Philipps-Universität Marburg

Synthese und Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium, Gallium und Indium

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg vorgelegt von
Christian Heinrich Emden
aus (Neunkirchen/Saar)
Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
am 21.06.2005 angenommen.

Erstgutachter Prof. Dr. Werner Uhl

Zweitgutachter Prof. Dr. Berhard Neumüller

Tag der mündlichen Prüfung am 23.09.2005

INHALTSVERZEICHNIS

1. Liste der verwendeten Abkürzungen 1

2. Einleitung 3

3. Umsetzungen von Dialkylgalliumhalogeniden mit Hydrazinderivaten im Verhältnis 1:1 9

3.1 Einleitung 9

3.2 Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)-di(*tert*-butyl)galliumchlorid **1** 9

3.2.1 Diskussion der Kristallstruktur von **1** 10

3.3 Synthese von (Phenylhydrazin)-di(*tert*-butyl)galliumchlorid **2** . 12

3.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **2** 12

3.4 Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)-dimethylgalliumchlorid **3a** und **3b** 14

3.4.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **3a** und **3b** . . . 15

4. Bildung von Dialkylgalliumhydraziden durch Salzeliminierung . . . 19

4.1 Einleitung 19

4.2 Umsetzung von (*tert*-Butylhydrazin)-di(ethyl)galliumchlorid mit Butyllithium 19

4.3 Synthese von Di(*tert*-butyl)gallium-*tert*-butylhydrazid **4** . . . 21

4.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **4** 23

4.4 Synthese von Di(*tert*-butyl)galliumphenylhydrazid **5** 25

4.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **5** 29

5. Addukte von Dialkylindiumchloriden mit Hydrazinderivaten 33

5.1 Einleitung 33

5.2 1:1-Addukte von Dialkylindiumchloriden mit Organylhydrazinen 33
5.2.1 Diskussion der Kristallstruktur von **6** 35
5.2.2 Diskussion der Kristallstruktur von **7** 39
5.3 Asymmetrische Spaltung von Dimethylindiumchlorid mit *tert*-Butylhydrazin 41
5.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **8** 42
5.4 Umsetzung von Dimethylindiumchlorid mit Hydrazinen im Molverhältnis 2:1 45
5.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **9** 46
5.4.2 Diskussion der Kristallstruktur von **10** 49

6. Reaktionen von Trialkylindiumverbindungen mit Hydrazinderivaten 55
6.1 Einleitung 55
6.2 Synthese von Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid **11** 55
6.2.1 Diskussion der Struktur von **11** 56
6.3 Synthese von Trimethylindium-*tert*-butylhydrazin 57
6.4 Synthese von Dimethylindiumphenylhydrazid **12** 57
6.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **12** 59
6.5 Synthese von Tribenzylindium-*tert*-butylhydrazin **13** 62
6.5.1 Diskussion der Kristallstruktur von **13** 63
6.6 Diskussion der Kristallstruktur von Tri(*tert*-butyl)indium **14** . 65

7. Thermische Zersetzung von Metallhydraziden 67
7.1 Einleitung 67
7.2 Thermische Zersetzung von Di(*tert*-butyl)aluminium-*tert*-butylhydrazid unter Argon 68
7.3 Thermische Zersetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiummethylhydrazid unter Argon 69
7.4 Thermische Zersetzung von Di(*tert*-butyl)gallium-*tert*-butylhydrazid unter Argon 71
7.5 Thermische Zersetzung von Di(methyl)indiumphenylhydrazid unter Argon 72

8. Zusammenfassung 75

9. Synthese der Ausgangsverbindungen 81
9.1 Verfahren und Geräte 81
9.2 Aluminiumtribromid 82
9.3 Synthese des Alan-Aminadduktes $H_3Al{\bullet}NMe_2Et$ 82
9.4 Synthese von Tri(*tert*-butyl)alan 83
9.5 Synthese von Di(*tert*-butyl)alan 83
9.6 Synthese von Diethylgalliumchlorid 84
9.7 Synthese von Trimethylindium 84
9.8 Synthese von Dimethylindiumchlorid 84
9.9 Synthese von *tert*-Butylgrignard 85
9.10 Synthese von Tri(*tert*-butyl)indium 85
9.11 Synthese von Di(*tert*-butyl)indiumchlorid 86
9.12 Gallium(III)bromid 86
9.13 Synthese von Tri(*tert*-butyl)gallan 87
9.14 Synthese von Di(*tert*-butyl)galliumchlorid 87

10. Experimenteller Teil 89
10.1 Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)di(*tert*-butyl)galliumchlorid **1** 89
10.2 Synthese von (Phenylhydrazin)di(*tert*-butyl)galliumchlorid **2** . 89
10.3 Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)dimethylgalliumchlorid **3a**/**3b** 90
10.4 Synthese von Bis[di(*tert*-butyl)gallium(*tert*-butylhydrazid)] **4** . 91
10.5 Synthese von Bis[di(*tert*-butyl)gallium(phenylhydrazid)] **5** . . 92
10.6 Synthese von (Phenylhydrazin)dimethylindiumchlorid **6** 93
10.7 Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)di(*tert*-butyl)indiumchlorid **7** 94
10.8 Synthese von [Di(*tert*-butylhydrazin)dimethylindium][dimethylindiumdichlorid] **8** 94
10.9 Synthese von Di(phenylhydrazin)tetrakis(dimethylindiumchlorid) **9** 95
10.10 Synthese von Trimethylindium-*tert*-butylhydrazin **10** 96
10.11 Synthese von Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid **11** 96
10.12 Synthese von Dimethylindiumphenylhydrazid **12** 97

10.13 Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)tri(benzyl)indium **13** 97
10.14 Synthese von Di(*tert*-butyl)aluminium-*tert*-butylhydrazid . . 98
10.15 Synthese von Di(*tert*-butyl)aluminiummethylhydrazid 98
10.16 Synthese von Butyl-di(ethyl)gallium-*tert*-butylhydrazin 99

