  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}[\text{AlCl}_4]$  (3) analogen Kalium- $\pi$ -Arenkomplexes die Kristallstruktur einer neuen Modifikation des ternären Salzes Kaliumtetrachloridoaluminat,  $\text{KAlCl}_4$  (*oP24*, *Pnna*) (10), aufgeklärt werden (Synthese und Röntgenpulverdiffraktogramm in Kapitel 3.1.1). Die Substanz kristallisiert orthorhombisch mit  $a = 7,2384(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,888(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,627(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 689,0(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1^i = 0,0307$  und  $wR_2^{ii} = 0,0694$  (616 Reflexe, 29 Parameter) als Vertreter des  $\text{GaCl}_2$ -Typs<sup>[291]</sup> ( $\text{Ga}(\text{GaCl}_4)$ ) und somit beispielsweise isotyp zu  $\text{K}(\text{InBr}_4)$ <sup>[292-293]</sup> (siehe Tabelle 3.27). Weitere Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung sind in Kapitel 4.5.18 zu finden, wogegen Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter dem Anhang (Kapitel 8) entnommen werden können.

Tabelle 3.27: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{KAlCl}_4$  (*oP24*, *Pnna*) (10) erhaltene Ortskoordinaten und abgeleitete Wyckoff-Positionen (W.-P., links), zuzüglich entsprechender Literaturdaten für  $\text{K}(\text{InBr}_4)$ <sup>[293]</sup> ( $a = 7,8947(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3943(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,3895(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 852,6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; rechts).

Atom	W.-P.	x	y	z	Atom	W.-P.	x	y	z
K1	4d	0,6848(2)	1/4	1/4	K1	4d	0,6874(2)	1/4	1/4
Al1	4c	1/4	0	0,1842(2)	In1	4c	1/4	0	0,1812(3)
Cl1	8e	0,3237(1)	0,1710(1)	0,0585(1)	Br1	8e	0,3420(4)	0,1889(3)	0,0490(4)
Cl2	8e	0,0143(1)	0,0403(1)	0,3131(1)	Br2	8e	0,9952(5)	0,0447(3)	0,3203(4)

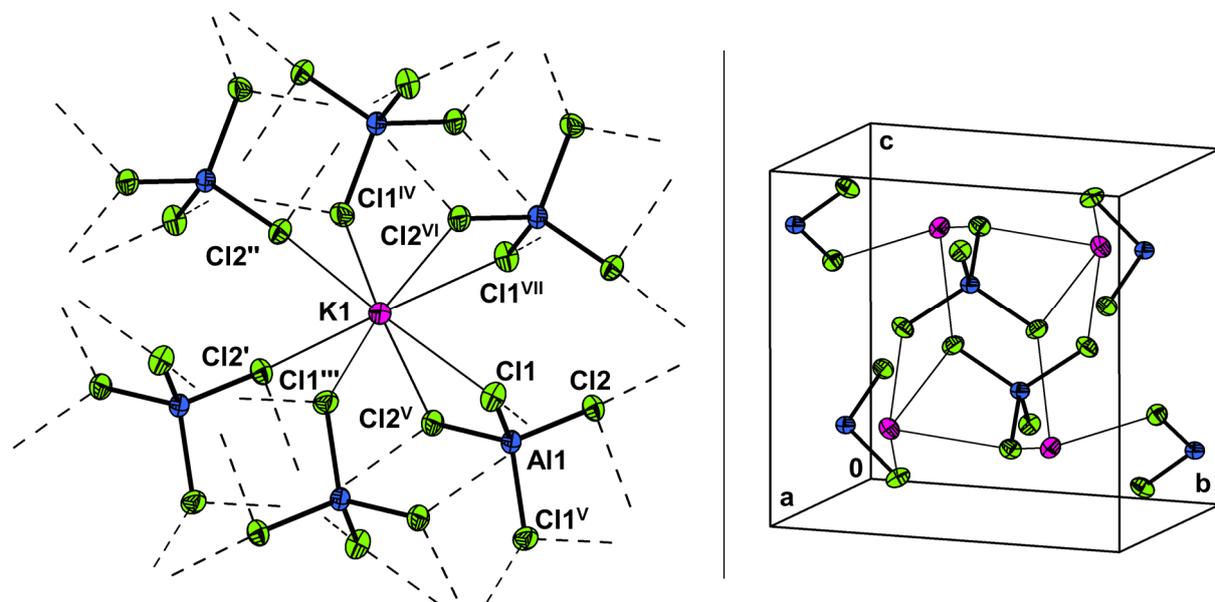


Abbildung 3.36: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der Verbindung  $\text{KAlCl}_4$  (*oP24*, *Pnna*) (10) zwecks Verdeutlichung der Koordinationssphäre des Kaliumatoms (links) sowie Darstellung der Elementarzelle (rechts). Symmetriecodierung: <sup>I</sup>  $1 + x, y, z$ ; <sup>II</sup>  $1 + x, 1/2 - y, 1/2 - z$ ; <sup>III</sup>  $1/2 + x, y, -z$ ; <sup>IV</sup>  $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$ ; <sup>V</sup>  $1/2 - x, -y, z$ ; <sup>VI</sup>  $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ ; <sup>VII</sup>  $x, 1/2 - y, 1/2 - z$ .

$$^i R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \text{ mit } I > 2\sigma(I)$$

$$^{ii} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}, w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)^2], P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3; \text{ mit sämtlichen Daten}$$

## Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur beinhaltet zwei Chloratome in jeweils allgemeiner Lage (8e) sowie ein Kalium- und ein Aluminiumatom, welche jeweils eine spezielle Lage einnehmen (4d bzw 4c). Jedes Kaliumatom wechselwirkt mit acht Chloratomen, zugehörig zu sechs Tetrachloridoaluminat-Bausteinen, unter Ausbildung einer verzerrt quadratisch antiprismatischen Koordinationssphäre, wobei folglich zwei der  $\text{AlCl}_4^-$ -Bausteine das zentrale Kation chelatisieren. Jedes der Tetrachloridoaluminat-Anionen im Festkörper von **10** chelatisiert zwei Kaliumatome, auch erkennbar an den entsprechend kleinen Cl–Al–Cl-Winkeln ( $\text{Cl1–Al1–Cl2}^{\text{V}} = \text{Cl1}^{\text{V}}\text{–Al1–Cl2} = 105,93(4)^\circ$ ) und Cl–K–Cl-Winkeln ( $\text{Cl2}^{\text{V}}\text{–K1–Cl1} = \text{Cl2}^{\text{VI}}\text{–K1–Cl1}^{\text{VII}} = 62,97(3)^\circ$ ), und jedes der Chloratome koordiniert zusätzlich jeweils ein weiteres Alkalimetallatom, sodass insgesamt sechs K-Atome durch einen  $\text{AlCl}_4^-$ -Baustein miteinander verknüpft werden und ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Tabelle 3.28: K–Cl- und Al–Cl-Abstände [Å] sowie Cl–K–Cl- und Cl–Al–Cl-Winkel [°] im Festkörper der Verbindung  $\text{KAlCl}_4$  (*oP24*, *Pnna*) (**10**). Symmetriecodierung: <sup>I</sup> 1 + x, y, z; <sup>II</sup> 1 + x, 1/2 – y, 1/2 – z; <sup>III</sup> 1/2 + x, y, – z; <sup>IV</sup> 1/2 + x, 1/2 – y, 1/2 + z; <sup>V</sup> 1/2 – x, – y, z; <sup>VI</sup> 1/2 – x, 1/2 + y, 1/2 – z; <sup>VII</sup> x, 1/2 – y, 1/2 – z.

K1–Cl2 <sup>I</sup>	3,2180(14)	K1–Cl2 <sup>III</sup>	3,2180(14)	K1–Cl1 <sup>III</sup>	3,2311(14)
K1–Cl1 <sup>IV</sup>	3,2311(14)	K1–Cl2 <sup>V</sup>	3,2689(13)	K1–Cl2 <sup>VI</sup>	3,2689(13)
K1–Cl1 <sup>VII</sup>	3,2929(14)	K1–Cl1	3,2929(14)		
Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl2 <sup>II</sup>	84,36(5)	Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl1 <sup>III</sup>	77,70(3)	Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl1 <sup>IV</sup>	75,64(3)
Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl2 <sup>V</sup>	74,09(3)	Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl2 <sup>VI</sup>	158,08(4)	Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl1 <sup>VII</sup>	129,46(3)
Cl2 <sup>I</sup> –K1–Cl1	122,75(3)	Cl2 <sup>II</sup> –K1–Cl1 <sup>III</sup>	75,64(3)	Cl2 <sup>II</sup> –K1–Cl1 <sup>IV</sup>	77,70(3)
Cl2 <sup>II</sup> –K1–Cl2 <sup>V</sup>	158,08(4)	Cl2 <sup>II</sup> –K1–Cl2 <sup>VI</sup>	74,09(3)	Cl2 <sup>II</sup> –K1–Cl1 <sup>VII</sup>	122,75(3)
Cl2 <sup>II</sup> –K1–Cl1	129,47(3)	Cl1 <sup>III</sup> –K1–Cl1 <sup>IV</sup>	143,75(5)	Cl1 <sup>III</sup> –K1–Cl2 <sup>V</sup>	95,48(3)
Cl1 <sup>III</sup> –K1–Cl2 <sup>VI</sup>	100,31(3)	Cl1 <sup>III</sup> –K1–Cl1 <sup>VII</sup>	144,98(4)	Cl1 <sup>III</sup> –K1–Cl1	71,03(2)
Cl1 <sup>IV</sup> –K1–Cl2 <sup>V</sup>	100,31(3)	Cl1 <sup>IV</sup> –K1–Cl2 <sup>VI</sup>	95,48(3)	Cl1 <sup>IV</sup> –K1–Cl1 <sup>VII</sup>	71,03(2)
Cl1 <sup>IV</sup> –K1–Cl1	144,98(4)	Cl2 <sup>V</sup> –K1–Cl2 <sup>VI</sup>	127,67(5)	Cl2 <sup>V</sup> –K1–Cl1 <sup>VII</sup>	75,78(3)
Cl2 <sup>V</sup> –K1–Cl1	62,97(3)	Cl2 <sup>VI</sup> –K1–Cl1 <sup>VII</sup>	62,97(3)	Cl2 <sup>VI</sup> –K1–Cl1	75,78(3)
Cl1 <sup>VII</sup> –K1–Cl1	74,91(4)				
Al1–Cl1	2,1461(13)	Al1–Cl1 <sup>V</sup>	2,1461(13)	Al1–Cl2	2,1470(13)
Al1–Cl2 <sup>V</sup>	2,1470(13)	Cl1–Al1–Cl1 <sup>V</sup>	111,38(9)	Cl1–Al1–Cl2	112,16(4)
Cl1–Al1–Cl2 <sup>V</sup>	105,93(4)	Cl1 <sup>V</sup> –Al1–Cl2	105,93(4)	Cl1 <sup>V</sup> –Al1–Cl2 <sup>V</sup>	112,16(4)
Cl2–Al1–Cl2 <sup>V</sup>	109,38(9)				

Die nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (mit  $r_0 = 2,0707$  und  $B = 0,559$ <sup>[294]</sup>, siehe Kapitel 3.1.2.2) abgeleitete Bindungsordnungssumme  $\sum s(\text{K–Cl})$  liegt mit  $0,967(5)$  hierbei im Bereich dessen, was für das einwertige Alkalimetallkation erwartet wird. Im Festkörper der literaturbekannten, monoklinen Modifikation von  $\text{KAlCl}_4$  (*mP24*, *P2<sub>1</sub>*)<sup>[242]</sup> sind die beiden kristallographisch unabhängigen Kaliumatome jeweils von neun Chloratomen umgeben (siehe Abbildung 3.37), zugehörig zu sieben Tetrachloridoaluminat-Anionen, wobei die Längen der

## Eigene Ergebnisse

K–Cl-Bindungen über einen deutlich größeren Bereich streuen ( $d(\text{K–Cl}) = 3,197(6) - 3,894(5) \text{ \AA}$ ).

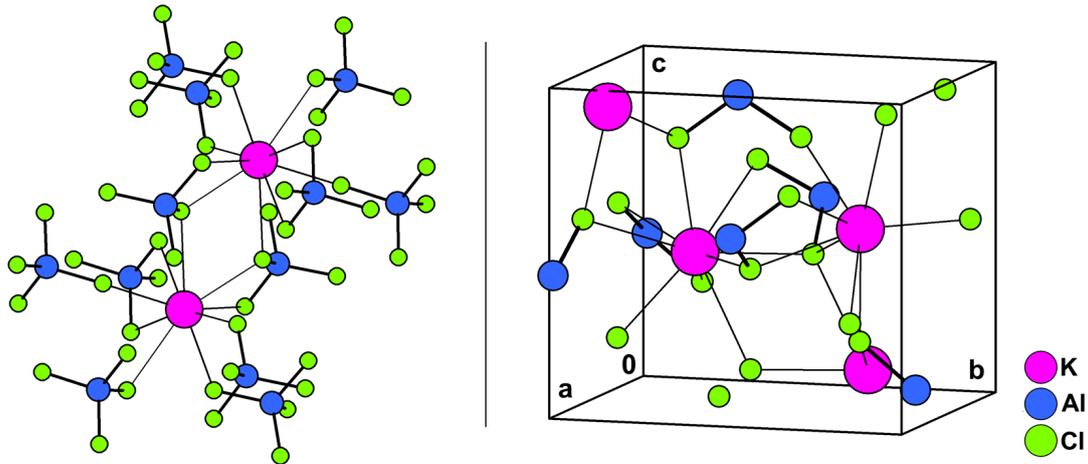


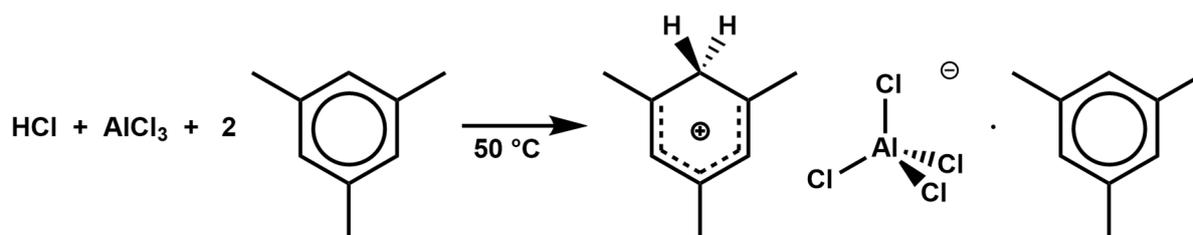
Abbildung 3.37: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der monoklinen Modifikation von  $\text{KAlCl}_4$  ( $mP24$ ,  $P2_1$ <sup>[242]</sup>) zwecks Verdeutlichung der Koordinationssphären der Kaliumatome (links) sowie Darstellung der Elementarzelle (rechts).

Eine Lösung und Verfeinerung der Struktur in der centrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/m$ , welche bei Betrachtung von Abbildung 3.37 (links) augenscheinlich angenommen werden könnte, gelang den Autoren nicht.<sup>[242]</sup> Es wird hierbei auch von einer Verzerrungsvariante des Baryt-Typs ( $\text{BaSO}_4$ ) gesprochen, welcher im Rahmen von Hochtemperaturexperimenten bei  $200 \text{ °C}$  zudem nachgewiesen werden konnte.<sup>[295]</sup> Ob es sich bei **10** um die bereits beobachtete jedoch strukturell nicht zugeordnete Tieftemperatur-Modifikation von  $\text{KAlCl}_4$ <sup>[295]</sup> handelt, kann bei gegebener Datenlage nicht abschließend geklärt werden, da sich das Material bisher nicht isolieren lässt (siehe Kapitel 3.1.1).

## 3.2 $\sigma$ -Komplexe — Proton-Additionskomplexe aus HCl, AlCl<sub>3</sub> und ausgewählten Methylbenzenen

### 3.2.1 Syntheseoptimierung und Eigenschaften

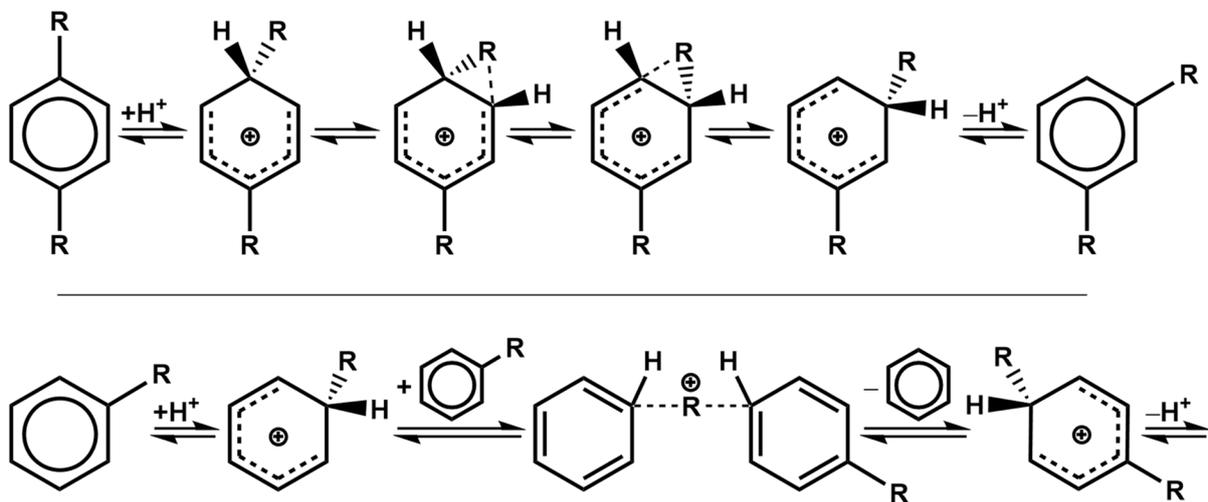
Unter Variation des mit einem Methylbenzen wechselwirkenden Elektrophils, beispielsweise hin zu härteren, weniger metallischen oder nichtmetallischen Kationen, sowie dem Einsatz einer geeigneten, ausreichend schwach koordinierenden anionischen Spezies, ist die Darstellung und Isolierung von  $\sigma$ -Komplexen möglich, welche bereits vor dem ersten spektroskopischen Nachweis als reaktive, carbokationische Zwischenstufen bei der elektrophilen aromatischen Substitution diskutiert wurden (siehe Kapitel 1.2 und dort angegebene Literatur). Das kleinste denkbare Elektrophil stellt an dieser Stelle das Proton dar und so wurden im vorangegangenen Jahrhundert zunächst unter anderem UV/Vis-, NMR- und IR-spektroskopische Nachweise für die Existenz von Areniumionen in Systemen des Typs HCl / AlCl<sub>3</sub> / Aren erbracht<sup>[191, 202-204, 212-214]</sup>. Die Isolierung und strukturelle Aufklärung eines Methylbenzenium-tetrachloridoaluminates gelang erstmals im Jahre 1995 im Arbeitskreis von W. Frank, wobei mit der Verbindung [1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>] $\cdot$ (1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[42]</sup> zudem erstmals die Festkörperstruktur eines Salzes eines protonierten, aromatischen Kohlenwasserstoffes aufgeklärt wurde. Die Verbindung konnte durch Umsetzung von Mesitylen mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff im Verhältnis 2:1:1 bei abschließend 50 °C (HCl zunächst bei -196 °C auskondensiert) hergestellt und durch langsames Kühlen auf RT kristallisiert werden (siehe Schema 3.9).



Schema 3.9: Reaktionsschema zur Synthese von [1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>] $\cdot$ (1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[42]</sup>.

Das anschließend bei -40 °C in Schwefeldioxid aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum offenbarte unter anderem im typischen Bereich für Signale von Protonen der an aromatischen Systemen befindlichen Methylgruppen eine Vielzahl an Signalen, die auf Reaktionen unter Entstehung diverser Methylbenzene hindeuteten. Ähnliche Beobachtungen machte F.-G. Wittmer im Arbeitskreis von W. Frank im Rahmen seiner NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Systemen des Typs Aren / AlCl<sub>3</sub> / HCl (Aren = bspw. 1,2,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> oder 1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[76]</sup>, wobei die Umsetzungen hier ebenfalls bei erhöhten Temperaturen (ca. 30 °C bis 50 °C) durchgeführt wurden und eine mitunter unüberschaubare Anzahl an Signalen in den aufgenommenen NMR-Spektren der Produktphasen vorgefunden wurde, bedingt durch die

Entstehung unterschiedlicher Methylbenzene beziehungsweise der entsprechenden Methylbenzeniumionen. Die Verbindungen Pentamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat und Isodurenium-tetrachloridoaluminat wurden im selben Arbeitskreis schließlich im Jahre 2013 einkristallstrukturanalytisch untersucht und dabei durch Reaktion von Pentamethylbenzen beziehungsweise Duren (1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) mit Aluminiumchlorid im Verhältnis 1:1 in einer Chlorwasserstoffatmosphäre und bei erhöhter Temperatur (70 °C bzw. 50 °C) synthetisiert und durch langsames Abkühlen der so erhaltenen Schmelzen auf RT kristallisiert. Zusätzlich zu der Tatsache, dass hier trotz des Einsatzes von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen protoniertes 1,2,3,5-Tetramethylbenzen als Tetrachloridoaluminat kristallisiert wurde, deuteten auch aufgenommene NMR-Spektren im Falle beider Umsetzungen auf das Vorliegen einer Vielzahl verschiedener Methylbenzene hin. Die Notwendigkeit der Reaktionsführung bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Reaktionsgemisches oder  $\sigma$ -Komplexes beruht auf der Problematik einer Reaktion zwischen Flüssigkeiten (bspw. Mesitylen) und/oder Feststoffen (bspw. Aluminiumchlorid und/oder Pentamethylbenzen) und einer gasförmigen Komponente (Chlorwasserstoff), sodass zunächst lediglich durch die Generierung einer Schmelze ein homogenes Reaktionsgemisch erzeugt werden kann. Die unter Friedel-Crafts-Bedingungen stattfindenden Isomerisierungs-<sup>[296-302]</sup> und Transalkylierungsreaktionen<sup>[303-306]</sup> (Disproportionierung) sind gut untersucht und mechanistisch auf 1,2-Umlagerungen der Methylgruppen beziehungsweise nucleophile Substitutionsreaktionen zurückzuführen, welche in beiden Fällen ausgehend von *ipso*-Areniumionen starten (siehe Schema 3.10).

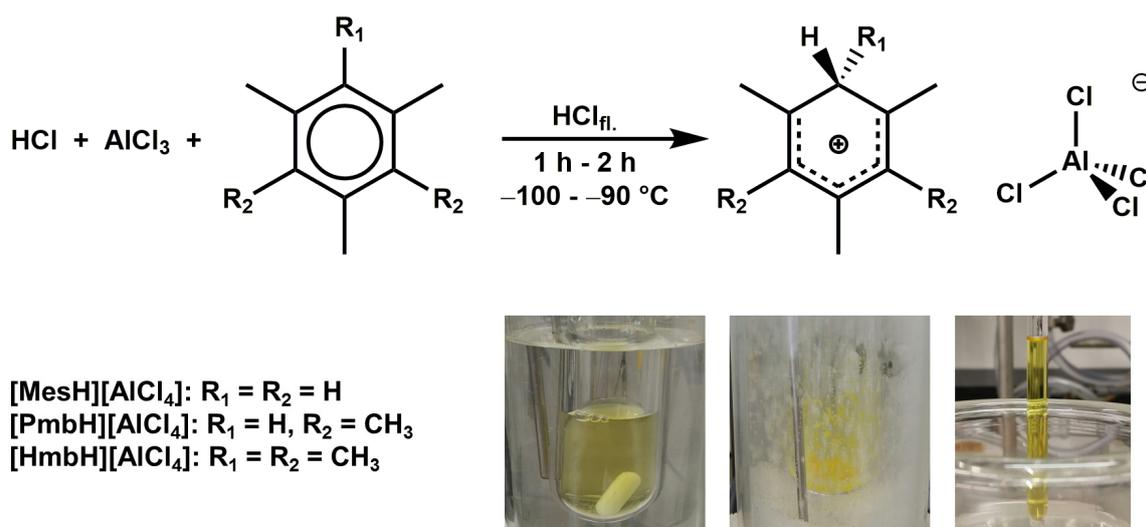


Schema 3.10: Mechanismus der intramolekularen Isomerisierungsreaktion<sup>[296-302]</sup> (oben) und der Transalkylierungsreaktion<sup>[303-306]</sup> (Disproportionierung, unten) am Beispiel eines *para*-Dialkylbenzeniumions bzw. Alkylbenzeniumions, jeweils ausgehend vom entsprechenden *ipso*-Areniumion.

Ein Ziel dieser Arbeit soll es zunächst sein, eine Syntheseroute zur Darstellung von Methylbenzenium-tetrachloridoaluminaten zu entwickeln, welche oben beschriebene Nebenreaktionen ausschließt. Der Einsatz eines Lösemittels zur Generierung eines homogenen Reaktionsgemisches bei tiefen Temperaturen scheint der geeignete Weg für ein

## Eigene Ergebnisse

solches Vorhaben zu sein, doch muss ein Solvens dabei eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen, so sollten Edukte und Produkte gut darin löslich sein (ggf. lediglich Edukte/Produkte), die Zersetzung hochreaktiver Areniumionen und Tetrachloridoaluminat-Anionen beziehungsweise des eingesetzten Aluminiumchlorids durch Lösemittelmoleküle muss ausgeschlossen werden, und zwecks Synthese und Isolierung solvatfreier Verbindungen muss das Lösemittel bei niedrigen Temperaturen von den vakuumlabilen Produktkomplexen abgetrennt werden können. Diese Überlegungen führen nun zu dem ungewöhnlichen Schritt, Chlorwasserstoff als Solvens und nicht ausschließlich als Reaktanden einzusetzen, da HCl bei  $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$  schmilzt und bei  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[307]</sup> siedet, sodass unter anderem eine Abtrennung vom Produkt bereits bei Trockeneistemperatur möglich sein sollte. Die Synthesen von Mesitylenium-, Pentamethylbenzenium- und Hexamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat ( $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$ ,  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$ ) sollen im Rahmen dieser Arbeit durch Umsetzung äquimolarer Mengen des jeweiligen Aromaten und Aluminiumchlorids in flüssigem Chlorwasserstoff erfolgen (siehe Schema 3.11), wobei die so erhaltenen Produkte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Schema 3.11: Reaktionsschema zur Synthese der Methylbenzenium-tetrachloridoaluminat  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$ ,  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  aus Aluminiumchlorid und dem jeweiligen Aren in flüssigem Chlorwasserstoff, zuzüglich einiger während der Synthesen aufgenommener Bilder (links:  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  in  $\text{HCl}_{\text{fl.}}$  bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur, mittig:  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  nach Entfernen von Chlorwasserstoff bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rechts:  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

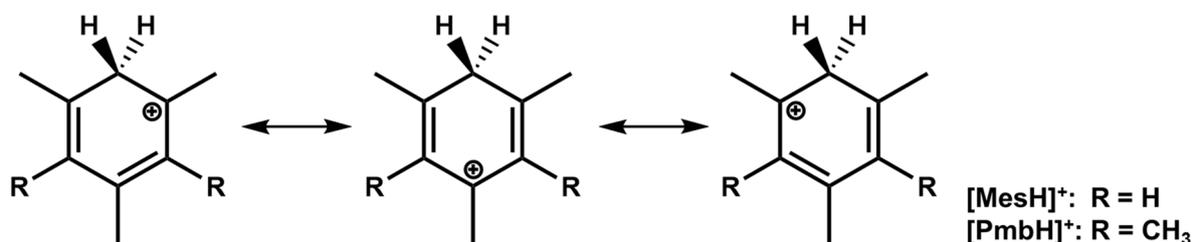
Durch gemeinsames Mörsern der bei RT festen Arene mit Aluminiumchlorid entstehen zunächst blass hellgelbe Gemenge, die sich unter Ausbildung blass hellgelber Lösungen (siehe Schema 3.11) annähernd gänzlich in flüssigem Chlorwasserstoff lösen, sodass lediglich Spuren weißer Feststoffpartikel zurückbleiben. Ebenso entsteht durch Versetzen des mit einer äquimolaren Menge Mesitylens benetzten Aluminiumchlorids mit flüssigem Chlorwasserstoff eine annähernd klare, blass hellgelbe Lösung. Wird Chlorwasserstoff nach ein bis zwei Stunden vorsichtig bei etwa  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  verdampft, so bleiben leuchtend gelbe, teilweise kristalline Feststoffe zurück, die bei gleicher Temperatur im Hochvakuum getrocknet werden können.

## Eigene Ergebnisse

Durch Auskondensieren von Dichlormethan-d<sub>2</sub> bei ca. -196 °C in den Reaktionsgefäßen und anschließende Temperierung auf etwa -40 °C werden im Folgenden klare, leuchtend gelbe oder gelborange Lösungen erhalten, von welchen bei gleicher Temperatur kleine Mengen in Präzisionsglas-NMR-Röhrchen mit Hähnen (Young) überführt werden. Da folglich stets ein gesamter Ansatz in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen wird, liefern die ebenfalls bei -40 °C aufgenommenen NMR-Spektren dieser Lösungen einen Überblick über alle möglicherweise während dieser Reaktionen entstehenden Produkte und können somit als Indiz für gelungene Synthesen herangezogen werden. Entsprechende Lösungen können, ebenso wie die zuvor erhaltenen, leuchtend gelben Feststoffe, über Wochen hinweg bei -78 °C in einer Argonatmosphäre (im Falle der festen Substanzen auch Chlorwasserstoffatmosphäre) gelagert werden, ohne sichtlich der Zersetzung zu unterliegen beziehungsweise hinsichtlich aufgenommener NMR-Spektren entsprechende Veränderungen aufzuzeigen, weisen jedoch bereits während des Erwärmens auf RT deutlich intensivere orange bis rote, und im Falle der Lösungen schließlich schwarze, Färbungen auf, die auf Zersetzungsreaktionen hindeuten. Eine umgehende Zersetzung der Feststoffe ist zudem bei RT im Hochvakuum zu beobachten (intensiv dunkelrote Färbung der Feststoffe), ebenso wie bei Kontakt mit Luft oder Wasser, wobei hier unter Gas- und Wärmeentwicklung (heftig bei Kontakt mit Wasser) schließlich weiße Feststoffe zurückbleiben. Die mit den beobachteten Farbänderungen einhergehenden Reaktionen sind dabei literaturbekannt, so reagieren Methylbenzenium-tetrachloridoaluminate, wie auch  $\sigma$ -Komplexe (Proton-Additionskomplexe) anderer Zusammensetzungen, unter Hydrolyse und Rückbildung eingesetzter Methylbenzene (ggf. auch Isomerisierungsprodukten) mit Feuchtigkeit beziehungsweise Wasser<sup>[213]</sup> (Entfärbung), wohingegen eine intensivere oder gänzlich rote bis schwarze Farbe auf die Entstehung mehrkerniger, protonierter Aromaten hindeutet<sup>[76]</sup>, deren Absorptionsmaxima bei größeren Wellenlängen beobachtet werden als im Falle der in der Regel farblosen bis gelben  $\sigma$ -Komplexe einkerniger Methylbenzene<sup>[204, 210, 225, 285, 308]</sup>. Die in der Regel schon bei Kontakt zwischen Aluminiumchlorid und Methylbenzenen einsetzende gelbe Färbung der jeweiligen Gemenge, Suspensionen oder Lösungen tritt schon bei Anwesenheit der geringfügigsten Spuren von Wasser in Edukten oder an Oberflächen der Reaktionsgefäße ein und ist auf die Bildung von Chlorwasserstoff bei der Hydrolyse beziehungsweise partiellen Hydrolyse der Lewis-Säure und der damit verbundenen Bildung entsprechend geringer Mengen eines  $\sigma$ -Komplexes zurückzuführen, wodurch jedoch in Anbetracht der Extinktionskoeffizienten von etwa 10000 - 30000 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> im Bereich der Proton-Additionskomplexe<sup>[309]</sup> farbige Reaktionsgemische entstehen können.

### 3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3.38 sind die bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben präparierten Lösungen von  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$ ,  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  in Dichlormethan- $\text{d}_2$  abgebildet, welche die für protoniertes Mesitylen, Pentamethylbenzen und Hexamethylbenzen typischen Signalmuster zeigen. Zwischen  $\delta = 4$  und  $5\text{ ppm}$  ist jeweils das Signal der Protonen beziehungsweise des Protons am durch die Protonierung generierten,  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Ringkohlenstoffatom zu erkennen, wodurch die Aufhebung des aromatischen Charakters im Rahmen der Bildung des  $\sigma$ -Komplexes deutlich wird. Im Falle der Spektren von  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  zeigen Lagen und Anordnungen der Signale der Methylprotonen die schon bei Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen erwartete, besonders starke Entschirmung der *para*- und *ortho*-Position/en (ausgehend vom protonierten Ringkohlenstoffatom) innerhalb der Sechsringe (siehe Schema 3.12).



Schema 3.12: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen des Mesitylenium- bzw. Pentamethylbenzeniumions zwecks Verdeutlichung der Entschirmung der *para*- und *ortho*-Position/en innerhalb der Sechsringe.

Das Protonenresonanzsignal der direkt an die *meta*-ständigen Ringkohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  bei  $\delta = 7,52\text{ ppm}$  zu finden. Ein Vergleich der hier aufgeführten Daten mit entsprechenden Literaturdaten hinsichtlich der Lösungen von Methylbenzenium-hexafluoridoantimonaten ( $[\text{ArenH}][\text{SbF}_6]$ ) in flüssigem Schwefeldioxid bei Temperaturen zwischen  $-60$  und  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[207]</sup> unterstützt die für  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  getroffene Zuordnung (siehe Tabelle 3.29).

Tabelle 3.29: Der Literatur<sup>[207]</sup> entnommene chemische Verschiebungen [ppm] der in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgewählter Methylbenzenium-hexafluoridoantimonate in  $\text{SO}_2$  bei  $-60$  bis  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  auftretenden Signale, zuzüglich der Zuordnung zu den jeweiligen Protonen.

Verbindung	CH konj.	CH <sub>2</sub> /CH aliph.	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	<i>ipso</i> -CH <sub>3</sub>
(ausgehend vom protonierten C-Atom)						
$[\text{MesH}][\text{SbF}_6]$	7,7	4,6	2,9	2,8	-	-
$[\text{PmbH}][\text{SbF}_6]$	-	4,3	2,5	2,4	2,1	-
$[\text{HmbH}][\text{SbF}_6]$	-	4,2	3	2,8	2,6	1,9

Das Vorliegen lediglich eines breiten Signals im Bereich der Methylprotonen sowie die beobachtete Aufspaltung des Signals des durch die Protonierung direkt an den Ring

# Eigene Ergebnisse

gebundenen Protons im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  deutet auf einen gegenüber der NMR-Zeitskala schnell verlaufenden Austauschprozess hin.

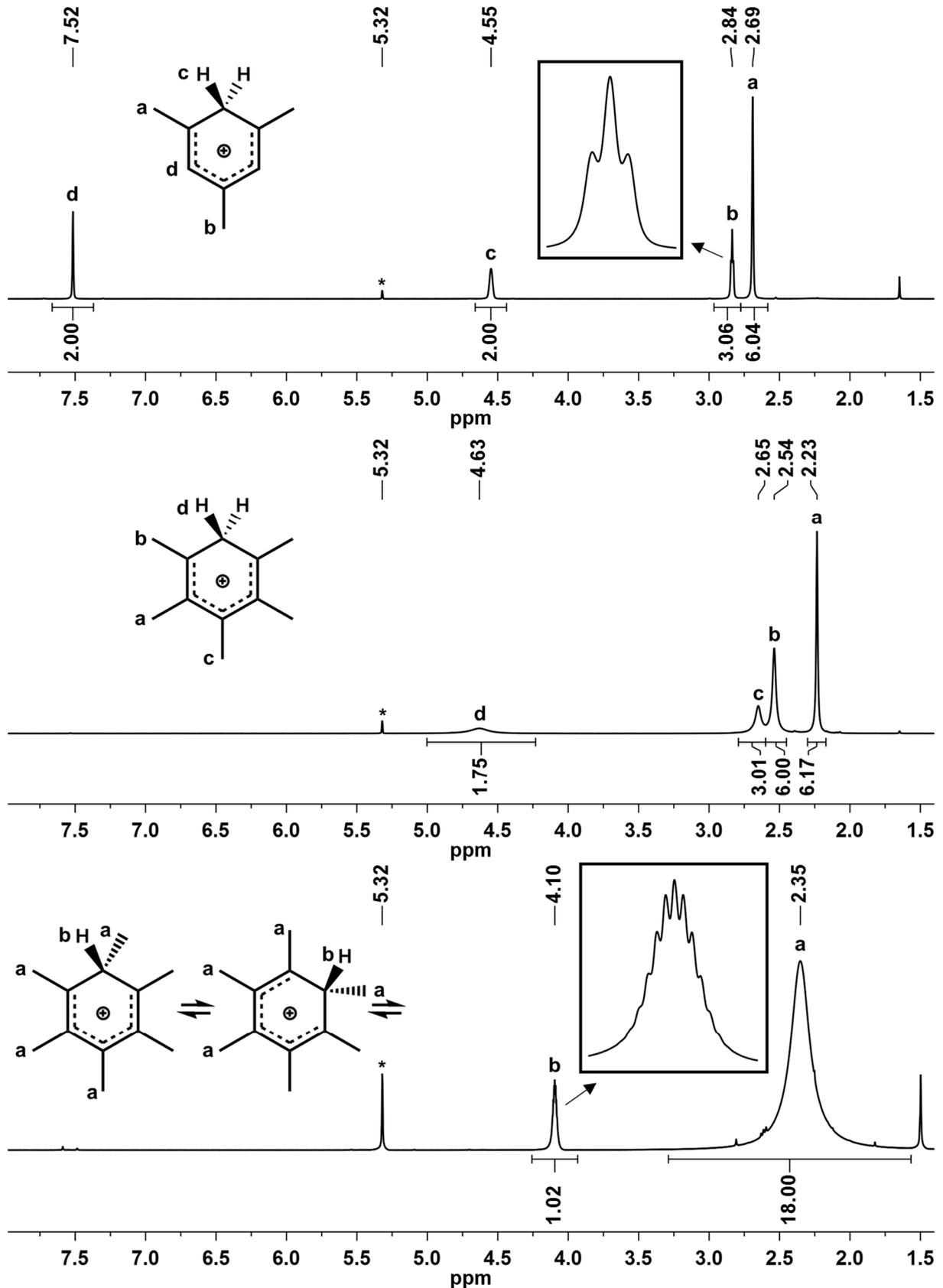


Abbildung 3.38:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Lösungen der Verbindungen  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  (oben),  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  (mittig) und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  (unten) in Dichlormethan- $d_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ , zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Protonen. Mit \* versehene Signale werden durch Restprotonen der Lösemittelmoleküle erzeugt.

## Eigene Ergebnisse

Zweifelsfrei ist hier der intramolekulare Protonentransfer zwischen den sechs Ringkohlenstoffatomen gleicher Protonenaffinität für die beobachteten Signalmuster verantwortlich, ein Prozess, welcher durch die Aufnahme temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Lösungen aus  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$  in  $\text{BF}_3/\text{HF}(\text{DF})$  und diesbezüglich durchgeführter kinetischer Analysen in der Vergangenheit<sup>[310]</sup> umfassend beleuchtet ist. Ein aufgelöstes Spektrum im Sinne fünf unterschiedlicher Protonenresonanzen (siehe auch Tabelle 3.29), mit einer Aufspaltung des Signals der *ipso*-Methylprotonen zum Dublett beziehungsweise des Signals des addierten Protons zum Quartett, erhielten die Autoren erst bei  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  Messtemperatur und beobachteten Signal-Koaleszenz bereits ab  $-91\text{ }^\circ\text{C}$ . Messungen unterhalb von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  sind im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, doch zeigt das in Abbildung 3.38 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 4,10\text{ ppm}$  eindrucksvoll ein Multipllett mit 13 (Tridezett) der 19 (Nondezett) erwarteten Linien für das mit 18 Wasserstoffkernen koppelnde Proton mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz. Die erwartete Aufspaltung des von den Protonen der Methylgruppen erzeugten, breiten Singulettts bei  $\delta = 2,35\text{ ppm}$  zum Dublett kann aufgrund der Zersetzung des Komplexes in Dichlormethan- $\text{d}_2$  bei Temperaturen oberhalb von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  nicht beobachtet werden, da die Halbwertsbreite des Signals auch bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  Messtemperatur noch 8 Hz beträgt (siehe Abbildung 3.39).

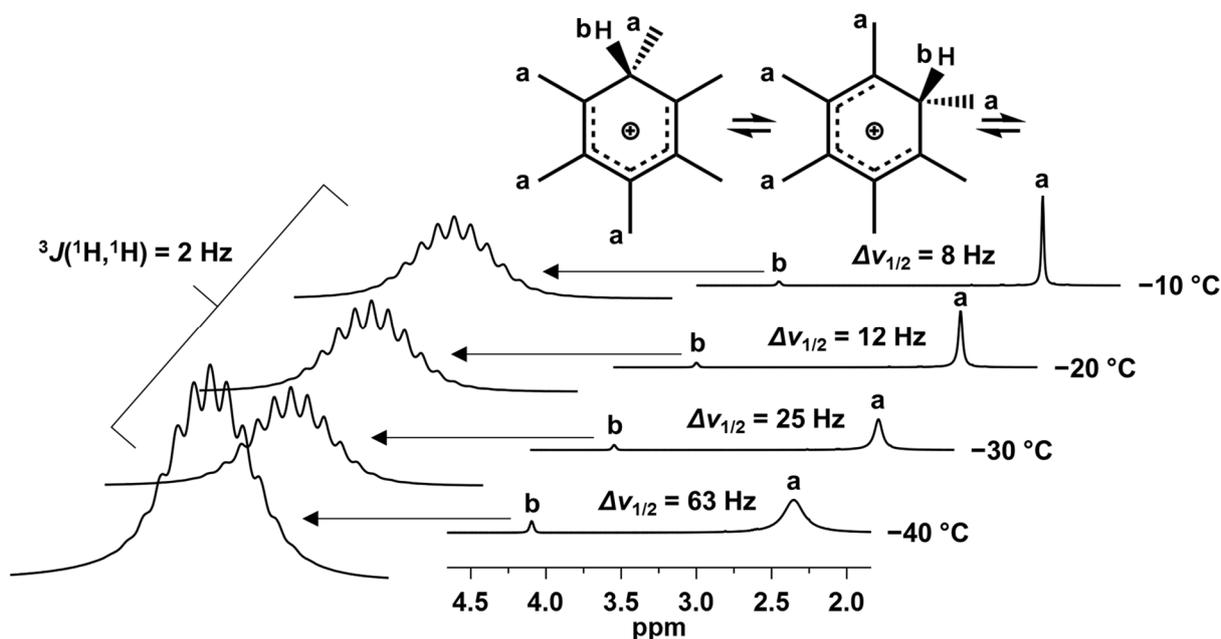


Abbildung 3.39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer Lösung der Verbindung  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  in Dichlormethan- $\text{d}_2$  bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  (oben),  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  (zweites von oben),  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  (drittes von oben) und  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  (unten) zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Protonen und Angaben zu Halbwertsbreiten und Kopplungskonstanten.