11. Kristalldaten 101

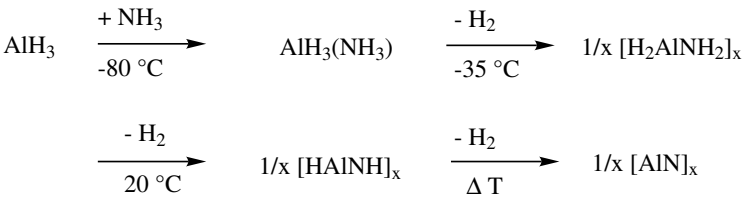
1. LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Abb.	Abbildung
arom.	aromatisch
Bu	Butyl
c-Pentan	Cyclopentan
DTA	Differenz-Thermoanalyse
Et	Ethyl
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
Me	Methyl
min	Minuten
n-BuLi	1,6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
tert-Butyl	tertiär Butyl
t-Bu	tertiär Butyl
t-BuLi	1,7 M *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan
TG	Thermogravimetrie

2. EINLEITUNG

Die Hydrazide mit den Elementen der dritten Hauptgruppe, insbesondere diejenigen von Aluminium, stellen seit einiger Zeit ein interessantes Forschungsgebiet für materialwissenschaftliche Anwendungen dar. Dies beruht auf einer potentiellen Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Vorläufermoleküle (Precursoren) für die Gasphasenabscheidung dünner Nitridschichten, die als III/V-Halbleiter über interessante elektrische wie auch optoelektrische Eigenschaften verfügen [1–9]. Besonderes Interesse verdienen dabei die Nitride der schwereren Elemente Gallium und Indium, die als wertvolle Materialien für z.B. blaue Leuchtdioden [10] oder als Verbundbeschichtung zur Ausbeutesteigerung in Solarzellen mit theoretischen Wirkungsgraden bis zu 70 % gelten [11]. Technische Anwendung bei der Darstellung dünner Nitridschichten finden entweder MOVPE- oder MBE-Verfahren. Bei der MOVPE (**M**etal **O**rganic **V**apor **P**hase **E**pitaxy) wird der Werkstoff im Ganzen von einer dünnen Nitridschicht überzogen, während bei der **M**olecular **B**eam **E**pitaxy zumindest theoretisch eine Strukturierung des Nitridüberzuges möglich ist.
Das in der Technik etablierte Vorgehen bei der MOVPE beruht auf der Reaktion einer Trialkylverbindung eines Elements der dritten Hauptgruppe, zum Beispiel Trimethylaluminium, Trimethylgallium oder Trimethylindium, in der Gasphase mit einer Wasserstoffverbindung eines Elements der fünften Hauptgruppe wie Ammoniak, Phosphan, Arsan usw. Die für die Umsetzung von Alan mit Ammoniak von Wiberg *et al.* [12] postulierten Reaktionen sind

in der folgenden Reaktionssequenz zusammengefaßt (Gl. 2.1).

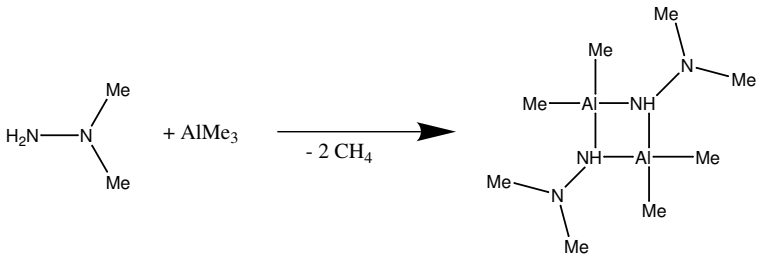


(2.1)

Unter Zuhilfenahme von Matrixisolationstechniken gelang mittlerweile die Isolierung und Charakterisierugng der ersten Zwischenstufen des von Wiberg vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus [13]. Lediglich die von Wiberg angenommenen Temperaturen haben sich in der praktischen Anwendung als deutlich zu niedrig herausgestellt. So sind Reaktionstemperaturen von mehr als 1000 °C notwendig, um Aluminiumnitrid abzuscheiden (GaN 1100 °C, InN 1250 °C). Schon diese thermische Beanspruchung des zu beschichtenden Substrats schränkt die Möglichkeiten für den Einsatz dieser Materialien zum Ausbau dünner Schichten deutlich ein.
Setzt man Trialkylelementverbindungen bei diesen Temperaturen ein, kann es durch unvollständige Eliminierung der Alkylreste zum Einbau elementaren Kohlenstoffs in die Nitridschichten kommen. Des weiteren können aufgrund der thermischen Belastung und unkontrollierbarer Diffusionsprozesse im Reaktionsraum weitere Reaktionen eintreten, die zu Produkten unterschiedlicher und unerwünschter stöchiometrischer Zusammensetzungen führen.
Zur Vermeidung der offensichtlichen Nachteile des gerade beschriebenen Zwei-Komponenten-Systems sollen geeignete molekulare Vorstufen entwickelt werden, in denen der Stickstoff und das Metall in einem Molekül mit voreingestellter stöchiometrischer Zusammensetzung bereitgestellt werden. Derartige Vorläufermoleküle tragen die englische Bezeichnung "single-source-precursor". Durch die gezielte Synthese dieser Precursoren und die Optimierung ihres Zersetzungsverhaltens ließen sich einige der aufgezählten Nachteile, wenn schon nicht vollständig lösen, so doch zumindest drastisch vermindern. So liegt die für die Abscheidung von Nitriden notwendige Zersetzungstemperatur beim Einsatz molekularer Precursoren um einige hundert

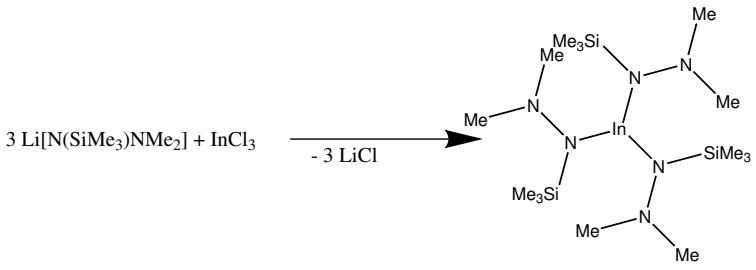
Grad tiefer als zum Beispiel im System Trimethylaluminium und Ammoniak (1000 °C). Das Problem der Kohlenstoffeinlagerung in die Nitridschichten versucht man, mittels zweier, recht gegensätzlicher Strategien zu umgehen. Zum einen versucht man, Verbindungen wie AlH_3*NR_3 [14] einzusetzen, die nicht über eine Metall-Kohlenstoffbindung verfügen. Zum anderen setzt man Alkylreste ein, die durch eine geeignete, leicht zu initiierende Abbaureaktion wie die β-Eliminierung unter Bildung leicht flüchtiger Alkene reagieren. Diese Nebenprodukte lassen sich leicht aus dem Reaktionsraum entfernen. Hierzu eignen sich verzweigte Alkylreste, wie zum Beispiel *tert*-Butylgruppen, besonders gut [15–17]. Auf der Seite der Stickstoffquellen experimentiert man mit verschiedenen Alternativen zum Ammoniak, wie zum Beispiel Aminen, Aziden und Hydraziden. Da letztere sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen spalten lassen, sieht man hier besonders gute Chancen, auf einfachem Weg zu reinen III/V-Halbleiterschichten zu gelangen [18–21]. Das Prinzip der single-source-Precursoren für die Gasphasenabscheidung der Nitride wurde bei den Amido- und Imidoalanen schon umfangreich angewandt [22–42], für die Hydrazide der dritten Hauptgruppe fand es allerdings bisher nur wenig Beachtung. Dies gilt insbesondere für die schwereren Elemente Gallium und Indium.

Die ersten in der Literatur beschriebenen Hydrazide mit Elementen der dritten Hauptgruppe, sind das 1961 von Fetter *et al.* [43] dargestellte Dimethylaluminiumdimethylhydrazid $[Me_2NNHAlMe_2]_2$, dessen Struktur jedoch erst 1997 veröffentlicht wurde [44, 45] (Gl. 2.2), bzw. das strukturanaloge, 1995 von Neumayer und Cowley publizierte, Diethylgalliumdiphenylhydrazid $[Et_2GaNHNPh_2]_2$ [46].



(2.2)

Neutrale Indiumhydrazide dieses Typs waren vollständig unbekannt bis 2003 Gladfelter *et al.* [47] ein Trishydrazid des Typs $[Me_2NN(SiMe_3)]_3In$ vorstellten (Gl. 2.3).



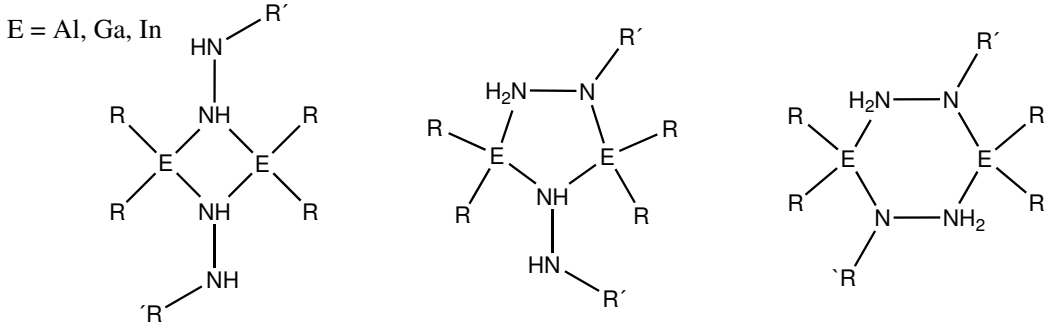
(2.3)

Bis zu diesem Zeitpunkt war lediglich ein salzartiges Indiumhydrazid von der Arbeitsgruppe Nöth beschrieben worden [48]. In unserer Arbeitsgruppe wurde die systematische Synthese und Untersuchung von Aluminiumhydraziden durch Jens Molter begonnen, dem der Nachweis einer Vielzahl unterschiedlicher Strukturen gelang. Er entwickelte dabei einige wichtige Synthesemethoden [49–57].
Im Vergleich zu den Alkylaluminiumhydraziden ist die strukturelle Variationsbreite der Galliumhydrazide etwas eingeschränkt [44,45,58,59]. Sie bilden im Regelfall viergliedrige Heterozyklen vom Typ Ga_2N_2 mit einem Inversionszentrum in der Mitte des Rings und zwei exozyklischen Hydrazingruppen. Diese Hydrazide lassen sich zum Teil thermisch in komplexere Käfigstrukturen umwandeln [60].