Von selbigen Lösungen der Komplexe  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$ ,  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  werden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$   $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen und die beobachteten Signalmuster entsprechen auch hier den Erwartungen für das Vorliegen von  $\sigma$ -Komplexen (siehe Abbildung 3.40 und ggf. Tabelle 3.30). Ein für die Ringkohlenstoffatome des Hexamethylbenzeniumions

# Eigene Ergebnisse

erwartetes Signal wird nicht detektiert beziehungsweise ist vermutlich aufgrund der großen Halbwertsbreite, bedingt durch die dynamischen Prozesse in Lösung, nicht erkennbar.

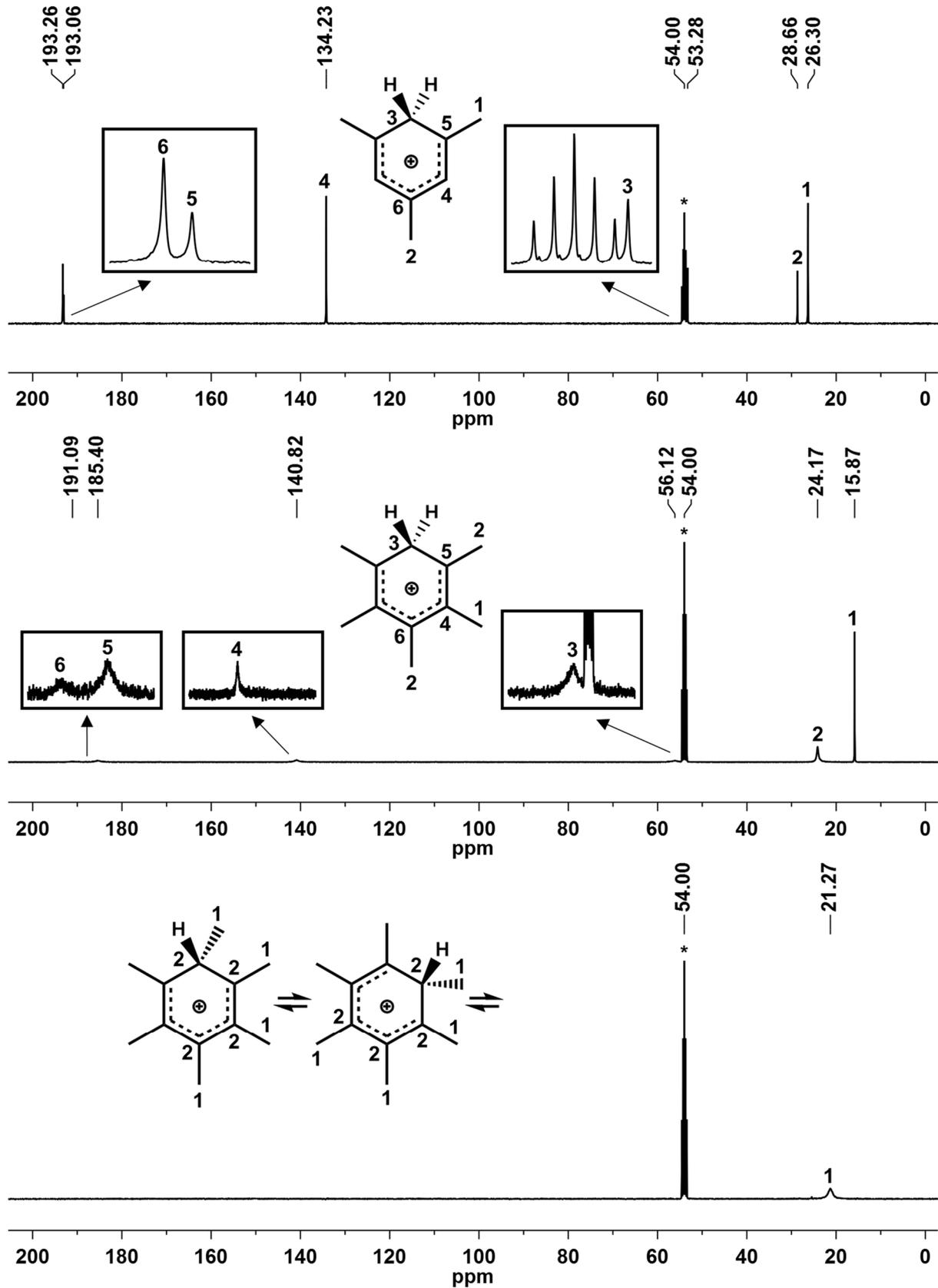


Abbildung 3.40:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen der Verbindungen  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  (oben),  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  (mittig) und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  (unten) in Dichlormethan- $d_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ , zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffkernen. Mit \* versehene Signale werden durch Kohlenstoffkerne der Lösemittelmoleküle erzeugt.

## Eigene Ergebnisse

Die Entschirmung der *ortho*-Ringkohlenstoffatome und des *para*-Ringkohlenstoffatoms im Mesitylenium- und Pentamethylbenzeniumion wird in Anbetracht der chemischen Verschiebungen betreffender Signale hier besonders deutlich.

Tabelle 3.30: Der Literatur<sup>[311-313]</sup> entnommene chemische Verschiebungen [ppm] und ggf. Kopplungskonstanten [Hz] (Werte in Klammern) hinsichtlich der in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ausgewählter Methylbenzeniumionen auftretenden Signale, zuzüglich der Zuordnung zu den jeweiligen Kohlenstoffkernen. [a] In HF / SbF<sub>5</sub> / SO<sub>2</sub> bei -65 °C.<sup>[312]</sup> [b] In FSO<sub>3</sub>H / SO<sub>2</sub>ClF bei -78 °C. <sup>[313]</sup> [c] In HF / SbF<sub>5</sub> / SO<sub>2</sub>ClF bei -80 °C.<sup>[311-312]</sup>

Komplex	<i>p</i> -C	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>ipso</i> -C	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	<i>ipso</i> -CH <sub>3</sub>
(ausgehend vom protonierten C-Atom)								
[MesH] <sup>+[a]</sup>	194,3	194,0	133,9 (169,9)	51,9 (122,8)	27,6	25,2	-	-
[PmbH] <sup>+[b]</sup>	192,65	186,39	141,35	55,08 (116,4)	23,11 (129,5)	14,5 (128,3)	-	-
[HmbH] <sup>+[c]</sup>	191,9	193,8	139,5	57,7 (134,2)	23,3	14,5	20,5	-

Wie hinsichtlich gegebener Literaturdaten<sup>[313]</sup> erwartet, erzeugen die Kerne der Methylkohlenstoffatome in *ortho*- und *para*-Position im Falle des Spektrums von [PmbH][AlCl<sub>4</sub>] lediglich ein breites Singulett bei  $\delta = 24,17$  ppm. Ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird bei -40 °C ausschließlich von der Lösung der Verbindung [MesH][AlCl<sub>4</sub>] aufgenommen, da nur hier die Produktkonzentration zu diesem Zweck ausreichend groß ist (siehe Abbildung 3.41).

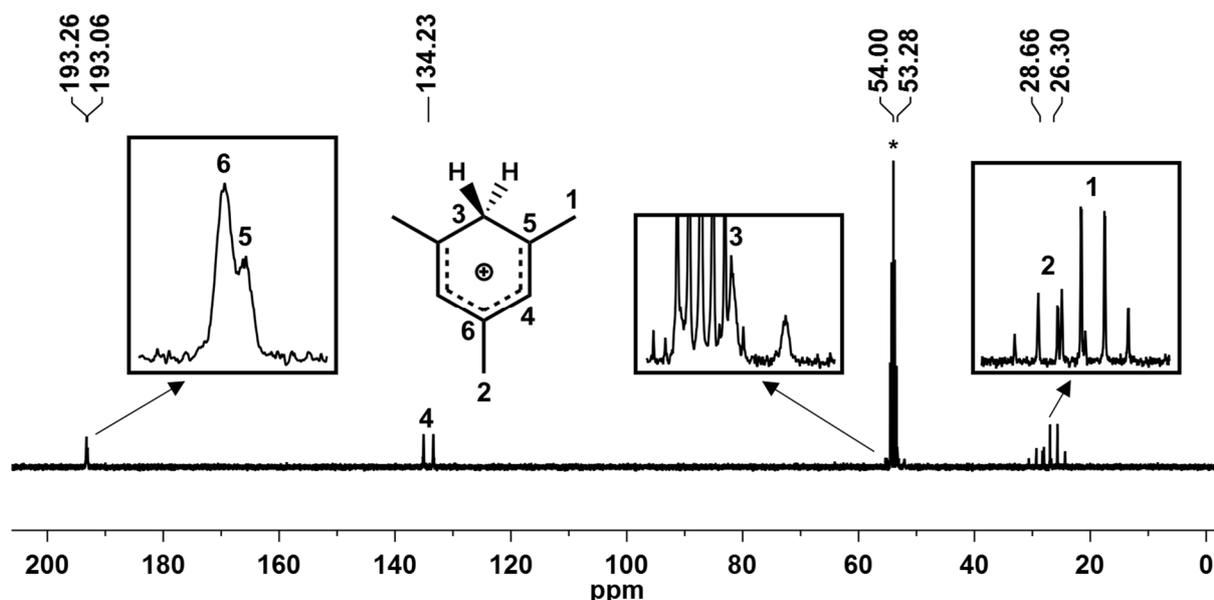


Abbildung 3.41: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einer Lösung der Verbindung [MesH][AlCl<sub>4</sub>] in Dichlormethan-d<sub>2</sub> bei -40 °C, zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffkernen. Das mit \* versehene Signal wird durch die Kohlenstoffkerne der Lösemittelmoleküle erzeugt.

## Eigene Ergebnisse

Das erwartete Triplett für den Kern des durch die Protonierung erzeugten, aliphatischen Ringkohlenstoffatoms kann trotz einer Überlagerung deutlich detektiert werden und die Kopplungskonstante von 121 Hz stimmt gut mit Literaturdaten überein (siehe Tabelle 3.30). In den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren wird, neben dem vom Glas des Probenkopfes erzeugten, breiten Signal bei  $\delta \approx 70$  ppm, stets ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von etwa 104 ppm detektiert, welches den Aluminiumkernen der Tetrachloridoaluminat-Anionen<sup>[246, 287]</sup> zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 3.42).

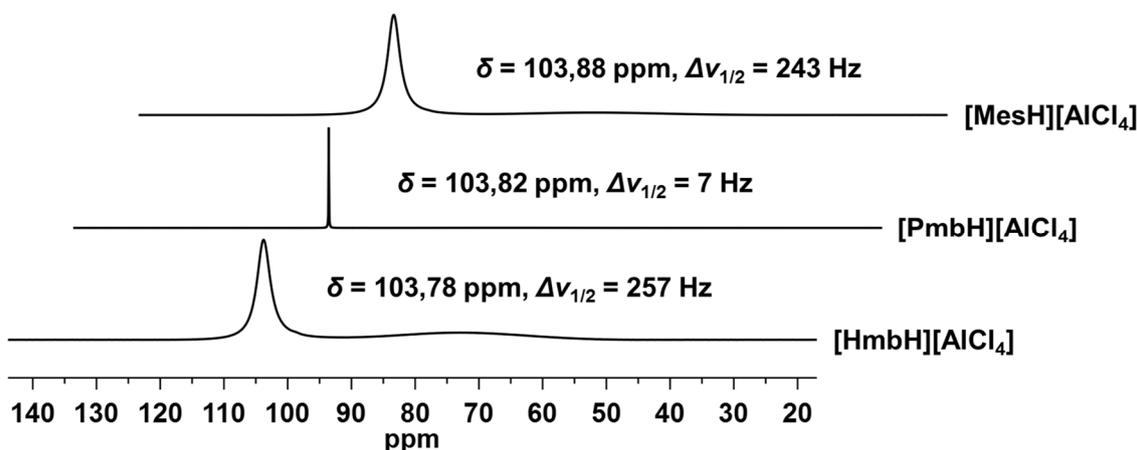


Abbildung 3.42:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von Lösungen der Verbindungen  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  (oben),  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  (mittig) und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$  (unten) in Dichlormethan- $d_2$  bei  $-40$  °C.

Der deutliche Unterschied in den Halbwertsbreiten kann dabei direkt mit den jeweiligen Einwaagen der Edukte (Aren /  $\text{AlCl}_3$ , siehe Kapitel 4.5) in Verbindung gebracht werden und zeigt, wie sensibel auf geringfügige Überschüsse einer der beiden Komponenten reagiert wird. Ein breites Signal, wie in den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von  $[\text{MesH}][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{HmbH}][\text{AlCl}_4]$ , spiegelt den geringen Überschuss Aluminiumchlorids und das Gleichgewicht zwischen  $\text{AlCl}_4^-$ - und  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ -Ionen in Lösung wider<sup>[287]</sup>, wohingegen die auffällig geringe Halbwertsbreite des Signals im Spektrum von  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  (7 Hz) auf annähernd „freie“, tetraedrische Tetrachloridoaluminat-Anionen in Lösung hindeutet ( $\text{AlCl}_4^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\delta = 102$  ppm,  $\Delta\nu_{1/2} = 3$  Hz<sup>[288]</sup>). Ein geringer Überschuss des Arens, wie im Falle der Synthese von  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  eingesetzt, sorgt folglich für einen vollständigen Umsatz des Aluminiumchlorids und entsprechend scharfe Signale in  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren, doch können überschüssige Moleküle Methylbenzen nicht protoniert werden. Dies äußert sich hier in den verhältnismäßig breiten Signalen im entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, die auf intermolekulare Protonenaustauschreaktionen zwischen protoniertem Pentamethylbenzen und dessen korrespondierender Base<sup>[314]</sup> zurückzuführen sind.

In Anbetracht der hier dargelegten Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann zweifelsfrei von einer ausgezeichneten Methode zur Synthese der hochempfindlichen Methylbenzenium-tetrachloridoaluminate gesprochen werden, da Umsetzungen der Arene (z. T. fest unter Normalbedingungen) mit Aluminiumchlorid bei sehr niedrigen Temperaturen

## Eigene Ergebnisse

und unter Ausbleiben gängiger Nebenreaktionen in flüssigem Chlorwasserstoff möglich sind und das Solvens bei sehr niedrigen Temperaturen von den vakuumlabilen Produktkomplexen entfernt werden kann. Unter Gewährleistung präziser Einwaagen ist somit eine Synthese und Isolierung der  $\sigma$ -Komplexe mit annähernd quantitativer Ausbeute möglich.

### 3.2.3 Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$ mit $\text{LiAlCl}_4$ und Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$ (11)

In Anbetracht der guten Zugänglichkeit von Methylbenzenium-tetrachloridoaluminaten nach der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Synthesemethode werden Überlegungen angestellt, diese als Ausgangsmaterialien zur Synthese möglicherweise stabiler, dikationischer Lithium- $\pi$ -Arenium-Komplexe einzusetzen. Die Möglichkeit zur Darstellung eines solchen, neuartigen Komplexes soll durch Umsetzung von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$  ( $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$ ) mit  $\text{LiAlCl}_4$  im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden. Zu diesem Zweck wird zunächst  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  nach der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methode hergestellt und in Dichlormethan gelöst, bevor die so entstehende, intensiv gelbe Lösung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem halben Äquivalent  $\text{LiAlCl}_4$  versetzt wird. Innerhalb von 90 min nach Zugabe des ternären Salzes wird das Ausfallen eines blass hellgelben Feststoffes aus der nun hellorangen Lösung und die Entstehung blass hellgelber Kristalle beobachtet. Die im Rahmen eines auf prinzipiell gleiche Weise in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführten Experiments erhaltene Reaktionslösung wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht, wobei in  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.43 und Abbildung 3.44) die typischen Signale für  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  in Lösung erkennbar sind (vgl. Kapitel 3.2.2).

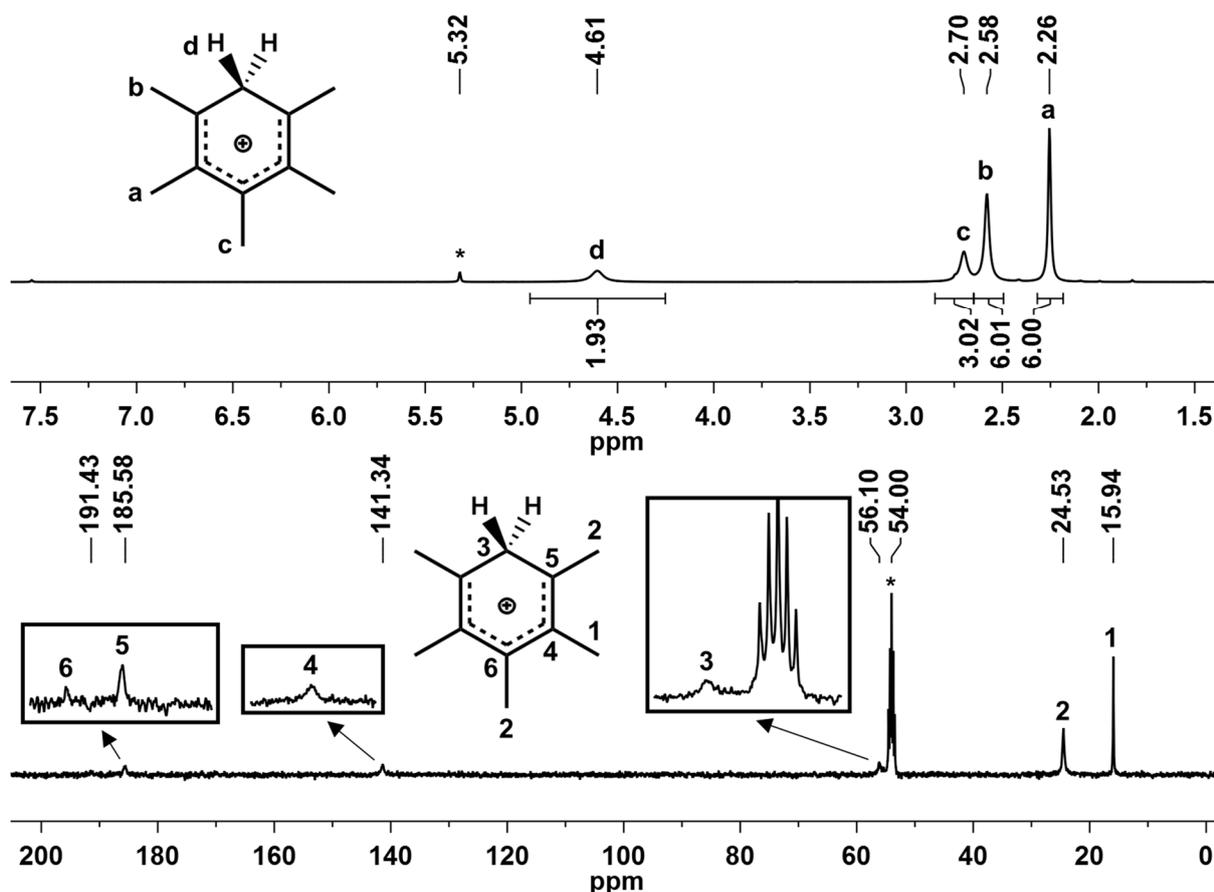


Abbildung 3.43:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) einer Reaktionslösung aus  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  und  $\text{LiAlCl}_4$  in Dichlormethan- $\text{d}_2$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , zuzüglich der Zuordnung detektierter Signale zu den entsprechenden Kernen. Mit \* versehene Signale werden durch Kerne der Lösemittelmoleküle erzeugt.

## Eigene Ergebnisse

Auffallend ist das intensive Signal im  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, da reines  $\text{LiAlCl}_4$  in Dichlormethan kaum löslich ist und auch die bei RT von einer gesättigten Lösung aufgenommenen  ${}^7\text{Li}$ - und  ${}^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren lediglich schwache Singulettts knapp oberhalb des Rauschens der Basislinien zeigen ( $\text{LiAlCl}_4$ :  ${}^7\text{Li}$ -NMR (155,51 MHz, 293 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0,38$  ppm,  ${}^{27}\text{Al}$ -NMR (104,28 MHz, 293 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 103,86$  ppm).

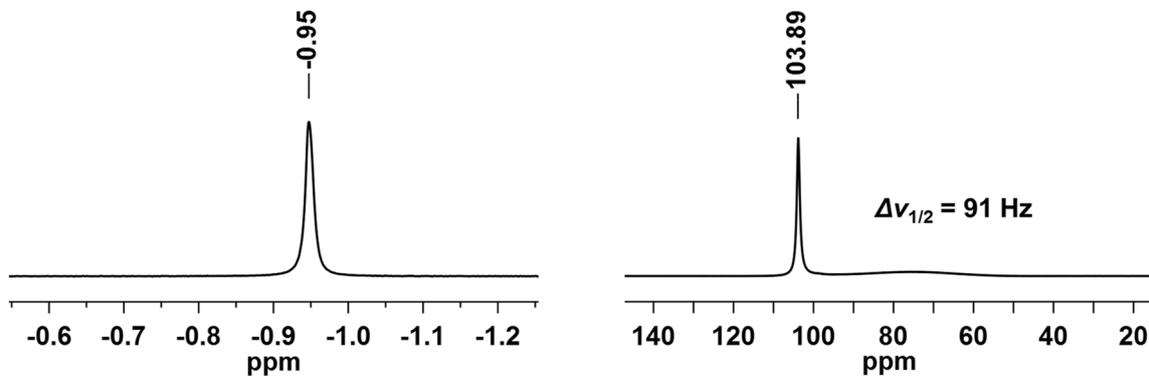
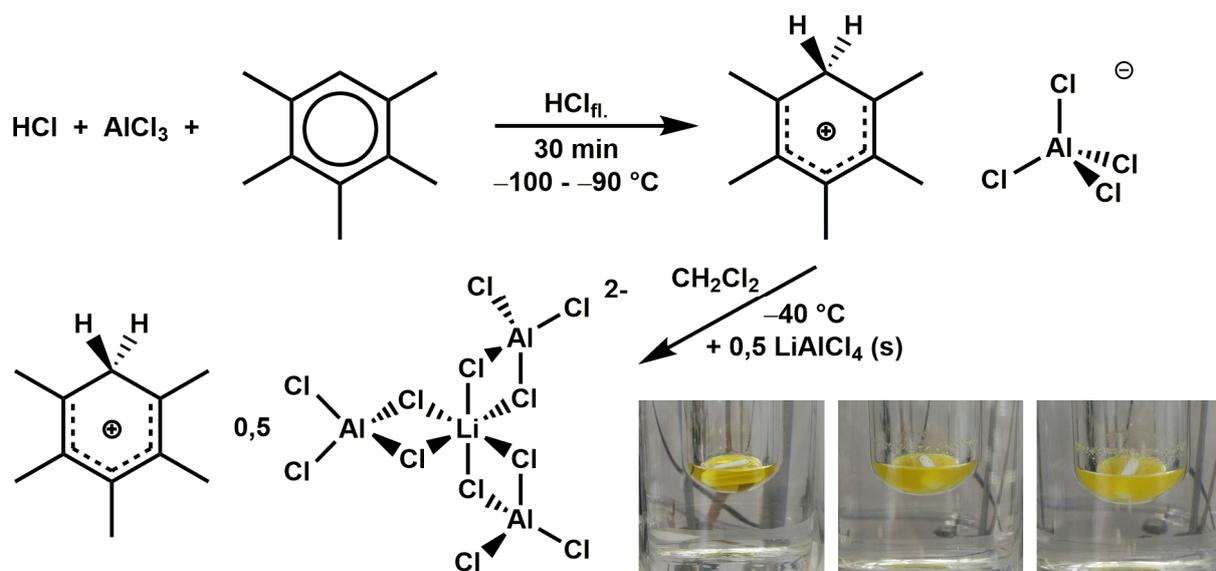


Abbildung 3.44:  ${}^7\text{Li}$ - (links) und  ${}^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum (rechts) einer Reaktionslösung aus  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  und  $\text{LiAlCl}_4$  in Dichlormethan- $d_2$  bei  $-40$  °C.

Das scharfe, intensive Singulett im bei  $-40$  °C aufgenommenen  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet somit auf die Anwesenheit einer andersartigen lithiumhaltigen Spezies hin.

Aufgrund dieser Befunde wird einer der gelben Kristalle ausgewählt und bei Gewährleistung einer lückenlosen Kühlkette der Einkristallstrukturanalyse zugeführt. Die so ermittelte Zusammensetzung des bei der Reaktion angefallenen, kristallinen Materials lässt die Formulierung der in Schema 3.13 gezeigten Reaktionsgleichung zu, wobei das Produkt nicht dem zunächst gewünschten, dikationischen Lithium- $\pi$ -Arenium-Komplex entspricht.



Schema 3.13: Reaktionsschema zur Darstellung von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) zuzüglich einiger während der Synthesen aufgenommener Bilder (links:  $[\text{PmbH}][\text{AlCl}_4]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-50$  °C, mittig: Reaktionsgemisch umgehend nach Zugabe des ternären Salzes, rechts: Reaktionsgemisch 15 min nach Zugabe von  $\text{LiAlCl}_4$ ).

## Eigene Ergebnisse

Die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) kristallisiert monoklin ( $P2_1/c$ ) mit  $a = 9,7102(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,8382(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,5952(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,227(2)^\circ$ ,  $V = 3737,73(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1^i = 0,0403$  und  $wR_2^{ii} = 0,0959$  (6578 Reflexe, 369 Parameter). Weitere Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung sind in Kapitel 4.5.22 zu finden, wogegen Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter dem Anhang (Kapitel 8) entnommen werden können, wie auch gegebenenfalls im Rahmen des Ergebnisteils nicht diskutierte Bindungslängen und -winkel. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **11** setzt sich aus zwei Molekülen protoniertem Pentamethylbenzen und dem im Rahmen dieser Arbeit erstmals vorgefundenen, chiralen Lithium-tris(tetrachloridoaluminat)-Dianion zusammen (siehe Abbildung 3.45).

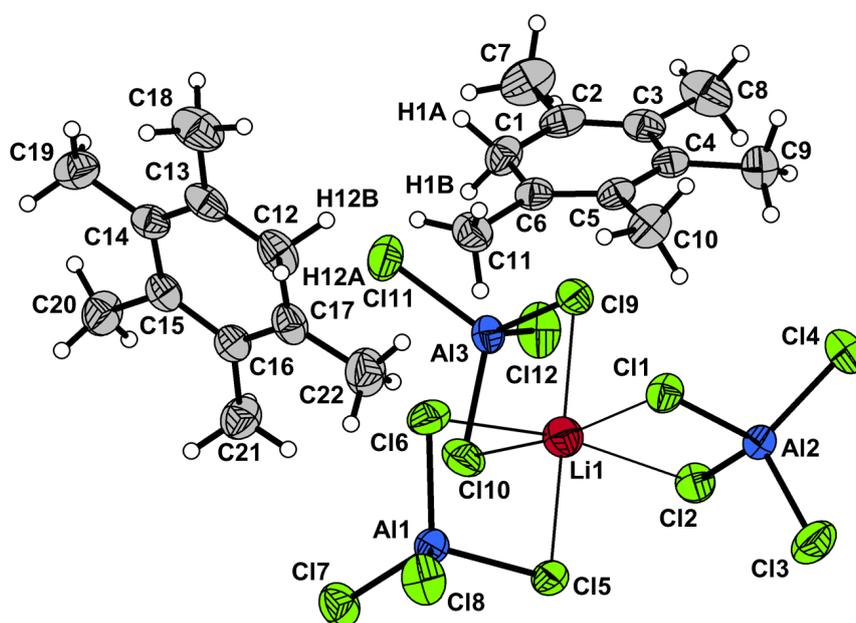


Abbildung 3.45: Gewählte asymmetrische Einheit im Festkörper der Verbindung  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**)

Im Falle beider kristallographisch unabhängiger Pentamethylbenzeniumionen ist die Protonierung des nicht methylsubstituierten Ringkohlenstoffatoms und die damit verbundene Änderung der Hybridisierung ersichtlich ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ), wobei die Positionen der betreffenden Wasserstoffatome (H1A, H1B, H12A und H12B) anhand der Differenz-Fourier-Karte ermittelt und anschließend frei verfeinert werden. Die Aufhebung des aromatischen Charakters unter Ausbildung einer Methylengruppe hat die für Areniumionen typische Bindungslängenalternanz innerhalb der Sechsringe zur Folge (siehe Abbildung 3.46), wogegen entsprechende Bindungslängen im Festkörper von Pentamethylbenzen nur geringfügig variieren (1,39 - 1,41  $\text{Å}^{[315]}$ ). Bindungen zwischen den protonierten und jeweils benachbarten Ringkohlenstoffatomen zeigen hierbei erwartungsgemäß erhöhten Einfachbindungscharakter, sind jedoch nach wie vor signifikant kürzer als beispielsweise  $\text{C}(sp^2)\text{-C}(sp^3)$ -Bindungen in

<sup>i</sup> $R_1 = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|$ ; mit  $l > 2\sigma(l)$

<sup>ii</sup> $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

Diphenylmethan (1,501(1) Å und 1,523(1) Å<sup>[316]</sup>) oder eine reguläre C–C-Einfachbindung (1,54 Å<sup>[317]</sup>). Die Bindungen zwischen den *ortho*- und *meta*-Ringkohlenstoffatomen (ausgehend vom C-Atom der Methylengruppe) weisen erhöhten Doppelbindungscharakter auf (vgl. reguläre Doppelbindung  $d(\text{C}=\text{C}) = 1,34 \text{ Å}^{[317]}$ ), wohingegen die Abstände zwischen *para*- und *meta*-Ringkohlenstoffatomen im typischen Bereich für  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^2)$ -Bindungen mit carbokationischem Zentrum liegen<sup>[211]</sup>.

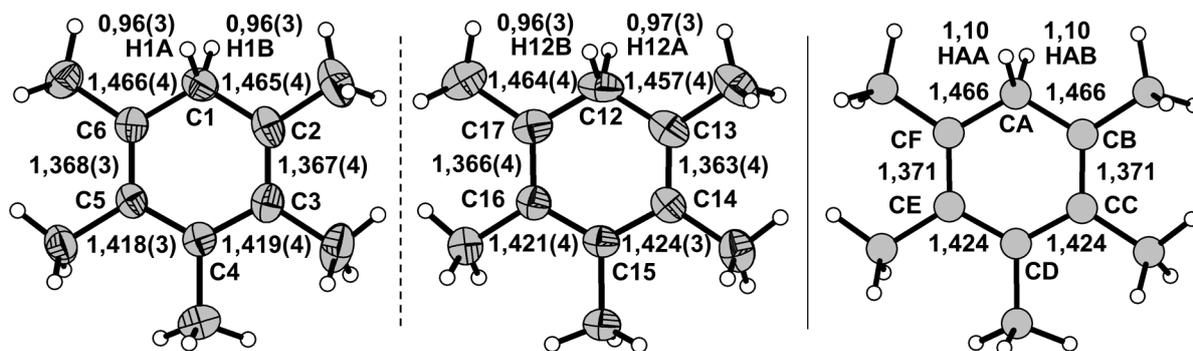


Abbildung 3.46: Kristallographisch unabhängige Pentamethylbenzeniumionen im Festkörper von **11** (links, mittig) und Darstellung des Kations auf Basis quantenchemischer Rechnungen (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) entnommener Atomkoordinaten ( $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+_{\text{calc.}}$ , rechts), zuzüglich der C–C-Bindungsängen innerhalb der Sechsringe und C–H-Bindungsängen innerhalb der Methylengruppen [Å].

In Anbetracht entsprechender Daten aus der Kristallstruktur der literaturbekannten Verbindung  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{[210]}$  ( $d(\text{C}1\text{--C}2, \text{C}1\text{--C}6) = 1,455(3) \text{ Å}$ ;  $d(\text{C}2\text{--C}3, \text{C}5\text{--C}6) = 1,358(4) \text{ Å}$ ;  $d(\text{C}3\text{--C}4, \text{C}4\text{--C}5) = 1,426 \text{ Å}$ ) kann von sehr ähnlichen Ergebnissen gesprochen werden und ebenso zeigen die quantenchemisch berechneten geometrischen Parameter für das Pentamethylbenzeniumion ( $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+_{\text{calc.}}$ , PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) eine auffallend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (siehe Abbildung 3.46 rechts). Soll die Bindungssituation innerhalb der Areniumionen im Festkörper von **11** beziehungsweise der Cyclohexadienyl-Charakter durch lediglich eine Lewis-Formel beschrieben werden, so ist folglich die mittlere der in Abbildung 3.47 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen am ehesten geeignet.

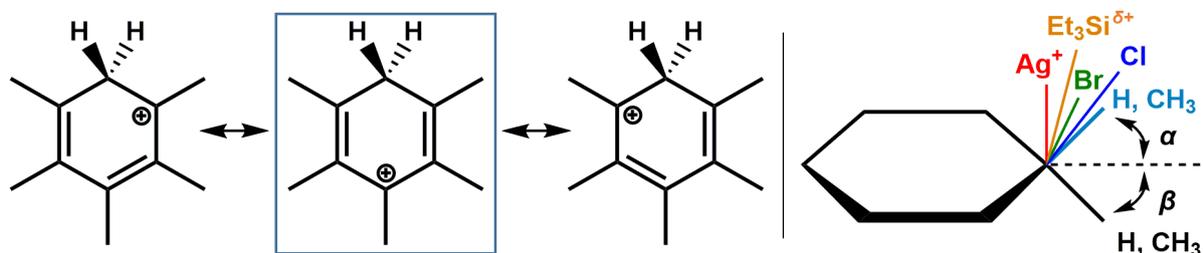


Abbildung 3.47: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen des Pentamethylbenzeniums (links) und schematische Darstellung (in Anlehnung an die Literatur<sup>[211]</sup>) des  $\sigma$ - $\pi$ -Kontinuums anhand literaturbekannter Kristallstrukturen<sup>[209-211, 318-321]</sup> unterschiedlicher Areniumionen beziehungsweise der zugehörigen Auslenkungswinkel ( $\alpha, \beta$ ).

Die Kohlenstoffatome der sechsgliedrigen Ringsysteme der Methylbenzeniumionen in **11** sind näherungsweise planar angeordnet, so liegen die Auslenkungen der Lagen einzelner

## Eigene Ergebnisse

Ringkohlenstoffatome aus der besten Ebene durch die jeweils fünf weiteren Ringkohlenstoffatome (gemessen am zugehörigen Diederwinkel) hinsichtlich ihrer Größenordnungen mit  $0,91(4)^\circ$  -  $4,26(6)^\circ$  (C1 bis C6, Mittelwert:  $2,46^\circ$ ) und  $0,5(2)^\circ$  -  $1,9(2)^\circ$  (C12 bis C17, Mittelwert:  $1,1^\circ$ ) im Bereich dessen, was im Festkörper reinen Pentamethylbenzens ( $0,8^\circ$  -  $2,8^\circ$ , Mittelwert:  $1,6^\circ$ <sup>[315]</sup>) beobachtet wird. Werden diese Diederwinkel für die Kohlenstoffatome der durch die Protonierung erzeugten Methylengruppen gesondert betrachtet (C1:  $0,91(4)^\circ$ , C12:  $1,2(3)^\circ$ ), so verhalten sich diese in Relation unauffällig, wobei die Befunde in Einklang mit den quantenchemischen Berechnungen stehen (Diederwinkel für CA-CF in  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$  calc.:  $1,19^\circ$  -  $3,82^\circ$ , für CA =  $2,49^\circ$ ). Aufgrund der grundsätzlich sehr guten Übereinstimmung der theoretisch bestimmten strukturellen/geometrischen Parameter mit röntgenographisch ermittelten Daten können lediglich sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen im Festkörper von **11** angenommen werden. Unter Berücksichtigung des in Abhängigkeit des Elektrophils auftretenden  $\sigma$ - $\pi$ -Kontinuums<sup>[211, 285, 322]</sup> im Bereich der Arenkomplexe (siehe Abbildung 3.47) können die hier vorliegenden Kationen, gemessen an den Auslenkungswinkeln  $\alpha$  und  $\beta$ , zweifelsfrei als  $\sigma$ -Komplexe bezeichnet werden (siehe Tabelle 3.31).

Tabelle 3.31: Auslenkungswinkel ( $\alpha$ ,  $\beta$ , siehe auch Abbildung 3.47) innerhalb der Areniumionen im Festkörper von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) (zuzüglich der durch die quantenchemische Berechnung des Pentamethylbenzeniumions (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) erhaltenen Daten), sowie ausgewählter literaturbekannter Verbindungen<sup>[209-211, 318-321]</sup> (Winkel sind weiterer Literatur entnommen<sup>[211, 285]</sup>). [a] Winkel zwischen Elektrophil, dem damit primär wechselwirkenden Ringkohlenstoffatom und der besten Ebene durch alle Ringkohlenstoffatome. [b] Entsprechender Winkel ([a]) hinsichtlich des zweiten am *ipso*-C-Atom gebundenen Substituenten (H oder CH<sub>3</sub>, ggf. nicht von E<sup>+</sup> unterscheidbar).

Verbindung	Komplex	Elektrophil	$\alpha$ [°] <sup>[a]</sup>	$\beta$ [°] <sup>[b]</sup>
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$ ( <b>11</b> )	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$	H <sup>+</sup> (an C1)	49	47
	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$	H <sup>+</sup> (an C12)	53	45
	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$ calc.	H <sup>+</sup>	55	46
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ <sup>[210]</sup>	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$	H <sup>+</sup>	50	50
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ <sup>[211]</sup>	$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}]^+$	H <sup>+</sup>	50	41
$[(\text{CH}_3)_7\text{C}_6][\text{AlCl}_4]$ <sup>[209]</sup>	$[(\text{CH}_3)_7\text{C}_6]^+$	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	56	56
$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_6\text{C}_6][\text{SbCl}_6] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ <sup>[318]</sup>	$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]^+$	Cl <sup>+</sup>	56	50
$[\text{Br}(\text{CH}_3)_6\text{C}_6][\text{SbF}_6]$ <sup>[319]</sup>	$[\text{Br}(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]^+$	Br <sup>+</sup>	68	42
$[p\text{-}((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ $\cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$ <sup>[320]</sup>	$p\text{-}((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$	76	-
$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ag}][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$ <sup>[321]</sup>	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ag}]^+$	Ag <sup>+</sup>	90	0

Die beispielsweise durch Aufnahmen von IR-Spektren nachweisbaren, schwachen C–H-Bindungen innerhalb der Methylengruppen von Proton-Additionskomplexen<sup>[211]</sup> sind im Rahmen des durchgeführten Röntgenbeugungsexperimentes beziehungsweise der anhand

von Röntgenbeugungsdaten ermittelten Einkristallstruktur erwartungsgemäß nicht zu beobachten (siehe Abbildung 3.46).

Das neuartige  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Dianion im Festkörper von **11** stellt ein chirales Lithiat dar, welches sich aus einem zentralen Lithiumkation und drei symmetrieunabhängigen, chelatisierenden Tetrachloridoaluminat-Anionen zusammensetzt, wobei bedingt durch die Raumgruppe ( $P2_1/c$ ) sowohl die  $\Lambda$ - als auch die  $\Delta$ -Form des Komplexes im Kristall realisiert ist (siehe Abbildung 3.48).

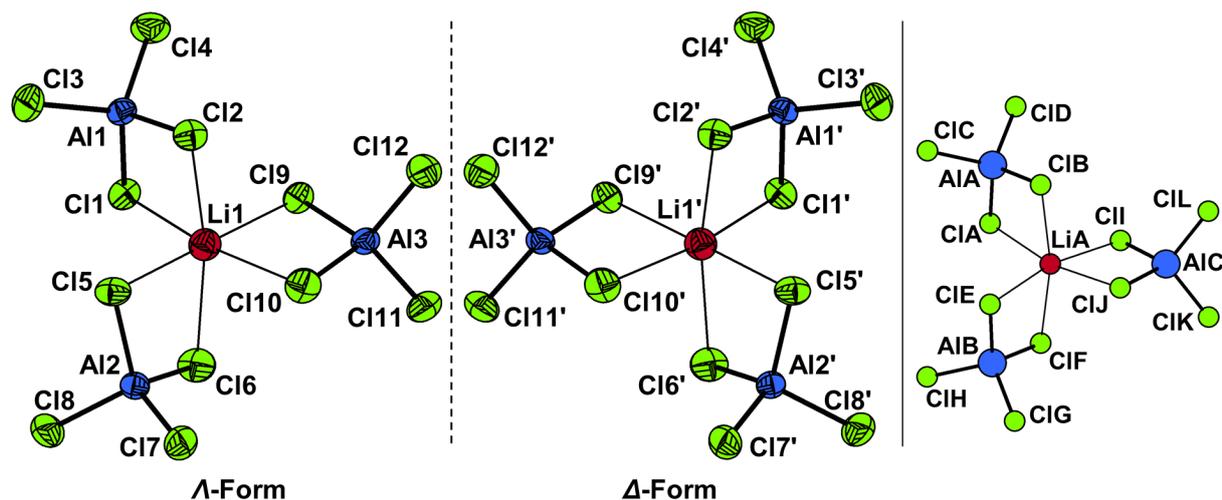


Abbildung 3.48:  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Form (links bzw. mittig) des chiralen, „propellerartigen“  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Dianions im Festkörper von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) und Darstellung des Dianions auf Basis quantenchemischer Rechnungen (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>) entnommener Atomkoordinaten ( $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -calc., rechts). Symmetriecodierung: ' 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Struktur und Symmetrie des „propellerartigen“ Dianions erinnern an literaturbekannte Übergangsmetallkomplexe unter Beteiligung dreier zweizähliger Liganden (bspw.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ <sup>[323]</sup>,  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ <sup>[323]</sup> und  $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+/2+}$ <sup>[324]</sup>), doch handelt es sich nach jetzigem Kenntnissstand hierbei um den erst zweiten strukturell nachgewiesenen „Propeller“ mit chelatisierenden Tetrahalogenidometallat-Anionen ( $\text{MX}_4^-$  mit M = Metall aus 3. Hauptgruppe) neben dem ebenfalls näherungsweise  $D_3$ -symmetrischen Baustein im Festkörper von  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{AlCl}_4)_3]$ <sup>[325]</sup> (Lagesymmetrie in beiden Fällen  $C_1$ ). Die im Gegensatz zur Situation in den Festkörpern von  $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4] \cdot (1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ <sup>[42]</sup> (Cl–Al–Cl:  $108,79(8)^\circ - 110,73(8)^\circ$ ,  $d(\text{Al}-\text{Cl}): 2,114(2) - 2,130(2) \text{ \AA}$ ) und  $[(\text{CH}_3)_7\text{C}_6][\text{AlCl}_4]$ <sup>[209]</sup> (Cl–Al–Cl:  $108,2(2)^\circ - 110,1(2)^\circ$ ,  $d(\text{Al}-\text{Cl}): 2,105(3) - 2,128(4) \text{ \AA}$ ) auffällige Abweichung geometrischer Parameter der  $\text{AlCl}_4^-$ -Bausteine von der  $T_d$ -Symmetrie kann zweifelsfrei auf die Koordination des zentralen Lithiumkations zurückgeführt werden, so werden die kleinsten Cl–Al–Cl-Winkel stets zwischen den Aluminiumatomen und den verbrückenden Chloratomen beobachtet ( $103,82(4)^\circ$ ,  $103,15(4)^\circ$  und  $103,31(4)^\circ$ ), ebenso wie die kleinsten Cl–Li–Cl-Winkel zwischen besagten Cl-Atomen und dem zentralen Lithiumatom ( $82,21(15)^\circ$ ,  $79,03(13)^\circ$  und  $80,73(13)^\circ$ , siehe auch Tabelle 3.32). Des Weiteren weisen die terminalen Chloratome erwartungsgemäß die kürzesten Bindungen zu den jeweiligen Aluminiumatomen auf.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.32: Li–Cl- und Al–Cl-Abstände [Å] sowie Cl–Li–Cl- und Cl–Al–Cl-Winkel [°] im Festkörper der Verbindung [(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Li(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (**11**) und in [Li(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-calc. (PBE0<sup>[248-251]</sup>/def2-TZVPP<sup>[252]</sup>, [blaue Werte](#)).