Zugänglich sind die Hydrazide über verschiedene Syntheserouten; (I) Alkaneliminierung: Hierbei setzt man eine Trialkylelementverbindung unmittelbar mit dem Hydrazinderivat unter Freisetzung des entsprechenden Alkans um. (II) Salzeliminierung: Sie kann generell in zwei Varianten durchgeführt werden, zum einen lithiiert man zuerst das Hydrazinderivat und setzt anschließend mit einem Dialkylelementhalogenid um. Zum anderen (Methode III) stellt man zunächst ein Addukt aus dem Hydrazinderivat und dem entsprechenden Dialkylelementhalogenid dar und setzt anschließend mit Butyllithium unter Butan- und Lithiumchlorid-Bildung um. (IV)Wasserstoffeliminierung: Dabei erfolgt die Umsetzung des Hydrazinderivates mit einem Dialky-

lelementhydrid unter Abspaltung von H_2. Die Hydrazide, die man auf diesen Wegen erhält, kristallisieren alle in Form von Dimeren unter Ausbildung von vier- bis sechsgliedrigen Heterozyklen (Abb. 2.1). Bei den Verbindungen des

Abb. 2.1: Strukturvarianten der dimeren Elementhydrazide



I **II** **III**

Typs I liegen viergliedrige Heterozyklen vor, die alternierend aus Stickstoff- und Metallatomen aufgebaut sind. Die exozyklischen NR_2-Gruppen und die Alkylreste der Aluminiumatome sind üblicherweise so orientiert, daß in der Mitte des Heterozyklus ein Inversionszentrum existiert. In den Verbindungen des Typs II liegt eine der beiden Hydrazingruppen endozyklisch vor, während die zweite weiterhin aus dem Ring heraus weist. Bemerkenswert ist in diesen Fällen, daß die beteiligten Hydrazide ein unterschiedliches Substitutionsmuster aufweisen. Während bei den Typen I und III die monomeren Bruchstücke nicht zu unterscheiden sind, führt eine Zerlegung von Hydraziden des Typs II zu nicht identischen Fragmenten, die einmal eine NH_2-Gruppe (R_2E-N(R)-NH_2), zum anderen aber je ein Wasserstoffatom an jedes Stickstoffatom gebunden enthalten (R_2E-NH-NHR). Typ III bildet ebenfalls eine zentrosymmetrische Verbindungsklasse, bei der beide Hydrazingruppen endozyklisch vorliegen. Im Falle von N,N-disubstituierten Hydraziden fand man bisher ausschließlich Verbindungen, die das Strukturmotiv I aufweisen. Das zuvor erwähnte Trishydrazid von Indium [47] läßt sich dabei nicht in diese Systematik einordnen. Quantenchemische Rechnungen für Aluminiumhydrazide [53] zeigen, daß der fünfgliedrige Heterozyklus vom Typ II die energetisch günstig-

ste Form darstellt, während Typ I am ungünstigsten ist. Die günstigste Form wird bestimmt durch einen Kompromiß zwischen optimaler elektrostatischer bindender Wechselwirkung (negativ geladene N-Atome, positiv geladene Al-Atome) und transannularer Abstoßung gleichartig geladener Atome. Häufig führen jedoch sterische Wechselwirkungen, selbst beim Aluminium, zur Bevorzugung der viergliedrigen Heterozyklen, die für Gallium- und Indiumhydrazide eher den Normalfall bedeuten. Daher stellen Abweichungen von den viergliedrigen Heterozyklen-Strukturen im allgemeinen eher eine Ausnahme dar. Für den fünfgliedrigen Heterozyklus sind bei Aluminium lediglich drei Beispiele [53,61] und für Gallium ein einziges Beispiel [62] bekannt. Die Form des Hydrazides läßt sich nicht durch die Syntheseroute beeinflussen, lediglich die Konstitution der Hydrazine scheint einen Einfluß auf die Ringgröße zu haben. So findet man mit zunehmendem Raumanspruch des Substituenten am Hydrazin eine erhöhte Bereitschaft, viergliedrige Heterozyklen zu bilden.

3. UMSETZUNGEN VON DIALKYLGALLIUMHALOGENIDEN MIT HYDRAZINDERIVATEN IM VERHÄLTNIS 1:1

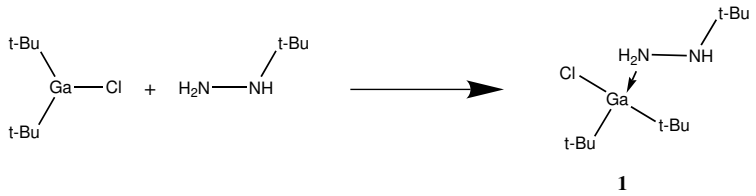
3.1 Einleitung

Jens Molter zeigte in seiner Dissertation [63], daß sich Dialkylgalliumhalogenidaddukte von Hydrazinderivaten in die korrespondierenden Hydrazide überführen lassen. Bisher wurden dazu allerdings keine systematischen Untersuchungen durchgeführt. Lediglich vereinzelt wird über die Darstellung von Addukten mit Dialkylmetallpseudohalogeniden wie z. B. den Aziden berichtet [44]. Die Kristallstrukturen dieser Addukte wurden üblicherweise nicht bestimmt. So herrscht in der Literatur weitgehend Unklarheit über die Art der Koordination von Hydrazinen an Dialkylmetallhalogenide. Im Rahmen dieser Arbeit werde ich zeigen, daß bei allen von uns untersuchten Addukten die Koordination des Metallzentrums über das sterisch weniger gehinderte NH_2-Stickstoffatom verläuft. Zumindest für monoalkylierte Hydrazinderivate scheint sich hier eine Gesetzmäßigkeit abzuzeichnen.

3.2 Synthese von (tert-Butylhydrazin)-di(tert-butyl)galliumchlorid ***1***

Setzt man Di(*tert*-butyl)galliumchlorid mit einem Äquivalent *tert*-Butylhydrazin in aliphatischen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan um, so fällt das Produkt innerhalb kürzester Zeit als farbloser Feststoff aus, der sich ausschließlich in aromatischen Lösungsmitteln wieder auflösen läßt. Das Produkt zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum lediglich drei Singuletts, die sich wie folgt zuordnen lassen. Für die Protonen der *tert*-Butylgruppe am Hydrazinrest

findet man eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0{,}54$ ppm und für die am Galliumatom gebunden Gruppen ein Signal bei 1,29 ppm. Die N–H-Protonen am Hydrazin fallen aufgrund eines schnellen Austauschprozesses bei $\delta = 3{,}67$ ppm zu einem breiten Signal zusammen. Bei 8 °C erhält man aus Toluol das Produkt in für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten balkenförmigen Kristallen (Gl. 3.1).



1 (3.1)

*3.2.1 Diskussion der Kristallstruktur von **1***

1 (Abb. 3.1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bei der Verbindung handelt es sich um ein monomeres Addukt, wobei die Koordination des Galliumatoms über das sterisch weniger belastete NH_2-Stickstoffatom erfolgt. Die Bindungslänge der Ga–N-Bindung ist mit 210,8 pm geringfügig kürzer als die des im folgenden Abschnitt beschriebenem analogen Phenylhydrazin-Adduktes **2** (212,7 pm), aber deutlich länger als bei Addukten mit Dimethylgalliumchlorid (206,5 pm) [62]. Die Atome Ga1 und Ct2 liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene, was zu einer Fehlordnung der vollständigen Hydrazineinheit führt. Das Wasserstoffatom H2 am N2-Stickstoff-atom wurde in Elektronendichtekarten gefunden und frei isotrop verfeinert. Die N–H-Protonen der NH_2-Gruppe hingegen wurden auf ihren idealen Positionen berechnet und nach dem Riding-Modell verfeinert. Dabei fällt auf, daß das Wasserstoffatom H2 genau auf das Chloratom weist und der H2···Cl1-Abstand lediglich 258,8 pm beträgt . Eine schwache N–H–Cl-Wasserstoffbrückenbindung ist somit nicht auszuschließen. Das Atom N2 ist pyramidal umgeben, wobei das Stickstoffatom dabei um 42 pm aus der Ebene der es umgebenden Atome (N1, H2, Ct2) herausragt. Die Koordinationssphäre des Galliumatoms ist tetraedrisch. Dabei ragt das Galliumatom um 61,2 pm aus der durch Ct1, Ct1a und Cl1

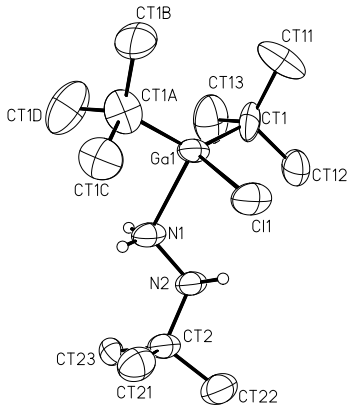
aufgespannten Ebene in Richtung N1 heraus. Der Winkel zwischen den inneren Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen am Gallium ist mit 136,1° deutlich aufgeweitet, was vermutlich auf ihren hohen sterischen Anspruch zurückzuführen ist. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung sind in Tabelle 3.1 aufgeführt, die vollständigen Daten finden sich in den Tabellen 11.1-11.7 des Anhangs.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **1**

Ga(1)-CT1	198(3)	Ga(1)-CT1♯1	198(3)
Ga(1)-N(1)	210,8(7)	Ga(1)-Cl(1)	228,7(2)
N(1)-N(2)	143(2)	N(2)-CT2	148,3(9)
CT1-Ga(1)-CT1♯1	136(1)	CT1-Ga(1)-N(1)	113,9(8)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)	98,3(8)	CT1-Ga(1)-Cl(1)	110,5(6)
CT1♯1-Ga(1)-Cl(1)	95,0(6)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	92,5(2)
N(2)-N(1)-Ga(1)	112,9(8)	N(1)-N(2)-CT2	113,4(9)

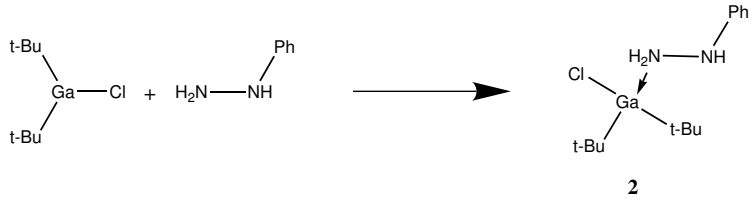
Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Abb. 3.1: Darstellung eines Moleküls von **1**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen nicht eingezeichnet



3.3 Synthese von (Phenylhydrazin)-di(tert-butyl)galliumchlorid ***2***

Im Rahmen dieser systematischen Untersuchungen sollte der Einfluß von an den Hydrazineinheiten gebundenen Phenylgruppen auf den Reaktionsverlauf untersucht werden. Mesomere Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen System und dem Stickstoffatom haben großen Einfluß auf die Wirksamkeit der freien Elektronenpaare und auf Strukturparameter. So beobachtet man häufig in Phenylhydrazinderivaten eine planare Umgebung des an die Phenylgruppe gebundenen Stickstoffatoms. Das Phenylhydrazin-Addukt **2** läßt sich auf dem gleichen Weg synthetisieren wie **1** (Gl. 3.2) und zeigt ein analoges Lösungsverhalten. Auch hier fällt das Produkt nahezu vollständig aus aliphatischen Lösungsmitteln aus und ist in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man neben dem Singulett für die *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1{,}21$ ppm) und dem ABX-Spinsystem des Aromaten noch zwei Signale für die N–H-Protonen bei $\delta = 4{,}58$ und 4,59 ppm. Diese Aufspaltung ist, verglichen mit dem freien Hydrazin, sehr gering (4,40 und 2,68 ppm). Die Integration liefert das zu erwartende Integrationsverhältnis von 5(Phenyl):3(NH-Protonen):18(*tert*-Butylgruppe). Wie für **1** ließen sich aus Toluol bei 8 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle züchten.