Li1–Cl1	2,558(5)	Li1–Cl2	2,599(5)	Li1–Cl5	2,560(5)
Li1–Cl6	2,720(5)	Li1–Cl9	2,564(5)	Li1–Cl10	2,634(5)
LiA–ClA	2,675	LiA–ClB	2,674	LiA–ClE	2,673
LiA–ClF	2,675	LiA–ClI	2,675	LiA–ClJ	2,676
Cl1–Li1–Cl2	82,21(15)	Cl1–Li1–Cl5	91,67(15)	Cl1–Li1–Cl6	95,41(14)
Cl1–Li1–Cl9	89,41(14)	Cl1–Li1–Cl10	170,1(2)	Cl2–Li1–Cl5	89,50(15)
Cl2–Li1–Cl6	168,2(2)	Cl2–Li1–Cl9	90,37(15)	Cl2–Li1–Cl10	96,78(14)
Cl5–Li1–Cl6	79,03(13)	Cl5–Li1–Cl9	178,9(2)	Cl5–Li1–Cl10	98,19(15)
Cl6–Li1–Cl9	101,15(16)	Cl6–Li1–Cl10	87,52(15)	Cl9–Li1–Cl10	80,73(13)
ClA–LiA–ClB	78,54	ClA–LiA–ClE	96,48	ClA–LiA–ClF	93,22
ClA–LiA–ClI	93,11	ClA–LiA–ClJ	167,55	ClB–LiA–ClE	93,17
ClB–LiA–ClF	167,69	ClB–LiA–ClI	96,36	ClB–LiA–ClJ	93,10
ClE–LiA–ClF	78,55	ClE–LiA–ClI	167,65	ClE–LiA–ClJ	93,16
ClF–LiA–ClI	93,18	ClF–LiA–ClJ	96,41	ClI–LiA–ClJ	78,53
Al1–Cl1	2,1563(9)	Al1–Cl2	2,1514(9)	Al1–Cl3	2,1141(10)
Al1–Cl4	2,1126(10)	Cl1–Al1–Cl2	103,82(4)	Cl1–Al1–Cl3	109,40(4)
Cl1–Al1–Cl4	110,34(4)	Cl2–Al1–Cl3	109,39(4)	Cl2–Al1–Cl4	110,97(4)
Cl3–Al1–Cl4	112,56(5)				
AIA–ClA	2,1630	AIA–ClB	2,1628	AIA–ClC	2,1480
AIA–ClD	2,1481	ClA–AIA–ClB	103,02	ClA–AIA–ClC	111,43
ClA–AIA–ClD	111,06	ClB–AIA–ClC	111,07	ClB–AIA–ClD	111,43
CIC–AIA–ClD	108,78				
Al2–Cl5	2,1493(9)	Al2–Cl6	2,1423(10)	Al2–Cl7	2,1144(10)
Al2–Cl8	2,1254(10)	Cl5–Al2–Cl6	103,15(4)	Cl5–Al2–Cl7	110,66(4)
Cl5–Al2–Cl8	109,23(4)	Cl6–Al2–Cl7	112,75(5)	Cl6–Al2–Cl8	111,04(4)
Cl7–Al2–Cl8	109,81(4)				
AIB–ClE	2,1629	AIB–ClF	2,1630	AIB–ClG	2,1479
AIB–ClH	2,1478	ClE–AIB–ClF	103,01	ClE–AIB–ClG	111,07
ClE–AIB–ClH	111,42	ClF–AIB–ClG	111,43	ClF–AIB–ClH	111,07
CIG–AIB–ClH	108,78				
Al3–Cl9	2,1478(9)	Al3–Cl10	2,1449(11)	Al3–Cl11	2,1171(10)
Al3–Cl12	2,1235(10)	Cl9–Al3–Cl10	103,31(4)	Cl9–Al3–Cl11	108,31(4)
Cl9–Al3–Cl12	111,58(4)	Cl10–Al3–Cl11	113,88(4)	Cl10–Al3–Cl12	109,39(4)
Cl11–Al3–Cl12	110,22(5)				
AIC–ClI	2,1631	AIC–ClJ	2,1629	AIC–ClK	2,1481
AIC–ClL	2,1478	ClI–AIC–ClJ	103,03	ClI–AIC–ClK	111,07
ClI–AIC–ClL	111,42	ClJ–AIC–ClK	111,43	ClJ–AIC–ClL	111,05
ClK–AIC–ClL	108,78				

In Anbetracht der Geometrie der Wechselwirkungen kann die Koordinationssphäre des Atoms Li1 als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Die nach dem Brownschen Formalismus<sup>[62]</sup> (mit  $r_0 = 1,91$  und  $B = 0,37$ <sup>[254]</sup>, siehe Kapitel 3.1.2.2) abgeleitete Bindungsordnungssumme  $\sum s(\text{Li}-\text{Cl})$  liegt mit  $0,77(2)$  deutlich unterhalb des für das einwertige Kation erwarteten Wertes, jedoch kann Ähnliches auch im Falle der verzerrt oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgebenen Lithiumatome im Festkörper von  $\text{LiAlCl}_4$ <sup>[228]</sup> ( $d(\text{Li}-\text{Cl})$ :  $2,475(7)$ ,  $2,493(7)$ ,  $2,594(7)$ ,  $2,729(7)$ ,  $2,769(7)$  und  $2,841(7)$  Å;  $\sum s(\text{Li}-\text{Cl}) = 0,87$ ) festgestellt werden, sodass womöglich eine eingeschränkte Gültigkeit der gewählten „bond valence“-Parameter hierfür verantwortlich ist. Werden Bindungslängen und -winkel im  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Dianion mit denen in  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-\text{calc}}$  verglichen (siehe Tabelle 3.32), so können die im Festkörper gefundenen, eben erwähnten Trends grundsätzlich auch hier beobachtet werden, jedoch zeichnet sich die berechnete Struktur durch annähernd gleich lange Li–Cl-Bindungen innerhalb des verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeders des Lithiumatoms aus, wobei auch hier die abgeleitete Li–Cl-Bindungsordnungssumme deutlich zu niedrig ausfällt ( $\sum s(\text{Li}-\text{Cl}) = 0,63$ ).

Eine Analyse der intermolekularen Abstände im Festkörper von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) bestätigt die bereits aufgrund der mitunter sehr guten Übereinstimmung theoretisch bestimmter struktureller/geometrischer Parameter mit röntgenographisch ermittelten Daten angestellte Vermutung, dass die ionischen Bausteine lediglich sehr schwach miteinander wechselwirken. Entlang der kristallographischen *a*-Achse können Ketten aus alternierend angeordneten  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Dianionen und  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$ -Kationen der  $\Lambda$ - oder(!)  $\Delta$ -Form definiert werden, innerhalb derer mit  $d(\text{Cl}9-\text{C}2) = 3,310(2)$  Å,  $d(\text{Cl}5-\text{C}6'') = 3,333(2)$  Å und  $d(\text{Cl}5-\text{C}5'') = 3,480(2)$  Å (Symmetriecodierung: " 1 + x, y, z) die einzigen intermolekularen Abstände zu finden sind, die unterhalb (geringfügig unterhalb) der Summe der van-der-Waals-Radien beteiligter Atome liegen ( $\sum r_w(\text{Cl}, \text{C}) = 3,52$  Å<sup>[326]</sup>, siehe Abbildung 3.49 links).

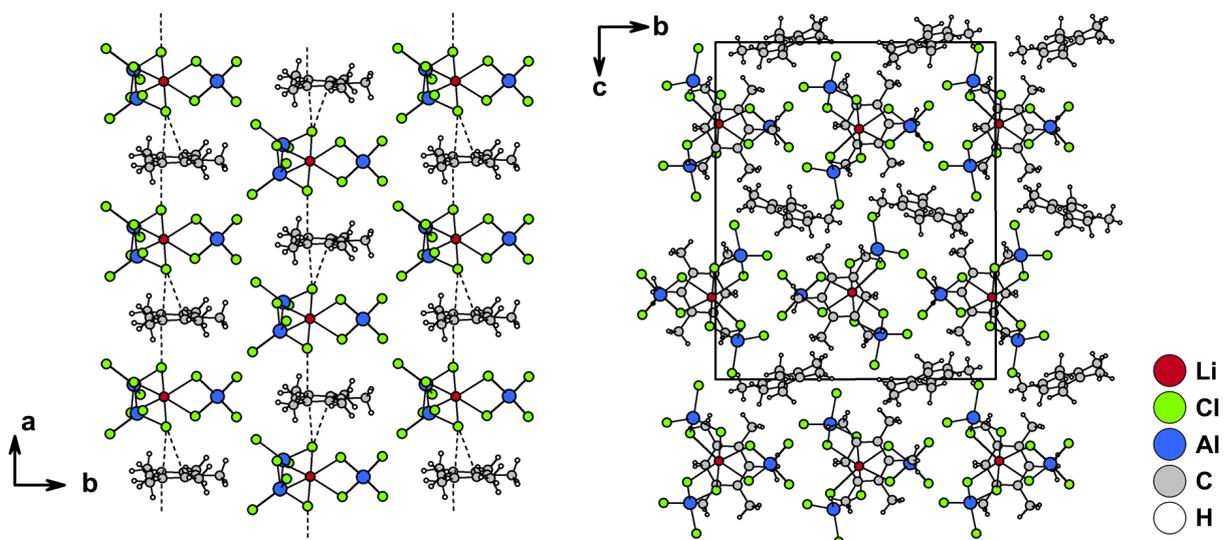


Abbildung 3.49: Zur Schicht angeordnete Ketten aus alternierend gestapelten  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Dianionen und  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2^+$ -Kationen der  $\Lambda$ -Form (links, Blickrichtung  $[001]$ ) und alternierend gestapelte Schichten aus den so definierten Ketten und Pentamethylbenzeniumionen (rechts, Blickrichtung  $[100]$ ) im Festkörper von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**).

## Eigene Ergebnisse

Die so definierten Ketten sind in Schichten angeordnet, welche wiederum mit Schichten aus Pentamethylbenzeniumionen alternierend gestapelt sind (Abbildung 3.49 rechts) und innerhalb derer lediglich eine Form des chiralen Dianions verbaut ist. Im Festkörper von  $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4] \cdot (1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)^{[42]}$  werden zwischen Anionen und Kationen ebenfalls keine signifikanten Wechselwirkungen beobachtet, wohingegen nach Angaben der Autoren die Kristallstruktur von  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{[210]}$  schwache Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylengruppen und Fluoratomen der Anionen offenbart ( $d(\text{F} \cdots \text{H}) \approx 2,5 - 2,8 \text{ \AA}$ ). In Anbetracht der Tatsache, dass in  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{AlCl}_4)_3]^{[325]}$  signifikante Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Dianion und den Gegenionen vorliegen ( $d(\text{Na}-\text{Cl}) = 2,78 - 3,13 \text{ \AA}$ ), stellt die hier vorgestellte Spezies  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$  den ersten „quasi“ isolierten, „propellerartigen“ Komplex mit Beteiligung dreier Tetrahalogenidometallat-Anionen ( $\text{MX}_4^-$  mit  $\text{M} = \text{Metall}$  aus 3. Hauptgruppe) dar. Packungseffekte sind wahrscheinlich für die geringfügig von theoretischen Daten abweichende Geometrie des  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Bausteines im Festkörper verantwortlich.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen und Komponenten werden in Glasgeräten unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) durchgeführt.<sup>[327-332]</sup> Umsetzungen erfolgen stets an einer Glaslinie, ausgestattet mit fettfrei betreibbaren Hähnen (Glasventile und PTFE-Spindel; Young), Öldrehschieberpumpe (max.  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar), Pirani-Vakuumsensor (für Feinvakuum bis  $10^{-3}$  mbar) und Argon-Zuleitung. Glasgeräte werden zunächst mit heißem Wasser und gängigen Spülmitteln gereinigt, anschließend mit destilliertem Wasser und Aceton (technisch) gespült und in einem Trockenschrank bei 70 °C gelagert. Unmittelbar vor deren Gebrauch werden alle Apparaturen und Glasgeräte durch Anlegen eines Hochvakuums und unter Zuhilfenahme eines Heißluftföns zusätzlich getrocknet. Als Dichtungsmittel für Glasverbindungen werden zunächst ausschließlich PTFE-O-Ringe verwendet, Schliff fett findet lediglich in Zusammenhang mit dem Einsatz von Kühlfallen Anwendung. Als Kühlmittel werden Eiswasser (bis 0 °C), Ethanol-Trockeneis-Gemische (bis -78 °C), Gemische aus Ethanol und flüssigem Stickstoff (bis -100 °C) und flüssiger Stickstoff (-196 °C) gebraucht. Zu verwendende Chemikalien, deren Hersteller beziehungsweise Anbieter und gegebenenfalls durchgeführte Reinigungsverfahren sind in Kapitel 4.4 ersichtlich. Feststoffe werden in einer Inertgasbox des Typs LABstar der Firma MBraun gelagert und eingewogen (Gasreinigung MB 10 C; Arbeitsgas: Argon 5.0; Sauerstoff- und Wassergehalt in der Regel  $\leq 0,5$  ppm), Lösemittel werden mittels mit Schutzgas gespülten Einwegspritzen entnommen und überführt und gasförmige Komponenten durch PTFE-Schläuche in entsprechende Apparaturen eingeleitet, ebenso wie luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lösungen.

### 4.2 Analytische Methoden

#### 4.2.1 Kristallstrukturbestimmung

Kristallines Material wird in trockenem Perfluorpolyalkylether gegeben, der durch einen kalten Stickstoffstrom auf etwa -40 °C gekühlt wird, und mit einem Polarisationsmikroskop auf dessen Eignung für eine Einkristallstrukturanalyse geprüft. Ein ausgewählter Kristall wird mit einem Glasfaden aufgenommen und umgehend in den Kaltgasstrom der Kühlanlage (Desktop Cooler der Firma Oxford Cryosystems; Stickstoff, -100 °C) des Einkristalldiffraktometers überführt. Die Messungen werden mit einem zweikreisigen Röntgendiffraktometer des Typs IPDS 2T der Firma STOE & Cie GmbH durchgeführt (MoK $\alpha$ -Strahlung; Image-Plate, Europium-

dotiertes BaFCI) und für die weitere Verarbeitung der Daten, ebenso wie für die Datensammlung, wird das Programm XArea<sup>[333]</sup> verwendet, wobei in der Regel die Standardparameter und -einstellungen genutzt werden.

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt mit dem Programmpaket SHELX-2016<sup>[334-335]</sup> unter der Programmoberfläche ShelXle<sup>[336]</sup>. Bei der Strukturlösung werden Direkte Methoden eingesetzt und die Verfeinerung erfolgt mittels sukzessiver Differenz-Fouriersynthese unter Minimierung der Fehlerquadratsummen über mehrere Zyklen, wobei die Koordinaten aller Nichtwasserstoffatome bestimmt und zunächst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden können. Wasserstoffatome werden, falls nicht anders angegeben, ideal-geometrisch generiert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Hierbei werden die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{iso}$ -Werte) der Wasserstoffatome der Methylgruppen als das 1,5-fache und die  $U_{iso}$ -Werte der Wasserstoffatome an aromatischen Kohlenstoff-Sechsringen als das 1,2-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{eq}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt (constraint „AFIX 137“ bzw. „AFIX 43“). Absorptionskorrigierte Daten werden durch eine semi-empirische (multi-scan; Programm: XPREP<sup>[337]</sup>) oder numerische Absorptionskorrektur (Programme: X-Red<sup>[338]</sup> und X-Shape<sup>[339]</sup>) generiert. Verbindungs- beziehungsweise strukturspezifische Angaben bezüglich der Sammlung von Röntgenbeugungsdaten und Verfeinerung der Kristallstrukturen sind in Kapitel 4.5 zu finden.

Die gezeigten Strukturbilder werden mit dem Graphikprogramm Diamond<sup>[253]</sup> angefertigt, wobei gegebenenfalls dargestellte Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 % entsprechen.

### 4.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Präparation der Proben für Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern werden die jeweiligen Substanzen zunächst in der Inertgasbox gemörsert, wobei gegebenenfalls mit einer Kugelmühle fein gemahlenes Glaspulver hinzugegeben wird (optisches Verhältnis maximal 1:1). Mit den so erhaltenen Pulvern werden Mark-Röhrchen ( $\varnothing = 0,3 - 0,5$  mm) befüllt, die außerhalb der Inertgasbox, mit einem gängigen Feuerzeug, umgehend abgeschmolzen werden.

Die Röntgenbeugungsdaten werden mit einem Pulverdiffraktometer des Typs STADI P der Firma STOE & Cie GmbH gesammelt (Programm: WinXPOW<sup>[340]</sup>), das im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie arbeitet und  $\text{Cu}\alpha_1$ -Strahlung verwendet (Ge(111)-Monochromator), wobei ein positionsempfindlicher Szintillationszähler als Detektor dient. Die Auswertung der gemessenen Pulverdiffraktogramme und die Erstellung und

Bearbeitung der anhand von Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramme erfolgt mit dem Programm PowderCell<sup>[341]</sup>.

### 4.2.3 NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme von NMR-Spektren werden die jeweiligen Substanzen zunächst in Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (Wilmad 507) gegeben und in deuterierten Lösemitteln gelöst. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Materialien werden hierbei entweder in der Inertgasbox oder an der Linie im Argon-Gegenstrom überführt, wobei spezielle Verbindungsstücke und c genutzt werden. In einigen Fällen werden Substanzen oder Reaktionslösungen in FEP-Inliner gegeben, die wiederum anschließend in dünnwandigen, mit Acetonitril-d<sub>3</sub> befüllten Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (Wilmad 537 PPT) so justiert werden, dass ein Film des deuterierten Lösemittels den Inliner umgibt. Die bei den jeweiligen Messungen verwendeten Lösemittel und gewählten Messtemperaturen sind in Kapitel 4.5 ersichtlich.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wird ein Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer mit einem 9,39798 T Kryomagneten und einem 5 mm BBFO-Probenkopf verwendet. Durch die Nutzung einer Kühlanlage auf Basis flüssigen Stickstoffes können NMR-Spektren bei einer Temperatur von minimal -60 °C aufgenommen werden. Bei gegebener Konfiguration beträgt die höchstmögliche Messtemperatur 100 °C. Zur Aufnahme und Prozessierung der NMR-Spektren wird hierbei das Programm TopSpin<sup>[342]</sup> genutzt, wobei die weitere Bearbeitung und Auswertung mit dem Programm MestReNova<sup>[343]</sup> erfolgt.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in parts per million (ppm) angegeben, Kopplungskonstanten  $J$  und Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  werden in der Einheit Hertz (Hz) angeführt. Im Falle symmetrischer Signale wird stets die Lage des Signalzentrums beschrieben, bei der Anführung unsymmetrischer Signale erfolgt gegebenenfalls eine Bereichsangabe. Die Multiplizitäten der Signale werden wie im Folgenden gelistet charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, tridec = Tridecett, m = Multiplett.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 400,17 MHz; Die Resonanzen der Protonen verwendeter Lösemittel werden anhand von Literaturwerten für die Resonanzen entsprechender Protonen referenziert, deren Bestimmung in Anwesenheit von internem Tetramethylsilan erfolgte (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;  $\delta$  = 0 ppm): C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H;  $\delta$  = 7,16 ppm), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CDHCl<sub>2</sub>;  $\delta$  = 5,32 ppm), CD<sub>3</sub>CN (CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CN;  $\delta$  = 1,94 ppm).<sup>[344-345]</sup>

#### <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 155,51 MHz; Die chemischen Verschiebungen der Signale in <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren werden hinsichtlich der Resonanz des Lithiumkernes in einer externen, wässrigen, 0,1 M Lithiumchlorid-Lösung ( $\delta$  = 0 ppm) referenziert.

### <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 128,39 MHz; Die chemischen Verschiebungen der Signale in <sup>11</sup>B-NMR-Spektren werden hinsichtlich der Resonanz des Borkernes in externem, reinem Bortrifluoriddiethyletherat, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, ( $\delta$  = 0 ppm) referenziert.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 100,63 MHz; Die Resonanzen der Kohlenstoffkerne verwendeter Lösemittel werden anhand von Literaturwerten für die Resonanzen entsprechender Kohlenstoffkerne referenziert, deren Bestimmung in Anwesenheit von internem Tetramethylsilan erfolgte (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;  $\delta$  = 0 ppm): C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  = 128,06 ppm), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  = 54,00 ppm), CD<sub>3</sub>CN ( $\delta$  = 118,26 ppm).<sup>[344-345]</sup>

### <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 104,28 MHz; Die chemischen Verschiebungen der Signale in <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren werden hinsichtlich der Resonanz des Aluminiumkernes in einer externen, wässrigen, 0,1 M Aluminiumchlorid-Lösung ([Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>;  $\delta$  = 0 ppm) referenziert.

## 4.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Vorbereitung der Proben für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen der Substanzen erfolgt in der Inertgasbox oder an der Linie im Argon-Gegenstrom. Feste Substanzen werden dabei direkt mit einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen aufgenommen und Flüssigkeiten mit Einwegspritzen überführt, wobei die Schmelzpunktbestimmungsröhrchen stets mit Hämatokrit-Versiegelungswachs verschlossen werden. In wenigen Fällen werden die Substanzen auch in unterschiedlichen Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (siehe Kapitel 4.2.3) der Messung zugeführt.

Für die Aufnahme der Spektren wird ein FT-Raman-Spektrometer des Typs MultiRam der Firma Bruker verwendet. Das Gerät verfügt über ein RockSolid™-Interferometer mit goldbeschichteter Optik und als Strahlungsquelle fungiert ein Nd:YAG Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall), der die Proben mit Strahlung einer Wellenlänge von 1064 nm und einer maximalen Leistung von 500 mW anregt. Als Detektor dient ein ungekühlter Indium-Gallium-Arsenid-Detektor und die gesamte Konfiguration liefert einen Spektralbereich von 70 bis 3500 cm<sup>-1</sup> (Stokes). Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Raman-Spektren werden mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> gemessen, dabei erfolgt das Sammeln der Messdaten und deren Verarbeitung mit dem Programm OPUS<sup>[346]</sup>. Die Linienlagen in den Raman-Spektren werden in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>) angegeben und für eine weitere Beschreibung der jeweiligen Linienintensität (relativ bezüglich der intensivsten Linie) und -gestalt werden die folgenden Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter.

#### 4.2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Proben für die DSC-Analysen (differential scanning calorimetry; Dynamische Differenzkalorimetrie) werden in der Inertgasbox oder an der Linie im Argon-Gegenstrom vorbereitet. Substanzen werden zu diesem Zweck in Edelmetalltiegel (Mitteldrucktiegel) eingewogen, die mit entsprechenden Edelmetall-Deckeln und ohne Dichtungsringe verschlossen werden (selbstgenerierte Atmosphäre). Üblicherweise werden für die Untersuchungen etwa 5 mg Substanz eingesetzt, wobei die genauen Einwaagen für die jeweiligen Messungen in Kapitel 4.5 ersichtlich sind.

Die so erhaltenen Proben werden mit einem Mettler Toledo DSC 1-Differenzkalorimeter untersucht, das über einen Sensor des Typs FRS5 (56 Thermoelemente) verfügt (gekoppelte Wärmekapazitätssensoren), wodurch die Temperaturdifferenz bestimmt wird und die entsprechenden Wärmeströme beziehungsweise Enthalpieänderungen abgeleitet werden können. Als Referenztiegel dient hierbei stets ein leerer, auf gleiche Weise verschlossener Edelmetalltiegel und die Messzelle wird während der gesamten Messung mit trockenem Stickstoff (hausinterne Stickstoffversorgung) gespült. Bei gegebener Konfiguration können Probeneffekte zwischen  $-150$  und  $700$  °C gemessen und ausgewertet werden. Die im Rahmen der durchgeführten Messungen gewählten, linearen Heiz- beziehungsweise Kühlprogramme (in der Regel 5 K/min zwischen etwa 30 und 190 °C) und Einwaagen können in Kapitel 4.5 betrachtet werden. Die Analysen und Auswertungen werden mit Hilfe der Software STARe<sup>[347]</sup> durchgeführt.

Im Folgenden werden für die Beschreibung der DSC-Diagramme Effekte als endotherm oder exotherm klassifiziert und die Temperaturen an den Peakmaxima,  $T_{\text{peak}}$ , sowie entsprechende Onsettemperaturen,  $T_{\text{onset}}$ , angegeben.

#### 4.2.6 Schmelzpunktbestimmung

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte von bei RT festen Substanzen werden die entsprechenden Materialien in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen gegeben beziehungsweise mit diesen aufgenommen und die Röhrchen anschließend mit Hämatokrit-Versiegelungswachs verschlossen. Die Präparation der Proben erfolgt stets in der Inertgasbox oder an der Linie im Argon-Gegenstrom.

Die Schmelzpunkte werden mit einem MP 90 Melting Point System der Firma Mettler Toledo bestimmt, hierbei in der Regel mittels Durchlichtmessung (Schwellenwert bei 30 %) oder rein optisch. Bei den jeweiligen Messungen gewählte Heizraten und Messbereiche sind in Kapitel 4.5 ersichtlich.

### 4.2.7 Elementaranalyse

Zwecks experimenteller Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte dargestellter Verbindungen, werden in der Inertgasbox oder im Argon-Gegenstrom geringe Substanzmengen (ca. 1 bis 3 mg) in Zinntiegel gegeben und diese anschließend kaltverschweißt. Die Tiegel werden in verschlossenen Schnappdeckelgläsern unter Argon aufbewahrt bis die Rückwaage, wie auch schon zuvor die Einwaage, mit einer elektronischen Mikrowaage des Typs M2P der Firma Sartorius erfolgt. Messungen werden mit einem Elementaranalysator EA 3000 der Firma HEKAtech oder einem vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensystem GmbH durchgeführt. In einer Sauerstoffatmosphäre wird die Probe bei Temperaturen zwischen 1600 und 1800 °C an einer Wolfram(VI)oxid-Katalysatorschicht verbrannt und der überschüssige Sauerstoff anschließend abgeführt. Die entstehenden Verbrennungsgase Kohlenstoffdioxid, Wasser, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid und diverse Stickoxide werden bei etwa 850 °C mittels Helium, das hier als Trägergas fungiert, über einen Kupfer-Katalysator geleitet, wobei Schwefeltrioxid und Stickoxide quantitativ zu Schwefeldioxid beziehungsweise Stickstoff reduziert werden. Nach einer gaschromatographischen Auftrennung werden die verschiedenen Gase durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert und der Anteil des jeweiligen Elementes durch Integration des Signals und anhand der Einwaage bestimmt. Es werden in der Regel zwei oder drei Proben einer Substanz analysiert und die entsprechenden Mittelwerte sind in Kapitel 4.5 angegeben. Die Datensammlung und Auswertung erfolgt mit dem Programm Callidus<sup>[348]</sup> (Elementaranalysator EA 3000) beziehungsweise der vario MICRO Software<sup>[349]</sup> (vario MICRO cube).

### 4.3 Quantenchemische Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte, quantenchemische Rechnungen erfolgen mit dem Programm Gaussian 09<sup>[350]</sup> und unter Nutzung des HPC-Clusters Ivybridge des „Zentrums für Informations- und Medientechnologie“ der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Hierbei genutzte Methoden und Basissätze können den entsprechenden Textstellen entnommen werden. Als Ausgangswerte für Atomkoordinaten werden in der Regel die anhand von Einkristallstrukturanalysen bestimmten Atompositionen verwendet und das Vorliegen energetischer Minima auf den jeweiligen Energiehyperflächen wird für die berechneten Teilchen stets anhand von Frequenzanalysen überprüft. Eine Auswertung der so erhaltenen Ergebnisse erfolgt gegebenenfalls unter Zuhilfenahme des Programmes GausView 5.0.9<sup>[351]</sup>.

## 4.4 Reinigung von Ausgangsverbindungen

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien, deren Hersteller, Reinheit, Farbe und Form.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Farbe / Form
Chlorwasserstoff	Air Liquide	99,8 %	farblos / Gas
Lithiumchlorid	Sigma-Aldrich	99,9+ %, wasserfrei	weiß / Kügelchen
Natriumchlorid	Alfa Aesar	99,99 %, wasserfrei	weiß / Kügelchen
Kaliumchlorid	Alfa Aesar	99,95 %, wasserfrei	weiß / Kügelchen
Bortrichlorid	Sigma-Aldrich	1 mol/l in <i>n</i> -Heptan	farblos / Lösung
Aluminiumchlorid	Sigma-Aldrich	99,99 %	beige / Pulver
Galliumchlorid	abcr	99,999 %, wasserfrei	weiß / Pulver
Chlorbenzen	Acros Organics	99+ %	farblos / Flüssigkeit
Toluen	Fisher Chemicals	p. A.	farblos / Flüssigkeit
<i>meta</i> -Xylen (1,3-Dimethylbenzen)	TCI	99 %	farblos / Flüssigkeit
<i>para</i> -Xylen (1,4-Dimethylbenzen)	Sigma-Aldrich	99 %	farblos / Flüssigkeit
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen)	Merck	≥ 98 %	farblos / Flüssigkeit
Isoduren (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)	TCI	> 70 %	farblos / Flüssigkeit
Duren (1,2,4,5-Tetramethylbenzen)	Riedel de Haën	~ 98 %	beige / Plättchen
Pentamethylbenzen	Fluka	~ 97 %	weiß / Pulver
Hexamethylbenzen	Alfa Aesar	99+ %	weiß / Pulver

## Experimenteller Teil

Hexaethylbenzen	Lancaster	98 %	weiß / Pulver
Dichlormethan	VWR	p. A.	farblos / Flüssigkeit
Natronlauge	VWR	40 %	farblos / visk. Flüssigkeit
Calciumchlorid	Merck	wasserfrei	weiß / Körner
Acetonitril-d <sub>3</sub>	euriso-top	99,80 % D	farblos / Flüssigkeit
Benzen-d <sub>6</sub>	Deutero	99,50 % D	farblos / Flüssigkeit
Dichlormethan-d <sub>2</sub>	Deutero	99,60 % D	farblos / Flüssigkeit
Aluminiumgrieß	Sigma-Aldrich	≥ 97 %	silbergrau/ Grieß
Molekularsieb 3 Å	Carl Roth	-	-
Molekularsieb 4 Å	Carl Roth	-	-

Falls im Folgenden nicht anders angegeben werden die oben genannten Substanzen wie vom Hersteller beziehungsweise Lieferanten erhalten eingesetzt.

**Aluminiumchlorid** wird in einer Ampulle mit der dreifachen Menge (Masse) Aluminiumgrieß überschichtet und das Gefäß im statischen Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird bei 190 °C 4 h im Röhrenofen aufbewahrt, wobei das Aluminiumchlorid sublimiert und sich an der kältesten Stelle (oberes Ende der Ampulle) in Form eines weißen, teilweise kristallinen Feststoffes abscheidet. Die Ampulle wird in der Inertgasbox geöffnet und die Substanz dort in einem geschlossenen Gefäß gelagert.

**Chlorbenzen** wird bei 160 °C Badtemperatur und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemperatur: 132 °C) und über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert (Wassergehalt: < 2 ppm).

**Toluol** wird bei 130 °C Badtemperatur und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemperatur: 111 °C) und über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert (Wassergehalt: < 3 ppm).

**meta-Xylen** (ca. 500 ml; über Molekularsieb 4 Å gelagert) wird zu frisch sublimiertem Aluminiumchlorid (ca. 1 g AlCl<sub>3</sub> für 100 ml Lösemittel) gegeben und die Suspension,

## Experimenteller Teil

bestehend aus gelber Lösung und weißem bis gelbem Feststoff, wird unter Argon 15 min zum Rückfluss erhitzt. Bei RT wird die Suspension, nun bestehend aus schwarzer Lösung und weißem Feststoff, filtriert und das im Scheidetrichter gesammelte Filtrat zweimal mit je 250 ml 0,2 M Natronlauge und dreimal mit je 250 ml destilliertem Wasser gewaschen und die orange, organische Phase anschließend über Calciumchlorid getrocknet. Am darauffolgenden Tag wird bei 160 °C Badtemperatur eine fraktionierte Destillation durchgeführt (Kopftemperatur: 139 °C) und die farblose Flüssigkeit (450 ml) über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert (Wassergehalt: < 2 ppm).

**para-Xylen** (ca. 500 ml, über Molekularsieb 4 Å gelagert) wird zu frisch sublimiertem Aluminiumchlorid (ca. 1 g  $\text{AlCl}_3$  für 100 ml Lösemittel) gegeben und die Suspension, bestehend aus gelber Lösung und weißem bis gelbem, sowie teilweise schwarzem Feststoff, wird unter Argon 15 min zum Rückfluss erhitzt. Bei RT wird die Suspension, nun bestehend aus schwarzer Lösung und weißem bis gelbem Feststoff, filtriert und das im Scheidetrichter gesammelte Filtrat zweimal mit je 250 ml 0,2 M Natronlauge und dreimal mit je 250 ml destilliertem Wasser gewaschen und die gelbe, organische Phase anschließend über Calciumchlorid getrocknet. Am darauffolgenden Tag wird bei 165 °C Badtemperatur eine fraktionierte Destillation durchgeführt (Kopftemperatur: 138 °C) und die farblose Flüssigkeit (400 ml) über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert (Wassergehalt: < 3 ppm).

**Mesitylen** wird bei 190 °C Badtemperatur und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemperatur: 165 °C) und über Molekularsieb 4 Å gelagert (Wassergehalt: < 2 ppm). Die Substanz (150 ml) wird zu frisch sublimiertem Aluminiumchlorid (ca. 1 g  $\text{AlCl}_3$  für 100 ml Lösemittel) gegeben und die Suspension, bestehend aus gelber Lösung und weißem Feststoff, wird unter Argon 15 min zum Rückfluss erhitzt. Bei RT wird die augenscheinlich klare, orange Lösung filtriert und das im Scheidetrichter gesammelte Filtrat zweimal mit je 100 ml 0,2 M Natronlauge und dreimal mit je 100 ml destilliertem Wasser gewaschen und die farblose, organische Phase anschließend über Calciumchlorid getrocknet. Am darauffolgenden Tag wird bei 195 °C Badtemperatur eine fraktionierte Destillation durchgeführt (Kopftemperatur: 164 - 166 °C) und die farblose Flüssigkeit (90 ml) über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert (Wassergehalt: < 4 ppm).

**Isoduren** wird über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas gelagert.

**Duren** wird im dynamischen Vakuum bei 50 °C Badtemperatur sublimiert und dabei mit Hilfe einer von außen an die Apparatur angelegten Heizmanschette (ca. 100 °C) in eine verschließbare Kühlfalle überführt, in der es sich in Form eines weißen, teilweise kristallinen Feststoffes niederschlägt. Die Substanz wird in der Inertgasbox gelagert.

**Pentamethylbenzen** wird im dynamischen Vakuum bei 50 °C Badtemperatur sublimiert und dabei mit Hilfe einer von außen an die Apparatur angelegten Heizmanschette (ca. 100 °C) in eine verschließbare Kühlfalle überführt, in der es sich in Form eines weißen, teilweise kristallinen Feststoffes niederschlägt. Die Substanz wird in der Inertgasbox gelagert.

**Hexamethylbenzen** wird im dynamischen Vakuum bei 100 °C Badtemperatur sublimiert und dabei mit Hilfe einer von außen an die Apparatur angelegten Heizmanschette (ca. 130 °C) in eine verschließbare Kühlfalle überführt, in der es sich in Form eines weißen Feststoffes niederschlägt. Die Substanz wird in der Inertgasbox gelagert.

**Hexaethylbenzen** wird im dynamischen Vakuum bei 100 °C Badtemperatur sublimiert und dabei mit Hilfe einer von außen an die Apparatur angelegten Heizmanschette (ca. 120 °C) in eine verschließbare Kühlfalle überführt, in der es sich in Form eines weißen Feststoffes niederschlägt. Die Substanz wird in der Inertgasbox gelagert.

**Dichlormethan** wird über Molekularsieb 3 Å unter Schutzgas gelagert.

**Acetonitril-d<sub>3</sub>, Benzen-d<sub>6</sub> und Dichlormethan-d<sub>2</sub>** werden in 40 ml Ampullen mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) überführt und darin über Molekularsieb 3 Å beziehungsweise 4 Å unter Schutzgas gelagert.

**Aluminiumgrieß** wird mehrere Stunden bei 200 °C Badtemperatur im dynamischen Vakuum ausgeheizt und anschließend in der Inertgasbox gelagert.

**Molekularsieb** wird durch mehrmaliges Waschen mit destilliertem Wasser zunächst von Staub befreit und anschließend ca. 4 h im Vakuumtrockenschrank (Membranpumpe; 200 °C) vorgetrocknet. Im Anschluss wird das Molekularsieb bei etwa 330 °C und mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe abschließend getrocknet und umgehend, zwecks Lagerung, in die Inertgasbox eingeschleust.

## 4.5 Synthesevorschriften

### 4.5.1 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluen, $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5$ (1)

In einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden zu einem weißen bis blass hellgelben Gemenge aus 0,076 g (1,79 mmol) Lithiumchlorid, 0,132 g (0,99 mmol) Aluminiumchlorid und 0,164 g (1,01 mmol) Hexamethylbenzen 5 ml Toluen gegeben. Die nun vorliegende Suspension, bestehend aus gelber Lösung und weißem Feststoff, wird 30 min unter Rühren bei 130 °C Badtemperatur zum Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung annähernd farblos wird und lediglich noch weiße Kügelchen (Lithiumchlorid) am Boden des Reaktionsgefäßes zu erkennen sind. Über einen PTFE-Schlauch wird die heiße Lösung vom weißen Feststoff getrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Während des Abkühlens der Lösung ist die rasche Bildung farbloser, dicktafeliger Kristalle zu beobachten und nach 23 h wird so, nach Entfernen der Lösung und Trocknen des kristallinen Materials im Argonstrom, (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluen,  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5$  (1), in 72 %-iger Ausbeute erhalten.

#### Elementaranalyse

Theoretisch [%]:	C 53,05,	H 6,09
Experimentell [%]:	C 51,59,	H 5,84

Primär bedingt durch die rasche Abgabe kokristallisierter Toluenmoleküle außerhalb der Mutterlauge weichen die experimentell bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von den theoretischen Werten ab (siehe Kapitel 3.1.1).

#### NMR-Spektroskopie

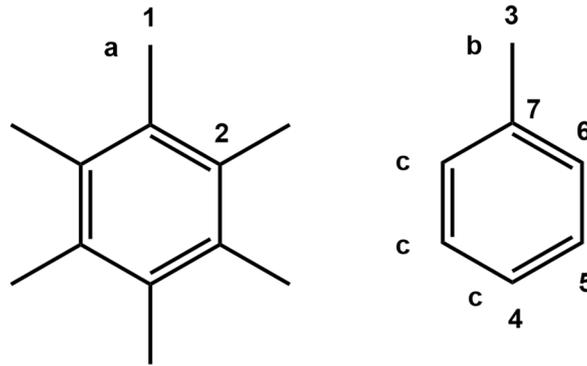
$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,07** (s, 18H,  $\text{H}^a$ ), **2,11** (s, 3H,  $\text{H}^b$ ), **6,99 - 7,14** (m, 5H,  $\text{H}^c$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **16,96** (s, 6C,  $\text{C}^1$ ), **21,44** (s, 1C,  $\text{C}^3$ ), **125,70** (s, 1C,  $\text{C}^4$ ), **128,57** (s, 2C,  $\text{C}^5$ ), **129,34** (s, 2C,  $\text{C}^6$ ), **132,45** (s, 6C,  $\text{C}^2$ ), **137,90** (s, 1C,  $\text{C}^7$ ).

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **16,96** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 125,7$  Hz, 6C,  $\text{C}^1$ ), **21,32** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 125,7$  Hz, 1C,  $\text{C}^3$ ), ( $\text{C}^4$ )\*, ( $\text{C}^5$ )\*, ( $\text{C}^6$ )\*, **132,45** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 18,8$  Hz 6C,  $\text{C}^2$ ), ( $\text{C}^7$ )\*.

\*Das erwartete Signal ist im NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses, nicht erkennbar.

## Experimenteller Teil



$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-5,13** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **103,75** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 139,7$  Hz).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3056 (w), 3008 (w, br), 2922 (m), 2866 (w, sh), 2737 (vw), 2732 (vw), 1605 (vw), 1583 (vw), 1565 (w), 1445 (w, br), 1392 (m), 1371 (m), 1296 (m), 1211 (vw), 1029 (w), 1003 (m), 787 (w), 621 (vw), 556 (vs), 537 (w), 523 (w), 487 (vw), 453 (m), 379 (m), 351 (m), 219 (vw), 197 (vw), 181 (w), 169 (w), 131 (m), 111 (m), 83 (vs), 71 (vs).