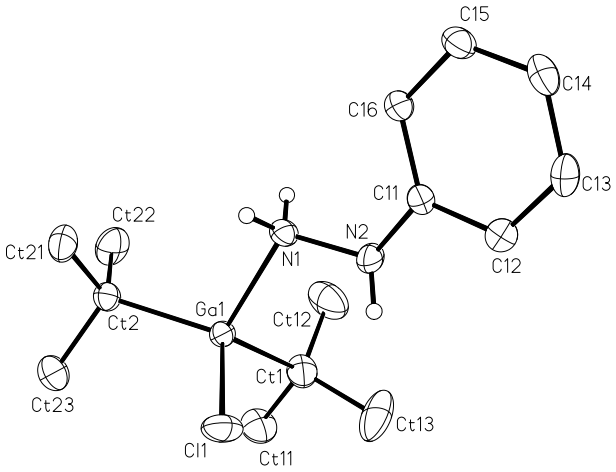
2 (3.2)

3.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von ***2***

2 (Abb. 3.2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Positionen der N–H-Protonen H1, H2 und H3 konnten Elektronendichtekarten entnommen werden und wurden frei isotrop verfeinert. Wie auch im *tert*-Butylhydrazin-Addukt **1** liegt eine monomere Verbindung vor, in der das Galliumatom über das NH_2-Stickstoffatom

koordiniert ist. Die Koordinationssphäre des Galliumatoms ist tetraedrisch, wobei das Galliumatom nur 50,6 pm aus der durch Ct1, Ct2 und Cl1 aufgespannten Ebene herausragt. Der Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen ist im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel mit 127,1° zwar immer noch stark aufgeweitet, doch nicht so extrem wie in der zuvor beschriebenen Struktur **1**. Während das Stickstoffatom N1 tetraedrisch umgeben ist, weist N2 eine pyramidale Anordnung der Substituenten auf. Dies deutet darauf hin, daß hier keine Delokalisierung des freien Elektronenpaares am β-Stickstoffatom in das aromatische System des Phenylrings auftritt. Damit erklären sich möglicherweise die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen für die N–H-Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren. Der Phenylring selbst ist so ausgerichtet, daß seine Ringebene nahezu parallel zur N–N-Bindung verläuft (N1–N2–C11–C12 163,0°, N1–N2–C11–C16 -20,3°). Die N–N-Bindungslänge liegt mit 142,9 pm im üblichen Rahmen, und ist fast genauso lang wie die entsprechende Bindung im *tert*-Butylhydrazin-Addukt **1** (143 pm). Die vollständigen Daten für Verbindung **2** finden sich in den Tabellen 11.8-11.14 des Anhangs.

Abb. 3.2: Darstellung eines Moleküls von **2**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der *tert*-Butyl- und Phenylgruppen nicht eingezeichnet



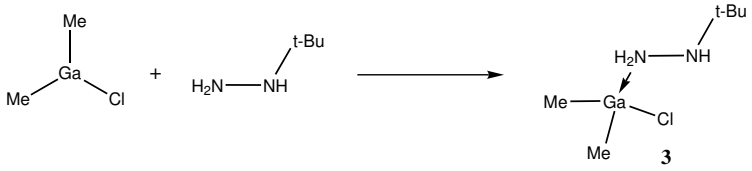
Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **2**

Ga(1)-CT2	198,9(3)	Ga(1)-CT1	199,5(3)
Ga(1)-N(1)	212,1(2)	Ga(1)-Cl(1)	228,30(9)
N(1)-N(2)	142,9(4)	N(2)-C(11)	141,5(4)
CT2-Ga(1)-CT1	127,1(1)	CT2-Ga(1)-N(1)	106,6(1)
CT1-Ga(1)-N(1)	106,3(1)	CT2-Ga(1)-Cl(1)	108,89(9)
CT1-Ga(1)-Cl(1)	109,9(1)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	92,03(8)
N(2)-N(1)-Ga(1)	111,0(2)	C(11)-N(2)-N(1)	118,2(2)

*3.4 Synthese von (tert-Butylhydrazin)-dimethylgalliumchlorid **3a** und **3b***

Um den Einfluß kleinerer Alkylreste am Galliumatom auf die Struktur und Eigenschaften der Addukte bzw. der aus ihnen gewonnenen Hydrazide zu untersuchen, ersetzte ich die sperrigen *tert*-Butyleinheiten durch Methylgruppen. Für die Synthese geht man vom Dimethylgalliumchlorid aus, das in *n*-Pentan gelöst und analog zu den zuvor beschriebenen Reaktionen mit einem Äquivalent *tert*-Butylhydrazin umgesetzt wird. Ähnlich wie die Addukte mit Di(*tert*-butyl)galliumchlorid ist das Produkt dieser Reaktion nur sehr schlecht in *n*-Pentan löslich und scheidet sich spontan als farbloser Feststoff ab. Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie der Reaktionskontrolle zeigt, daß es sich bei dem ausgefallenen Feststoff ausschließlich um das reine Addukt (*tert*-Butylhydrazin)-dimethylgalliumchlorid (**3**) handelt (Gl. 3.3). Für die N–H-Protonen findet man wieder nur eine einzige Resonanz in Form eines breiten Singuletts bei $\delta = 3{,}14$ ppm. Das Integrationsverhältnis dieses Signals zu dem Singulett der *tert*-Butylgruppe am Hydrazinrest bei $\delta = 0{,}57$ ppm bzw. zur Resonanz für die Protonen der beiden Methylgruppen am Galliumatom bei $\delta = 0{,}08$ ppm beträgt erwartungsgemäß 3:9:6. Aus viel *n*-Pentan läßt sich das reine Produkt bei -8 °C (**3a**) einkristallin gewinnen. Deutlich effizienter läßt sich das Produkt allerdings aus *c*-Pentan bei -30 °C (**3b**) umkristallisieren. Auch in diesem Fall erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Allerdings erhält man auf diese Weise zwei unterschiedliche Po-

lymorphe, die beide kristallstrukturanalytisch untersucht wurden.