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Einwaage: 1,7 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 200 °C bei 10 K/min

- $T_{\text{onset}} = 114$  °C ( $T_{\text{peak}} = 125$  °C), exotherm => Zersetzung
- $T_{\text{onset}} = 151$  °C ( $T_{\text{peak}} = 156$  °C), endotherm => Zersetzung
- $T_{\text{onset}} = 166$  °C ( $T_{\text{peak}} = 175$  °C), endotherm => Schmelzen (Zersetzungsprodukt)

1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 200 °C - 25 °C bei 10 K/min

- $T_{\text{onset}} = 148$  °C ( $T_{\text{peak}} = 143$  °C), exotherm => Kristallisation

2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 200 °C bei 10 K/min

- $T_{\text{onset}} = 156$  °C ( $T_{\text{peak}} = 176$  °C), endotherm => Schmelzen

2. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 200 °C - 25 °C bei 10 K/min

- $T_{\text{onset}} = 131$  °C ( $T_{\text{peak}} = 126$  °C), exotherm => Kristallisation

### Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 175$  °C

*Kristallstrukturanalyse*

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **1** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Bedingt durch eine anhand der Differenz-Fourier-Karte erkennbaren Fehlordnung der Wasserstoffatome der Methylgruppen des Hexamethylbenzenmoleküls im Sinne einer 180°-Drehung der Methylgruppen um deren dreizählige Achse (bzw. 60°-Drehungen), werden hier mittels des constraints „AFIX 123“ für die Wasserstoffatome jeder CH<sub>3</sub>-Gruppe sechs Positionen mit halber Besetzung generiert und die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{iso}$ -Werte) der Wasserstoffatome als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{eq}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt. Die zwei kristallographisch unabhängigen und fehlgeordnet auf Inversionszentren zu liegenden Toluolmoleküle werden durch die Verwendung von „PART“-Befehlen mit negativen Vorzeichen und einer der speziellen Lage entsprechenden, halben Besetzung verfeinert, sodass die zweite Position, relativ zur ersten Position, in etwa als um 180° verdreht bezeichnet werden kann. Die Positionen der Kohlenstoffatome beider aromatischer Sechsringe werden dabei durch die Verwendung von „AFIX 66“ constraints als Eckpunkte idealer Hexagone in die Verfeinerung mit einbezogen und die Positionen beider Methylkohlenstoffatome mit „DFIX“ restraints angepasst. Mithilfe der restraints „ISOR“ und „DELU“ werden zudem die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome beider kristallographisch unabhängiger Toluolmoleküle einem isotropen Verhalten angenähert beziehungsweise der Bindungssituation angemessen angepasst.

Tabelle 4.2: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluol,  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$  (**1**).

empirische Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{AlCl}_4\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dicktafelig, farblos
Kristallabmessungen	0,6 mm · 0,5 mm · 0,25 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5667(5)$ Å $\alpha = 64,182(4)^\circ$ $b = 10,9714(6)$ Å $\beta = 84,755(4)^\circ$ $c = 11,8817(7)$ Å $\gamma = 81,273(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1109,17(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,288 g/cm <sup>3</sup>

## Experimenteller Teil

Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,573 mm <sup>-1</sup>
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,806; 0,877
F(000)	448
Messbereich (θ)	2,08° - 25,00°
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	8225
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3834 [R <sub>(int)</sub> = 0,0279]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	98,3 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3834 / 291 / 267
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,066
Wichtungsschema a / b	0,0504 / 0,8813
finale R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0403, wR <sub>2</sub> = 0,1038
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0426, wR <sub>2</sub> = 0,1061
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	0,723 e/Å <sup>3</sup> / -0,456 e/Å <sup>3</sup>

[a] GooF = S = { [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / (m - n) }<sup>1/2</sup> m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R<sub>1</sub> = Σ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / Σ |F<sub>o</sub>|

[c] wR<sub>2</sub> = { Σ [w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / Σ [w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>, w = 1 / [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (a · P)<sup>2</sup> + (b · P)], P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>) / 3

### 4.5.2 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Chlorbenzen, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) (2)

In eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 0,057 g (1,34 mmol) Lithiumchlorid, 0,135 mg (1,01 mmol) Aluminiumchlorid und 0,162 g (1,00 mmol) Hexamethylbenzen eingewogen, wobei ein blass hellgelbes Gemenge entsteht. Es werden 5 ml Chlorbenzen hinzugefügt und die entstehende Suspension wird 30 min unter Rühren bei 150 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt. Die heiße, blass hellgelbe Lösung wird über einen PTFE-Schlauch vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) abgetrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Bereits während des Abkühlens der nun hellgelben Lösung ist die Entstehung farbloser, dünntafeliger Kristalle zu beobachten und nach 46 h kann durch Entfernen der Lösung und Trocknen der Kristalle im Argonstrom (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Chlorbenzen, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) (2), in 82 %-iger Ausbeute erhalten werden.

### Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C 47,98, H 5,15

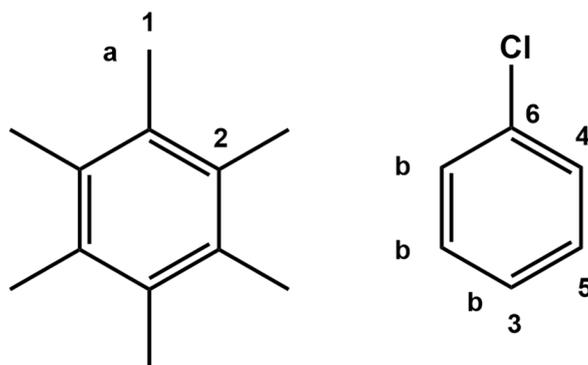
Experimentell [%]: C 48,37, H 5,00

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,09** (s, 18H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **6,75 - 7,13** (m, 5H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **16,95** (s, 6C,  $\text{C}^1$ ), **126,50** (s, 1C,  $\text{C}^3$ ), **128,84** (s, 2C,  $\text{C}^4$ ), **129,91** (s, 2C,  $\text{C}^5$ ), **132,15** (s, 6C,  $\text{C}^2$ ), **134,60** (s, 1C,  $\text{C}^6$ ).

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **16,95** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 125,5$  Hz, 6C,  $\text{C}^1$ ), ( $\text{C}^3$ )\*, ( $\text{C}^4$ )\*, ( $\text{C}^5$ )\*, **132,15** (s,  $\Delta v_{1/2} = 17,1$  Hz 6C,  $\text{C}^2$ ), ( $\text{C}^6$ )\*. \*Das erwartete Signal ist im NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses, nicht erkennbar.



$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-5,23** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **103,66** (s,  $\Delta v_{1/2} = 127,5$  Hz).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3066 (w), 3012 (w, br), 2923 (m), 2869 (w, sh), 2734 (vw), 1583 (w), 1565 (w), 1446 (w, br), 1392 (m), 1372 (m), 1296 (m), 1172 (vw), 1157 (vw), 1084 (w), 1022 (w), 1002 (m), 703 (w), 613 (w), 556 (vs), 536 (w), 487 (w), 453 (m), 419 (w), 379 (m), 351 (m), 197 (m), 180 (m), 169 (m), 131 (m), 111 (m), 82 (vs), 72 (vs).

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Einwaage: 4,0 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 200 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 51$  °C ( $T_{\text{peak}} = 57$  °C), endotherm => Zersetzung

-  $T_{\text{onset}} = 153$  °C ( $T_{\text{peak}} = 157$  °C), endotherm => Schmelzen (Zersetzungsprodukt)

## Experimenteller Teil

1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 200 °C - 25 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 130 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 121 \text{ °C}$ ), exotherm => Kristallisation
2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 200 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 141 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 156 \text{ °C}$ ), endotherm => Schmelzen
2. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 200 °C - 25 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 116 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 114 \text{ °C}$ ), exotherm => Kristallisation

### Schmelzpunktbestimmung

$$T_{\text{Smp.}} = 157 \text{ °C}$$

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **2** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Bedingt durch eine anhand der Differenz-Fourier-Karte erkennbare Fehlordnung der Wasserstoffatome der Methylgruppen des Hexamethylbenzenmoleküls im Sinne einer 180°-Drehung der Methylgruppen um deren dreizählige Achse (bzw. 60°-Drehungen), werden hier mittels des constraints „AFIX 123“ für die Wasserstoffatome jeder CH<sub>3</sub>-Gruppe sechs Positionen mit halber Besetzung generiert und die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{\text{iso}}$ -Werte) der Wasserstoffatome als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{\text{eq}}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt. Die zwei kristallographisch unabhängigen und fehlgeordnet auf Inversionszentren zu liegenden Chlorbenzenmoleküle werden durch die Verwendung von „PART“-Befehlen mit negativen Vorzeichen und einer der speziellen Lage entsprechenden, halben Besetzung verfeinert, sodass die zweite Position, relativ zur ersten Position, in etwa als um 180° verdreht bezeichnet werden kann. Die Positionen der Kohlenstoffatome beider aromatischer Sechsringe werden dabei durch die Verwendung von „AFIX 66“ constraints als Eckpunkte idealer Hexagone in die Verfeinerung mit einbezogen. Mithilfe der restraints „ISOR“ und „DELU“ werden zudem die anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome beider kristallographisch unabhängiger Chlorbenzenmoleküle einem isotropen Verhalten angenähert beziehungsweise der Bindungssituation angemessen angepasst.

Tabelle 4.3: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluol,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$  (**2**).

empirische Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{AlCl}_5\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dünntafelig, farblos

## Experimenteller Teil

Kristallabmessungen	0,60 mm · 0,50 mm · 0,15 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5480(5) \text{ \AA}$   $\alpha = 64,624(4)^\circ$ $b = 10,9620(6) \text{ \AA}$   $\beta = 85,278(5)^\circ$ $c = 11,7649(7) \text{ \AA}$   $\gamma = 81,370(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1099,75(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,361 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,699 mm <sup>-1</sup>
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,756; 0,978
F(000)	464
Messbereich ( $\theta$ )	2,15° - 25,00°
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	7583
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3795 [R <sub>(int)</sub> = 0,0317]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	98,1 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3795 / 285 / 265
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,053
Wichtungsschema a / b	0,0478 / 1,8394
finale R-Werte [ $l > 2\sigma(l)$ ] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0485, wR <sub>2</sub> = 0,1153
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0550, wR <sub>2</sub> = 0,1205
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	1,096 e/Å <sup>3</sup> / -0,698 e/Å <sup>3</sup>

[a] GooF = S =  $\{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$  m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

### 4.5.3 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ (3)

Es werden 0,055 g (1,30 mmol) Lithiumchlorid, 0,135 mg (1,01 mmol) Aluminiumchlorid und 0,162 g (1,00 mmol) Hexamethylbenzen in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-

## Experimenteller Teil

Spindel (Young) eingewogen. Zu dem weißen bis blass hellgelben Gemenge werden 5 ml Toluol gegeben und die daraus resultierende Suspension wird unter Rühren 30 min bei 130 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt, bis die Lösung annähernd farblos erscheint und lediglich noch weiße Kügelchen (Lithiumchlorid) vorliegen. Die heiße Lösung wird mit Hilfe eines PTFE-Schlauches in eine weitere Ampulle überführt und somit vom Feststoff getrennt. Unmittelbar nach dem Überführen der Lösung ist die Entstehung dicktafeliger Kristalle zu beobachten und nach 23 h kann somit durch das Abtrennen der Lösung und Trocknen der Kristalle im Argonstrom zunächst die Verbindung (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluol,  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{((CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$  (**1**), dargestellt werden (siehe Kapitel 4.5.1). Durch einstündiges Trocknen der Kristalle im Hochvakuum wird (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat,  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**3**), in Form eines weißen Pulvers und mit 66 %-iger Ausbeute erhalten. Einkristallines Material wird durch Aufschmelzen der Substanz bei etwa 2 bar und 200 °C in einer abgeschmolzenen 10 ml Ampulle und langsames Abkühlen der Schmelze auf RT innerhalb von 3 h erhalten.

### Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C 42,64, H 5,37

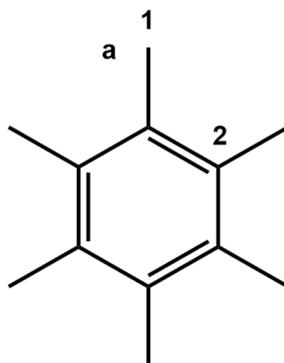
Experimentell [%]: C 42,49, H 5,40

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,02** (s, 18H,  $\text{H}^a$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **17,00** (s, 6C,  $\text{C}^1$ ), **133,25** (s, 6C,  $\text{C}^2$ ).

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **17,00** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 126,3$  Hz, 6C,  $\text{C}^1$ ), **133,25** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 17,1$  Hz, 6C,  $\text{C}^2$ ).



$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-5,22** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **103,57** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 143,6$  Hz).

### *Raman-Spektroskopie*

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3008 (w, br), 2922 (m), 2866 (w, sh), 2734 (vw), 1564 (w), 1445 (vw, br), 1392 (m), 1371 (w), 1296 (m), 556 (vs), 536 (w), 487 (vw), 453 (m), 379 (m), 351 (m), 198 (w), 180 (w), 169 (w), 131 (m), 111 (m), 84 (s), 68 (s).

### *Dynamische Differenzkalorimetrie*

Einwaage: 6,3 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 190 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 180 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 183 \text{ °C}$ ), endotherm => Schmelzen
1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 190 °C - 25 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 134 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 134 \text{ °C}$ ), exotherm => Kristallisation
2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 190 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 180 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 183 \text{ °C}$ ), endotherm => Schmelzen
2. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 190 °C - 25 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 146 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 146 \text{ °C}$ ), exotherm => Kristallisation

### *Schmelzpunktbestimmung*

$T_{\text{Smp.}} = 180 \text{ °C}$

### *Kristallstrukturanalyse*

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **3** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Bedingt durch eine anhand der Differenz-Fourier-Karte erkennbaren Fehlordnung der Wasserstoffatome der Methylgruppen des Hexamethylbenzenmoleküls im Sinne einer 180°-Drehung der Methylgruppen um deren dreizählige Achse (bzw. 60°-Drehungen), werden hier mittels des constraints „AFIX 123“ für die Wasserstoffatome jeder  $\text{CH}_3$ -Gruppe sechs Positionen mit halber Besetzung generiert und die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{\text{iso}}$ -Werte) der Wasserstoffatome als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{\text{eq}}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt.

## Experimenteller Teil

Tabelle 4.4: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat,  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]$  (**3**).

empirische Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AlCl}_4\text{Li}$
Kristallform, -farbe	isometrisch, farblos
Kristallabmessungen	0,30 mm · 0,25 mm · 0,25 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha}$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 8,6589(5)$ Å   $\alpha = 81,663(5)^\circ$ $b = 9,3281(6)$ Å   $\beta = 73,607(5)^\circ$ $c = 11,0892(7)$ Å   $\gamma = 77,504(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	835,55(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,343 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,740 mm <sup>-1</sup>
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,769; 0,865
F(000)	348
Messbereich ( $\theta$ )	2,25° - 24,99°
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	6372
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2933 [ $R_{(\text{int})} = 0,0377$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,8 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	2933 / 0 / 163
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,189
Wichtungsschema a / b	0,0426 / 1,6460
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0535$ , $wR_2 = 0,1241$
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0642$ , $wR_2 = 0,1304$
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$	0,478 e/Å <sup>3</sup> / -0,417 e/Å <sup>3</sup>

[a]  $\text{GooF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$   $m$  = Zahl der Reflexe,  $n$  = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

#### 4.5.4 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat-Toluen, $[[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$ (**4**)

Es werden 0,059 g (1,39 mmol) Lithiumchlorid, 0,178 g (1,01 mmol) Galliumchlorid und 0,164 g (1,01 mmol) Hexamethylbenzen in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) eingewogen und dem orangen Gemenge 5 ml Toluol hinzugefügt. Die Suspension wird 30 min unter Rühren bei 130 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt, bis eine blass gelbe Lösung über weißem Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) vorliegt. Über einen PTFE-Schlauch wird die heiße Lösung in eine weitere Ampulle überführt, wobei rasch die Kristallisation eines Feststoffes in Form farbloser, dünner Tafeln zu beobachten ist. Nach 74 h kann durch Abtrennen der Lösung und Trocknen der farblosen Kristalle im Argonstrom (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat-Toluen,  $[[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$  (**4**), mit 85 %-iger Ausbeute erhalten werden.

##### Elementaranalyse

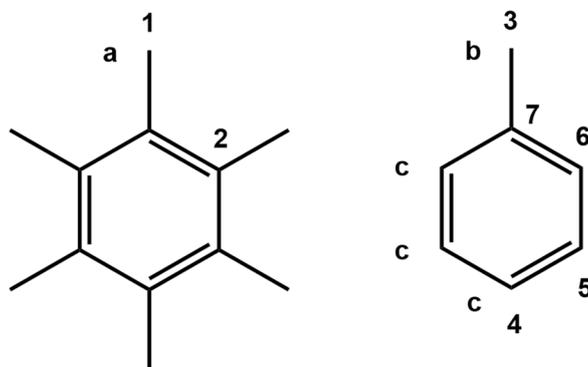
Theoretisch [%]: C 48,26, H 5,54

Experimentell [%]: C 46,30, H 5,55

Primär bedingt durch die rasche Abgabe kokristallisierter Toluolmoleküle außerhalb der Mutterlauge weichen die experimentell bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von den theoretischen Werten ab (siehe Kapitel 3.1.1).

##### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,08** (s, 18H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **2,11** (s, 3H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), **6,99 - 7,14** (m, 5H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **16,96** (s, 6C,  $\text{C}^1$ ), **21,44** (s, 1C,  $\text{C}^3$ ), **125,70** (s, 1C,  $\text{C}^4$ ), **128,57** (s, 2C,  $\text{C}^5$ ), **129,34** (s, 2C,  $\text{C}^6$ ), **132,29** (s, 6C,  $\text{C}^2$ ), **137,90** (s, 1C,  $\text{C}^7$ ).

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **16,96** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 125,6$  Hz, 6C, **C<sup>1</sup>**), (**C<sup>3</sup>**)\*, (**C<sup>4</sup>**)\*, (**C<sup>5</sup>**)\*, (**C<sup>6</sup>**)\*, **132,29** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 17,9$  Hz, 6C, **C<sup>2</sup>**), (**C<sup>7</sup>**)\*. \*Das erwartete Signal ist im NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses, nicht erkennbar.

$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-5,02** (s).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3056 (m), 3033 (m), 2979 (m), 2922 (s), 2870 (m, sh), 2738 (w), 2733 (w), 1604 (w), 1584 (w), 1565 (w), 1447 (w, br), 1392 (m), 1372 (m), 1296 (m), 1211 (w), 1180 (vw), 1155 (w), 1029 (m), 1003 (s), 787 (m), 621 (w), 555 (vs), 523 (m), 453 (m), 412 (w), 379 (m), 361 (w), 345 (s), 220 (w), 175 (w), 159 (m), 142 (m), 124 (m), 108 (s), 77 (vs).

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Einwaage: 6,0 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 200 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 43$  °C ( $T_{\text{peak}} = 52$  °C), endotherm => Zersetzung

-  $T_{\text{onset}} = 163$  °C ( $T_{\text{peak}} = 171$  °C), endotherm => Schmelzen (Zersetzungsprodukt)

1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 200 °C - 25 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 92$  °C ( $T_{\text{peak}} = 91$  °C), exotherm => Kristallisation

2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 200 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 147$  °C ( $T_{\text{peak}} = 160$  °C), endotherm => Schmelzen

2. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 200 °C - 25 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 88$  °C ( $T_{\text{peak}} = 88$  °C), exotherm => Kristallisation

### Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 159$  °C

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **4** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Bedingt durch eine anhand der Differenz-Fourier-Karte erkennbare Fehlordnung der Wasserstoffatome der Methylgruppen des Hexamethylbenzenmoleküls im

## Experimenteller Teil

Sinne einer 180°-Drehung der Methylgruppen um deren dreizählige Achse, werden hier mittels des constraints „AFIX 123“ für die Wasserstoffatome jeder CH<sub>3</sub>-Gruppe sechs Positionen mit halber Besetzung generiert und die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{iso}$ -Werte) der Wasserstoffatome als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{eq}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt. Die zwei kristallographisch unabhängigen und fehlgeordnet auf Inversionszentren zu liegen kommenden Toluolmoleküle werden durch die Verwendung von „PART“-Befehlen mit negativen Vorzeichen und einer der speziellen Lage entsprechenden, halben Besetzung verfeinert, sodass die zweite Position, relativ zur ersten Position, in etwa als um 180° verdreht bezeichnet werden kann. Die Positionen der Kohlenstoffatome beider aromatischer Sechsringe werden dabei durch die Verwendung von „AFIX 66“ constraints als Eckpunkte idealer Hexagone in die Verfeinerung mit einbezogen und die Positionen beider Methylkohlenstoffatome mit „DFIX“ restraints angepasst. Mithilfe der restraints „ISOR“ und „DELU“ werden zudem die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome beider kristallographisch unabhängiger Toluolmoleküle einem isotropen Verhalten angenähert beziehungsweise der Bindungssituation angemessen angepasst.

Tabelle 4.5: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat-Toluol,  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4] \cdot (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$  (**4**).

empirische Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{GaCl}_4\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dünntafelig, farblos
Kristallabmessungen	1,00 mm · 0,60 mm · 0,20 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5734(5)$ Å $\alpha = 64,103(4)^\circ$ $b = 10,9670(5)$ Å $\beta = 84,766(4)^\circ$ $c = 11,8773(6)$ Å $\gamma = 81,304(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1108,45(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,417 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	1,723 mm <sup>-1</sup>
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,405; 0,518
F(000)	484
Messbereich ( $\theta$ )	2,08° - 25,00°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 10$

## Experimenteller Teil

	-13 ≤ k ≤ 13
	-14 ≤ l ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	8297
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3877 [R <sub>(int)</sub> = 0,0594]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,5 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3877 / 291 / 273
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,093
Wichtungsschema a / b	0,0693 / 0,9886
finale R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0441, wR <sub>2</sub> = 0,1175
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0462, wR <sub>2</sub> = 0,1198
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	0,981 e/Å <sup>3</sup> / -0,617 e/Å <sup>3</sup>

[a] GooF = S = { [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / (m-n) }<sup>1/2</sup> m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R<sub>1</sub> = Σ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / Σ |F<sub>o</sub>|

[c] wR<sub>2</sub> = { [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]}<sup>1/2</sup>, w = 1 / [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (a·P)<sup>2</sup> + (b·P)], P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3

### 4.5.5 Darstellung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat, **[((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>] (5)**

Zu einem orangen Gemenge aus 0,058 g (1,37 mmol) Lithiumchlorid, 0,176 g (1,00 mmol) Galliumchlorid und 0,169 g (1,04 mmol) Hexamethylbenzen in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 5 ml Toluol gegeben. Die Suspension wird unter Rühren 30 min bei 130 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung blass gelb färbt und lediglich weißer Feststoff, in Form kleiner Kügelchen (Lithiumchlorid), zurückbleibt. Mit Hilfe eines PTFE-Schlauches wird die heiße Lösung vom Feststoff getrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Mit abnehmender Temperatur der Lösung ist die Entstehung farbloser, dünntafeliger Kristalle zu beobachten und nach 14 h kann durch Abnehmen der Lösung und Trocknen der Kristalle im Argonstrom zunächst (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat-Toluol, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>]·((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (**4**), gewonnen werden (siehe Kapitel 4.5.4). Einstündiges Trocknen der Kristalle im Hochvakuum führt zu der Verbindung (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>] (**5**), die in Form eines weißen Pulvers mit 77 %-iger Ausbeute erhalten wird. Die Darstellung von einkristallinem Material erfolgt durch Aufschmelzen der Verbindung bei etwa 2 bar und 200 °C in einer abgeschmolzenen 10 ml Ampulle und langsames Abkühlen der Schmelze auf RT innerhalb von 4 h.

#### Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C 37,85, H 4,77

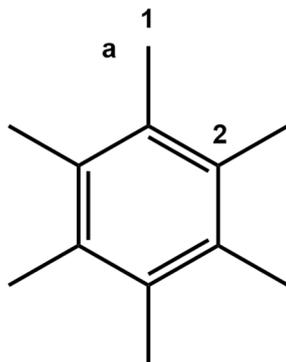
Experimentell [%]: C 37,52, H 4,89

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,03** (s, 18H,  $\text{H}^a$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **17,03** (s, 6C,  $\text{C}^1$ ), **133,31** (s, 6C,  $\text{C}^2$ ).

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **17,03** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 126,4$  Hz, 6C,  $\text{C}^1$ ), **133,31** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 17,8$  Hz, 6C,  $\text{C}^2$ ).



$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-5,16** (s).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3009 (w, br), 2921 (m), 2869 (w, sh), 2735 (vw), 1565 (w), 1442 (vw, br), 1391 (m), 1371 (w), 1296 (m), 556 (vs), 453 (m), 412 (m), 380 (m), 361 (w), 345 (s), 175 (w), 157 (m), 142 (m), 122 (m), 105 (s), 80 (s).

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Einwaage: 7,5 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 190 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 177$  °C ( $T_{\text{peak}} = 181$  °C), endotherm => Schmelzen

1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 190 °C - 25 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 167$  °C ( $T_{\text{peak}} = 166$  °C), exotherm => Kristallisation

2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 25 °C - 190 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 177$  °C ( $T_{\text{peak}} = 182$  °C), endotherm => Schmelzen

2. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 190 °C - 25 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 167$  °C ( $T_{\text{peak}} = 165$  °C), exotherm => Kristallisation

### Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **5** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Bedingt durch eine anhand der Differenz-Fourier-Karte erkennbaren Fehlordnung der Wasserstoffatome der Methylgruppen des Hexamethylbenzenmoleküls im Sinne einer  $180^\circ$ -Drehung der Methylgruppen um deren dreizählige Achse (bzw.  $60^\circ$ -Drehungen), werden hier mittels des constraints „AFIX 123“ für die Wasserstoffatome jeder  $\text{CH}_3$ -Gruppe sechs Positionen mit halber Besetzung generiert und die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{\text{iso}}$ -Werte) der Wasserstoffatome als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{\text{eq}}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt.

Tabelle 4.6: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat,  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{GaCl}_4]$  (**5**).

empirische Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GaCl}_4\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dünntafelig, farblos
Kristallabmessungen	0,40 mm · 0,20 mm · 0,05 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 8,6538(5) \text{ Å}$   $\alpha = 81,738(4)^\circ$ $b = 9,3157(5) \text{ Å}$   $\beta = 73,594(4)^\circ$ $c = 11,0981(5) \text{ Å}$   $\gamma = 77,763(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	835,40(8) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,514 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	2,266 mm <sup>-1</sup>
$T_{\text{min}}$ ; $T_{\text{max}}$	0,478; 0,749
F(000)	384
Messbereich ( $\theta$ )	2,25° - 25,00°
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$

Anzahl gemessener Reflexe	-13 ≤ l ≤ 13 6377
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2926 [R <sub>(int)</sub> = 0,0356]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,6 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	2926 / 0 / 163
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,181
Wichtungsschema a / b	0,0353 / 0,9489
finale R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0366, wR <sub>2</sub> = 0,0830
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0441, wR <sub>2</sub> = 0,0868
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	0,511 e/Å <sup>3</sup> / -0,303 e/Å <sup>3</sup>

[a] GooF = S = { [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / (m - n) }<sup>1/2</sup> m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R<sub>1</sub> = Σ ||F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|| / Σ |F<sub>o</sub>|

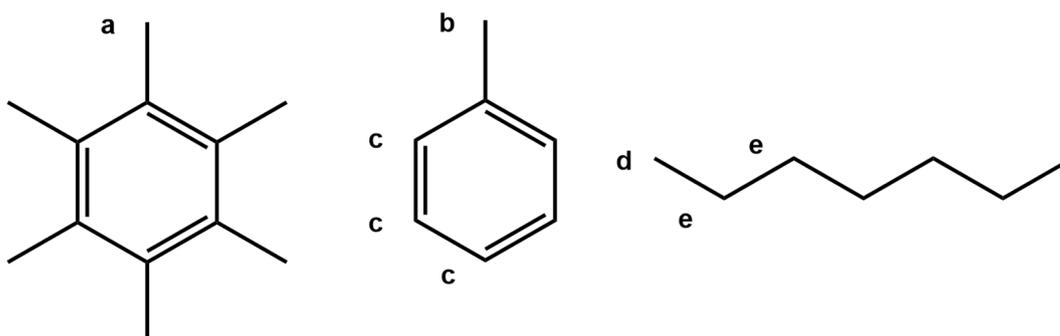
[c] wR<sub>2</sub> = { Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>, w = 1 / [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (a · P)<sup>2</sup> + (b · P)], P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>) / 3

#### 4.5.6 Reaktion von Lithiumchlorid mit Bortrichlorid und Hexamethylbenzen

Einem weißen Gemenge aus 0,055 g (1,30 mmol) Lithiumchlorid und 0,163 g (1,00 mmol) Hexamethylbenzen in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 4 ml Toluol und 0,777 g einer Lösung von Bortrichlorid in *n*-Heptan (1 mol/l, 1,05 mmol) hinzugefügt. Die Suspension, bestehend aus farbloser Lösung und weißem Feststoff, wird bei 130 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend wird die heiße, farblose Lösung über einen PTFE-Schlauch vom Feststoff (ausschließlich weiße Kügelchen: Lithiumchlorid) getrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Nach 18 h bei RT liegt nach wie vor eine klare, farblose Lösung vor und NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Lösung, sowie die Masse des im Reaktionsgefäß zurückgebliebenen Feststoffes (0,061 g) deuten darauf hin, dass Lithiumchlorid in Gegenwart von Borchlorid und Hexamethylbenzen nicht in Toluol gelöst werden kann.

##### NMR-Spektroskopie (Reaktionslösung)

<sup>1</sup>H (400,17 MHz, 293 K, CD<sub>3</sub>CN-Film, δ in ppm): **0,89** (s, 18H, H<sup>a</sup>), **0,92** (s, 3H, H<sup>b</sup>), **5,70 - 5,92** (s, 5H, H<sup>c</sup>), **-0,32** (m, 6H, H<sup>d</sup>), **-0,06 - 0,14** (m, 10H, H<sup>e</sup>).



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (128,39 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Film,  $\delta$  in ppm): **45,67** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 17,0$  Hz).

$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Film,  $\delta$  in ppm): kein Signal detektiert.

Die Integrale (bzw. Anzahl der Protonen) der von unterschiedlichen Substanzen erzeugten Signale werden hier nicht ins Verhältnis gesetzt.

#### 4.5.7 Darstellung von (Pentamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluen, $[\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{H)Li}][\text{AlCl}_4]\cdot\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_5)$ (**6**)

Es werden 0,054 g (1,27 mmol) Lithiumchlorid, 0,133 g (1,00 mmol) Aluminiumchlorid und 0,149 g (1,01 mmol) Pentamethylbenzen in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) eingewogen, wobei ein gelbes Gemenge entsteht. In die Ampulle wird 1 ml Toluol gegeben und die so entstehende Suspension 30 min unter Rühren bei 130 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt. Mit Hilfe eines PTFE-Schlauches wird die nun blass orange Lösung vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) getrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Durch Einengen der Lösung auf ein Volumen von ca. 0,5 ml beginnt sich rasch ein Feststoff in Form farbloser, dicktafeliger Kristalle zu bilden. Die Lösung wird aus der Ampulle entfernt und die Kristalle werden im Argonstrom getrocknet, wodurch (Pentamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluen,  $[\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{H)Li}][\text{AlCl}_4]\cdot\text{((CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_5)$  (**6**), mit 69 %-iger Ausbeute erhalten wird.

#### Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C 51,95, H 5,81

Experimentell [%]: C 49,52, H 5,83

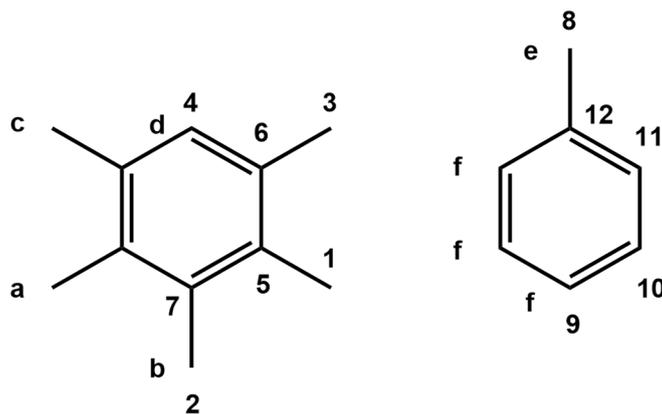
Primär bedingt durch die rasche Abgabe kokristallisierter Toluolmoleküle außerhalb der Mutterlauge weichen die experimentell bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von den theoretischen Werten ab (siehe Kapitel 3.1.1).

#### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,03** (s, 6H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **2,06** (s, 3H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), **2,11** (s, 3H,  $\text{H}^{\text{e}}$ ), **2,15** (s, 6H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ), **6,82** (s, 1H,  $\text{H}^{\text{d}}$ ), **6,99 - 7,14** (m, 5H,  $\text{H}^{\text{f}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **15,98** (s, 2C,  $\text{C}^1$ ), **16,32** (s, 1C,  $\text{C}^2$ ), **20,66** (s, 2C,  $\text{C}^3$ ), **21,44** (s, 1C,  $\text{C}^8$ ), **125,70** (s, 1C,  $\text{C}^9$ ), **128,57** (s, 2C,  $\text{C}^{10}$ ), **129,34** (s, 2C,  $\text{C}^{11}$ ), **130,35** (s, 1C,  $\text{C}^4$ )\*, **132,26** (s, 2C,  $\text{C}^5$ ), **133,04** (s, 2C,  $\text{C}^6$ ), **134,69** (s, 1C,  $\text{C}^7$ ), **137,90** (s, 1C,  $\text{C}^{12}$ ). \*Die Signalintensität liegt nur geringfügig oberhalb des Rauschens der Basislinie.

## Experimenteller Teil



$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-5,21** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **103,55** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 124,8$  Hz).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3057 (s), 3035 (m), 3008 (m, br), 2982 (m), 2921 (s), 2881 (m), 2873 (m, sh), 2738 (w), 1604 (m), 1586 (w), 1557 (w), 1446 (w, br), 1390 (m), 1379 (m), 1294 (m), 1225 (w), 1211 (m), 1180 (w), 1156 (w), 1030 (m), 1004 (vs), 897 (w), 787 (s), 683 (m), 622 (w), 571 (s), 535 (w), 522 (m), 486 (m), 468 (w), 448 (m), 373 (w), 351 (m), 307 (w), 219 (m), 196 (w), 180 (w, sh), 168 (m), 130 (m), 74 (vs).

### Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 43$  °C

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **6** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Aufgrund einer anhand der Differenz-Fourier-Karte ermittelten Fehlordnung des Pentamethylbenzenmoleküls wird durch Einführung von „PART“-Befehlen und unter Zuhilfenahme des restraints „SAME“ ein Fehlordnungsmodell mit zwei Teillagen entwickelt, wobei die Orientierung der zweiten Lage, relativ zur ersten Lage, annähernd als geringfügig um die Flächennormale durch den Mittelpunkt des aromatischen Sechsrings gedreht beschrieben werden kann und mit einem Anteil von 11 % in die Verfeinerung einbezogen wird. Die zwei kristallographisch unabhängigen und fehlgeordnet auf Inversionszentren zu liegenden Toluolmoleküle werden durch die Verwendung von „PART“-Befehlen mit negativen Vorzeichen und einer der speziellen Lage entsprechenden, halben Besetzung verfeinert, sodass die zweite Position, relativ zur ersten Position, in etwa als um  $180^\circ$  verdreht

## Experimenteller Teil

bezeichnet werden kann. Die Positionen der Kohlenstoffatome beider aromatischer Sechsringe werden dabei durch die Verwendung von „AFIX 66“ constraints als Eckpunkte idealer Hexagone in die Verfeinerung mit einbezogen und die Positionen beider Methylkohlenstoffatome mit „DFIX“ restraints angepasst. Mithilfe der restraints „ISOR“ und „DELU“ werden zudem die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome beider kristallographisch unabhängiger Toluenumoleküle einem isotropen Verhalten angenähert beziehungsweise der Bindungssituation angemessen angepasst.

Tabelle 4.7: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (Pentamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat-Toluol,  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Li}[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_5$  (**6**).

empirische Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{AlCl}_4\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dicktafelig, farblos
Kristallabmessungen	1,00 mm · 0,45 mm · 0,15 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5145(6)$ Å $\alpha = 62,187(4)^\circ$ $b = 11,1034(7)$ Å $\beta = 83,049(5)^\circ$ $c = 11,7687(7)$ Å $\gamma = 81,597(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1085,86(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,273 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,583 mm <sup>-1</sup>
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,584; 0,861
F(000)	432
Messbereich ( $\theta$ )	2,09° - 25,00°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl gemessener Reflexe	8125
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3804 [ $R_{(\text{int})} = 0,0417$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,7 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3804 / 424 / 368
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,130
Wichtungsschema a / b	0,0582 / 1,0550

finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0517, wR_2 = 0,1286$
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0639, wR_2 = 0,1370$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$0,554 \text{ e}/\text{\AA}^3 / -0,478 \text{ e}/\text{\AA}^3$

[a]  $\text{GoF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$   $m$  = Zahl der Reflexe,  $n$  = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

#### 4.5.8 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen in Toluol

In eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 0,051 g (1,20 mmol) Lithiumchlorid, 0,136 g (1,02 mmol) Aluminiumchlorid und 0,134 g (1,00 mmol) Duren (1,2,4,5-Tetramethylbenzen) gegeben und dem hellgelben Gemenge 1,5 ml Chlorbenzen hinzugefügt, wobei eine Suspension entsteht, bestehend aus gelboranger Lösung und weißem Feststoff. Das Reaktionsgemisch wird bei 150 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend mit Hilfe eines PTFE-Schlauches die heiße, blass gelborange Lösung vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) abgenommen und in eine weitere Ampulle gegeben. Bereits nach 60 min bei RT sind eine Vielzahl farbloser, stäbchenförmiger Kristalle in der blass orangen Lösung zu erkennen, die über eine Bestimmung der Gitterparameter der Elementarzelle mittels Röntgenbeugung am Einkristall ( $a = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,86 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,3^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 576,8 \text{ \AA}^3$ ) als Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)^{[227-228]}$ , identifiziert werden können.

#### 4.5.9 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen in Toluol

Zu einer Suspension aus 0,061 g (1,44 mmol) Lithiumchlorid, 0,133 g (1,00 mmol) Aluminiumchlorid und 2 ml Toluol in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 0,24 ml Isoduren (1,2,3,5-Tetramethylbenzen; etwa 70 % Vol. Isoduren, 0,015 g, 1,1 mmol) gegeben, wobei eine gelbe Färbung der Lösung der Suspension zu beobachten ist. Der Ansatz wird bei 130 °C Badtemperatur 1 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und die anschließend blass hellgelbe Lösung über einen PTFE-Schlauch vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) abgetrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Nach 6 d bei RT sind farblose, stäbchenförmige Kristalle in der nun gelben Lösung vorhanden, die durch Bestimmung der Gitterparameter der Elementarzelle mittels Röntgenbeugung am Einkristall ( $a = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,88 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,3^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 577,2 \text{ \AA}^3$ ) als Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)^{[227-228]}$ , identifiziert werden können.

#### 4.5.10 Darstellung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, [(1,2,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>] (7)

Einem weißen Gemenge von 0,065 g (1,53 mmol) Lithiumchlorid und 0,134 g (1,00 mmol) Aluminiumchlorid in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 2 ml (13 mmol) Isoduren (1,2,3,5-Tetramethylbenzen) hinzugefügt. Die nun vorliegende Suspension, bestehend aus gelber Lösung und weißem Feststoff, wird 30 min bei 130 °C Badtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt und weißer Feststoff lediglich noch in Form von Kügelchen (Lithiumchlorid) vorliegt. Über einen PTFE-Schlauch wird die heiße Lösung in eine weitere Ampulle überführt und bei RT im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Innerhalb von 18 h kristallisiert ein Feststoff in Form farbloser, dicker Tafeln aus der nun orangebraunen Lösung aus. Durch Abnehmen der Lösung und einstündiges Trocknen der Kristalle im Hochvakuum kann (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, [(1,2,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>] (7), in Form farbloser bis oranger Kristalle mit 50 %-iger Ausbeute erhalten werden.

##### Elementaranalyse

Theoretisch [%]:	C 38,75,	H 4,55
Experimentell [%]:	C 35,44,	H 4,30

Primär bedingt durch die Abgabe der Isodurenmoleküle im Hochvakuum weichen die experimentell bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von den theoretischen Werten ab (siehe Kapitel 3.1.1).

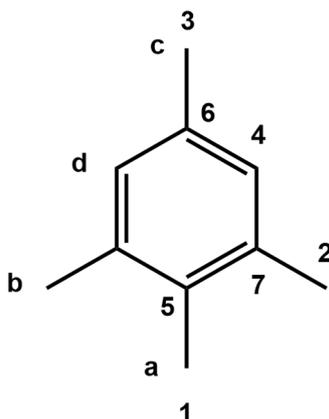
##### NMR-Spektroskopie

<sup>1</sup>H (400,17 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): **1,91** (s, 3H, H<sup>a</sup>), **2,08** (s, 6H, H<sup>b</sup>), **2,14** (s, 3H, H<sup>c</sup>), **6,73** (s, 2H, H<sup>d</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100,63 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): **14,94** (s, 1C, C<sup>1</sup>), **20,43** (s, 2C, C<sup>2</sup>), **20,78** (s, 1C, C<sup>3</sup>), **128,96** (s, 2C, C<sup>4</sup>), **132,52** (s, 1C, C<sup>5</sup>), **134,78** (s, 1C, C<sup>6</sup>), **136,71** (s, 2C, C<sup>7</sup>).

<sup>13</sup>C (100,63 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm): **14,94** (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H) = 125,9 Hz, 1C, C<sup>1</sup>), **20,43** (qm, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H) = 126,0 Hz, 2C, C<sup>2</sup>), **20,78** (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H) = 126,4 Hz, 1C, C<sup>3</sup>), (C<sup>4</sup>)\*, **132,52** (s, Δ<sub>V1/2</sub> = 19,9 Hz, 1C, C<sup>5</sup>), **134,78** (qm, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H) = 5,7 Hz, 1C, C<sup>6</sup>), **136,71** (m, 2C, C<sup>7</sup>). \*Das erwartete Signal ist im NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses, nicht erkennbar.

## Experimenteller Teil



$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-4,92** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **103,51** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 149,5$  Hz).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3033 (m), 2978 (m), 2957 (m), 2927 (vs), 2866 (m), 2745 (w), 1605 (m), 1568 (w), 1483 (w), 1444 (m, br), 1390 (m), 1299 (m), 1214 (w), 1147 (m), 963 (m), 736 (m), 578 (vs), 550 (s), 527 (m), 510 (m), 500 (m), 488 (m), 454 (m), 351 (vs), 281 (m), 245 (m), 202 (m, br), 175 (m), 168 (m), 129 (m), 84 (vs).

### Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 67$  °C

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **7** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Aufgrund einer anhand der Differenz-Fourier-Karte ermittelten Fehlordnung des Isodurenmoleküls wird durch Einführung von „PART“-Befehlen und unter Zuhilfenahme des restraints „SAME“ ein Fehlordnungsmodell mit zwei Teillagen entwickelt, wobei die Orientierung der zweiten Lage, relativ zur ersten Lage, annähernd als geringfügig um die Flächennormale durch den Mittelpunkt des aromatischen Sechsrings gedreht beschrieben werden kann und mit einem Anteil von 8 % in die Verfeinerung einbezogen wird, ebenso wie eine Fehlordnung zweier Chloratome (Cl3 und Cl4) des anorganischen Gerüsts, welche damit in Verbindung gebracht werden kann. Die zwei kristallographisch unabhängigen und fehlgeordnet auf Inversionszentren zu liegenden Toluolmoleküle werden durch die Verwendung von „PART“-Befehlen mit negativen Vorzeichen und einer der speziellen Lage entsprechenden, halben Besetzung verfeinert, sodass die zweite Position, relativ zur ersten

## Experimenteller Teil

Position, in etwa als um  $180^\circ$  verdreht bezeichnet werden kann. Die Positionen der Kohlenstoffatome beider aromatischer Sechsringe werden dabei durch die Verwendung von „AFIX 66“ constraints als Eckpunkte idealer Hexagone in die Verfeinerung mit einbezogen und die Positionen beider Methylkohlenstoffatome mit „DFIX“ restraints angepasst. Mithilfe der restraints „ISOR“ und „DELU“ werden zudem die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome beider kristallographisch unabhängiger Toluolenmoleküle einem isotropen Verhalten angenähert beziehungsweise der Bindungssituation angemessen angepasst.

Tabelle 4.8: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat,  $[1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2]\text{Li}[\text{AlCl}_4]$  (**7**).

empirische Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{AlCl}_4\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dicktafelig, farblos
Kristallabmessungen	1,00 mm · 0,80 mm · 0,50 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterparameter	$a = 15,0058(14)$ Å $b = 13,6130(8)$ Å $c = 15,0863(10)$ Å
Volumen der Elementarzelle	3081,7(4) Å <sup>3</sup>
Z	8
berechnete Dichte	1,336 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,796 mm <sup>-1</sup>
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,295; 0,508
F(000)	1264
Messbereich ( $\theta$ )	2,43° - 25,00°
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl gemessener Reflexe	21459
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2697 [ $R_{(\text{int})} = 0,0706$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,8 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	2697 / 429 / 262
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,213
Wichtungsschema a / b	0,0411 / 2,3093

finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0448$ , $wR_2 = 0,1089$
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0486$ , $wR_2 = 0,1112$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$0,441 \text{ e}/\text{\AA}^3 / -0,248 \text{ e}/\text{\AA}^3$

[a]  $\text{Goof} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$   $m$  = Zahl der Reflexe,  $n$  = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

#### 4.5.11 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 1,3,5-Trimethylbenzen in Toluol

Es werden 0,059 g (1,39 mmol) Lithiumchlorid und 0,133 g (1,00 mmol) Aluminiumchlorid in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) eingewogen und mit 5 ml Toluol sowie 0,108 g Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen; 0,90 mmol) versetzt. Die Suspension, bestehend aus blass hellgelber Lösung und weißem Feststoff, wird bei 130 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt. Über einen PTFE-Schlauch wird die heiße, blass hellgelbe Lösung in eine weitere Ampulle überführt und somit vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) im Reaktionsgefäß getrennt. Nach 6 d bei RT sind in der nunmehr orangen Lösung farblose, stäbchenförmige Kristalle zu erkennen, die, nach Abtrennen der Lösung und Trocknung im Hochvakuum bei RT, über eine Bestimmung der Gitterparameter der Elementarzelle mittels Röntgenbeugung am Einkristall ( $a = 6,99 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,49 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,86 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,1^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 576,5 \text{ \AA}^3$ ) als Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4$  (*mP24*, *P21/c*)<sup>[227-228]</sup>, identifiziert werden können.

#### 4.5.12 Darstellung von (1,3,5-Trimethylbenzen)dilithium-bis(tetrachloridoaluminat), $\text{Li}[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$ (**8**)

In eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden zu einem weißen Gemenge aus 0,055 g (1,30 mmol) Lithiumchlorid und 0,138 g (1,03 mmol) Aluminiumtrichlorid 2,5 ml Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen) gegeben. Die Suspension, bestehend aus weißem Feststoff und blass gelber Lösung, wird unter Rühren bei 180 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt und anschließend die heiße, farblose Lösung von ungelöstem, weißem Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) getrennt. Wieder bei RT ist die Entstehung farbloser, plättchenförmiger Kristalle in der nun blass hellgelben Lösung zu beobachten und nach 24 h kann durch Abtrennen der Lösung und Trocknen der Kristalle im Hochvakuum bei RT (1,3,5-Trimethylbenzen)lithium-bis-tetrachloridoaluminat-lithium,  $\text{Li}[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**), in Form farbloser, dicker Tafeln und teils weißem Pulver mit 74 %-iger Ausbeute isoliert werden.

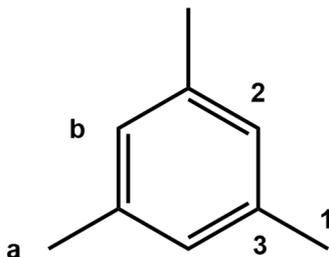
### Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C 22,92, H 2,56

Experimentell [%]: C 23,01, H 2,63

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **2,16** (s, 9H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **6,72** (s, 3H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **21,20** (s, 3C,  $\text{C}^1$ ), **127,39** (s, 3C,  $\text{C}^2$ ), **137,50** (s, 3C,  $\text{C}^3$ ).

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **21,20** (q,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 125,5$  Hz, 3C,  $\text{C}^1$ ), ( $\text{C}^2$ )\*, **137,50** (m, 3C,  $\text{C}^3$ ). \*Das erwartete Signal ist im NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses, nicht erkennbar.

$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **-4,83** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm): **103,47** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 136,7$  Hz).

### Raman-Spektroskopie

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 3037 (m), 2922 (s), 2863 (m), 1599 (m), 1391 (m), 1305 (m), 1169 (w), 1001 (vs), 580 (vs), 517 (m), 353 (vs), 278 (m), 260 (w), 254 (m), 240 (m), 194 (m), 177 (m), 168 (m), 134 (m), 118 (m), 80 (vs).

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Einwaage: 4,0 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 0 °C - 125 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 112$  °C ( $T_{\text{peak}} = 115$  °C), endotherm => Schmelzen

1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 125 °C - 0 °C bei 5 K/min

-  $T_{\text{onset}} = 44$  °C ( $T_{\text{peak}} = 43$  °C), exotherm => Kristallisation

## Experimenteller Teil

2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 0 °C - 125 °C bei 5 K/min  
 -  $T_{\text{onset}} = 108 \text{ °C}$  ( $T_{\text{peak}} = 112 \text{ °C}$ ), endotherm => Schmelzen

### Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 112 \text{ °C}$

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **8** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Bedingt durch eine anhand der Differenz-Fourier-Karte erkennbare Fehlordnung der Wasserstoffatome der Methylgruppen des Mesitylenmoleküls im Sinne einer 180°-Drehung der Methylgruppen um deren dreizählige Achse (bzw. 60°-Drehungen), werden hier mittels des constraints „AFIX 123“ für die Wasserstoffatome jeder CH<sub>3</sub>-Gruppe sechs Positionen mit halber Besetzung generiert und die isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{\text{iso}}$ -Werte) der Wasserstoffatome als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters ( $U_{\text{eq}}$ -Wert) des jeweiligen Kohlenstoffatoms festgelegt. Eine auf gleiche Weise ermittelte Fehlordnung eines Chloratoms (Cl4) des anorganischen Gerüsts wird durch Einführung von „PART“-Befehlen und eines „SADI“-restraints mittels eines Fehlordnungsmodells mit zwei Teillagen und einem Anteil der zweiten Lage von 43 % in die Verfeinerung miteinbezogen.

Tabelle 4.9: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von (1,3,5-Trimethylbenzen)dilithiumbis(tetrachloridoaluminat),  $\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$  (**8**).

empirische Formel	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{Li}_2$
Kristallform, -farbe	dicktafelig, farblos
Kristallabmessungen	0,45 mm · 0,40 mm · 0,25 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5868(5) \text{ Å}$   $\alpha = 107,374(4)^\circ$ $b = 10,3648(5) \text{ Å}$   $\beta = 97,398(5)^\circ$ $c = 12,5005(7) \text{ Å}$   $\gamma = 115,930(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1016,27(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,541 g/cm <sup>3</sup>

## Experimenteller Teil

Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	1,180 mm <sup>-1</sup>
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,721; 0,987
F(000)	468
Messbereich (θ)	2,34° - 25,00°
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	7478
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3524 [R <sub>(int)</sub> = 0,0310]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	98,5 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3524 / 1 / 200
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,146
Wichtungsschema a / b	0,0277 / 0,4765
finale R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0264, wR <sub>2</sub> = 0,0658
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0297, wR <sub>2</sub> = 0,0678
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	0,371 e/Å <sup>3</sup> / -0,242 e/Å <sup>3</sup>

[a] GooF = S = { [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / (m-n) }<sup>1/2</sup> m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R<sub>1</sub> = Σ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / Σ |F<sub>o</sub>|

[c] wR<sub>2</sub> = { Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>, w = 1 / [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (a·P)<sup>2</sup> + (b·P)], P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3

### 4.5.13 Darstellung von Lithiumtetrachloridoaluminat, LiAlCl<sub>4</sub>(oP12, Pmn2<sub>1</sub>) (9)

In eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 0,112 g (2,64 mmol) Lithiumchlorid und 0,268 g (2,01 mmol) Aluminiumchlorid eingewogen. Das weiße Gemenge wird in 5 ml *para*-Xylen (1,4-Dimethylbenzen) suspendiert und unter Rühren 30 min bei 150 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt, wobei eine Suspension entsteht, bestehend aus farbloser Lösung und weißem Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid). Die heiße Lösung wird über einen PTFE-Schlauch vom Feststoff getrennt, bei RT im Vakuum auf ein Volumen von etwa 1 ml eingengt und kurz bei 150 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt. Wieder bei RT ist bereits nach kurzer Zeit die Entstehung farbloser, plättchenförmiger Kristalle zu beobachten, die nach 17 h von der Lösung getrennt, mit 0,5 ml *para*-Xylen gewaschen und im HV getrocknet werden, wobei Lithiumtetrachloridoaluminat, LiAlCl<sub>4</sub>(oP12, Pmn2<sub>1</sub>) (9), in Form farbloser Kristalle und teils eines weißen Pulvers mit 60 %-iger Ausbeute erhalten wird. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des weißen Feststoffes kann neben der orthorhombischen Modifikation auch die bereits bekannte monokline Modifikation von LiAlCl<sub>4</sub> (mP24, P2<sub>1</sub>/c)<sup>[227-228]</sup> nachgewiesen werden, die mit einem Anteil von etwa 8 % in der Probe vorhanden ist (≈ 92 % LiAlCl<sub>4</sub>(oP12, Pmn2<sub>1</sub>) (9), siehe Kapitel 3.1.6).

## Experimenteller Teil

Durch eine entsprechende Umsetzung von Lithiumchlorid (0,063 g, 1,49 mmol) mit Aluminiumchlorid (0,132 g, 0,99 mmol) in *meta*-Xylen (1,3-Dimethylbenzen) kann ebenfalls Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**), in Form eines braunen, teilweise kristallinen Feststoffes mit 89 %-iger Ausbeute erhalten werden.

### *Raman-Spektroskopie*

Linienlage in  $\text{cm}^{-1}$  (Liniengestalt): 523 (w), 502 (w), 487 (m), 478 (w), 350 (vs), 180 (s), 170 (s), 136 (m), 126 (s), 104 (m).

### *Dynamische Differenzkalorimetrie*

Einwaage: 7,5 mg Substanz

1. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 0 °C - 170 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 148$  °C ( $T_{\text{peak}} = 152$  °C), endotherm => Schmelzen
1. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 170 °C - 0 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 132$  °C ( $T_{\text{peak}} = 132$  °C), exotherm => Kristallisation
2. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 0 °C - 170 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 149$  °C ( $T_{\text{peak}} = 152$  °C), endotherm => Schmelzen
2. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 170 °C - 0 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 139$  °C ( $T_{\text{peak}} = 138$  °C), exotherm => Kristallisation
3. Lauf (Heizen), Temperaturprogramm: 0 °C - 170 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 148$  °C ( $T_{\text{peak}} = 152$  °C), endotherm => Schmelzen
3. Lauf (Kühlen), Temperaturprogramm: 170 °C - 0 °C bei 5 K/min  
-  $T_{\text{onset}} = 139$  °C ( $T_{\text{peak}} = 139$  °C), exotherm => Kristallisation

### *Schmelzpunktbestimmung*

$T_{\text{Smp.}} = 149$  °C

### *Kristallstrukturanalyse*

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **9** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Die Position des Lithiumatoms ist hierbei, trotz allgemeiner Lage, lediglich zur Hälfte besetzt.

## Experimenteller Teil

Tabelle 4.10: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4$  (oP12,  $Pmn2_1$ ) (9).

empirische Formel	$\text{LiAlCl}_4$
Kristallform, -farbe	nadelig, farblos
Kristallabmessungen	0,65 mm · 0,10 mm · 0,03 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
Gitterparameter	$a = 7,8273(10)$ Å $b = 6,4466(10)$ Å $c = 6,1304(8)$ Å
Volumen der Elementarzelle	309,34(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
berechnete Dichte	1,887 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	1,903 mm <sup>-1</sup>
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,431; 0,583
F(000)	168
Messbereich ( $\theta$ )	3,16° - 29,12°
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10 -8 ≤ k ≤ 8 -8 ≤ l ≤ 8
Anzahl gemessener Reflexe	3388
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	880 [ $R_{\text{int}} = 0,0919$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	98,2 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	880 / 1 / 37
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,207
Wichtungsschema a / b	0,0220 / 0,1660
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0282$ , $wR_2 = 0,0740$
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0309$ , $wR_2 = 0,0745$
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$	0,481 e/Å <sup>3</sup> / -0,461 e/Å <sup>3</sup>
Flack-Parameter $\chi^{[352]}$	0,1(2)

[a]  $\text{GooF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$   $m$  = Zahl der Reflexe,  $n$  = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

#### 4.5.14 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid in Toluol

Es werden 0,056 g (1,32 mmol) Lithiumchlorid und 0,136 g (1,02 mmol) Aluminiumchlorid in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) eingewogen und mit 2 ml Toluol versetzt. Die entstehende Suspension wird bei 130 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die heiße, farblose Lösung wird mit Hilfe eines PTFE-Schlauches vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid) getrennt und eine weitere Ampulle überführt, wobei während des Abkühlens die Entstehung farbloser, stäbchenförmiger Kristalle zu beobachten ist. Nach 7 d werden die Kristalle von der blass gelbgrünen Lösung getrennt, zweimal mit je 1 ml Toluol gewaschen und bei RT im Hochvakuum getrocknet. Die farblosen, stäbchenförmigen Kristalle können durch die Bestimmung der Gitterparameter der Elementarzelle mittels Röntgenbeugung am Einkristall ( $a = 6,97 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,43 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,88 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,3^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 575,6 \text{ \AA}^3$ ) als Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)^{[227-228]}$ , identifiziert werden.

#### 4.5.15 Reaktion von Lithiumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexaethylbenzen in Toluol

In eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 0,060 g (1,42 mmol) Lithiumchlorid, 0,133 g (1,00 mmol) Aluminiumchlorid und 0,247 g (1,00 mmol) Hexaethylbenzen eingewogen und dem blass hellgelben Gemenge 5 ml Toluol hinzugefügt. Die Suspension, bestehend aus blass gelber Lösung und weißem Feststoff, wird bei 130 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt, bevor über einen PTFE-Schlauch eine klare, farblose Lösung von weißem Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Lithiumchlorid), durch Überführen in eine weitere Ampulle, getrennt wird. In der bei RT blass hellgelben Lösung sind nach 40 h farblose, plättchenförmige Kristalle und nach weiteren 48 h zusätzlich einige große, farblose, stäbchenförmige Kristalle zu erkennen. Anhand von Bestimmungen der Gitterparameter der Elementarzellen mittels Röntgenbeugung am Einkristall können die Plättchen ( $a = 6,13 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,85 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 309,9 \text{ \AA}^3$ ) als Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4$  (Verbindung **9**, orthorhombisch,  $Pmn2_1$ , siehe Kapitel 4.5.13) und die Stäbchen ( $a = 6,97 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,43 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,87 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,3^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 576,0 \text{ \AA}^3$ ) als Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)^{[227-228]}$ , identifiziert werden.

#### 4.5.16 Reaktion von Natriumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen in Toluol

Einem blass orangen Gemenge aus 0,081 g (1,39 mmol) Natriumchlorid, 0,139 g (1,04 mmol) Aluminiumchlorid und 0,164 g (1,01 mmol) Hexamethylbenzen in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 5 ml Toluol hinzugefügt. Die Suspension aus gelber Lösung und weißem Feststoff wird bei 130 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt und im Folgenden die heiße, gelbe Lösung über einen PTFE-Schlauch vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Natriumchlorid) getrennt und in eine weitere Ampulle gegeben. Nach 1 h bei RT sind bereits eine Vielzahl farbloser, nadelförmiger Kristalle in der gelben Lösung vorhanden, wobei nach 40 h zusätzlich kleine, plättchenförmige Kristalle und weißes Pulver zu erkennen sind. Mittels eines Einkristall-Röntgenbeugungsexperimentes können die Gitterparameter der Elementarzelle bestimmt ( $a = 6,15 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,22 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 615,4 \text{ \AA}^3$ ) und die farblosen Nadeln als Natriumtetrachloridoaluminat,  $\text{NaAlCl}_4$  (orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ )<sup>[228]</sup>, identifiziert werden. Die Lösung wird vom Feststoff abgetrennt, dieser bei RT im Hochvakuum getrocknet (Masse: 0,128 g) und anschließend röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht, wobei neben  $\text{NaAlCl}_4$  auch  $\text{AlCl}_3$  (monoklin,  $C2/m$ )<sup>[241]</sup> nachgewiesen werden kann, das mit einem Anteil von etwa 7 % in der Probe vorhanden ist ( $\approx 93 \%$   $\text{NaAlCl}_4$  (orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ )<sup>[228]</sup>, siehe Kapitel 3.1.1).

#### 4.5.17 Reaktion von Natriumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexaethylbenzen in Toluol

Zu einem blass hellgelben Feststoffgemisch aus 0,079 g (1,35 mmol) Natriumchlorid, 0,136 g (1,02 mmol) Aluminiumchlorid und 0,250 g (1,01 mmol) Hexaethylbenzen in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 5 ml Toluol gegeben und die entstehende Suspension, bestehend aus weißem Feststoff und gelber Lösung, wird bei 130 °C Badtemperatur 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt. Mit Hilfe eines PTFE-Schlauches wird die heiße, gelbe Lösung vom weißen Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Natriumchlorid) abgenommen und in eine weitere Ampulle überführt, wobei umgehend die Bildung farbloser, nadelförmiger Kristalle beobachtet werden kann. Nach 36 h bei RT sind neben den farblosen Nadeln auch eine Vielzahl kleiner, farbloser, plättchenförmiger Kristalle, sowie teils weißes Pulver in der gelben Lösung vorhanden. Durch die Bestimmung der Gitterparameter der Elementarzelle in Folge eines Einkristall-Röntgenbeugungsexperimentes ( $a = 6,14 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,81 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,22 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 615,6 \text{ \AA}^3$ ), können die farblosen Nadeln als Natriumtetrachloridoaluminat,  $\text{NaAlCl}_4$  (orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ )<sup>[228]</sup>, identifiziert werden.

#### 4.5.18 Reaktion von Kaliumchlorid mit Aluminiumchlorid und Hexamethylbenzen und Kristallstruktur von Kaliumtetrachloridoaluminat, $\text{KAlCl}_4$ (*oP24*, *Pnna*) (10)

Durch Zugabe von 5 ml Toluol zu einem blass hellorangeen Gemenge aus 0,100 g (1,34 mmol) Kaliumchlorid, 0,139 g (1,04 mmol) Aluminiumchlorid und 0,163 g (1,00 mmol) Hexamethylbenzen in einer 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) entsteht eine Suspension, bestehend aus gelber Lösung und weißem Feststoff. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 30 min bei 130 °C Badtemperatur zum Sieden erhitzt und anschließend die heiße, gelbe Lösung über einen PTFE-Schlauch vom Feststoff (ausschließlich Kügelchen: Kaliumchlorid) getrennt und in eine weitere Ampulle überführt. Nach 13 h bei 60 °C liegt in der Ampulle eine Suspension vor, bestehend aus gelber Lösung und weißem Feststoff, sowie einigen farblosen, stäbchenförmigen Kristallen. Anhand eines an einem eher nadeligen Kristall durchgeführten Röntgenbeugungsexperimentes wird eine neue, orthorhombische Modifikation von Kaliumtetrachloridoaluminat,  $\text{KAlCl}_4$ (*oP24*, *Pnna*) (10), nachgewiesen. Die Lösung wird vom Feststoff abgetrennt, dieser bei RT im Hochvakuum getrocknet (Masse: 0,095 g) und anschließend röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht, jedoch können lediglich die bekannte, monokline Modifikation von  $\text{KAlCl}_4$  (*mP24*, *P2<sub>1</sub>*)<sup>[242]</sup> und  $\text{AlCl}_3$  (monoklin, *C2/m*)<sup>[241]</sup> nachgewiesen werden, wobei letzteres mit einem Anteil von etwa 42 % in der Probe vorhanden ist ( $\approx 58\%$   $\text{KAlCl}_4$ (*mP24*, *P2<sub>1</sub>*)<sup>[242]</sup>, siehe Abbildung 3.6 in Kapitel 3.1.1).

#### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von 10 erfolgt wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

Tabelle 4.11: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von Kaliumtetrachloridoaluminat,  $\text{KAlCl}_4$ (*oP24*, *Pnna*) (10).

empirische Formel	$\text{KAlCl}_4$
Kristallform, -farbe	nadelig, farblos
Kristallabmessungen	0,50 mm · 0,15 mm · 0,10 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnna</i>
Gitterparameter	$a = 7,2384(19)$ Å $b = 9,888(3)$ Å

## Experimenteller Teil

	$c = 9,627(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	689,0(4) $\text{\AA}^3$
Z	4
berechnete Dichte	2,004 $\text{g/cm}^3$
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	2,317 $\text{mm}^{-1}$
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,414; 0,506
F(000)	400
Messbereich ( $\theta$ )	2,95° - 25,00°
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8
	-11 ≤ k ≤ 11
	-11 ≤ l ≤ 11
Anzahl gemessener Reflexe	4502
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	616 [ $R_{\text{int}} = 0,0342$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	100,0 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	616 / 0 / 29
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,280
Wichtungsschema a / b	0,0110 / 2,1200
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0307$ , $wR_2 = 0,0689$
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0323$ , $wR_2 = 0,0694$
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$	0,253 $\text{e/\AA}^3$ / -0,271 $\text{e/\AA}^3$

[a]  $\text{Goof} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$   $m$  = Zahl der Reflexe,  $n$  = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

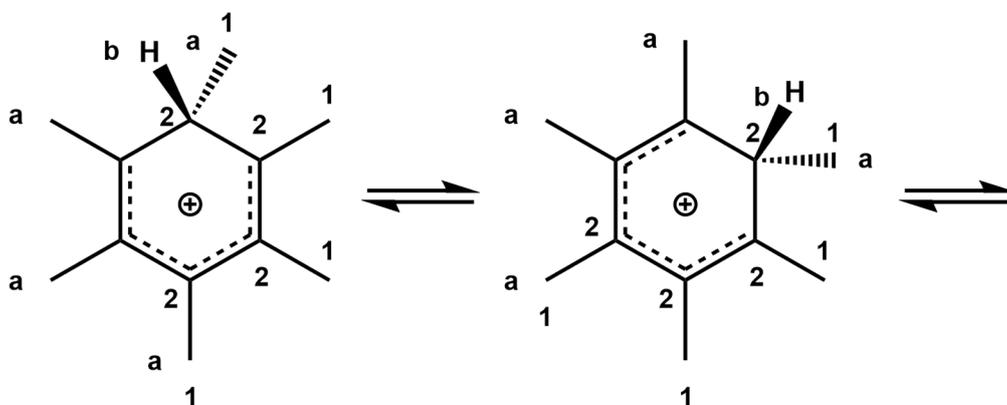
### 4.5.19 Synthese der Verbindung Hexamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}][\text{AlCl}_4]$

Von der Verbindung Hexamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat,  $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}][\text{AlCl}_4]$ , ist bereits in der Literatur berichtet worden (siehe Kapitel 1.2), deren Synthese soll jedoch, bedingt durch eine neuartige Synthesemethode, hier Erwähnung finden. Durch gemeinsames Mörsern von 0,163 g (1,00 mmol) Hexamethylbenzen und 0,143 g (1,07 mmol) Aluminiumchlorid entsteht ein blass hellgelbes Gemenge, das in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) überführt wird. Bei  $-100^\circ\text{C}$  werden etwa 5 ml Chlorwasserstoff in der Ampulle auskondensiert, wobei eine Suspension entsteht, bestehend aus blass hellgelber Lösung und weißem Feststoff. Die Suspension wird 30 min bei  $-95^\circ\text{C}$  gerührt und ein Großteil des Feststoffes dabei gelöst, jedoch verbleiben einige kleine, weiße Feststoffpartikel in der blass

hellgelben Lösung. Chlorwasserstoff wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur verdampft und der zurückbleibende, leuchtend gelbe, pulverförmige und teils kristalline Feststoff bei ebenfalls  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet. Für die NMR-spektroskopische Untersuchung der Substanz wird durch Auskondensieren von 4,0 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Reaktionsgefäß und anschließendes Temperieren auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  der gesamte Ansatz gelöst, wobei eine klare, hellgelbe Lösung entsteht.

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **2,35** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 62,9\text{ Hz}$ , 18H,  $\text{H}^a$ ), **4,10** (tridec,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2,1\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^b$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 243 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **21,27** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 113,1\text{ Hz}$ , 6C,  $\text{C}^1$ ), ( $\text{C}^2$ )\*. \*Das erwartete Signal ist im NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses, nicht erkennbar.

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **103,78** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 256,8\text{ Hz}$ ).

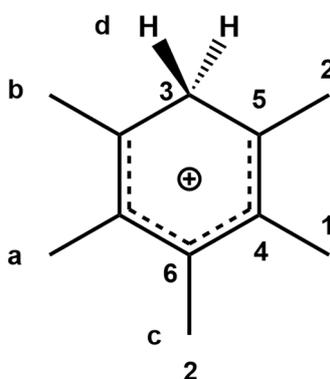
#### 4.5.20 Synthese der Verbindung Pentamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$

Von der Verbindung Pentamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat,  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$ , ist bereits in der Literatur berichtet worden (siehe Kapitel 1.2), deren Synthese soll jedoch, bedingt durch eine neuartige Synthesemethode, hier Erwähnung finden. Es werden 0,133 g (1,00 mmol) Aluminiumchlorid und 0,151 g (1,02 mmol) Pentamethylbenzen zusammen gemörsert und das hellgelbe Gemenge wird in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) gegeben. Bei  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden etwa 10 ml Chlorwasserstoff im Reaktionsgefäß auskondensiert und die entstehende Suspension aus blass hellgelber Lösung und weißem Feststoff wird 30 min bei gleicher Temperatur gerührt, wobei eine annähernd klare, blass

hellgelbe Lösung entsteht (Spuren weißen Pulvers). Die Temperatur des Kühlbades wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt und Chlorwasserstoff unter Rühren verdampft, sodass ein leuchtend gelber, pulverförmiger und teils kristalliner Feststoff zurückbleibt, der bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum kurz getrocknet wird. Zwecks NMR-spektroskopischer Untersuchung wird durch Auskondensieren von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (2,766 g, 2,03 ml) bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Reaktionsgefäß und anschließendes Temperieren auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  der gesamte Ansatz gelöst (klare, gelborange Lösung).

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **2,23** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 4,8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **2,54** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 11,6\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), **2,65** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 19,5\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ), **4,63** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 59,9\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}^{\text{d}}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **15,87** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,8\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{C}^1$ ), **24,17** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 42,9\text{ Hz}$ , 3C,  $\text{C}^2$ ), **56,12** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 168,0\text{ Hz}$ , 1C,  $\text{C}^3$ ), **140,82** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 131,0\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{C}^4$ ), **185,40** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 150,4\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{C}^5$ ), **191,09** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 230,2\text{ Hz}$ , 1C,  $\text{C}^6$ ).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **103,82** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 7,2\text{ Hz}$ ).

#### 4.5.21 Synthese von 1,3,5-Trimethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[\text{1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4]$

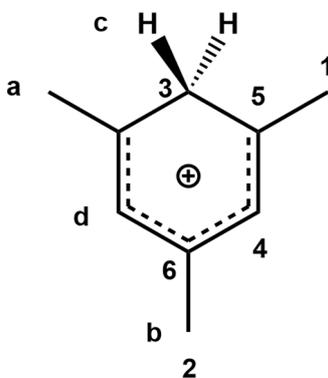
Von der Verbindung 1,3,5-Trimethylbenzenium-tetrachloridoaluminat,  $[\text{1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4][\text{AlCl}_4]$ , ist bereits in der Literatur berichtet worden (siehe Kapitel 1.2), deren Synthese soll jedoch, bedingt durch eine neuartige Synthesemethode, hier Erwähnung finden. In eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) werden 0,146 g (1,09 mmol) Aluminiumchlorid eingewogen und mit 0,127 g (1,06 mmol) Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen) versetzt, wodurch ein mit blass hellgelber Flüssigkeit benetzter, weißer Feststoff entsteht. Durch Auskondensieren von etwa 6 ml Chlorwasserstoff bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Reaktionsgefäß wird eine Suspension erzeugt, bestehend aus blass hellgelber Lösung und weißem Feststoff, die 30 min bei  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt wird, wobei eine annähernd klare, blass hellgelbe Lösung entsteht,

## Experimenteller Teil

in der lediglich noch vereinzelt weißer Feststoff zu erkennen ist. Das Kühlbad wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert, Chlorwasserstoff unter Rühren verdampft und der zurückbleibende, blass hellgelbe, pulverförmige Feststoff bei gleicher Temperatur im Hochvakuum getrocknet. Für die Aufnahme der NMR-Spektren werden bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  2,300 g (1,69 ml)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Reaktionsgefäß auskondensiert und anschließend wird die Badtemperatur auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt, sodass eine klare, hellgelbe Lösung entsteht.

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **2,69** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 4,1$  Hz, 6H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **2,84** (t,  $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 3,4$  Hz, 3H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), **4,55** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 10,2$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ), **7,52** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,1$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{d}}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **26,30** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,1$  Hz, 2C,  $\text{C}^1$ ), **28,66** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,6$  Hz, 1C,  $\text{C}^2$ ), **53,28** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,9$  Hz, 1C,  $\text{C}^3$ ), **134,23** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,3$  Hz, 2C,  $\text{C}^4$ ), **193,06** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,7$  Hz, 2C,  $\text{C}^5$ ), **193,26** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3,5$  Hz, 1C,  $\text{C}^6$ ).

$^{13}\text{C}$  (100,63 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **26,30** (qdm,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 130,2$  Hz,  $^4J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 4,2$  Hz, 2C,  $\text{C}^1$ ), **28,66** (qm,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 129,8$  Hz, 1C,  $\text{C}^2$ ), **53,28** (tm,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 121,2$  Hz, 1C,  $\text{C}^3$ ), **134,23** (dm,  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 169,5$  Hz, 2C,  $\text{C}^4$ ), **193,06** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 8,0$  Hz, 2C,  $\text{C}^5$ ), **193,26** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 9,2$  Hz, 1C,  $\text{C}^6$ ).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **103,88** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 242,6$  Hz).

#### 4.5.22 Reaktion der Verbindung Pentamethylbenzenium-tetrachloridoaluminat, $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2][\text{AlCl}_4]$ , mit Lithiumtetrachloridoaluminat und Kristallstruktur von Lithium-bis(pentamethylbenzenium)-tris(tetrachloridoaluminat), $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$ (11)

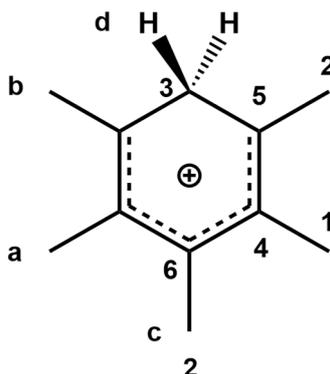
Durch Mörsern von 0,165 g (1,11 mmol) Pentamethylbenzen und 0,147 g (1,10 mmol) Aluminiumchlorid entsteht ein blass hellgelbes Gemenge, welches in eine 40 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young) gegeben wird. Bei  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur werden etwa 5 ml Chlorwasserstoff im Reaktionsgefäß auskondensiert und die Suspension, bestehend aus

## Experimenteller Teil

hellgelber Lösung und weißem Feststoff, wird 30 min gerührt, wobei eine annähernd klare, hellgelbe Lösung entsteht und lediglich noch eine geringe Menge weißen Pulvers zu erkennen ist. Chlorwasserstoff wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur verdampft und der so entstehende, leuchtend hellgelbe Feststoff bei gleicher Temperatur im Hochvakuum getrocknet. Im statischen Vakuum werden bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur 5 ml Dichlormethan in der Ampulle auskondensiert und anschließend wird der Ansatz auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert, sodass eine klare, intensiv gelbe Lösung entsteht. Unter Rühren werden bei gleicher Temperatur 0,095 g (0,54 mmol) Lithiumtetrachloridoaluminat zu der Lösung gegeben und innerhalb von 90 min kann das Ausfallen eines blass hellgelben Feststoffes aus der nun hellorange Lösung und die Entstehung blass hellgelber Kristalle beobachtet werden. Nach 40 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird die Lösung entfernt und der Feststoff bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

### NMR-Spektroskopie (Reaktionslösung)

$^1\text{H}$  (400,17 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **2,26** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 6,8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), **2,58** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 11,6\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), **2,70** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 17,9\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ), **4,61** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 29,0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}^{\text{d}}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100,63 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **15,94** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 9,5\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{C}^1$ ), **24,53** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 37,6\text{ Hz}$ , 3C,  $\text{C}^2$ ), **56,10** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 38,4\text{ Hz}$ , 1C,  $\text{C}^3$ ), **141,34** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 44,3\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{C}^4$ ), **185,58** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 44,9\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{C}^5$ ), **191,43** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 35,9\text{ Hz}$ , 1C,  $\text{C}^6$ ).

$^7\text{Li}$  (155,51 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **-0,95** (s).

$^{27}\text{Al}$  (104,28 MHz, 233 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): **103,89** (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 91,4\text{ Hz}$ ).

### Kristallstrukturanalyse

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von **11** erfolgt zunächst wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Die Positionen der Wasserstoffatome beider kristallographisch unabhängiger Methylengruppen werden anhand der Differenz-Fourier-Karte ermittelt und anschließend frei verfeinert.

## Experimenteller Teil

Tabelle 4.12: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von Lithium-bis(pentamethylbenzenium)-tris(tetrachloridoaluminat),  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**).

empirische Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Al}_3\text{Cl}_{12}\text{Li}$
Kristallform, -farbe	dicktafelig, gelb
Kristallabmessungen	1,00 mm · 0,80 mm · 0,60 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ; 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 9,7102(2)$ Å $b = 17,8382(5)$ Å $c = 21,5952(5)$ Å
	$\beta = 92,227(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3737,73(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
berechnete Dichte	1,443 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,974 mm <sup>-1</sup>
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,255; 0,428
F(000)	1648
Messbereich ( $\theta$ )	1,48° - 25,00°
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 21$ $-25 \leq l \leq 25$
Anzahl gemessener Reflexe	29116
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6578 [ $R_{(\text{int})} = 0,0771$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,9 %
Anzahl der Reflexe / Restriants / Parameter	6578 / 0 / 369
Goodness-of-fit <sup>[a]</sup>	1,209
Wichtungsschema a / b	0,0276 / 2,1475
finale R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0403$ , $wR_2 = 0,0936$
R-Werte (sämtliche Daten) <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0445$ , $wR_2 = 0,0959$
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$	0,352 e/Å <sup>3</sup> / -0,234 e/Å <sup>3</sup>

[a]  $\text{GooF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$   $m$  = Zahl der Reflexe,  $n$  = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

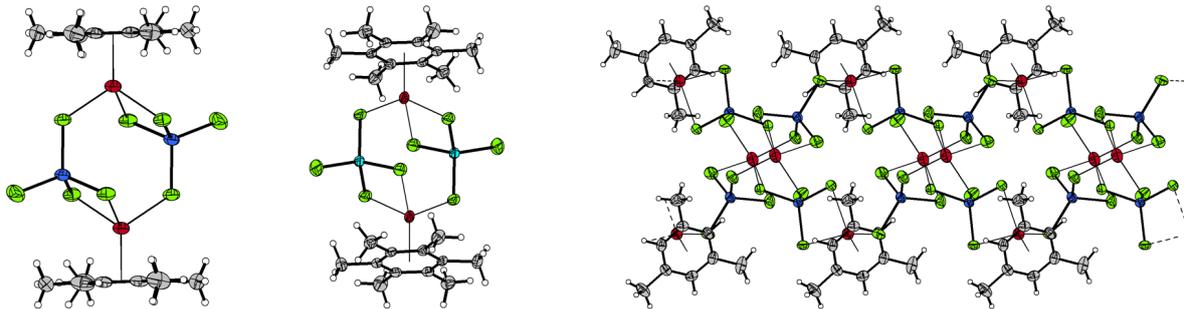
[c]  $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## 5 Zusammenfassung

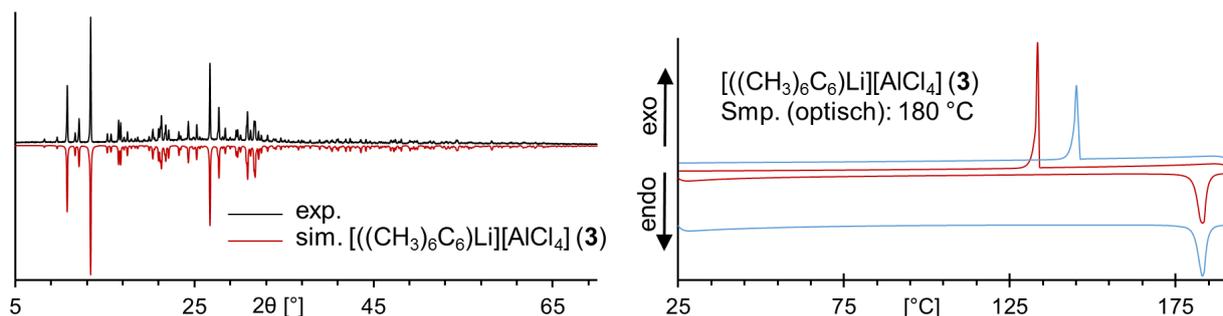
Durch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen an ausgewählten Systemen des Typs LiCl / MCl<sub>3</sub> / Methylbenzen (mit M = Al oder Ga) konnten sieben dimere Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe sowie ein Schichtenpolymer dieser Verbindungsklasse synthetisiert und mittels gängiger Methoden strukturell wie auch spektroskopisch charakterisiert werden.

$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$	(1)	$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{GaCl}_4]$	(5)
$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$	(2)	$(((\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H})\text{Li})[\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$	(6)
$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{AlCl}_4]$	(3)	$[(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$	(7)
$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5)$	(4)	$\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$	(8)

Es handelt sich hierbei um die ersten Arenkomplexe des Lithiums, welche durch Einsatz ausgewählter, „klassischer“ Lewis-Säuren der Hauptgruppenmetall-Arenchemie gezielt synthetisiert und systematisch, speziell hinsichtlich der Lithium-Aren-Wechselwirkung und des Einflusses der aromatischen Komponente auf die Bindungssituation innerhalb der Komplexe, analysiert wurden. Neben Multikern-NMR-spektroskopischen Experimenten an Lösungen der

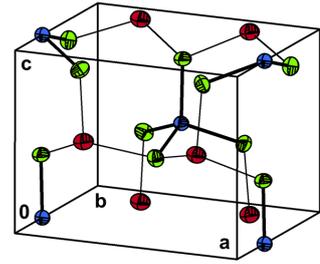


Substanzen stützen insbesondere die an Festkörpern gemessenen, qualitativ hochwertigen Raman-Spektren, nach sorgfältiger Auswertung in Kombination mit quantenchemischen Frequenzanalysen der reinen Aromaten und dimeren Komplexe sowie unter Zuhilfenahme schwingungsspektroskopischer Informationen zu eingesetzten Benzenderivaten und geeigneten anorganischen Verbindungen in der Literatur, wesentliche Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen der Bindungssituation im Kristall. Die Reinheit der nach stetig optimierter Synthesen isolierten, hochempfindlichen Produkte wurde mitunter eindrucksvoll durch Aufnahmen von Röntgenpulverdiffraktogrammen und DSC-Kurven belegt.

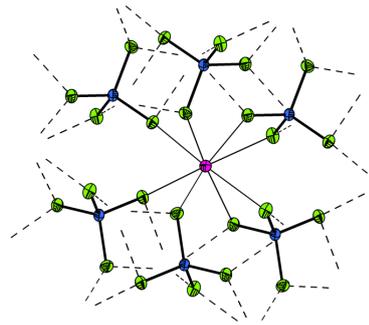


## Zusammenfassung

Präparative Arbeiten in diesem Bereich führten zudem zur Darstellung und Isolierung einer neuen Modifikation von Lithiumtetrachloridoaluminat,  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**), welche neben der seit Langem bekannten monoklinen Form ( $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)^{[227]}$ ) erst die zweite Modifikation des ternären Salzes darstellt und somit dessen Polymorphie offenbart. Die im Sinne einer



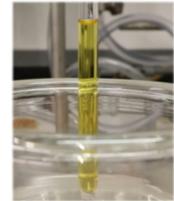
Defektstruktur des Wurtzstannit-Typs kristallisierende Substanz konnte dabei zusätzlich der Röntgenpulverdiffraktometrie, dynamischen Differenzkalorimetrie und Raman-Spektroskopie



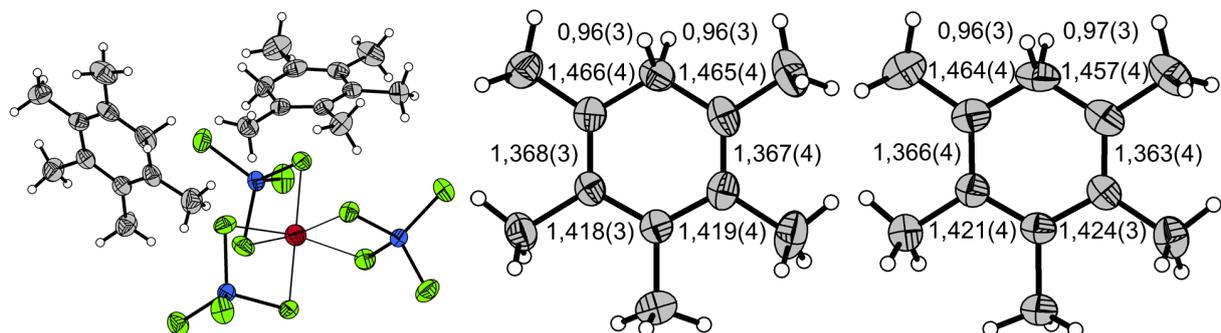
zugeführt werden. Aufgrund der guten Zugänglichkeit einiger Lithium- $\pi$ -Arenkomplexe wurden des Weiteren Versuche zur Herstellung analoger Verbindungen des Natriums und Kaliums unternommen und hierbei die Ursachen einer ausbleibenden Entstehung gewünschter Materialien auf diesem Wege analysiert. Im Verlaufe der Arbeiten konnte allerdings die Struktur von  $\text{KAICl}_4(oP24, Pnna)$  (**10**) bestimmt werden

(„ $\text{GaCl}_2$ “-Typ), der neben  $\text{KAICl}_4(mP24, P2_1)^{[242]}$  zweiten durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall untersuchten Modifikation von Kaliumtetrachloridoaluminat.

Versuche zur Entwicklung einer neuartigen Synthesemethode für die Herstellung der hochsensiblen Methylbenzenium-tetrachloridoaluminat führten schließlich zu Umsetzungen ausgewählter Arene mit Aluminiumchlorid in flüssigem Chlorwasserstoff, sodass erfolgreich und bemerkenswerterweise ohne unter Friedel-Crafts-Bedingungen eintretende Isomerisierungs- und Transalkylierungsreaktionen die gewünschten Verbindungen synthetisiert werden konnten, wie NMR-spektroskopische



Untersuchungen bestätigen. Eine nun denkbare, weitere Umsetzung dieser  $\sigma$ -Komplexe beziehungsweise Proton-Additionskomplexe wurde in Hinblick auf die Darstellung von Lithium- $\pi$ -Areniumkomplexen, einer grundsätzlich unerforschten Verbindungsklasse, durchgeführt. Die im Rahmen entsprechender Versuche einkristallstrukturanalytisch untersuchte Substanz  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) überrascht zunächst als Produkt der gewählten Umsetzung, stellt allerdings in Anbetracht des chiralen, „propellerartigen“  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -Dianions im Festkörper ein absolutes Novum dar und die Ergebnisse können zudem in die Reihe der nach wie vor selten Kristallstrukturen protonierter, aromatischer Kohlenwasserstoffe eingegliedert werden.

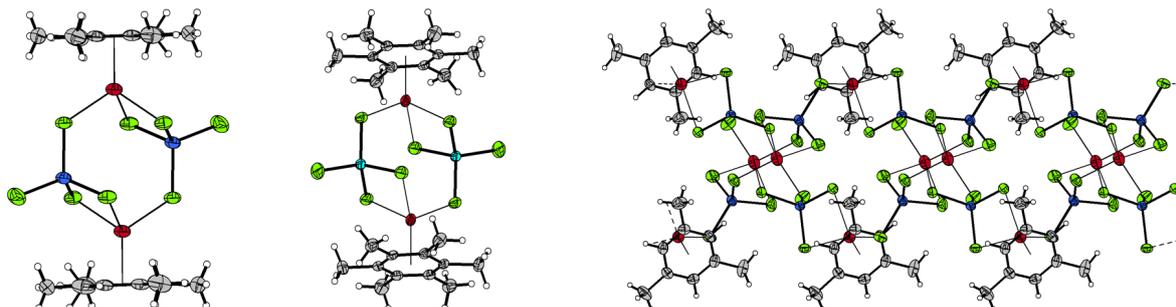


## 6 Summary

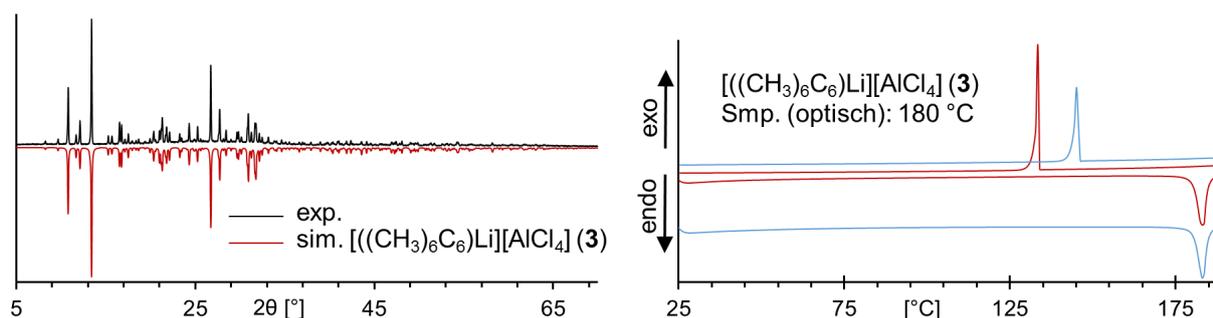
In the course of this study selected systems of type LiCl / MCl<sub>3</sub> / Methylbenzene (with M = Al or Ga) were investigated, leading to the synthesis of seven dimeric lithium  $\pi$ -arene complexes and a layered polymer of this class of compounds which were characterized structurally as well as spectroscopically using standard methods.

$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$	(1)	$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{GaCl}_4]$	(5)
$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{AlCl}_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$	(2)	$(((\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H})\text{Li})[\text{AlCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$	(6)
$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{AlCl}_4]$	(3)	$[(1,2,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$	(7)
$(((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li})[\text{GaCl}_4] \cdot ((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$	(4)	$\text{Li}[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}][\text{AlCl}_4]_2$	(8)

These are the first arene complexes of lithium which have been specifically synthesized by the use of selected „classical“ Lewis acids of main group metal arene chemistry and which were also investigated especially with regard to the lithium arene interaction and influence of the aromatic component on the bonding situation within the complexes. In addition to multinuclear

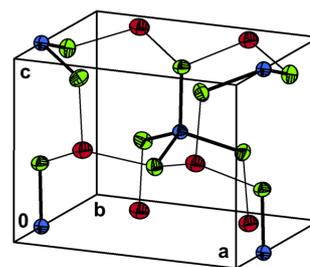


NMR studies on solutions of these substances, high quality Raman spectra measured on solids verify essential results concerning the bonding situation determined by X-ray crystallography after careful evaluation combined with quantum chemical frequency analysis of the respective pure aromatics as well as dimeric complexes is carried out and by the application of vibrational information on benzene derivatives and suitable inorganic compounds in the literature. Purity of the highly sensitive products isolated according to continuously optimized synthesis in some cases was impressively demonstrated by recording X-ray powder diffractograms and DSC curves.

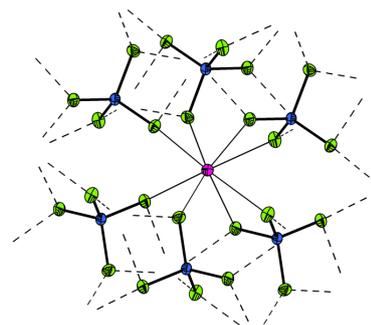


## Summary

Work in this field has also led to preparation and isolation of a new modification of lithium tetrachloroaluminate,  $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$  (**9**), which represents a second modification of the ternary salt besides the long known monoclinic form ( $\text{LiAlCl}_4(mP24, P2_1/c)$ )<sup>[227]</sup> and consequently reveals its polymorphism. The substance crystallizing in the sense of a defect wurtz-stannite-type structure



additionally was investigated by X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. Owing to the good accessibility of some lithium  $\pi$ -arene complexes

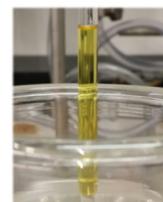


attempts were made to prepare analogous compounds of sodium and potassium, but the formation of desired materials could not be obtained and corresponding reasons were analyzed. During these studies, however, the structure of  $\text{KAlCl}_4(oP24, Pnna)$  (**10**) was determined („GaCl<sub>2</sub>“-type), representing the second modification of potassium tetrachloroaluminate which is characterized by single-crystal X-

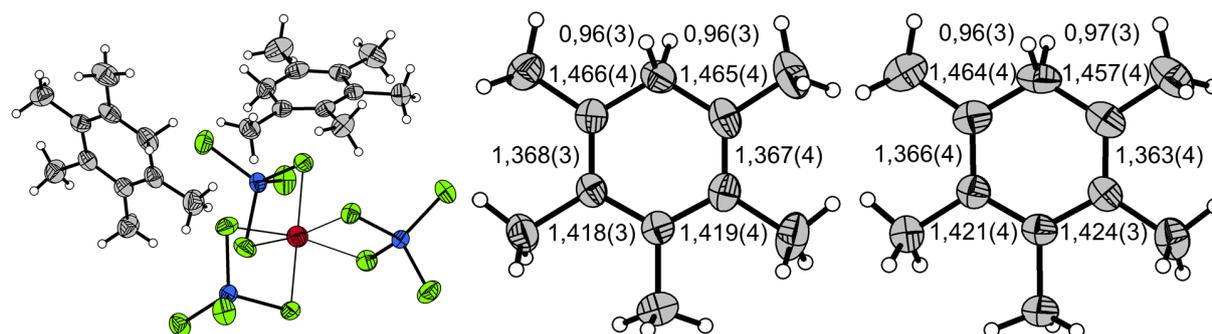
ray diffraction in addition to  $\text{KAlCl}_4(mP24, P2_1)$ <sup>[242]</sup>.

Attempts to develop a novel synthesis method for the preparation of highly sensitive methylbenzenium tetrachloroaluminates finally led to reactions between selected arenes and aluminium chloride in liquid hydrogen chloride, so that desired compounds could

be synthesized successfully and remarkably without isomerization or transalkylation reactions taking place (usual ascribed to friedel-crafts conditions) which is verified by NMR spectroscopic investigations. A now conceivable,



further reaction of these  $\sigma$ -complexes or proton-addition complexes, respectively, was carried out with regard to the preparation of lithium  $\pi$ -arenium complexes, a fundamentally unexplored class of compounds. The substance  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$  (**11**) investigated by single-crystal X-ray diffraction in the course of these experiments initially surprises as a product of the reaction carried out but, however, in view of the chiral, „propeller“-shaped  $[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]^{2-}$ -dianion in the solid state contains a completely new species and the results can additionally be integrated into the field of the still very few crystal structures containing protonated, aromatic hydrocarbons.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Smith, *J. Chem. Soc., Trans.* **1879**, 35, 309-311.
- [2] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc., Trans.* **1882**, 41, 411-412.
- [3] P. E. Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1881**, 93, 294-297.
- [4] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1910**, 378-379.
- [5] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1910**, 379-381.
- [6] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1910**, 381-382.
- [7] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1911**, 751.
- [8] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 408-409.
- [9] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 409-410.
- [10] B. N. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 807.
- [11] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 1436-1437.
- [12] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 1437.
- [13] R. Hulme, J. T. Szymański, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 753-761.
- [14] H. Lüth, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7515-7516.
- [15] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, 27, 2361-2395.
- [16] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics* **1983**, 2, 1550-1554.
- [17] J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 3, 575-577.
- [18] R. E. Rundle, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 757-758.
- [19] M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 346-350.
- [20] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron* **1990**, 9, 283-287.
- [21] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3381-3387.
- [22] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1447-1452.
- [23] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3297-3301; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3228-3231.
- [24] U. Thewalt, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1642-1646.
- [25] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 60-61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 76-77.
- [26] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **1986**, 5, 1647-1651.
- [27] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1742-1747.
- [28] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 147-150.
- [29] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 354-356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 338-340.
- [30] M. R. Lichtenthaler, F. Stahl, D. Kratzert, B. Benkmil, H. A. Wegner, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4335-4341.

## Literaturverzeichnis

- [31] M. R. Lichtenthaler, S. Maurer, R. J. Mangan, F. Stahl, F. Mönkemeyer, J. Hamann, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 157-165.
- [32] M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics* **2013**, *32*, 6725-6735.
- [33] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 367-368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 386-388.
- [34] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 265-270.
- [35] K. M. Osman, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9195-9200.
- [36] C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5090-5097.
- [37] A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10029-10034.
- [38] S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13041-13045.
- [39] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 402-403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 414-415.
- [40] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 765-770.
- [41] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 293-300.
- [42] G. Korrell, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [43] W. Frank, D. Kuhn, S. Müller-Becker, A. Razavi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 102-103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 90-92.
- [44] Y. Sarazin, D. L. Hughes, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 881-894.
- [45] S. H. Strauss, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3850-3851.
- [46] T. Hecker, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2013**.
- [47] T. Hecker, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2012**.
- [48] Y. Sarazin, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *Organometallics* **2007**, *26*, 1811-1815.
- [49] R. S. Mathur, T. Drovetskaya, C. A. Reed, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 881-883.
- [50] M. D. Noiro, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2216-2223.
- [51] T. Hascall, A. L. Rheingold, I. Guzei, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1998**, 101-102.
- [52] T. Hascall, K. Pang, G. Parkin, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10826-10833.
- [53] C. S. Weinert, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Dalton Trans.* **2003**, 1795-1802.
- [54] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471-1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1397-1398.
- [55] S. Bialek, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2015**.
- [56] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5941-5942.
- [57] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7405-7410.

## Literaturverzeichnis

- [58] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2135-2136.
- [59] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 751-755.
- [60] W. Frank, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1233-1237.
- [61] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 121-141.
- [62] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244-247.
- [63] J. Merkelbach, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2016**.
- [64] H. Kraft, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2014**.
- [65] J. Merkelbach, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2014**.
- [66] K. Höft, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2015**.
- [67] H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1175-1178.
- [68] H. Kraft, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2012**.
- [69] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 53-60.
- [70] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics* **1989**, *8*, 1567-1569.
- [71] H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 3176-3179.
- [72] A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10979-10984.
- [73] A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2429-2434.
- [74] W. Frank, F.-G. Wittmer, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1731-1732.
- [75] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2709-2712; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2655.
- [76] F.-G. Wittmer, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [77] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 41-47.
- [78] F. T. Edelmann, J.-K. F. Buijink, S. A. Brooker, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. M. Bohnen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6134-6135.
- [79] D. J. Teff, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4372-4380.
- [80] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 248-249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 234-236.
- [81] H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1221-1226.
- [82] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1089-1093.

## Literaturverzeichnis

- [83] W. J. Vickaryous, R. Herges, D. W. Johnson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5955-5957; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5831-5833.
- [84] W. J. Vickaryous, E. R. Healey, O. B. Berryman, D. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9247-9252.
- [85] V. M. Cangelosi, A. C. Sather, L. N. Zakharov, O. B. Berryman, D. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9278-9284.
- [86] G. Bombieri, G. Peyronel, I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 349-354.
- [87] A. Demaldé, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, M. E. Vidoni Tani, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 147-150.
- [88] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 122-134.
- [89] A. Lipka, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 217-223.
- [90] A. Lipka, D. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 695-698.
- [91] H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 19-22.
- [92] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *533*, 23-29.
- [93] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2266-2267.
- [94] R. Hulme, D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 802-804.
- [95] H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1837-1843.
- [96] H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1829-1835.
- [97] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 742-744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 757-759.
- [98] W. Frank, J. Schneider, S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 799-800.
- [99] S. Müller-Becker, W. Frank, J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1073-1082.
- [100] W. Frank, V. Reiland, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1626-1628.
- [101] V. Reiland, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2000**.
- [102] B. Bredenhagen, *Strukturchemische Untersuchungen an Systemen der Typen BiCl<sub>3</sub>/Aren und BiCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub>/Aren*, Shaker Verlag GmbH, Aachen, **2014**.
- [103] B. Bredenhagen, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, **2009**.
- [104] W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 68-69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 74-75.
- [105] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4598-4600.
- [106] H. J. Breunig, E. Lork, C. Raț, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 1224-1226.
- [107] I. M. Vezzosi, A. F. Zanolli, L. P. Battaglia, A. B. Corradi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 191-193.

- [108] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, I. M. Vezzosi, F. A. Zanolì, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1675-1678.
- [109] L. P. Battaglia, C. Bellitto, M. R. Cramarossa, I. M. Vezzosi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2390-2392.
- [110] I. M. Vezzosi, L. P. Battaglia, A. B. Corradi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 375-377.
- [111] L. P. Battaglia, M. R. Cramarossa, I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 169-172.
- [112] M. B. Ferrari, M. R. Cramarossa, D. Iarossi, G. Pelosi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5681-5685.
- [113] S. Bialek, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2013**.
- [114] A. Spynow, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2015**.
- [115] D. Neumann, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2016**.
- [116] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3153-3155; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2983-2985.
- [117] B. Kugel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2004**.
- [118] E. V. Dikarev, B. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3461-3466.
- [119] J. Parookkaran, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2007**.
- [120] E. V. Dikarev, B. Li, A. Yu. Rogachev, H. Zhang, M. A. Petrukhina, *Organometallics* **2008**, *27*, 3728-3735.
- [121] V. Verheyen, *Polymorphie und supramolekulare Assoziation von Bismut(II)-trifluoacetat*, Shaker Verlag GmbH, Aachen, **2014**.
- [122] C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 466-467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 451-452.
- [123] C. M. Jones, M. D. Burkart, R. E. Bachman, D. L. Serra, S.-J. Hwu, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5136-5144.
- [124] K. H. Whitmire, S. Hoppe, O. Sydora, J. L. Jolas, C. M. Jones, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 85-97.
- [125] L. E. Turner, M. G. Davidson, M. D. Jones, H. Ott, V. S. Schulz, P. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6123-6125.
- [126] M. Mehring, M. Schürmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2354-2355.
- [127] K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 904-905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 927-928.
- [128] B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288-2290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2150-2152.
- [129] I. A. Guzei, C. E. Radzewich, R. F. Jordan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 279-281.

- [130] T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2376-2381.
- [131] M. Bolte, I. Ruderfer, T. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, m1581-m1582.
- [132] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Sloopweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13050-13053; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 12836-12839.
- [133] R. Ficker, W. Hiller, M. Böhringer, G. Becker, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 341-342.
- [134] F. Schaller, W. Schwarz, H. -D. Hausen, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1455-1466.
- [135] T. Viefhaus, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2045-2047.
- [136] N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734-738.
- [137] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.
- [138] S. Kohrt, S. Dachwitz, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 21032-21040.
- [139] K. Samigullin, I. Georg, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3478-3484.
- [140] D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 490-491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, *16*, 474-475.
- [141] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353-11357.
- [142] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2847-2852.
- [143] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430-1433.
- [144] C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512-3515.
- [145] A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Yu. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Science* **2011**, *333*, 1008-1011.
- [146] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, *18*, 2915-2918.
- [147] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.
- [148] R. E. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 35-44.
- [149] A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, M. A. Petrukhina, *Organometallics* **2012**, *31*, 5541-5545.
- [150] A. S. Filatov, A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 144-149; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 140-145.
- [151] A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. V. Zabula, J. McNeely, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1959-1966.
- [152] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7346-7351.

## Literaturverzeichnis

- [153] C. Melero, A. Guijarro, M. Yus, *Dalton Trans.* **2009**, 1286-1289.
- [154] H. Bock, C. Arad, C. Näther, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 1-13.
- [155] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163-168.
- [156] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303-1324.
- [157] J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1814-1820.
- [158] B. C. Guo, J. W. Purnell, A. W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 168, 155-160.
- [159] R. W. Taft, F. Anvia, J.-F. Gal, S. Walsh, M. Capon, M. C. Holmes, K. Hosn, G. Oloumi, R. Vasanwala, S. Yazdani, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 17-23.
- [160] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, 261, 1708-1710.
- [161] J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4177-4178.
- [162] D. Kim, S. Hu, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1228-1238.
- [163] L. K. Engerer, T. P. Hanusa, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 42-49.
- [164] C. Friedel, J. M. Crafts, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1877**, 27, 482-483.
- [165] C. Friedel, J. M. Crafts, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1877**, 27, 530.
- [166] C. Friedel, J. M. Crafts, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, 84, 1392-1395.
- [167] C. Friedel, J. M. Crafts, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, 84, 1450-1455.
- [168] C. Friedel, J. M. Crafts, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, 85, 74-77.
- [169] G. Gustavson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1841-1846.
- [170] G. Gustavson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 2151-2152.
- [171] G. Gustavson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 694-695.
- [172] G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.* **1890**, 42, 501-507.
- [173] G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.* **1903**, 68, 209-234.
- [174] G. Gustavson, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1903**, 136, 1065-1067.
- [175] G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.* **1905**, 72, 57-79.
- [176] G. Gustavson, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1905**, 140, 940-941.
- [177] W. Klatt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 222, 225-239.
- [178] W. Klatt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 234, 189-192.
- [179] J. F. Norris, D. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1163-1170.
- [180] J. F. Norris, J. N. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1298-1301.
- [181] J. F. Norris, J. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1428-1432.
- [182] H. C. Brown, H. Pearsall, L. P. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5347.
- [183] H. C. Brown, H. W. Pearsall, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 191-195.
- [184] H. C. Brown, J. D. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3570-3582.
- [185] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1946**, 406-408.
- [186] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1946**, 777-781.
- [187] V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2172-2180.
- [188] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 900-908.

## Literaturverzeichnis

- [189] P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 461, 132-154.
- [190] C. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3264-3268.
- [191] H. Luther, G. Pockels, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1955**, 59, 159-168.
- [192] G. Oláh, S. Kuhn, A. Pavláth, *Nature* **1956**, 178, 693-694.
- [193] G. Oláh, S. Kuhn, *Nature* **1956**, 178, 1344-1345.
- [194] G. Oláh, L. Noszkó, A. Pavláth, *Nature* **1957**, 179, 146-147.
- [195] A. A. Verrijn Stuart, E. L. Mackor, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 826-827.
- [196] G. Dallinga, E. L. Mackor, A. A. Verrijn Stuart, *Mol. Phys.* **1958**, 1, 123-140.
- [197] W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards, G. Laber, *Tetrahedron* **1958**, 4, 178-185.
- [198] C. MacLean, J. H. van der Waals, E. L. Mackor, *Mol. Phys.* **1958**, 1, 247-256.
- [199] G. A. Oláh, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6535-6539.
- [200] G. A. Oláh, A. E. Pavláth, J. A. Oláh, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6540-6541.
- [201] G. A. Oláh, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6541-6545.
- [202] H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1963**, 67, 576-581.
- [203] H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 680-681.
- [204] H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 965-972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 776-783.
- [205] H.-H. Perkampus, E. Baumgarten, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1964**, 68, 70-80.
- [206] T. Birchall, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 502-513.
- [207] G. A. Oláh, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1103-1108.
- [208] G. A. Oláh, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2546-2548.
- [209] N. C. Baenziger, A. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6602-6607.
- [210] C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6314-6315.
- [211] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1796-1804.
- [212] V. Koptug, A. Rezvukhin, E. Lippmaa, T. Pehk, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 4009-4012.
- [213] M. Strohmeyer, C. Witte, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 729, 21-26.
- [214] A. I. Rezvukhin, V. I. Mamatyuk, V. A. Koptug, *Zh. Org. Khim.* **1972**, 8, 2443.
- [215] J. J. Stezowski, *Eur. Cryst. Meeting* **1974**, 333-337.
- [216] G. I. Borodkin, Sh. M. Nagi, I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, *J. Struct. Chem.* **1984**, 25, 114-119.
- [217] F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 882-892.

- [218] M. J. Zaworotko, T. S. Cameron, A. Linden, K. C. Sturge, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 996-1002.
- [219] D. T. Glatzhofer, M. A. Khan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 2128-2133.
- [220] R. Rathore, S. H. Loyd, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8414-8415.
- [221] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148-1149.
- [222] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845-12848; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12636-12638.
- [223] A. Kraft, J. Beck, G. Steinfeld, H. Scherer, D. Himmel, I. Krossing, *Organometallics* **2012**, *31*, 7485-7491.
- [224] Stephan Prömper, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2013**.
- [225] F. Scholz, D. Himmel, L. Eisele, W. Unkrig, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1715-1718; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1689-1692.
- [226] F. Scholz, D. Himmel, L. Eisele, W. Unkrig, A. Martens, P. Schlüter, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7489-7502.
- [227] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Vignacourt, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, *6*, 15-18.
- [228] E. Perenthaler, H. Schulz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 259-265.
- [229] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968-3976.
- [230] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167-3173.
- [231] I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017-5030.
- [232] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772-7776; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7659-7663.
- [233] H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [234] S. Liu, X. Li, B. Cui, X. Liu, Y. Hao, Q. Guo, P. Xu, S. Licht, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 21039-21043.
- [235] W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 353-355.
- [236] J. R. Partington, A. L. Whynes, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1952-1958.
- [237] W. Weppner, R. A. Huggins, *Phys. Lett. A* **1976**, *58*, 245-248.
- [238] W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 35-38.
- [239] W. Hönle, B. Hettich, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 248-250.
- [240] J. E. Overberger, J. G. Aston, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1167-1168.
- [241] M.-A. Einarsrud, H. Justnes, E. Rytter, H. A. Øye, *Polyhedron* **1987**, *6*, 975-986.
- [242] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1328-1330.

- [243] D. F. C. Morris, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 197-198.
- [244] H. D. B. Jenkins, K. F. Pratt, G. Mairesse, P. Barbier, J. P. Wignacourt, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2796-2799.
- [245] A. Kraft, J. Beck, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12975-12980.
- [246] F. Scholz, W. Unkrig, P. Eiden, M. A. Schmidt, A. Garsuch, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3128-3138.
- [247] A. Bach, D. Fischer, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2406-2409.
- [248] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [249] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [250] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [251] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- [252] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [253] K. Brandenburg, *Diamond, Version 4.1.4*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2016**.
- [254] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192-197.
- [255] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478-3483; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3430-3434.
- [256] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [257] O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6049-6076.
- [258] M. Brandl, M. S. Weiss, A. Jabs, J. Sühnel, R. Hilgenfeld, *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357-377.
- [259] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746-3753.
- [260] R. S. Armstrong, M. J. Aroney, C. M. Barnes, K. W. Nugent, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 569-580.
- [261] P. L. Stanghellini, E. Diana, A. Arrais, A. Rossin, S. F. A. Kettle, *Organometallics* **2006**, *25*, 5024-5030.
- [262] J. T. Lyon, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 431-440.
- [263] H. Bettermann, H. -H. Perkampus, *Spectrochim. Acta, Part A* **1989**, *45*, 735-738.
- [264] V. M. Rayón, G. Frenking, *Organometallics* **2003**, *22*, 3304-3308.
- [265] A. Arrais, E. Diana, G. Gervasio, R. Gobetto, D. Marabello, P. L. Stanghellini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1505-1513.
- [266] E. B. Wilson Jr., *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 706-714.
- [267] G. Varsányi, *ASSIGNMENTS FOR VIBRATIONAL SPECTRA OF SEVEN HUNDRED BENZENE DERIVATIVES, Vol. 1*, Wiley, London [u.a.], **1974**, 11-24.
- [268] G. Varsányi, *ASSIGNMENTS FOR VIBRATIONAL SPECTRA OF SEVEN HUNDRED BENZENE DERIVATIVES, Vol. 1*, Wiley, London [u.a.], **1974**, 47-447.
- [269] A. Ron, I. J. Hyams, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *17*, 557-560.

- [270] A. Girlando, C. Pecile, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *20*, 467-470.
- [271] J. E. Bertie, Y. Apelblat, C. D. Keefe, *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 78-93.
- [272] P. J. Larkin, *INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY: PRINCIPLES AND SPECTRAL INTERPRETATION*, Elsevier, Waltham [u.a.], **2011**, 143-144.
- [273] M. Govindarajan, M. Karabacak, V. Udayakumar, S. Periandy, *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *88*, 37-48.
- [274] J. K. Ojha, B. V. Reddy, G. R. Rao, *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *96*, 632-643.
- [275] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, A. Rubbens, F. Wallart, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 764-771.
- [276] A. Rubbens, F. Wallart, P. Barbier, G. Mairesse, J.-P. Wignacourt, *J. Raman Spectrosc.* **1978**, *7*, 249-253.
- [277] A. Justnes, E. Rytter, A. F. Andresen, *Polyhedron* **1982**, *1*, 393-396.
- [278] U. Keßler, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1423-1428.
- [279] L. A. Woodward, A. A. Nord, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3721-3722.
- [280] R. Rafaeloff, A. Silberstein-Hirsh, *Spectrochim. Acta, Part A* **1975**, *31*, 183-185.
- [281] M. A. Palafox, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *77*, 661-684.
- [282] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513.
- [283] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed.*, John Wiley & Sons, New York [u.a.], **1986**, 130-137.
- [284] E. Rytter, H. A. Øye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 4311-4313.
- [285] S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6807-6818.
- [286] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893-904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 893-904.
- [287] Y. Nakayama, Y. Senda, H. Kawasaki, N. Koshitani, S. Hosoi, Y. Kudo, H. Morioka, M. Nagamine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5758-5766.
- [288] M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger, S. Chapelle, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1040-1046.
- [289] W. Schäfer, R. Nitsche, *Z. Kristallogr.* **1977**, *145*, 356-370.
- [290] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1573-1580.
- [291] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84-89.
- [292] J. P. Wignacourt, G. Mairesse, F. Abraham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 2006-2007.
- [293] J. Quadflieg, M. Scholten, R. Dronskowski, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 231.
- [294] S. Adams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2001**, *57*, 278-287.
- [295] G. Meyer, E. Schwan, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 117-118.
- [296] D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6246-6250.

## Literaturverzeichnis

- [297] H. C. Brown, H. Jungk, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5579-5584.
- [298] G. A. Oláh, M. W. Meyer, N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2310-2312.
- [299] G. A. Oláh, M. W. Meyer, N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2313-2315.
- [300] G. A. Oláh, M. W. Meyer, N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2315-2316.
- [301] G. A. Oláh, C. G. Carlson, J. C. Lapierre, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2687-2689.
- [302] A. Ajaz, E. C. McLaughlin, S. L. Skraba, R. Thamamam, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9487-9495.
- [303] A. P. Lien, D. A. McCaulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2407-2410.
- [304] D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2411-2413.
- [305] H. C. Brown, C. R. Smoot, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2176-2181.
- [306] A. Streitwieser Jr., L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5003-5005.
- [307] G. Brauer, M. Baudler, F. Fehér, F. Huber, R. Klement, W. Kwasnik, P. W. Schenk, M. Schmeisser, R. Steudel, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl.*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 294-295.
- [308] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323-327.
- [309] H.-H. Perkampus, G. Orth, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, *5*, 843.
- [310] E. L. Mackor, C. MacLean, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *8*, 393-404.
- [311] G. A. Oláh, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6908-6911.
- [312] G. A. Oláh, R. J. Spear, G. Messina, P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4051-4055.
- [313] G. A. Oláh, G. Liang, S. P. Jindal, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3259-3263.
- [314] C. MacLean, E. L. Mackor, *Discuss. Faraday Soc.* **1962**, *34*, 165-176.
- [315] M. Mudge, B. K. Ng, C. J. Onie, M. Bhadbhade, R. A. Mole, K. C. Rule, A. P. J. Stampfl, J. A. Stride, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3776-3781.
- [316] J. C. Barnes, J. D. Paton, J. R. Damewood Jr., K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4975-4979.
- [317] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, 7. Aufl.*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2007**, 122.
- [318] R. Rathore, J. Hecht, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13278-13279.
- [319] S. M. Hubig, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 831-873.
- [320] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917-1918.
- [321] K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5955-5959.
- [322] C. A. Reed, Z. Xie, *Science* **1994**, *263*, 985-986.
- [323] R. Kuroda, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4954-4959.
- [324] M. Biner, H.-B. Bürgi, A. Ludi, C. Röhr, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5197-5203.

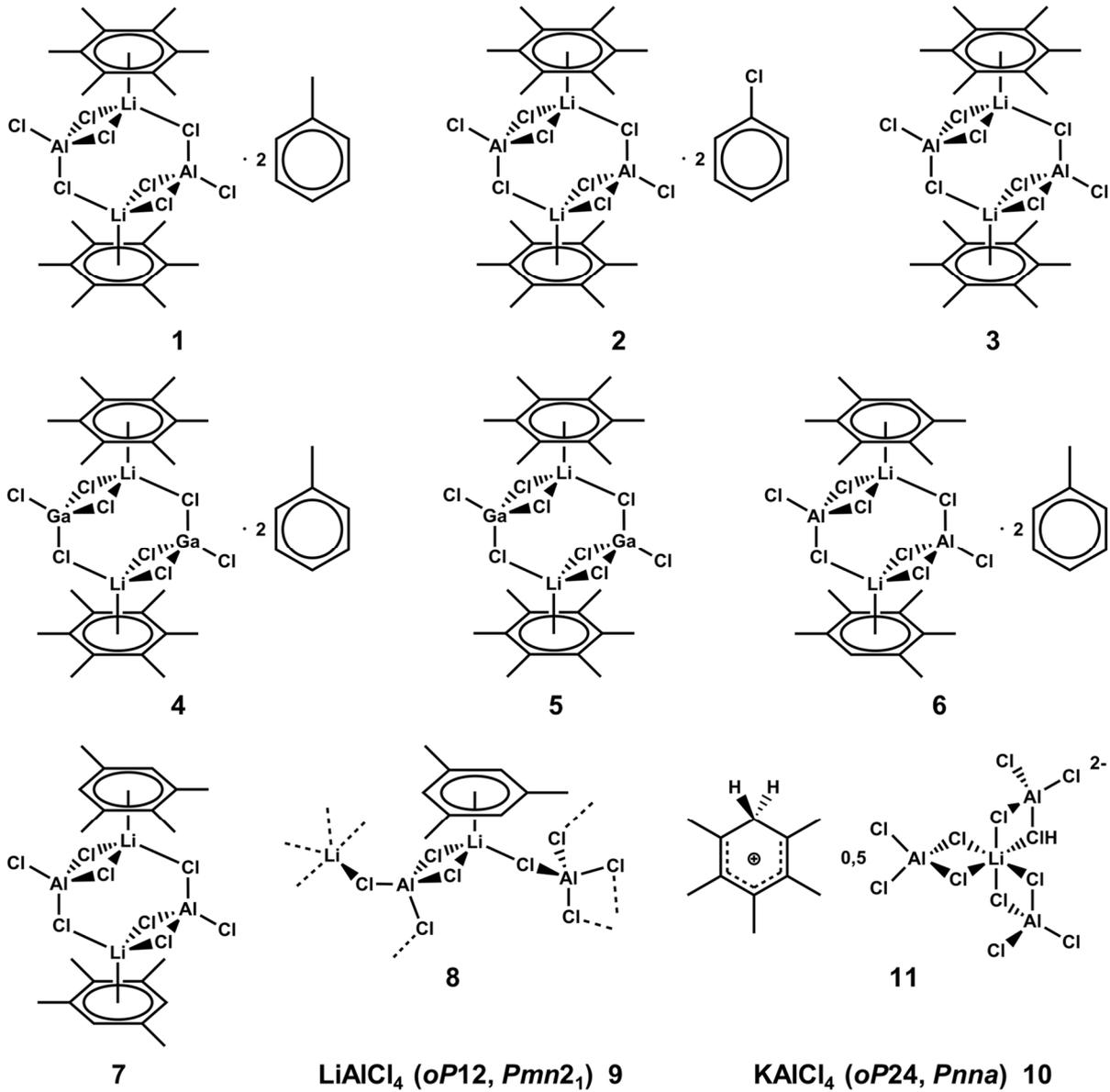
- [325] U. Keßler, R. Müller, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 1052-1058.
- [326] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [327] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154-156.
- [328] A. Stock, O. Priess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3109-3113.
- [329] A. Stock, E. Kuß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3113-3115.
- [330] A. Stock, E. Kuß, O. Priess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3115-3149.
- [331] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 111-157.
- [332] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *THE MANIPULATION OF AIR SENSITIVE-COMPOUNDS, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons Inc., New York [u.a.], **1986**, 30-40.
- [333] *X-Area, Version 1.55*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [334] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [335] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [336] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [337] *XPREP, Version 5.1*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **1997**.
- [338] *X-Red, Version 1.22*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [339] *X-Shape*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [340] *WinXPOW, Version 2.25*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2003**.
- [341] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell, Version 2.4*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, **2000**.
- [342] *TopSpin, Version 2.1.1*, Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, **2007**.
- [343] *MestReNova, Version 11.0.0*, Mestrelab Research S.L, Santiago de Compostela, **2016**.
- [344] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [345] S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 11th Ed.*, Merck Co. Inc., Rahway, **1989**.
- [346] *OPUS, Version 6.5*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2006**.
- [347] *STARe Software, Version 9.20*, Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, **2008**.
- [348] *Callidus, Version 2E3*, EuroVektor SpA, Mailand, **2008**.
- [349] *vario MICRO Software, Version 3.1.2*, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, **2015**.
- [350] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J.

## Literaturverzeichnis

- Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford, **2009**.
- [351] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 5.0.9*, Semichem Inc., Shawnee Mission, **2009**.
- [352] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876-881.

# 8 Anhang

## 8.1 Verbindungsverzeichnis



## 8.2 Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat– Toluen, $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$ (1)

Tabelle 8.1: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **1** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{[b]}$
Li1	0,2778(4)	0,7044(4)	0,4644(4)	0,035(1)
Cl1	0,3116(1)	0,5986(1)	0,3157(1)	0,037(1)
Cl2	0,4714(1)	0,2720(1)	0,5144(1)	0,037(1)
Cl3	0,6818(1)	0,5061(1)	0,3301(1)	0,036(1)
Cl4	0,4728(1)	0,3763(1)	0,1905(1)	0,060(1)
Al1	0,4816(1)	0,4397(1)	0,3327(1)	0,031(1)
C1	0,0265(2)	0,7931(2)	0,4069(2)	0,032(1)
C2	0,1083(2)	0,8900(2)	0,3188(2)	0,034(1)
C3	0,1964(2)	0,9540(2)	0,3591(2)	0,035(1)
C4	0,1999(2)	0,9233(2)	0,4863(2)	0,032(1)
C5	0,1174(2)	0,8276(2)	0,5737(2)	0,030(1)
C6	0,0316(2)	0,7617(2)	0,5342(2)	0,030(1)
C7	-0,0681(3)	0,7229(3)	0,3649(3)	0,055(1)
C8	0,0989(4)	0,9276(3)	0,1809(2)	0,058(1)
C9	0,2867(3)	1,0562(3)	0,2641(3)	0,062(1)
C10	0,2912(3)	0,9941(3)	0,5305(3)	0,054(1)
C11	0,1216(3)	0,7953(3)	0,7109(2)	0,049(1)
C12	-0,0562(3)	0,6579(3)	0,6301(3)	0,051(1)
C13	0,4430(5)	0,9855(5)	-0,0395(4)	0,058(1)
C14	0,5221(5)	0,8818(4)	0,0563(5)	0,064(2)
C15	0,6128(5)	0,9137(7)	0,1217(4)	0,080(2)
C16	0,6244(6)	1,0493(8)	0,0913(6)	0,091(3)
C17	0,5453(7)	1,1531(5)	-0,0046(6)	0,086(2)
C18	0,4546(6)	1,1211(5)	-0,0700(4)	0,075(3)
C19	0,3474(11)	0,9516(13)	-0,1133(10)	0,110(4)
C20	0,0015(7)	0,4534(5)	-0,0173(5)	0,068(2)
C21	0,1322(6)	0,4792(6)	0,0038(5)	0,098(4)
C22	0,1401(7)	0,5855(7)	0,0359(5)	0,103(3)
C23	0,0175(10)	0,6661(6)	0,0468(6)	0,175(6)
C24	-0,1132(8)	0,6403(6)	0,0257(5)	0,107(3)
C25	-0,1211(6)	0,5339(6)	-0,0064(4)	0,082(3)
C26	-0,0089(15)	0,3363(6)	-0,0493(6)	0,136(5)

## Anhang

---

H7A	-0,0594	0,7560	0,2739	0,083
H7B	-0,0396	0,6241	0,4048	0,083
H7C	-0,1665	0,7431	0,3890	0,083
H7D	-0,1176	0,6594	0,4379	0,083
H7E	-0,1374	0,7914	0,3070	0,083
H7F	-0,0105	0,6724	0,3228	0,083
H8A	0,1623	0,9961	0,1328	0,087
H8B	0,1268	0,8461	0,1660	0,087
H8C	0,0014	0,9650	0,1547	0,087
H8D	0,0314	0,8753	0,1695	0,087
H8E	0,0669	1,0254	0,1363	0,087
H8F	0,1922	0,9065	0,1477	0,087
H9A	0,2711	1,0650	0,1803	0,093
H9B	0,2607	1,1450	0,2664	0,093
H9C	0,3867	1,0247	0,2840	0,093
H9D	0,3412	1,0914	0,3068	0,093
H9E	0,3516	1,0115	0,2208	0,093
H9F	0,2256	1,1318	0,2031	0,093
H10A	0,3420	1,0576	0,4586	0,081
H10B	0,2313	1,0446	0,5715	0,081
H10C	0,3594	0,9259	0,5899	0,081
H10D	0,2797	0,9611	0,6214	0,081
H10E	0,3905	0,9742	0,5085	0,081
H10F	0,2624	1,0928	0,4901	0,081
H11A	0,0583	0,7268	0,7591	0,074
H11B	0,2184	0,7597	0,7399	0,074
H11C	0,0908	0,8786	0,7224	0,074
H11D	0,1867	0,8500	0,7218	0,074
H11E	0,0266	0,8170	0,7411	0,074
H11F	0,1542	0,6981	0,7585	0,074
H12A	-0,0396	0,6489	0,7136	0,076
H12B	-0,1567	0,6880	0,6115	0,076
H12C	-0,0293	0,5695	0,6272	0,076
H12D	-0,1108	0,6220	0,5879	0,076
H12E	0,0063	0,5829	0,6901	0,076
H12F	-0,1211	0,7015	0,6744	0,076
H14	0,5142	0,7890	0,0771	0,077
H15	0,6669	0,8428	0,1872	0,096
H16	0,6864	1,0712	0,1360	0,109
H17	0,5533	1,2458	-0,0254	0,103
H18	0,4006	1,1920	-0,1355	0,090

---

## Anhang

H19A	0,3604	1,0096	-0,2028	0,166
H19B	0,2486	0,9677	-0,0876	0,166
H19C	0,3709	0,8555	-0,0975	0,166
H21	0,2160	0,4241	-0,0036	0,118
H22	0,2294	0,6031	0,0503	0,123
H23	0,0229	0,7387	0,0687	0,210
H24	-0,1970	0,6953	0,0331	0,128
H25	-0,2104	0,5163	-0,0209	0,098
H26A	-0,0791	0,2801	0,0067	0,204
H26B	0,0835	0,2806	-0,0392	0,204
H26C	-0,0377	0,3721	-0,1361	0,204

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.2: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **1** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,028(2)	0,033(2)	0,046(2)	-0,020(2)	-0,002(1)	0,003(1)
Cl1	0,030(1)	0,036(1)	0,049(1)	-0,023(1)	-0,008(1)	0,008(1)
Cl2	0,027(1)	0,029(1)	0,052(1)	-0,016(1)	0,000(1)	-0,003(1)
Cl3	0,026(1)	0,033(1)	0,047(1)	-0,015(1)	0,001(1)	-0,003(1)
Cl4	0,057(1)	0,078(1)	0,068(1)	-0,056(1)	-0,015(1)	0,010(1)
Al1	0,025(1)	0,032(1)	0,042(1)	-0,022(1)	-0,004(1)	0,002(1)
C1	0,021(1)	0,032(1)	0,046(1)	-0,023(1)	-0,004(1)	0,005(1)
C2	0,032(1)	0,032(1)	0,034(1)	-0,014(1)	-0,003(1)	0,011(1)
C3	0,027(1)	0,023(1)	0,047(1)	-0,012(1)	0,008(1)	0,002(1)
C4	0,022(1)	0,027(1)	0,052(1)	-0,023(1)	-0,002(1)	0,003(1)
C5	0,025(1)	0,029(1)	0,036(1)	-0,017(1)	-0,002(1)	0,007(1)
C6	0,020(1)	0,026(1)	0,042(1)	-0,014(1)	0,003(1)	0,002(1)
C7	0,036(1)	0,067(2)	0,084(2)	-0,051(2)	-0,011(1)	-0,002(1)
C8	0,074(2)	0,054(2)	0,037(1)	-0,019(1)	-0,007(1)	0,018(1)
C9	0,058(2)	0,039(1)	0,073(2)	-0,013(1)	0,027(2)	-0,013(1)
C10	0,037(1)	0,050(2)	0,096(2)	-0,050(2)	-0,006(1)	-0,003(1)
C11	0,053(2)	0,055(2)	0,040(1)	-0,025(1)	-0,005(1)	0,011(1)
C12	0,040(1)	0,041(1)	0,063(2)	-0,016(1)	0,016(1)	-0,011(1)
C13	0,048(3)	0,076(4)	0,047(3)	-0,027(3)	0,014(2)	-0,003(3)
C14	0,054(4)	0,057(4)	0,052(5)	-0,005(4)	0,015(4)	0,012(3)
C15	0,060(4)	0,105(5)	0,053(4)	-0,022(4)	0,002(3)	0,010(4)
C16	0,070(5)	0,158(7)	0,074(5)	-0,072(5)	0,028(4)	-0,041(5)

## Anhang

C17	0,101(5)	0,077(4)	0,087(5)	-0,043(3)	0,051(4)	-0,038(4)
C18	0,083(6)	0,067(4)	0,058(5)	-0,018(4)	0,020(4)	0,002(4)
C19	0,078(6)	0,191(11)	0,095(7)	-0,090(7)	0,016(5)	-0,030(6)
C20	0,126(5)	0,047(3)	0,024(2)	-0,007(2)	-0,006(3)	-0,016(3)
C21	0,080(5)	0,103(7)	0,063(8)	0,010(5)	-0,017(6)	-0,009(5)
C22	0,124(5)	0,118(6)	0,042(3)	0,008(4)	-0,028(4)	-0,062(5)
C23	0,232(9)	0,167(10)	0,145(11)	-0,082(8)	-0,013(8)	-0,027(7)
C24	0,133(5)	0,069(4)	0,059(4)	0,002(3)	0,040(4)	0,038(4)
C25	0,053(4)	0,099(6)	0,038(6)	0,021(4)	0,001(4)	-0,010(4)
C26	0,35(15)	0,049(4)	0,009(3)	0,000(3)	-0,010(6)	-0,061(6)

Tabelle 8.3: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **1**.