(3.3)

*3.4.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **3a** und **3b***

(*tert*-Butylhydrazin)-dimethylgalliumchlorid kristallisiert in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in zwei unterschiedlichen Kristallsystemen. **3a** (Abb. 3.3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Galliumatom befindet sich dabei in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Winkel zwischen C1 und C2 ist mit 128,8° sehr stark aufgeweitet. Die Ga–Cl-Bindung ist deutlich aus der Ebene des Hydrazinmoleküls herausgedreht, wie der Torsionswinkel N2–N1–Ga–Cl von 75° belegt. Die Bindungslänge zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N2 ist mit 145,1 pm vergleichsweise lang. Die Ga–N-Bindung weist mit einer Länge von 206,5 pm die kürzeste Ga–N-Bindungslänge auf, die in dieser Arbeit für ein Addukt beschrieben wird.
3b (Abb. 3.4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ähnlich wie in **3a** besitzt das Galliumatom auch in dieser Verbindung eine verzerrt tetraedrische Umgebung, wobei die Dimethylgalliumchlorid-Einheit mit einer Winkelsumme von 342,8° eine relativ geringe Abweichung von der Planarität zeigt. Der Winkel zwischen C1 und C2 entspricht mit 128,6° dem in **3a** gefundenen Wert. Dasselbe gilt für die N1–N2- (144,9 pm) und die Ga–N1-Bindung (206,4 pm). Auch der Torsionswinkel ist mit (Cl–Ga–N1–N2 78°) ähnlich zu **3a** (Tab. 3.3). Die vollständigen Daten für die beiden Verbindungen finden sich in den Tabellen 11.15-11.21 (**3a**) und 11.22-11.28 (**3b**) des Anhangs.

Tab. 3.3: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **3a** und **3b**

	3a	**3b**
Ga-C2	195,1(4)	195,6(8)
Ga-C1	195,1(4)	196,4(8)
Ga-N1	206,5(3)	206,4(6)
Ga-Cl	228,48(9)	229,0(2)
N1-N2	145,1(4)	144,9(8)
N2-CT1	148,0(4)	147,4(9)
C2-Ga-C1	128,7(2)	128,6(4)
C2-Ga-N1	107,1(2)	107,3(3)
C1-Ga-N1	104,6(1)	103,5(3)
C2-Ga-Cl	106,7(1)	106,9(3)
C1-Ga-Cl	110,1(1)	110,7(3)
N1-Ga-Cl	93,64(9)	94,3(2)
N2-N1-Ga	112,4(2)	113,6(4)
N1-N2-CT1	114,6(3)	115,6(6)

Abb. 3.3: Darstellung eines Moleküls von **3a**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methyl- und *tert*-Butylgruppen nicht eingezeichnet

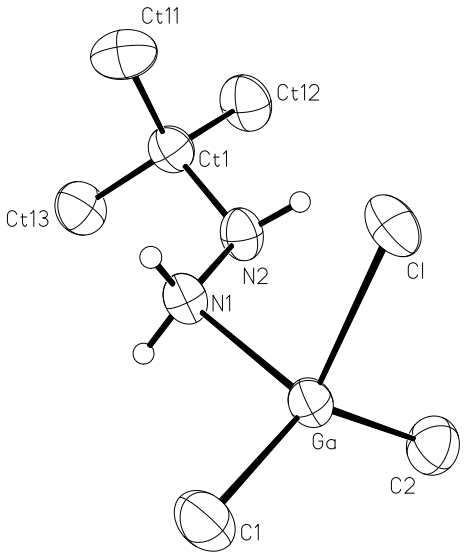
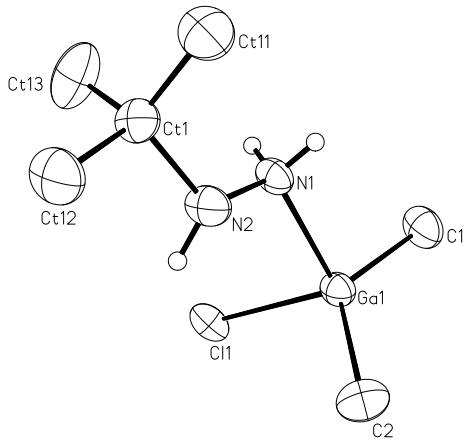


Abb. 3.4: Darstellung eines Moleküls von **3b**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methyl- und *tert*-Butylgruppen nicht eingezeichnet