C1–C2	1,404(3)	C2–C3	1,406(3)	C3–C4	1,401(3)
C4–C5	1,398(3)	C5–C6	1,401(3)	C6–C1	1,401(3)
C1–C7	1,513(3)	C2–C8	1,513(3)	C3–C9	1,513(3)
C4–C10	1,512(3)	C5–C11	1,513(3)	C6–C12	1,511(3)
C6–C1–C2	119,99(19)	C6–C1–C7	119,7(2)	C2–C1–C7	120,3(2)
C1–C2–C3	119,8(2)	C1–C2–C8	120,0(2)	C3–C2–C8	120,2(2)
C2–C3–C4	120,00(19)	C2–C3–C9	119,6(2)	C4–C3–C9	120,4(2)
C3–C4–C5	120,11(19)	C3–C4–C10	120,6(2)	C5–C4–C10	119,3(2)
C4–C5–C6	120,04(19)	C4–C5–C11	119,7(2)	C6–C5–C11	120,2(2)
C5–C6–C1	120,08(19)	C5–C6–C12	119,3(2)	C1–C6–C12	120,6(2)
C13–C14	1,3900	C14–C15	1,3900	C15–C16	1,3900
C16–C17	1,3900	C17–C18	1,3900	C18–C13	1,3900
C13–C19	1,5097(10)	C18–C13–C14	120,0	C18–C13–C19	119,7(6)
C14–C13–C19	120,3(6)	C13–C14–C15	120,0	C14–C15–C16	120,0
C15–C16–C17	120,0	C16–C17–C18	120,0	C17–C18–C13	120,0
C20–C21	1,3900	C21–C22	1,3900	C22–C23	1,3900
C23–C24	1,3900	C24–C25	1,3900	C25–C20	1,3900
C20–C26	1,5078(10)	C25–C20–C21	120,0	C25–C20–C26	119,5(6)
C21–C20–C26	120,5(6)	C20–C21–C22	120,0	C21–C22–C23	120,0
C22–C23–C24	120,0	C23–C24–C25	120,0	C24–C25–C20	120,0

### 8.3 Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat- Chlorbenzen, $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Li}][\text{AlCl}_4]\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (2)

Tabelle 8.4: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **2** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{[b]}$
Li1	0,2760(5)	0,7036(5)	0,4648(5)	0,032(1)
Cl1	0,3106(1)	0,5984(1)	0,3129(1)	0,034(1)
Cl2	0,4712(1)	0,2732(1)	0,5136(1)	0,034(1)
Cl3	0,6812(1)	0,5057(1)	0,3280(1)	0,034(1)
Cl4	0,4703(1)	0,3746(1)	0,1875(1)	0,055(1)
Al1	0,4804(1)	0,4390(1)	0,3308(1)	0,029(1)
C1	0,0250(3)	0,7911(3)	0,4070(3)	0,029(1)
C2	0,1058(3)	0,8872(3)	0,3181(3)	0,031(1)
C3	0,1954(3)	0,9521(3)	0,3574(3)	0,032(1)
C4	0,1999(3)	0,9229(3)	0,4856(3)	0,030(1)
C5	0,1182(3)	0,8279(3)	0,5742(3)	0,028(1)
C6	0,0313(3)	0,7613(3)	0,5349(3)	0,028(1)
C7	-0,0692(4)	0,7195(4)	0,3646(4)	0,050(1)
C8	0,0934(5)	0,9237(4)	0,1795(3)	0,051(1)
C9	0,2850(4)	1,0526(4)	0,2617(4)	0,057(1)
C10	0,2923(4)	0,9937(4)	0,5298(4)	0,049(1)
C11	0,1237(4)	0,7974(4)	0,7118(3)	0,047(1)
C12	-0,0563(4)	0,6588(4)	0,6315(4)	0,048(1)
C13	0,4372(6)	0,9882(7)	-0,0393(6)	0,052(2)
C14	0,5158(7)	0,8827(5)	0,0565(6)	0,057(3)
C15	0,6107(6)	0,9116(8)	0,1223(5)	0,074(2)
C16	0,6270(7)	1,0460(10)	0,0923(7)	0,087(3)
C17	0,5483(8)	1,1514(7)	-0,0034(7)	0,077(2)
C18	0,4534(7)	1,1226(6)	-0,0692(5)	0,063(3)
Cl5	0,3224(4)	0,9530(5)	-0,1209(3)	0,098(1)
C19	0,0204(7)	0,4483(6)	-0,0154(6)	0,052(2)
C20	0,1297(6)	0,5008(8)	0,0128(6)	0,083(4)
C21	0,0999(9)	0,6132(8)	0,0407(6)	0,089(3)
C22	-0,0392(11)	0,6731(7)	0,0402(7)	0,160(7)
C23	-0,1485(8)	0,6207(7)	0,0120(6)	0,092(3)
C24	-0,1187(7)	0,5082(7)	-0,0158(5)	0,061(3)
Cl6	0,0541(5)	0,3107(3)	-0,0500(3)	0,114(2)

## Anhang

---

H7A	-0,0612	0,7520	0,2730	0,075
H7B	-0,0397	0,6211	0,4048	0,075
H7C	-0,1678	0,7392	0,3887	0,075
H7D	-0,1179	0,6562	0,4380	0,075
H7E	-0,1395	0,7871	0,3062	0,075
H7F	-0,0113	0,6690	0,3223	0,075
H8A	0,1564	0,9918	0,1305	0,077
H8B	0,1204	0,8419	0,1645	0,077
H8C	-0,0047	0,9609	0,1538	0,077
H8D	0,0251	0,8712	0,1687	0,077
H8E	0,0610	1,0212	0,1347	0,077
H8F	0,1861	0,9022	0,1454	0,077
H9A	0,2685	1,0603	0,1777	0,086
H9B	0,2595	1,1418	0,2635	0,086
H9C	0,3853	1,0211	0,2818	0,086
H9D	0,3404	1,0885	0,3043	0,086
H9E	0,3494	1,0070	0,2185	0,086
H9F	0,2236	1,1277	0,2002	0,086
H10A	0,3426	1,0567	0,4574	0,074
H10B	0,2331	1,0446	0,5712	0,074
H10C	0,3612	0,9258	0,5895	0,074
H10D	0,2820	0,9614	0,6213	0,074
H10E	0,3915	0,9735	0,5076	0,074
H10F	0,2634	1,0922	0,4893	0,074
H11A	0,0607	0,7292	0,7605	0,070
H11B	0,2209	0,7623	0,7410	0,070
H11C	0,0929	0,8810	0,7230	0,070
H11D	0,1890	0,8525	0,7225	0,070
H11E	0,0288	0,8194	0,7420	0,070
H11F	0,1567	0,7007	0,7600	0,070
H12A	-0,0388	0,6508	0,7155	0,072
H12B	-0,1570	0,6891	0,6127	0,072
H12C	-0,0299	0,5701	0,6290	0,072
H12D	-0,1117	0,6225	0,5893	0,072
H12E	0,0066	0,5843	0,6921	0,072
H12F	-0,1206	0,7033	0,6758	0,072
H14	0,5047	0,7909	0,0769	0,068
H15	0,6645	0,8395	0,1877	0,089
H16	0,6918	1,0657	0,1373	0,105
H17	0,5594	1,2433	-0,0239	0,093
H18	0,3996	1,1947	-0,1346	0,075

---

Anhang

H20	0,2248	0,4598	0,0131	0,100
H21	0,1746	0,6491	0,0600	0,106
H22	-0,0596	0,7500	0,0593	0,192
H23	-0,2436	0,6616	0,0117	0,110
H24	-0,1934	0,4724	-0,0352	0,073

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.5: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **2** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,027(2)	0,029(2)	0,042(3)	-0,018(2)	-0,006(2)	0,006(2)
Cl1	0,027(1)	0,031(1)	0,046(1)	-0,020(1)	-0,008(1)	0,009(1)
Cl2	0,025(1)	0,026(1)	0,048(1)	-0,013(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Cl3	0,024(1)	0,028(1)	0,045(1)	-0,012(1)	0,000(1)	-0,002(1)
Cl4	0,051(1)	0,071(1)	0,062(1)	-0,050(1)	-0,016(1)	0,012(1)
Al1	0,023(1)	0,027(1)	0,039(1)	-0,018(1)	-0,004(1)	0,003(1)
C1	0,020(1)	0,028(2)	0,043(2)	-0,019(1)	-0,006(1)	0,006(1)
C2	0,029(1)	0,028(2)	0,032(2)	-0,013(1)	-0,003(1)	0,011(1)
C3	0,025(1)	0,020(1)	0,043(2)	-0,010(1)	0,006(1)	0,004(1)
C4	0,020(1)	0,024(1)	0,050(2)	-0,021(1)	-0,003(1)	0,004(1)
C5	0,023(1)	0,027(1)	0,034(2)	-0,016(1)	-0,003(1)	0,008(1)
C6	0,020(1)	0,021(1)	0,039(2)	-0,011(1)	0,002(1)	0,004(1)
C7	0,032(2)	0,061(2)	0,076(3)	-0,045(2)	-0,010(2)	-0,001(2)
C8	0,065(2)	0,049(2)	0,035(2)	-0,017(2)	-0,006(2)	0,012(2)
C9	0,049(2)	0,038(2)	0,070(3)	-0,011(2)	0,021(2)	-0,012(2)
C10	0,033(2)	0,046(2)	0,087(3)	-0,045(2)	-0,006(2)	-0,002(2)
C11	0,051(2)	0,052(2)	0,038(2)	-0,023(2)	-0,007(2)	0,012(2)
C12	0,039(2)	0,037(2)	0,058(2)	-0,011(2)	0,013(2)	-0,009(2)
C13	0,047(4)	0,062(4)	0,041(4)	-0,023(3)	0,009(3)	0,005(3)
C14	0,051(5)	0,052(5)	0,049(6)	-0,010(4)	0,009(4)	0,009(4)
C15	0,057(5)	0,093(5)	0,048(4)	-0,015(4)	0,002(3)	0,014(4)
C16	0,067(7)	0,153(7)	0,065(6)	-0,064(5)	0,018(4)	-0,036(6)
C17	0,094(6)	0,067(5)	0,079(5)	-0,041(4)	0,049(4)	-0,031(4)
C18	0,073(6)	0,052(4)	0,047(6)	-0,014(4)	0,018(4)	0,008(4)
Cl5	0,068(2)	0,171(3)	0,088(2)	-0,083(2)	-0,001(2)	-0,015(2)
C19	0,079(5)	0,044(4)	0,024(3)	-0,007(3)	0,000(3)	-0,002(3)
C20	0,068(6)	0,107(8)	0,052(9)	-0,009(7)	-0,012(6)	-0,016(6)
C21	0,126(6)	0,108(6)	0,023(3)	0,002(4)	-0,024(4)	-0,069(5)
C22	0,198(10)	0,146(11)	0,151(12)	-0,080(9)	-0,003(8)	-0,015(7)

## Anhang

C23	0,097(6)	0,089(6)	0,051(5)	-0,009(4)	0,018(4)	0,027(5)
C24	0,049(4)	0,069(6)	0,032(6)	0,012(4)	-0,010(5)	-0,010(4)
Cl6	0,229(5)	0,055(2)	0,042(1)	-0,009(1)	-0,008(2)	0,003(2)

Tabelle 8.6: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **2**.

C1–C2	1,402(4)	C2–C3	1,407(4)	C3–C4	1,404(4)
C4–C5	1,400(4)	C5–C6	1,403(4)	C6–C1	1,401(4)
C1–C7	1,514(4)	C2–C8	1,514(4)	C3–C9	1,508(4)
C4–C10	1,510(4)	C5–C11	1,509(4)	C6–C12	1,512(4)
C6–C1–C2	120,0(3)	C6–C1–C7	120,0(3)	C2–C1–C7	120,0(3)
C1–C2–C3	120,1(3)	C1–C2–C8	119,7(3)	C3–C2–C8	120,1(3)
C2–C3–C4	119,5(3)	C2–C3–C9	119,9(3)	C4–C3–C9	120,6(3)
C3–C4–C5	120,4(3)	C3–C4–C10	120,6(3)	C5–C4–C10	119,0(3)
C4–C5–C6	119,9(3)	C4–C5–C11	119,9(3)	C6–C5–C11	120,2(3)
C5–C6–C1	120,1(3)	C5–C6–C12	119,4(3)	C1–C6–C12	120,5(3)
C13–C14	1,3900	C14–C15	1,3900	C15–C16	1,3900
C16–C17	1,3900	C17–C18	1,3900	C18–C13	1,3900
C13–Cl5	1,700(6)	C18–C13–C14	120,0	C18–C13–Cl5	120,0(5)
C14–C13–Cl5	120,0(5)	C13–C14–C15	120,0	C14–C15–C16	120,0
C15–C16–C17	120,0	C16–C17–C18	120,0	C17–C18–C13	120,0
C19–C20	1,3900	C20–C21	1,3900	C21–C22	1,3900
C22–C23	1,3900	C23–C24	1,3900	C24–C19	1,3900
C19–Cl6	1,704(6)	C24–C19–C20	120,0	C24–C19–Cl6	119,1(5)
C20–C19–Cl6	120,9(5)	C19–C20–C21	120,0	C20–C21–C22	120,0
C21–C22–C23	120,0	C22–C23–C24	120,0	C23–C24–C19	120,0

## 8.4 Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>] (**3**)

Tabelle 8.7: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **3** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{[a]}}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{\text{[b]}}$
Li1	0,5463(8)	0,2697(7)	0,6798(6)	0,032(1)
Cl1	0,7577(1)	0,2719(1)	0,4775(1)	0,035(1)
Cl2	0,5102(1)	0,4648(1)	0,2816(1)	0,033(1)

## Anhang

CI3	0,7219(1)	0,6561(1)	0,3906(1)	0,035(1)
CI4	0,9379(2)	0,3978(1)	0,1705(1)	0,055(1)
AI1	0,7392(1)	0,4444(1)	0,3286(1)	0,027(1)
C1	0,4829(4)	0,0260(4)	0,7759(3)	0,024(1)
C2	0,6539(4)	0,0030(4)	0,7292(3)	0,023(1)
C3	0,7456(4)	0,0832(4)	0,7735(3)	0,026(1)
C4	0,6645(4)	0,1832(4)	0,8649(3)	0,026(1)
C5	0,4938(4)	0,2012(4)	0,9148(3)	0,024(1)
C6	0,4039(4)	0,1221(4)	0,8701(3)	0,024(1)
C7	0,3829(5)	-0,0533(4)	0,7243(4)	0,037(1)
C8	0,7418(5)	-0,1086(4)	0,6349(4)	0,035(1)
C9	0,9293(5)	0,0600(5)	0,7229(4)	0,037(1)
C10	0,7629(5)	0,2695(5)	0,9101(5)	0,042(1)
C11	0,4056(5)	0,3054(4)	1,0149(4)	0,035(1)
C12	0,2201(5)	0,1413(5)	0,9252(4)	0,035(1)
H7A	0,4563	-0,1157	0,6596	0,055
H7B	0,3225	-0,1147	0,7930	0,055
H7C	0,3054	0,0193	0,6869	0,055
H7D	0,2665	-0,0250	0,7667	0,055
H7E	0,4003	-0,0260	0,6334	0,055
H7F	0,4174	-0,1601	0,7394	0,055
H8A	0,8598	-0,1097	0,6131	0,053
H8B	0,7203	-0,2067	0,6719	0,053
H8C	0,7023	-0,0821	0,5586	0,053
H8D	0,6618	-0,1559	0,6160	0,053
H8E	0,8013	-0,0589	0,5572	0,053
H8F	0,8193	-0,1835	0,6705	0,053
H9A	0,9647	-0,0129	0,6605	0,056
H9B	0,9617	0,1535	0,6828	0,056
H9C	0,9809	0,0242	0,7924	0,056
H9D	0,9735	0,1228	0,7633	0,056
H9E	0,9765	-0,0436	0,7410	0,056
H9F	0,9573	0,0857	0,6314	0,056
H10A	0,8789	0,2436	0,8657	0,063
H10B	0,7242	0,3753	0,8929	0,063
H10C	0,7493	0,2457	1,0011	0,063
H10D	0,6894	0,3328	0,9741	0,063
H10E	0,8441	0,2011	0,9469	0,063
H10F	0,8190	0,3307	0,8387	0,063
H11A	0,4850	0,3517	1,0358	0,052

Anhang

H11B	0,3256	0,3817	0,9834	0,052
H11C	0,3489	0,2506	1,0907	0,052
H11D	0,2880	0,3043	1,0375	0,052
H11E	0,4474	0,2743	1,0899	0,052
H11F	0,4241	0,4055	0,9825	0,052
H12A	0,1856	0,2120	0,9893	0,052
H12B	0,1647	0,1782	0,8579	0,052
H12C	0,1911	0,0461	0,9639	0,052
H12D	0,1753	0,0789	0,8848	0,052
H12E	0,1962	0,1127	1,0162	0,052
H12F	0,1699	0,2447	0,9102	0,052

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.8: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **3** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,042(4)	0,021(3)	0,030(3)	0,003(2)	-0,010(3)	-0,007(3)
Cl1	0,038(1)	0,028(1)	0,028(1)	0,004(1)	-0,003(1)	0,005(1)
Cl2	0,042(1)	0,023(1)	0,036(1)	-0,003(1)	-0,016(1)	-0,003(1)
Cl3	0,043(1)	0,026(1)	0,037(1)	-0,002(1)	-0,016(1)	-0,006(1)
Cl4	0,048(1)	0,058(1)	0,035(1)	-0,002(1)	0,012(1)	0,009(1)
Al1	0,031(1)	0,022(1)	0,022(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,002(1)
C1	0,027(2)	0,016(2)	0,030(2)	0,001(1)	-0,012(2)	-0,004(1)
C2	0,027(2)	0,016(2)	0,023(2)	-0,001(1)	-0,007(1)	0,001(1)
C3	0,024(2)	0,024(2)	0,028(2)	0,003(2)	-0,009(2)	-0,001(1)
C4	0,031(2)	0,021(2)	0,028(2)	0,000(1)	-0,013(2)	-0,004(2)
C5	0,030(2)	0,019(2)	0,021(2)	0,002(1)	-0,008(1)	0,000(1)
C6	0,025(2)	0,022(2)	0,023(2)	0,002(1)	-0,006(1)	-0,001(1)
C7	0,035(2)	0,027(2)	0,053(3)	-0,008(2)	-0,018(2)	-0,006(2)
C8	0,035(2)	0,031(2)	0,037(2)	-0,012(2)	-0,005(2)	0,001(2)
C9	0,023(2)	0,043(2)	0,042(2)	-0,004(2)	-0,007(2)	-0,001(2)
C10	0,037(2)	0,043(2)	0,053(3)	-0,017(2)	-0,018(2)	-0,006(2)
C11	0,042(2)	0,030(2)	0,030(2)	-0,009(2)	-0,006(2)	-0,004(2)
C12	0,027(2)	0,037(2)	0,037(2)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,005(2)

Tabelle 8.9: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] im Festkörper von **3**.

C1–C2	1,402(5)	C2–C3	1,420(5)	C3–C4	1,406(5)
-------	----------	-------	----------	-------	----------

## Anhang

C4–C5	1,406(5)	C5–C6	1,404(5)	C6–C1	1,402(5)
C1–C7	1,518(5)	C2–C8	1,510(5)	C3–C9	1,508(5)
C4–C10	1,511(5)	C5–C11	1,508(5)	C6–C12	1,516(5)
C6–C1–C2	120,3(3)	C6–C1–C7	119,8(3)	C2–C1–C7	119,9(3)
C1–C2–C3	119,5(3)	C1–C2–C8	120,8(3)	C3–C2–C8	119,6(3)
C2–C3–C4	119,7(3)	C2–C3–C9	119,8(3)	C4–C3–C9	120,5(3)
C3–C4–C5	120,4(3)	C3–C4–C10	119,3(3)	C5–C4–C10	120,3(3)
C4–C5–C6	119,5(3)	C4–C5–C11	121,0(3)	C6–C5–C11	119,5(3)
C5–C6–C1	120,5(3)	C5–C6–C12	119,2(3)	C1–C6–C12	120,3(3)

### 8.5 Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat–Toluen, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>]·((CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (4)

Tabelle 8.10: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **4** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	x/a	y/b	z/c	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>[a]</sup> bzw. <i>U</i> <sub>eq</sub> <sup>[b]</sup>
Li1	0,2771(5)	0,7046(5)	0,4640(5)	0,032(1)
Ga1	0,4813(1)	0,4397(1)	0,3324(1)	0,029(1)
Cl1	0,3077(1)	0,6011(1)	0,3140(1)	0,035(1)
Cl2	0,4719(1)	0,2693(1)	0,5186(1)	0,035(1)
Cl3	0,6852(1)	0,5072(1)	0,3306(1)	0,034(1)
Cl4	0,4736(1)	0,3740(1)	0,1882(1)	0,057(1)
C1	0,0259(3)	0,7939(3)	0,4063(3)	0,030(1)
C2	0,1071(3)	0,8907(3)	0,3184(3)	0,033(1)
C3	0,1957(3)	0,9547(3)	0,3574(3)	0,033(1)
C4	0,1993(3)	0,9237(3)	0,4857(3)	0,031(1)
C5	0,1176(3)	0,8276(3)	0,5732(3)	0,028(1)
C6	0,0311(3)	0,7616(3)	0,5343(3)	0,029(1)
C7	-0,0695(4)	0,7230(4)	0,3655(4)	0,052(1)
C8	0,0973(5)	0,9291(4)	0,1792(3)	0,056(1)
C9	0,2858(5)	1,0567(4)	0,2627(5)	0,060(1)
C10	0,2915(4)	0,9944(4)	0,5291(5)	0,054(1)
C11	0,1225(4)	0,7958(4)	0,7097(3)	0,049(1)
C12	-0,0575(4)	0,6580(4)	0,6300(4)	0,049(1)
C13	0,4426(7)	0,9848(7)	-0,0396(6)	0,056(2)
C14	0,5216(8)	0,8814(6)	0,0567(6)	0,062(3)
C15	0,6120(7)	0,9139(9)	0,1219(6)	0,077(3)
C16	0,6233(9)	1,0499(10)	0,0907(8)	0,086(3)

## Anhang

C17	0,5443(9)	1,1533(7)	-0,0056(8)	0,079(3)
C18	0,4539(8)	1,1207(6)	-0,0707(6)	0,067(3)
C19	0,3468(14)	0,9504(15)	-0,1130(13)	0,098(5)
C20	0,0001(9)	0,4539(7)	-0,0177(6)	0,061(2)
C21	0,1328(8)	0,4763(8)	0,0026(7)	0,088(4)
C22	0,1455(9)	0,5815(9)	0,0349(8)	0,092(3)
C23	0,0256(12)	0,6644(8)	0,0470(9)	0,155(7)
C24	-0,1070(10)	0,6420(8)	0,0267(8)	0,098(3)
C25	-0,1198(7)	0,5368(8)	-0,0056(6)	0,077(3)
C26	-0,0155(18)	0,3388(8)	-0,0510(8)	0,117(5)
H7A	-0,1179	0,6590	0,4391	0,078
H7B	-0,1397	0,7913	0,3083	0,078
H7C	-0,0126	0,6730	0,3226	0,078
H7D	-0,0623	0,7565	0,2742	0,078
H7E	-0,0405	0,6242	0,4050	0,078
H7F	-0,1676	0,7426	0,3907	0,078
H8A	0,1606	0,9978	0,1311	0,084
H8B	0,1251	0,8477	0,1641	0,084
H8C	-0,0001	0,9666	0,1531	0,084
H8D	0,0298	0,8769	0,1678	0,084
H8E	0,0653	1,0270	0,1347	0,084
H8F	0,1905	0,9081	0,1458	0,084
H9A	0,3409	1,0914	0,3056	0,092
H9B	0,3502	1,0122	0,2189	0,092
H9C	0,2249	1,1328	0,2020	0,092
H9D	0,2698	1,0663	0,1788	0,092
H9E	0,2605	1,1454	0,2654	0,092
H9F	0,3858	1,0248	0,2823	0,092
H10A	0,3416	1,0583	0,4567	0,080
H10B	0,2324	1,0445	0,5708	0,080
H10C	0,3603	0,9261	0,5879	0,080
H10D	0,2813	0,9610	0,6202	0,080
H10E	0,3905	0,9748	0,5062	0,080
H10F	0,2626	1,0932	0,4890	0,080
H11A	0,0598	0,7269	0,7586	0,073
H11B	0,2195	0,7608	0,7384	0,073
H11C	0,0915	0,8792	0,7211	0,073
H11D	0,1874	0,8511	0,7201	0,073
H11E	0,0277	0,8171	0,7403	0,073
H11F	0,1557	0,6987	0,7576	0,073

## Anhang

H12A	-0,1113	0,6218	0,5877	0,074
H12B	0,0045	0,5832	0,6908	0,074
H12C	-0,1229	0,7021	0,6735	0,074
H12D	-0,0419	0,6496	0,7136	0,074
H12E	-0,1576	0,6882	0,6105	0,074
H12F	-0,0302	0,5693	0,6278	0,074
H14	0,5139	0,7884	0,0780	0,075
H15	0,6660	0,8433	0,1877	0,093
H16	0,6851	1,0722	0,1353	0,104
H17	0,5521	1,2462	-0,0268	0,095
H18	0,3999	1,1914	-0,1365	0,081
H19A	0,2501	0,9930	-0,1082	0,147
H19B	0,3481	0,8511	-0,0777	0,147
H19C	0,3800	0,9849	-0,2007	0,147
H21	0,2147	0,4197	-0,0057	0,106
H22	0,2362	0,5968	0,0487	0,110
H23	0,0343	0,7363	0,0691	0,186
H24	-0,1890	0,6986	0,0350	0,117
H25	-0,2104	0,5215	-0,0194	0,092
H26A	-0,0894	0,2862	0,0028	0,175
H26B	0,0743	0,2790	-0,0387	0,175
H26C	-0,0416	0,3766	-0,1388	0,175

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.11: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **4** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,027(2)	0,027(2)	0,040(3)	-0,014(2)	-0,005(2)	0,004(2)
Ga1	0,023(1)	0,030(1)	0,040(1)	-0,020(1)	-0,004(1)	0,003(1)
Cl1	0,027(1)	0,034(1)	0,046(1)	-0,022(1)	-0,008(1)	0,008(1)
Cl2	0,025(1)	0,028(1)	0,050(1)	-0,016(1)	0,000(1)	-0,003(1)
Cl3	0,024(1)	0,031(1)	0,045(1)	-0,014(1)	0,000(1)	-0,003(1)
Cl4	0,054(1)	0,075(1)	0,066(1)	-0,053(1)	-0,014(1)	0,009(1)
C1	0,020(1)	0,030(2)	0,044(2)	-0,022(1)	-0,004(1)	0,004(1)
C2	0,034(2)	0,029(2)	0,031(2)	-0,013(1)	-0,002(1)	0,013(1)
C3	0,026(2)	0,024(1)	0,044(2)	-0,013(1)	0,007(1)	0,003(1)
C4	0,021(1)	0,025(1)	0,052(2)	-0,023(1)	-0,001(1)	0,002(1)
C5	0,023(1)	0,028(1)	0,035(2)	-0,017(1)	-0,003(1)	0,007(1)
C6	0,020(1)	0,023(1)	0,041(2)	-0,013(1)	0,002(1)	0,002(1)

## Anhang

C7	0,033(2)	0,063(2)	0,080(3)	-0,049(2)	-0,011(2)	0,000(2)
C8	0,071(3)	0,054(2)	0,034(2)	-0,018(2)	-0,007(2)	0,018(2)
C9	0,053(2)	0,040(2)	0,071(3)	-0,012(2)	0,025(2)	-0,011(2)
C10	0,034(2)	0,051(2)	0,098(3)	-0,053(2)	-0,006(2)	-0,003(2)
C11	0,055(2)	0,053(2)	0,039(2)	-0,025(2)	-0,006(2)	0,011(2)
C12	0,040(2)	0,037(2)	0,062(2)	-0,014(2)	0,015(2)	-0,011(2)
C13	0,050(4)	0,067(4)	0,047(4)	-0,025(4)	0,016(3)	-0,003(3)
C14	0,056(5)	0,059(5)	0,048(5)	-0,009(4)	0,013(4)	0,009(4)
C15	0,063(5)	0,098(5)	0,051(5)	-0,022(4)	0,004(4)	0,011(5)
C16	0,067(7)	0,140(7)	0,070(6)	-0,060(6)	0,021(5)	-0,032(6)
C17	0,093(6)	0,072(5)	0,079(5)	-0,040(4)	0,045(4)	-0,033(4)
C18	0,072(6)	0,060(5)	0,053(6)	-0,016(5)	0,016(5)	0,005(5)
C19	0,075(8)	0,165(12)	0,074(7)	-0,071(8)	0,011(6)	-0,018(8)
C20	0,103(6)	0,051(4)	0,025(3)	-0,009(3)	-0,005(4)	-0,016(4)
C21	0,073(5)	0,095(8)	0,060(9)	0,004(6)	-0,016(6)	-0,010(6)
C22	0,103(6)	0,104(7)	0,047(5)	0,000(4)	-0,027(5)	-0,037(5)
C23	0,188(10)	0,153(11)	0,141(12)	-0,077(9)	-0,013(8)	-0,022(7)
C24	0,112(6)	0,074(6)	0,060(5)	-0,006(4)	0,033(5)	0,032(5)
C25	0,054(5)	0,089(6)	0,035(6)	0,020(5)	0,002(5)	-0,007(5)
C26	0,280(16)	0,056(5)	0,012(4)	0,002(4)	-0,013(7)	-0,058(8)

Tabelle 8.12: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **4**.

C1–C2	1,398(5)	C2–C3	1,401(5)	C3–C4	1,411(5)
C4–C5	1,395(4)	C5–C6	1,403(4)	C6–C1	1,406(5)
C1–C7	1,516(4)	C2–C8	1,526(5)	C3–C9	1,509(5)
C4–C10	1,512(4)	C5–C11	1,506(5)	C6–C12	1,512(4)
C6–C1–C2	120,2(3)	C6–C1–C7	119,0(3)	C2–C1–C7	120,8(3)
C1–C2–C3	120,2(3)	C1–C2–C8	120,0(3)	C3–C2–C8	119,7(3)
C2–C3–C4	119,5(3)	C2–C3–C9	120,1(3)	C4–C3–C9	120,4(3)
C3–C4–C5	120,2(3)	C3–C4–C10	120,2(3)	C5–C4–C10	119,6(3)
C4–C5–C6	120,3(3)	C4–C5–C11	119,5(3)	C6–C5–C11	120,3(3)
C5–C6–C1	119,6(3)	C5–C6–C12	119,8(3)	C1–C6–C12	120,6(3)
C13–C14	1,3900	C14–C15	1,3900	C15–C16	1,3900
C16–C17	1,3900	C17–C18	1,3900	C18–C13	1,3900
C13–C19	1,5099(10)	C18–C13–C14	120,0	C18–C13–C19	119,6(7)
C14–C13–C19	120,4(7)	C13–C14–C15	120,0	C14–C15–C16	120,0
C15–C16–C17	120,0	C16–C17–C18	120,0	C17–C18–C13	120,0
C20–C21	1,3900	C21–C22	1,3900	C22–C23	1,3900

## Anhang

C23–C24	1,3900	C24–C25	1,3900	C25–C20	1,3900
C20–C26	1,5090(10)	C25–C20–C21	120,0	C25–C20–C26	119,4(7)
C21–C20–C26	120,6(7)	C20–C21–C22	120,0	C21–C22–C23	120,0
C22–C23–C24	120,0	C23–C24–C25	120,0	C24–C25–C20	120,0

### 8.6 Anhang (Hexamethylbenzen)lithium-tetrachloridogallat, [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Li][GaCl<sub>4</sub>] (5)

Tabelle 8.13: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **5** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{[b]}$
Li1	0,5451(7)	0,2701(6)	0,6798(5)	0,028(1)
Ga1	0,7391(1)	0,4444(1)	0,3282(1)	0,026(1)
Cl1	0,7595(1)	0,2678(1)	0,4786(1)	0,034(1)
Cl2	0,5040(1)	0,4661(1)	0,2827(1)	0,032(1)
Cl3	0,7211(1)	0,6602(1)	0,3912(1)	0,034(1)
Cl4	0,9396(1)	0,3982(1)	0,1661(1)	0,054(1)
C1	0,4830(4)	0,0245(3)	0,7759(3)	0,024(1)
C2	0,4035(4)	0,1208(3)	0,8704(3)	0,022(1)
C3	0,4943(4)	0,2009(3)	0,9144(3)	0,023(1)
C4	0,6651(4)	0,1828(3)	0,8644(3)	0,024(1)
C5	0,7453(4)	0,0827(4)	0,7729(3)	0,023(1)
C6	0,6547(4)	0,0018(3)	0,7295(3)	0,022(1)
C7	0,3825(5)	-0,0551(4)	0,7253(4)	0,036(1)
C8	0,2197(4)	0,1402(4)	0,9253(4)	0,034(1)
C9	0,4065(5)	0,3056(4)	1,0146(3)	0,034(1)
C10	0,7636(5)	0,2705(5)	0,9097(4)	0,041(1)
C11	0,9299(4)	0,0596(4)	0,7226(4)	0,035(1)
C12	0,7408(5)	-0,1106(4)	0,6358(4)	0,034(1)
H7A	0,4554	-0,1175	0,6605	0,054
H7B	0,3224	-0,1167	0,7942	0,054
H7C	0,3047	0,0173	0,6883	0,054
H7D	0,2663	-0,0271	0,7681	0,054
H7E	0,3993	-0,0280	0,6345	0,054
H7F	0,4169	-0,1619	0,7404	0,054
H8A	0,1855	0,2108	0,9895	0,050
H8B	0,1646	0,1772	0,8581	0,050

## Anhang

H8C	0,1901	0,0450	0,9640	0,050
H8D	0,1746	0,0779	0,8849	0,050
H8E	0,1955	0,1115	1,0163	0,050
H8F	0,1701	0,2437	0,9104	0,050
H9A	0,2889	0,3037	1,0379	0,051
H9B	0,4491	0,2752	1,0892	0,051
H9C	0,4247	0,4058	0,9818	0,051
H9D	0,4862	0,3527	1,0347	0,051
H9E	0,3260	0,3813	0,9834	0,051
H9F	0,3505	0,2507	1,0908	0,051
H10A	0,8797	0,2448	0,8656	0,061
H10B	0,7250	0,3761	0,8921	0,061
H10C	0,7496	0,2471	1,0007	0,061
H10D	0,6899	0,3339	0,9734	0,061
H10E	0,8445	0,2025	0,9468	0,061
H10F	0,8199	0,3315	0,8383	0,061
H11A	0,9654	-0,0131	0,6601	0,053
H11B	0,9627	0,1533	0,6828	0,053
H11C	0,9810	0,0237	0,7922	0,053
H11D	0,9740	0,1224	0,7633	0,053
H11E	0,9767	-0,0440	0,7406	0,053
H11F	0,9584	0,0855	0,6312	0,053
H12A	0,8591	-0,1122	0,6135	0,052
H12B	0,7183	-0,2083	0,6732	0,052
H12C	0,7010	-0,0842	0,5597	0,052
H12D	0,6599	-0,1576	0,6174	0,052
H12E	0,8007	-0,0615	0,5577	0,052
H12F	0,8179	-0,1856	0,6713	0,052

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.14: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **5** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,034(3)	0,019(3)	0,025(3)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
Ga1	0,029(1)	0,022(1)	0,021(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,001(1)
Cl1	0,038(1)	0,029(1)	0,027(1)	0,004(1)	-0,004(1)	0,005(1)
Cl2	0,040(1)	0,023(1)	0,036(1)	-0,002(1)	-0,015(1)	-0,004(1)
Cl3	0,043(1)	0,026(1)	0,037(1)	-0,003(1)	-0,015(1)	-0,007(1)
Cl4	0,048(1)	0,059(1)	0,032(1)	-0,002(1)	0,012(1)	0,007(1)

## Anhang

C1	0,027(2)	0,019(2)	0,027(2)	-0,001(1)	-0,010(1)	-0,004(1)
C2	0,019(2)	0,020(2)	0,023(2)	0,004(1)	-0,005(1)	-0,001(1)
C3	0,028(2)	0,019(2)	0,021(2)	0,000(1)	-0,009(1)	0,000(1)
C4	0,026(2)	0,022(2)	0,025(2)	0,001(1)	-0,011(1)	-0,002(1)
C5	0,020(2)	0,025(2)	0,024(2)	0,003(1)	-0,007(1)	-0,003(1)
C6	0,027(2)	0,015(1)	0,022(2)	0,001(1)	-0,006(1)	0,000(1)
C7	0,035(2)	0,029(2)	0,049(2)	-0,008(2)	-0,014(2)	-0,007(2)
C8	0,024(2)	0,036(2)	0,036(2)	-0,002(2)	-0,003(2)	-0,002(2)
C9	0,039(2)	0,033(2)	0,028(2)	-0,009(2)	-0,006(2)	-0,003(2)
C10	0,034(2)	0,041(2)	0,056(3)	-0,016(2)	-0,019(2)	-0,008(2)
C11	0,022(2)	0,041(2)	0,040(2)	-0,002(2)	-0,005(2)	-0,004(2)
C12	0,032(2)	0,030(2)	0,036(2)	-0,012(2)	-0,004(2)	0,003(2)

Tabelle 8.15: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **5**.

C1–C2	1,407(4)	C2–C3	1,408(4)	C3–C4	1,406(5)
C4–C5	1,408(5)	C5–C6	1,409(5)	C6–C1	1,408(5)
C1–C7	1,514(5)	C2–C8	1,516(5)	C3–C9	1,512(4)
C4–C10	1,516(5)	C5–C11	1,515(5)	C6–C12	1,509(4)
C6–C1–C2	120,2(3)	C6–C1–C7	120,4(3)	C2–C1–C7	119,5(3)
C1–C2–C3	120,2(3)	C1–C2–C8	120,5(3)	C3–C2–C8	119,3(3)
C2–C3–C4	119,7(3)	C2–C3–C9	119,4(3)	C4–C3–C9	120,9(3)
C3–C4–C5	120,1(3)	C3–C4–C10	120,1(3)	C5–C4–C10	119,8(3)
C4–C5–C6	120,2(3)	C4–C5–C11	120,0(3)	C6–C5–C11	119,7(3)
C5–C6–C1	119,5(3)	C5–C6–C12	120,4(3)	C1–C6–C12	120,1(3)

## 8.7 Anhang (Pentamethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat– Toluen, $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Li}[\text{AlCl}_4]\cdot(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$ (**6**)

Tabelle 8.16: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **6** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{[a]}}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{\text{[b]}}$
Li1	0,2863(6)	0,7087(6)	0,4502(6)	0,048(1)
Cl1	0,3150(1)	0,5941(1)	0,3133(1)	0,047(1)
Cl2	0,4661(1)	0,2665(1)	0,5223(1)	0,044(1)
Cl3	0,6853(1)	0,5025(1)	0,3303(1)	0,046(1)
Cl4	0,4778(1)	0,3755(1)	0,1903(1)	0,070(1)

## Anhang

AI1	0,4840(1)	0,4360(1)	0,3336(1)	0,038(1)
C1	0,0384(8)	0,7702(8)	0,5213(5)	0,044(1)
C2	0,0310(17)	0,7943(16)	0,3946(6)	0,043(1)
C3	0,1134(8)	0,8900(7)	0,2944(5)	0,047(1)
C4	0,2011(6)	0,9591(5)	0,3266(6)	0,053(1)
C5	0,2079(5)	0,9371(5)	0,4506(6)	0,048(1)
C6	0,1267(6)	0,8427(5)	0,5492(5)	0,046(1)
C7	-0,0509(6)	0,6683(6)	0,6281(6)	0,066(2)
C8	-0,0644(7)	0,7169(7)	0,3627(7)	0,066(2)
C9	0,1112(6)	0,9256(6)	0,1562(4)	0,072(2)
C10	0,3025(6)	1,0177(6)	0,4783(8)	0,080(2)
C11	0,1314(6)	0,8184(6)	0,6860(5)	0,071(2)
C1B	0,0900(50)	0,8040(40)	0,5770(20)	0,044(6)
C2B	0,0200(80)	0,7500(70)	0,5170(30)	0,043(6)
C3B	0,0330(150)	0,8000(140)	0,3820(30)	0,043(5)
C4B	0,1250(70)	0,9010(60)	0,3150(30)	0,040(5)
C5B	0,2020(50)	0,9490(50)	0,3750(30)	0,042(5)
C6B	0,1830(40)	0,9030(40)	0,5070(30)	0,042(6)
C7B	0,0630(50)	0,7410(50)	0,7220(20)	0,078(10)
C8B	-0,0670(60)	0,6300(50)	0,5980(40)	0,073(11)
C9B	-0,0620(50)	0,7620(40)	0,3160(40)	0,045(8)
C10B	0,2950(40)	1,0610(30)	0,2860(30)	0,069(9)
C11B	0,2630(50)	0,9550(50)	0,5760(40)	0,071(10)
C13	0,4494(9)	0,9844(7)	-0,0593(6)	0,068(2)
C14	0,5206(9)	0,8793(6)	0,0434(7)	0,079(3)
C15	0,5870(9)	0,9088(11)	0,1251(6)	0,102(4)
C16	0,5822(11)	1,0433(13)	0,1041(9)	0,106(4)
C17	0,5109(10)	1,1483(9)	0,0014(9)	0,095(3)
C18	0,4445(9)	1,1189(6)	-0,0803(7)	0,069(3)
C19	0,3740(16)	0,9517(13)	-0,1458(12)	0,107(4)
C20	0,0156(12)	0,4453(9)	-0,0112(9)	0,094(3)
C21	0,1384(9)	0,4872(10)	0,0063(8)	0,114(5)
C22	0,1301(11)	0,6029(11)	0,0250(9)	0,107(3)
C23	-0,0010(14)	0,6765(9)	0,0261(11)	0,164(7)
C24	-0,1237(10)	0,6345(10)	0,0085(9)	0,120(4)
C25	-0,1154(10)	0,5189(11)	-0,0101(8)	0,099(4)
C26	0,0250(20)	0,3214(11)	-0,0343(14)	0,159(7)
H4	0,2579	1,0235	0,2602	0,064
H7A	-0,0947	0,7071	0,6852	0,099
H7B	0,0096	0,5840	0,6774	0,099

## Anhang

---

H7C	-0,1255	0,6477	0,5912	0,099
H8A	-0,0481	0,6188	0,4209	0,099
H8B	-0,0423	0,7327	0,2736	0,099
H8C	-0,1643	0,7493	0,3730	0,099
H9A	0,1299	0,8420	0,1460	0,108
H9B	0,1846	0,9868	0,1065	0,108
H9C	0,0175	0,9717	0,1251	0,108
H10A	0,3714	0,9543	0,5404	0,119
H10B	0,2440	1,0737	0,5140	0,119
H10C	0,3534	1,0772	0,3983	0,119
H11A	0,1937	0,8801	0,6883	0,106
H11B	0,1684	0,7233	0,7395	0,106
H11C	0,0352	0,8360	0,7192	0,106
H4B	0,1358	0,9387	0,2236	0,048
H7D	0,0308	0,6504	0,7533	0,117
H7E	-0,0114	0,7997	0,7435	0,117
H7F	0,1504	0,7331	0,7615	0,117
H8D	-0,1115	0,6065	0,5409	0,109
H8E	-0,1402	0,6549	0,6510	0,109
H8F	-0,0036	0,5511	0,6531	0,109
H9D	-0,1501	0,7349	0,3690	0,068
H9E	-0,0139	0,6849	0,3019	0,068
H9F	-0,0836	0,8402	0,2327	0,068
H10D	0,3737	1,0601	0,3329	0,103
H10E	0,2379	1,1496	0,2548	0,103
H10F	0,3333	1,0442	0,2127	0,103
H11D	0,2014	1,0257	0,5912	0,107
H11E	0,3480	0,9945	0,5228	0,107
H11F	0,2914	0,8792	0,6583	0,107
H14	0,5240	0,7874	0,0577	0,095
H15	0,6357	0,8370	0,1953	0,122
H16	0,6275	1,0635	0,1600	0,127
H17	0,5076	1,2403	-0,0129	0,114
H18	0,3958	1,1906	-0,1505	0,083
H19A	0,3980	1,0143	-0,2360	0,161
H19B	0,2709	0,9625	-0,1278	0,161
H19C	0,4042	0,8572	-0,1299	0,161
H21	0,2280	0,4369	0,0056	0,137
H22	0,2140	0,6316	0,0370	0,129
H23	-0,0066	0,7555	0,0389	0,196
H24	-0,2133	0,6849	0,0093	0,144

---

## Anhang

H25	-0,1993	0,4902	-0,0222	0,119
H26A	-0,0702	0,3055	-0,0438	0,238
H26B	0,0676	0,2412	0,0389	0,238
H26C	0,0850	0,3373	-0,1130	0,238

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.17: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **6** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,040(3)	0,044(3)	0,058(3)	-0,026(2)	-0,010(2)	0,011(2)
Cl1	0,039(1)	0,045(1)	0,059(1)	-0,027(1)	-0,014(1)	0,012(1)
Cl2	0,036(1)	0,035(1)	0,055(1)	-0,017(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
Cl3	0,032(1)	0,041(1)	0,059(1)	-0,019(1)	0,000(1)	-0,003(1)
Cl4	0,072(1)	0,089(1)	0,071(1)	-0,058(1)	-0,018(1)	0,012(1)
Al1	0,032(1)	0,036(1)	0,046(1)	-0,022(1)	-0,006(1)	0,004(1)
C1	0,029(3)	0,040(3)	0,056(2)	-0,020(2)	-0,003(2)	0,009(2)
C2	0,026(2)	0,041(3)	0,064(3)	-0,028(3)	-0,010(3)	0,008(2)
C3	0,040(3)	0,040(3)	0,051(2)	-0,017(2)	-0,010(2)	0,014(2)
C4	0,041(2)	0,033(2)	0,068(3)	-0,012(3)	0,001(3)	0,004(2)
C5	0,037(2)	0,034(2)	0,078(3)	-0,030(3)	-0,010(3)	0,006(2)
C6	0,038(3)	0,041(3)	0,063(3)	-0,032(2)	-0,012(2)	0,016(2)
C7	0,050(3)	0,057(3)	0,074(3)	-0,021(3)	0,007(3)	0,002(2)
C8	0,045(3)	0,070(5)	0,090(5)	-0,040(4)	-0,017(3)	-0,003(3)
C9	0,074(3)	0,073(3)	0,047(2)	-0,016(2)	-0,010(2)	0,026(3)
C10	0,057(3)	0,060(3)	0,141(6)	-0,061(4)	-0,025(3)	0,006(2)
C11	0,074(4)	0,077(4)	0,071(3)	-0,048(3)	-0,022(3)	0,029(3)
C1B	0,040(11)	0,039(10)	0,046(7)	-0,016(7)	0,002(7)	0,004(7)
C2B	0,037(9)	0,033(10)	0,052(8)	-0,016(7)	0,001(7)	0,000(7)
C3B	0,036(8)	0,042(10)	0,051(8)	-0,022(7)	-0,002(7)	0,000(6)
C4B	0,036(10)	0,037(8)	0,043(7)	-0,017(6)	0,002(7)	0,001(6)
C5B	0,041(11)	0,034(7)	0,046(8)	-0,014(7)	0,001(8)	-0,003(7)
C6B	0,040(11)	0,039(9)	0,048(8)	-0,021(7)	-0,003(7)	0,004(7)
C7B	0,090(20)	0,084(19)	0,051(9)	-0,029(11)	0,006(10)	0,005(14)
C8B	0,060(13)	0,071(18)	0,071(17)	-0,015(12)	0,005(13)	-0,028(14)
C9B	0,038(12)	0,040(17)	0,053(15)	-0,019(13)	0,000(11)	0,000(11)
C10B	0,045(15)	0,048(10)	0,090(16)	-0,013(11)	0,017(13)	-0,016(10)
C11B	0,075(18)	0,074(17)	0,084(16)	-0,051(14)	-0,012(13)	-0,008(12)
C13	0,069(5)	0,057(4)	0,077(5)	-0,033(4)	0,015(4)	-0,006(4)
C14	0,070(6)	0,067(5)	0,072(6)	-0,013(4)	0,008(5)	0,000(5)

## Anhang

C15	0,096(7)	0,106(6)	0,076(6)	-0,025(5)	0,002(5)	0,003(6)
C16	0,106(8)	0,147(8)	0,083(7)	-0,065(6)	0,003(6)	-0,028(7)
C17	0,105(8)	0,091(6)	0,097(7)	-0,051(5)	0,012(5)	-0,020(5)
C18	0,078(6)	0,054(4)	0,064(5)	-0,019(4)	0,009(5)	-0,011(4)
C19	0,118(10)	0,128(10)	0,101(9)	-0,070(7)	0,000(7)	-0,028(8)
C20	0,154(7)	0,077(5)	0,047(4)	-0,028(4)	0,007(5)	-0,013(5)
C21	0,094(6)	0,132(8)	0,083(9)	-0,024(7)	-0,002(7)	-0,004(6)
C22	0,120(7)	0,120(7)	0,059(5)	-0,012(5)	-0,019(5)	-0,039(6)
C23	0,211(10)	0,158(10)	0,151(13)	-0,099(9)	-0,002(9)	-0,012(7)
C24	0,115(6)	0,134(8)	0,077(6)	-0,036(6)	0,023(6)	0,022(6)
C25	0,077(5)	0,128(8)	0,052(7)	-0,003(6)	-0,008(5)	-0,023(6)
C26	0,309(18)	0,103(9)	0,058(8)	-0,031(7)	0,016(10)	-0,047(9)

Tabelle 8.18: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **6**.

C1–C2	1,396(7)	C2–C3	1,408(7)	C3–C4	1,402(7)
C4–C5	1,370(7)	C5–C6	1,388(7)	C6–C1	1,404(7)
C1–C7	1,509(7)	C2–C8	1,522(7)	C3–C9	1,486(7)
C5–C10	1,516(6)	C6–C11	1,509(7)	C6–C1–C2	120,1(5)
C6–C1–C7	119,9(5)	C2–C1–C7	120,0(5)	C1–C2–C3	120,2(5)
C1–C2–C8	120,7(5)	C3–C2–C8	119,1(5)	C2–C3–C4	117,9(5)
C2–C3–C9	124,6(5)	C4–C3–C9	117,5(5)	C3–C4–C5	122,3(4)
C4–C5–C6	119,8(4)	C4–C5–C10	119,5(5)	C6–C5–C10	120,7(6)
C5–C6–C1	119,8(4)	C5–C6–C11	120,5(5)	C1–C6–C11	119,7(5)
C1B–C2B	1,396(19)	C2B–C3B	1,41(2)	C3B–C4B	1,39(2)
C4B–C5B	1,38(2)	C5B–C6B	1,384(18)	C6B–C1B	1,390(18)
C1B–C7B	1,509(19)	C2B–C8B	1,520(19)	C3B–C9B	1,49(2)
C5B–C10B	1,514(18)	C6B–C11B	1,514(18)	C6B–C1B–C2B	120,5(17)
C6B–C1B–C7B	125(2)	C2B–C1B–C7B	115(2)	C1B–C2B–C3B	121,2(19)
C1B–C2B–C8B	120(2)	C3B–C2B–C8B	119(2)	C2B–C3B–C4B	116,6(19)
C2B–C3B–C9B	121(3)	C4B–C3B–C9B	122(3)	C3B–C4B–C5B	122,5(19)
C4B–C5B–C6B	120,2(17)	C4B–C5B–C10B	115(2)	C6B–C5B–C10B	124(2)
C5B–C6B–C1B	118,8(16)	C5B–C6B–C11B	122(2)	C1B–C6B–C11B	119(2)
C13–C14	1,3900	C14–C15	1,3900	C15–C16	1,3900
C16–C17	1,3900	C17–C18	1,3900	C18–C13	1,3900
C13–C19	1,5100(11)	C18–C13–C14	120,0	C18–C13–C19	120,1(7)
C14–C13–C19	119,9(7)	C13–C14–C15	120,0	C14–C15–C16	120,0
C15–C16–C17	120,0	C16–C17–C18	120,0	C17–C18–C13	120,0

## Anhang

C20–C21	1,3900	C21–C22	1,3900	C22–C23	1,3900
C23–C24	1,3900	C24–C25	1,3900	C25–C20	1,3900
C20–C26	1,5092(11)	C25–C20–C21	120,0	C25–C20–C26	120,1(8)
C21–C20–C26	119,9(8)	C20–C21–C22	120,0	C21–C22–C23	120,0
C22–C23–C24	120,0	C23–C24–C25	120,0	C24–C25–C20	120,0

### 8.8 Anhang (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)lithium-tetrachloridoaluminat, $[(1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}][\text{AlCl}_4]$ (7)

Tabelle 8.19: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **7** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{[b]}$
Li1	0,5218(4)	0,3083(3)	0,5416(3)	0,049(1)
Cl1	0,3728(1)	0,3824(1)	0,5121(1)	0,054(1)
Cl2	0,5346(1)	0,4401(1)	0,6568(1)	0,052(1)
Cl3	0,3902(2)	0,6270(1)	0,5871(1)	0,049(1)
Cl3B	0,3787(18)	0,6178(17)	0,5592(13)	0,038(4)
Cl4	0,3122(1)	0,4464(1)	0,7305(1)	0,066(1)
Cl4B	0,2837(9)	0,4363(10)	0,6948(10)	0,041(3)
Al1	0,3996(1)	0,4753(1)	0,6241(1)	0,046(1)
C1	0,6098(3)	0,1573(4)	0,5268(2)	0,044(1)
C2	0,6125(2)	0,1789(4)	0,6163(2)	0,041(1)
C3	0,5328(2)	0,1789(2)	0,6630(2)	0,041(1)
C4	0,4515(2)	0,1583(2)	0,6229(3)	0,042(1)
C5	0,4496(3)	0,1362(2)	0,5314(3)	0,046(1)
C6	0,5303(3)	0,1364(2)	0,4838(2)	0,046(1)
C7	0,6989(3)	0,2029(3)	0,6636(3)	0,061(1)
C8	0,3681(2)	0,1590(3)	0,6787(3)	0,062(1)
C9	0,3625(3)	0,1129(3)	0,4864(3)	0,071(1)
C10	0,5326(3)	0,1148(3)	0,3853(2)	0,066(1)
C1B	0,6230(20)	0,1660(70)	0,5460(20)	0,043(6)
C2B	0,5900(20)	0,1820(60)	0,6310(20)	0,045(6)
C3B	0,4980(20)	0,1720(40)	0,6430(20)	0,045(5)
C4B	0,4421(17)	0,1480(40)	0,5720(20)	0,042(5)
C5B	0,4781(17)	0,1350(30)	0,4869(18)	0,038(5)
C6B	0,5705(19)	0,1430(40)	0,4750(18)	0,038(6)
C7B	0,6570(30)	0,2210(40)	0,6980(30)	0,062(9)
C8B	0,3435(18)	0,1340(40)	0,5870(30)	0,068(9)

Anhang

C9B	0,4200(20)	0,1080(30)	0,4080(20)	0,056(9)
C10B	0,6130(30)	0,1250(30)	0,3840(20)	0,047(8)
H1	0,6638	0,1568	0,4938	0,053
H3	0,5339	0,1935	0,7245	0,049
H7A	0,7480	0,1668	0,6357	0,091
H7B	0,6942	0,1837	0,7260	0,091
H7C	0,7105	0,2736	0,6596	0,091
H8A	0,3265	0,2081	0,6554	0,094
H8B	0,3835	0,1754	0,7401	0,094
H8C	0,3402	0,0940	0,6769	0,094
H9A	0,3700	0,1175	0,4220	0,107
H9B	0,3170	0,1600	0,5057	0,107
H9C	0,3438	0,0462	0,5023	0,107
H10A	0,4952	0,1624	0,3539	0,099
H10B	0,5101	0,0483	0,3746	0,099
H10C	0,5941	0,1197	0,3638	0,099
H1B	0,6856	0,1718	0,5372	0,051
H3B	0,4732	0,1828	0,6996	0,053
H7D	0,6809	0,2843	0,6774	0,093
H7E	0,7064	0,1743	0,7050	0,093
H7F	0,6280	0,2307	0,7558	0,093
H8D	0,3180	0,0985	0,5362	0,101
H8E	0,3147	0,1980	0,5926	0,101
H8F	0,3338	0,0956	0,6411	0,101
H9D	0,4552	0,1131	0,3537	0,084
H9E	0,3694	0,1534	0,4052	0,084
H9F	0,3983	0,0408	0,4154	0,084
H10D	0,5957	0,0602	0,3623	0,071
H10E	0,6779	0,1288	0,3896	0,071
H10F	0,5922	0,1757	0,3427	0,071

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.20: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von 7 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,059(3)	0,035(2)	0,051(2)	0,001(2)	0,004(2)	0,009(2)
Cl1	0,058(1)	0,040(1)	0,063(1)	-0,001(1)	-0,009(1)	0,002(1)
Cl2	0,065(1)	0,043(1)	0,047(1)	0,001(1)	-0,007(1)	0,007(1)

## Anhang

CI3	0,069(1)	0,030(1)	0,047(1)	0,004(1)	0,010(1)	0,009(1)
CI3B	0,047(7)	0,033(6)	0,034(9)	0,007(6)	0,004(7)	0,001(4)
CI4	0,082(1)	0,053(1)	0,063(1)	0,016(1)	0,027(1)	0,009(1)
CI4B	0,047(5)	0,041(5)	0,035(6)	0,010(5)	0,000(4)	0,005(4)
AI1	0,058(1)	0,030(1)	0,049(1)	0,006(1)	0,009(1)	0,006(1)
C1	0,055(2)	0,033(2)	0,045(2)	0,008(2)	0,009(2)	0,010(2)
C2	0,045(2)	0,033(2)	0,045(2)	0,010(2)	0,002(1)	0,004(2)
C3	0,051(2)	0,032(1)	0,039(2)	0,004(1)	0,003(1)	0,000(2)
C4	0,047(2)	0,027(1)	0,052(2)	0,004(1)	0,004(1)	0,001(1)
C5	0,061(2)	0,024(1)	0,053(2)	0,002(2)	-0,007(2)	0,002(1)
C6	0,075(3)	0,023(1)	0,040(2)	0,001(1)	0,001(2)	0,009(2)
C7	0,053(2)	0,063(2)	0,067(2)	0,011(2)	-0,008(2)	-0,003(2)
C8	0,054(2)	0,052(2)	0,081(3)	0,007(2)	0,018(2)	-0,002(2)
C9	0,076(3)	0,047(2)	0,091(3)	-0,006(2)	-0,025(2)	0,001(2)
C10	0,108(4)	0,045(2)	0,045(2)	-0,005(2)	-0,006(2)	0,008(2)
C1B	0,045(9)	0,034(12)	0,050(9)	-0,002(7)	-0,002(7)	0,004(6)
C2B	0,051(9)	0,037(10)	0,047(9)	-0,002(6)	0,000(6)	0,007(6)
C3B	0,051(9)	0,037(9)	0,046(9)	-0,002(6)	0,003(7)	0,008(6)
C4B	0,048(8)	0,032(9)	0,047(10)	0,002(6)	0,002(7)	0,004(6)
C5B	0,043(9)	0,025(9)	0,046(9)	0,005(6)	-0,001(6)	0,004(6)
C6B	0,043(9)	0,025(11)	0,048(9)	-0,001(7)	0,000(6)	0,004(6)
C7B	0,067(14)	0,058(19)	0,062(13)	0,003(12)	-0,011(11)	0,001(13)
C8B	0,054(9)	0,070(20)	0,082(19)	0,011(15)	0,008(9)	0,001(8)
C9B	0,059(14)	0,050(18)	0,060(12)	-0,009(11)	-0,013(10)	0,012(12)
C10B	0,057(15)	0,029(15)	0,056(10)	-0,007(9)	0,010(9)	-0,002(12)

Tabelle 8.21: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von 7.

C1–C2	1,383(5)	C2–C3	1,388(4)	C3–C4	1,391(5)
C4–C5	1,413(5)	C5–C6	1,408(6)	C6–C1	1,387(6)
C2–C7	1,516(5)	C4–C8	1,508(5)	C5–C9	1,506(5)
C6–C10	1,515(5)	C6–C1–C2	121,7(3)	C1–C2–C3	118,1(3)
C1–C2–C7	122,1(3)	C3–C2–C7	119,9(3)	C2–C3–C4	122,4(3)
C3–C4–C5	119,0(3)	C3–C4–C8	118,9(3)	C5–C4–C8	122,0(4)
C4–C5–C6	118,7(3)	C4–C5–C9	120,1(4)	C6–C5–C9	121,1(4)
C5–C6–C1	120,1(3)	C5–C6–C10	121,3(4)	C1–C6–C10	118,6(4)
C1B–C2B	1,391(18)	C2B–C3B	1,393(18)	C3B–C4B	1,391(18)
C4B–C5B	1,409(18)	C5B–C6B	1,402(18)	C6B–C1B	1,372(18)
C2B–C7B	1,531(18)	C4B–C8B	1,508(18)	C5B–C9B	1,514(18)

## Anhang

C6B–C10B	1,528(18)	C6B–C1B–C2B	123,3(18)	C1B–C2B–C3B	117,0(17)
C1B–C2B–C7B	115(2)	C3B–C2B–C7B	127(2)	C2B–C3B–C4B	121,7(18)
C3B–C4B–C5B	119,6(16)	C3B–C4B–C8B	121(2)	C5B–C4B–C8B	120(2)
C4B–C5B–C6B	119,1(16)	C4B–C5B–C9B	122(2)	C6B–C5B–C9B	119(2)
C5B–C6B–C1B	119,1(17)	C5B–C6B–C10B	121(2)	C1B–C6B–C10B	120(2)

### 8.9 Anhang (1,3,5-Trimethylbenzen)dilithium-bis(tetrachloridoaluminat), Li[(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Li][AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (8)

Tabelle 8.22: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **8** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{[a]}}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{\text{[b]}}$
Li1	0,5789(4)	0,1242(4)	0,3330(3)	0,034(1)
Li2	0,2331(5)	0,3007(5)	0,0081(4)	0,044(1)
Cl1	0,4975(1)	-0,1383(1)	0,3356(1)	0,034(1)
Cl2	0,6295(1)	-0,1766(1)	0,0869(1)	0,037(1)
Cl3	0,2335(1)	-0,4504(1)	0,0693(1)	0,041(1)
Cl4	0,5427(9)	-0,4699(5)	0,1924(6)	0,043(1)
Cl4B	0,5765(18)	-0,4395(17)	0,2132(12)	0,069(1)
Cl5	0,3973(1)	0,0177(1)	0,1234(1)	0,036(1)
Cl6	0,3370(1)	0,1502(1)	0,3833(1)	0,031(1)
Cl7	0,1332(1)	0,1725(1)	0,1394(1)	0,030(1)
Cl8	0,0136(1)	-0,1852(1)	0,1618(1)	0,045(1)
Al1	0,4821(1)	-0,3016(1)	0,1758(1)	0,027(1)
Al2	0,2171(1)	0,0375(1)	0,1984(1)	0,024(1)
C1	0,7653(2)	0,4056(2)	0,3821(2)	0,030(1)
C2	0,8158(2)	0,3245(2)	0,3010(2)	0,030(1)
C3	0,8658(2)	0,2290(2)	0,3301(2)	0,029(1)
C4	0,8713(2)	0,2173(2)	0,4382(2)	0,031(1)
C5	0,8202(2)	0,2997(2)	0,5169(2)	0,030(1)
C6	0,7678(2)	0,3955(2)	0,4907(2)	0,029(1)
C7	0,8186(3)	0,3419(3)	0,1857(2)	0,048(1)
C8	0,9351(3)	0,1196(3)	0,4702(3)	0,051(1)
C9	0,7160(3)	0,4862(3)	0,5784(2)	0,045(1)
H1	0,7284	0,4695	0,3627	0,036
H3	0,8970	0,1702	0,2747	0,035
H5	0,8211	0,2906	0,5904	0,036

## Anhang

H7A	0,7794	0,4134	0,1805	0,072
H7B	0,9301	0,3842	0,1811	0,072
H7C	0,7481	0,2395	0,1207	0,072
H7D	0,8590	0,2781	0,1410	0,072
H7E	0,7083	0,3072	0,1404	0,072
H7F	0,8903	0,4519	0,2008	0,072
H8A	0,9653	0,0702	0,4044	0,077
H8B	1,0310	0,1866	0,5399	0,077
H8C	0,8506	0,0386	0,4870	0,077
H8D	0,9326	0,1267	0,5498	0,077
H8E	0,8669	0,0103	0,4143	0,077
H8F	1,0473	0,1583	0,4673	0,077
H9A	0,7259	0,4643	0,6492	0,067
H9B	0,7858	0,5983	0,5992	0,067
H9C	0,6027	0,4550	0,5439	0,067
H9D	0,6837	0,5474	0,5457	0,067
H9E	0,6238	0,4134	0,5956	0,067
H9F	0,8069	0,5567	0,6510	0,067

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.23: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **8** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,026(2)	0,027(2)	0,038(2)	0,008(2)	0,005(1)	0,010(2)
Li2	0,050(2)	0,044(2)	0,054(2)	0,024(2)	0,025(2)	0,031(2)
Cl1	0,044(1)	0,025(1)	0,025(1)	0,008(1)	0,012(1)	0,013(1)
Cl2	0,046(1)	0,035(1)	0,044(1)	0,020(1)	0,028(1)	0,024(1)
Cl3	0,035(1)	0,030(1)	0,040(1)	0,004(1)	0,004(1)	0,010(1)
Cl4	0,047(2)	0,029(2)	0,053(2)	0,012(2)	0,008(2)	0,025(2)
Cl4B	0,089(3)	0,074(3)	0,105(4)	0,062(3)	0,050(2)	0,067(3)
Cl5	0,039(1)	0,053(1)	0,028(1)	0,015(1)	0,015(1)	0,032(1)
Cl6	0,028(1)	0,037(1)	0,021(1)	0,006(1)	0,004(1)	0,015(1)
Cl7	0,036(1)	0,035(1)	0,030(1)	0,015(1)	0,013(1)	0,024(1)
Cl8	0,035(1)	0,029(1)	0,048(1)	0,015(1)	-0,004(1)	0,003(1)
Al1	0,032(1)	0,022(1)	0,029(1)	0,010(1)	0,011(1)	0,015(1)
Al2	0,022(1)	0,024(1)	0,021(1)	0,006(1)	0,004(1)	0,011(1)
C1	0,026(1)	0,022(1)	0,041(1)	0,013(1)	0,008(1)	0,011(1)
C2	0,022(1)	0,028(1)	0,029(1)	0,009(1)	0,005(1)	0,006(1)
C3	0,022(1)	0,025(1)	0,034(1)	0,005(1)	0,010(1)	0,010(1)

## Anhang

C4	0,018(1)	0,028(1)	0,043(1)	0,016(1)	0,008(1)	0,009(1)
C5	0,021(1)	0,032(1)	0,028(1)	0,011(1)	0,004(1)	0,007(1)
C6	0,020(1)	0,019(1)	0,033(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,004(1)
C7	0,049(1)	0,061(2)	0,039(1)	0,026(1)	0,016(1)	0,025(1)
C8	0,039(1)	0,056(2)	0,080(2)	0,042(2)	0,021(1)	0,031(1)
C9	0,039(1)	0,031(1)	0,048(1)	0,000(1)	0,017(1)	0,013(1)

Tabelle 8.24: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **8**.

C1–C2	1,393(3)	C2–C3	1,388(3)	C3–C4	1,389(3)
C4–C5	1,388(3)	C5–C6	1,391(3)	C6–C1	1,390(3)
C2–C7	1,507(3)	C4–C8	1,510(3)	C6–C9	1,504(3)
C6–C1–C2	121,70(18)	C1–C2–C3	118,17(18)	C1–C2–C7	120,92(19)
C3–C2–C7	120,90(19)	C2–C3–C4	121,68(18)	C3–C4–C5	118,61(18)
C3–C4–C8	120,6(2)	C5–C4–C8	120,8(2)	C4–C5–C6	121,45(18)
C5–C6–C1	118,35(17)	C5–C6–C9	120,5(2)	C1–C6–C9	121,18(19)

## 8.10 Anhang Lithiumtetrachloridoaluminat, $\text{LiAlCl}_4(oP12, Pmn2_1)$ (**9**)

Tabelle 8.25: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **9** erhaltene Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{[a]}$
Li1	0,2460(20)	0,1671(19)	0,4930(30)	0,035(3)
Cl1	0	0,3145(2)	0,3483(2)	0,031(1)
Cl2	0,2248(1)	0,1804(1)	0,8803(1)	0,032(1)
Cl3	0,5	0,3545(2)	0,3896(3)	0,030(1)
Al1	0	0,3312(2)	–0,0004(3)	0,023(1)

[a] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.26: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **9** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,043(8)	0,033(6)	0,029(8)	0,000(4)	0,002(6)	0,001(6)
Cl1	0,030(1)	0,040(1)	0,021(1)	0,001(1)	0	0
Cl2	0,031(1)	0,031(1)	0,032(1)	0,002(1)	0,007(1)	0,008(1)
Cl3	0,030(1)	0,023(1)	0,036(1)	–0,006(1)	0	0
Al1	0,024(1)	0,021(1)	0,023(1)	0,001(1)	0	0

## 8.11 Anhang Kaliumtetrachloridoaluminat, $\text{KAlCl}_4$ (oP24, *Pnna*) (10)

Tabelle 8.27: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **10** erhaltene Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{[a]}$
K1	0,6848(2)	0,25	0,25	0,029(1)
Cl1	0,3237(1)	0,1710(1)	0,0585(1)	0,032(1)
Cl2	0,0143(1)	0,0403(1)	0,3131(1)	0,029(1)
Al1	0,25	0	0,1842(2)	0,022(1)

[a] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.28: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **10** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
K1	0,024(1)	0,030(1)	0,032(1)	-0,006(1)	0	0
Cl1	0,029(1)	0,038(1)	0,028(1)	0,010(1)	-0,002(1)	-0,006(1)
Cl2	0,024(1)	0,033(1)	0,030(1)	0,000(1)	0,006(1)	0,003(1)
Al1	0,018(1)	0,027(1)	0,022(1)	0	0	-0,001(1)

## 8.12 Anhang Lithium-bis(pentamethylbenzenium)-tris(tetrachloridoaluminat), $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2]_2[\text{Li}(\text{AlCl}_4)_3]$ (11)

Tabelle 8.29: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **11** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}$ bzw. $U_{\text{eq}}^{[b]}$
Li1	0,7466(5)	0,5124(3)	0,2576(2)	0,046(1)
Cl1	0,6180(1)	0,6234(1)	0,3031(1)	0,040(1)
Cl2	0,8689(1)	0,6185(1)	0,1982(1)	0,042(1)
Cl3	0,8743(1)	0,7603(1)	0,3091(1)	0,059(1)
Cl4	0,6212(1)	0,7621(1)	0,1881(1)	0,058(1)
Cl5	0,9355(1)	0,5197(1)	0,3434(1)	0,043(1)
Cl6	0,6542(1)	0,4097(1)	0,3393(1)	0,052(1)
Cl7	0,9816(1)	0,3275(1)	0,3713(1)	0,051(1)
Cl8	0,8339(1)	0,4400(1)	0,4817(1)	0,055(1)
Cl9	0,5604(1)	0,5034(1)	0,1704(1)	0,038(1)

## Anhang

CI10	0,8468(1)	0,3996(1)	0,1948(1)	0,051(1)
CI11	0,5372(1)	0,3152(1)	0,1334(1)	0,054(1)
CI12	0,7329(1)	0,4316(1)	0,0422(1)	0,058(1)
AI1	0,7451(1)	0,6954(1)	0,2490(1)	0,035(1)
AI2	0,8526(1)	0,4210(1)	0,3852(1)	0,035(1)
AI3	0,6690(1)	0,4097(1)	0,1334(1)	0,035(1)
C1	0,2427(3)	0,4635(2)	0,2458(1)	0,040(1)
C2	0,2229(2)	0,5032(2)	0,1867(1)	0,040(1)
C3	0,2253(2)	0,5798(2)	0,1852(1)	0,038(1)
C4	0,2424(2)	0,6196(1)	0,2418(1)	0,033(1)
C5	0,2565(2)	0,5838(1)	0,3003(1)	0,032(1)
C6	0,2624(2)	0,5073(1)	0,3029(1)	0,035(1)
C7	0,2014(4)	0,4555(2)	0,1302(1)	0,062(1)
C8	0,2106(3)	0,6221(2)	0,1252(1)	0,059(1)
C9	0,2456(3)	0,7032(2)	0,2397(1)	0,051(1)
C10	0,2646(3)	0,6309(2)	0,3583(1)	0,046(1)
C11	0,2889(3)	0,4646(2)	0,3619(1)	0,046(1)
C12	0,2032(3)	0,3284(2)	0,5312(1)	0,049(1)
C13	0,1258(3)	0,2593(2)	0,5202(1)	0,042(1)
C14	0,1883(2)	0,1988(1)	0,4949(1)	0,036(1)
C15	0,3298(3)	0,2045(1)	0,4804(1)	0,035(1)
C16	0,4095(3)	0,2706(1)	0,4902(1)	0,036(1)
C17	0,3476(3)	0,3322(1)	0,5143(1)	0,041(1)
C18	-0,0223(3)	0,2591(2)	0,5371(2)	0,061(1)
C19	0,1107(3)	0,1272(2)	0,4813(1)	0,049(1)
C20	0,3970(3)	0,1378(2)	0,4533(2)	0,051(1)
C21	0,5594(3)	0,2710(2)	0,4743(1)	0,049(1)
C22	0,4205(4)	0,4051(2)	0,5253(2)	0,058(1)
H1A	0,1730(30)	0,4270(18)	0,2527(14)	0,057(9)
H1B	0,3160(40)	0,4281(19)	0,2417(15)	0,065(10)
H7A	0,2176	0,4028	0,1410	0,093
H7B	0,2659	0,4709	0,0988	0,093
H7C	0,1066	0,4616	0,1136	0,093
H8A	0,1325	0,6568	0,1268	0,088
H8B	0,1945	0,5868	0,0909	0,088
H8C	0,2952	0,6506	0,1186	0,088
H9A	0,1515	0,7228	0,2416	0,076
H9B	0,2861	0,7196	0,2011	0,076
H9C	0,3014	0,7222	0,2752	0,076
H10A	0,2583	0,5984	0,3947	0,069

Anhang

H10B	0,1882	0,6669	0,3574	0,069
H10C	0,3524	0,6580	0,3606	0,069
H11A	0,3829	0,4746	0,3779	0,069
H11B	0,2782	0,4108	0,3538	0,069
H11C	0,2230	0,4803	0,3926	0,069
H12A	0,2040(30)	0,3433(18)	0,5745(16)	0,065(9)
H12B	0,1530(30)	0,3706(19)	0,5141(15)	0,063(9)
H18A	-0,0460	0,3079	0,5546	0,091
H18B	-0,0370	0,2197	0,5678	0,091
H18C	-0,0809	0,2494	0,5000	0,091
H19A	0,0205	0,1295	0,5001	0,074
H19B	0,1632	0,0847	0,4987	0,074
H19C	0,0980	0,1209	0,4364	0,074
H20A	0,4413	0,1079	0,4865	0,076
H20B	0,4666	0,1543	0,4246	0,076
H20C	0,3274	0,1073	0,4309	0,076
H21A	0,6071	0,2293	0,4953	0,073
H21B	0,6016	0,3185	0,4878	0,073
H21C	0,5667	0,2657	0,4294	0,073
H22A	0,4885	0,3996	0,5597	0,086
H22B	0,3534	0,4438	0,5355	0,086
H22C	0,4673	0,4198	0,4877	0,086

[a] Für alle Wasserstoffatome.

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 8.30: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **11** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ].

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,046(3)	0,045(3)	0,048(3)	-0,001(2)	0,002(2)	0,002(2)
Cl1	0,035(1)	0,038(1)	0,047(1)	-0,002(1)	0,014(1)	-0,001(1)
Cl2	0,036(1)	0,046(1)	0,045(1)	0,004(1)	0,013(1)	0,001(1)
Cl3	0,061(1)	0,054(1)	0,061(1)	-0,007(1)	-0,008(1)	-0,021(1)
Cl4	0,060(1)	0,048(1)	0,064(1)	0,013(1)	-0,008(1)	0,010(1)
Cl5	0,032(1)	0,044(1)	0,052(1)	0,012(1)	0,001(1)	-0,006(1)
Cl6	0,035(1)	0,058(1)	0,064(1)	0,010(1)	-0,004(1)	-0,012(1)
Cl7	0,058(1)	0,043(1)	0,054(1)	-0,005(1)	0,001(1)	0,011(1)
Cl8	0,073(1)	0,056(1)	0,037(1)	0,000(1)	0,011(1)	0,006(1)
Cl9	0,033(1)	0,036(1)	0,046(1)	-0,004(1)	0,004(1)	0,006(1)
Cl10	0,041(1)	0,049(1)	0,062(1)	-0,001(1)	-0,005(1)	0,013(1)
Cl11	0,064(1)	0,036(1)	0,063(1)	0,003(1)	-0,002(1)	-0,010(1)

## Anhang

CI12	0,082(1)	0,053(1)	0,042(1)	-0,001(1)	0,023(1)	0,002(1)
AI1	0,033(1)	0,032(1)	0,040(1)	0,002(1)	0,001(1)	-0,003(1)
AI2	0,034(1)	0,035(1)	0,035(1)	0,003(1)	0,003(1)	-0,001(1)
AI3	0,039(1)	0,030(1)	0,036(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,003(1)
C1	0,038(1)	0,036(1)	0,047(2)	-0,005(1)	0,010(1)	-0,004(1)
C2	0,027(1)	0,056(2)	0,038(1)	-0,011(1)	0,006(1)	-0,004(1)
C3	0,024(1)	0,052(2)	0,037(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,003(1)
C4	0,021(1)	0,039(1)	0,040(1)	0,001(1)	0,007(1)	0,001(1)
C5	0,023(1)	0,040(1)	0,035(1)	-0,004(1)	0,008(1)	-0,003(1)
C6	0,025(1)	0,042(1)	0,038(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,001(1)
C7	0,065(2)	0,076(2)	0,047(2)	-0,022(2)	0,007(1)	-0,011(2)
C8	0,056(2)	0,083(2)	0,039(2)	0,013(2)	0,010(1)	0,012(2)
C9	0,052(2)	0,040(2)	0,059(2)	0,007(1)	0,001(1)	-0,001(1)
C10	0,051(2)	0,050(2)	0,038(1)	-0,009(1)	0,011(1)	-0,006(1)
C11	0,044(2)	0,049(2)	0,046(2)	0,008(1)	0,002(1)	0,004(1)
C12	0,060(2)	0,045(2)	0,042(2)	-0,003(1)	0,005(1)	0,020(1)
C13	0,041(1)	0,055(2)	0,030(1)	0,009(1)	0,001(1)	0,013(1)
C14	0,036(1)	0,045(1)	0,027(1)	0,004(1)	-0,001(1)	0,003(1)
C15	0,043(1)	0,038(1)	0,026(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,007(1)
C16	0,040(1)	0,039(1)	0,029(1)	0,003(1)	0,001(1)	0,001(1)
C17	0,054(2)	0,038(1)	0,031(1)	0,003(1)	-0,002(1)	0,007(1)
C18	0,046(2)	0,080(2)	0,057(2)	0,009(2)	0,013(1)	0,019(2)
C19	0,042(2)	0,060(2)	0,045(2)	0,002(1)	0,002(1)	-0,007(1)
C20	0,047(2)	0,040(2)	0,066(2)	-0,010(1)	0,014(1)	0,003(1)
C21	0,046(2)	0,046(2)	0,054(2)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,005(1)
C22	0,072(2)	0,043(2)	0,057(2)	-0,004(1)	-0,003(2)	0,000(2)

Tabelle 8.31: Ausgewählte und im Rahmen des Ergebnisteils nicht angegebene Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **11**.

C2–C7	1,495(4)	C3–C8	1,502(4)	C4–C9	1,493(4)
C5–C10	1,508(3)	C6–C11	1,498(3)		
C6–C1–C2	119,0(2)	C6–C1–H1A	108(2)	C6–C1–H1B	111(2)
C2–C1–H1A	113(2)	C2–C1–H1B	108(2)	C1–C2–C3	120,1(2)
C1–C2–C7	116,5(3)	C3–C2–C7	123,3(3)	C2–C3–C4	118,7(2)
C2–C3–C8	121,6(3)	C4–C3–C8	119,7(3)	C3–C4–C5	123,2(2)
C3–C4–C9	118,5(2)	C5–C4–C9	118,4(2)	C4–C5–C6	119,3(2)
C4–C5–C10	119,3(2)	C6–C5–C10	121,4(2)	C5–C6–C1	119,5(2)
C5–C6–C11	123,3(2)	C1–C6–C11	117,2(2)		
C13–C18	1,498(4)	C14–C19	1,506(4)	C15–C20	1,489(3)

## Anhang

C16–C21	1,508(4)	C17–C22	1,494(4)		
C17–C12–C13	119,5(2)	C17–C12–H12A	105(2)	C17–C12–H12B	110(2)
C13–C12–H12A	112(2)	C13–C12–H12B	110(2)	C12–C13–C14	120,0(2)
C12–C13–C18	117,2(3)	C14–C13–C18	122,8(3)	C13–C14–C15	118,6(2)
C13–C14–C19	121,5(2)	C15–C14–C19	119,8(2)	C14–C15–C16	123,5(2)
C14–C15–C20	118,1(2)	C16–C15–C20	118,4(2)	C15–C16–C17	118,6(2)
C15–C16–C21	119,7(2)	C17–C16–C21	121,7(2)	C16–C17–C12	119,8(2)
C16–C17–C22	123,2(3)	C12–C17–C22	117,0(2)		

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 01.08.2017

Stephan Wilhelm Prömper