4. BILDUNG VON DIALKYLGALLIUMHYDRAZIDEN DURCH SALZELIMINIERUNG

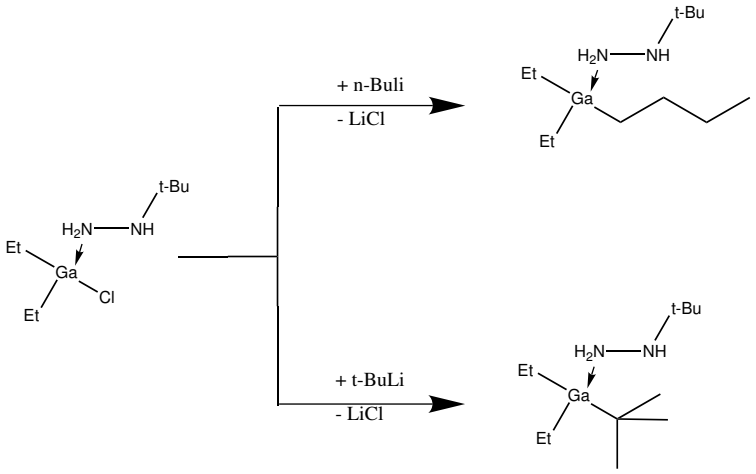
4.1 Einleitung

Zur Überführung der Addukte von Hydrazinen an Dialkylaluminiumhalogeniden wurden diese mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium umgesetzt. Man erhält daraus das entsprechende Hydrazid mit einer neugeknüpften Aluminium-Stickstoffbindung unter Freisetzung von Butan und Abscheidung von Lithiumchlorid. Nach der Darstellung diverser Dialkylgalliumchloridaddukte versuchte ich, über eine analoge Umsetzung zu den Galliumhydraziden zu gelangen. Da die Dialkylgalliumchloride leicht zugänglich sind und die Adduktbildung ebenfalls reibungslos verläuft, hoffte ich, aufgrund der hohen Variationsmöglichkeiten bezüglich der Kohlenstoffsubstituenten am Gallium bzw. am Hydrazin mehr über die Effekte der Substituenten auf Form und Größe des resultierenden Hydraziddimeren zu erfahren. Bereits die ersten Reaktionen zeigten jedoch deutliche Restriktionen für eine erfolgreiche Durchführung dieser Reaktionen. Reichte bei den Dialkylaluminiumhydrazinaddukten noch in allen Fällen *n*-Butyllithium als Base aus, traten hier neben der gewünschten Eliminierungsreaktion noch weitere Reaktionen ein.

4.2 Umsetzung von (tert-Butylhydrazin)-di(ethyl)galliumchlorid mit Butyllithium

Versetzt man eine Suspension von $Et_2GaCl(H_2N\text{-}NHCMe_3)$ in *n*-Hexan mit *n*-Butyllithium bei -30 °C und läßt nach dem Auftauen weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren, erhält man nach Entfernen des Lösungsmit-

tels im Vakuum ein flüchtiges Öl, das man im Vakuum bei Raumtemperatur in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben destillieren kann. Dabei tritt allerdings eine partielle Zersetzung des Produkts auf, was sich an dem nicht mehr stöchiometrischen Integrationsverhältnis von Protonen der Hydrazingruppe zu den Protonen der Substituenten am Metall ablesen läßt. Durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie läßt sich das Produkt als $Et_2Ga(n\text{-}Bu)(H_2N\text{-}NHCMe_3)$ identifizieren. Aufgrund der geringen sterischen Abschirmung der Galliumatome durch die Ethylgruppen ist hier die Substitution des Chlorids durch den Alkylrest der Base unter Abspaltung von Lithiumchlorid bevorzugt. Man findet neben den beiden Signalen der Ethylgruppen (δ = 0,58 und 1,44 ppm) noch weitere Signale mit Multiplettaufspaltung (δ = 1,09 ppm(t); 1,36 ppm(qu); 1,59 ppm(sx); 1,77 ppm(t)). Im ^{13}C-NMR lassen sich die entsprechenden Signale ebenfalls finden. Die analoge Reaktion mit *tert*-Butyllithium verlief ebenfalls unter Substitution des Halogenids durch den Alkylrest (Gl. 4.1).



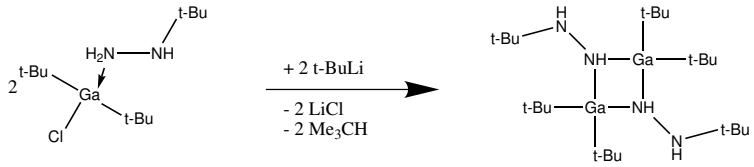
(4.1)

Offensichtlich müssen die Alkylreste am Gallium eine ausreichend hohe sterische Abschirmung besitzen, damit der Angriff auf das Hydrazin und die anschließende Eliminierungsreaktion begünstigt sind. Aufgrund dieser Beobachtung scheiden Addukte mit kleinen Alkylresten wie Methyl oder Ethyl für erfolgversprechende Umsetzungen aus. Addukte von Di-*tert*-butylgalliumchlorid erscheinen somit als die einzigen geeigneten Ausgangsverbindun-

gen. Setzt man die entsprechenden Addukte allerdings mit *n*-Butyllithium um, so bilden sich hier ebenfalls die Substitutionsprodukte wie in Gleichung 4.1. Folglich ist eine Veränderung der Base hin zum *tert*-Butyllithium notwendig.

4.3 Synthese von Di(tert-butyl)gallium-tert-butylhydrazid ***4***

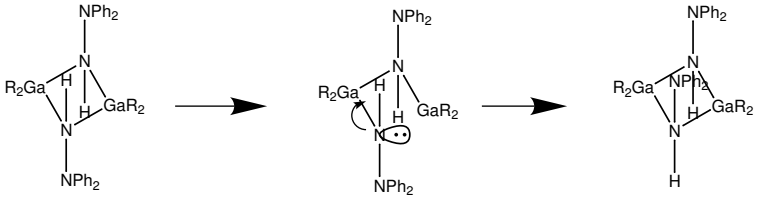
Setzt man eine Lösung von **1** in Toluol mit einer sterisch anspruchsvollen Base wie *tert*-Butyllithium um, so reagiert diese sowohl in der Kälte als auch bei Raumtemperatur umgehend unter Abspaltung von Lithiumchlorid. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein farbloser Feststoff, der sich aus Toluol bei -45 °C umkristallisieren läßt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man auf diese Weise in 31% Ausbeute das reine Produkt in Form farbloser Plättchen (Gl. 4.2).



1 **4** (4.2)

Im Gegensatz zu den viergliedrigen Heterozyklen der Aluminiumhydrazide, die sowohl im Festkörper als auch in Lösung dieselbe Struktur mit eindeutigen NMR-spektroskopischen Befunden aufweisen, verändert sich die Molekülform bei den galliumanalogen Verbindungen in Lösung. An Stelle des erwarteten einfachen Spektrums findet man für die *tert*-Butylgruppen am Gallium drei Signale bei δ = 1,28; 1,39 und 1,51 ppm in einem Integrationsverhältnis von 9:18:9. Die N–H-Protonen zeigen vier breite Signale bei δ = 2,90; 3,05; 3,37 und 3,66 ppm, alle mit einer für ein einzelnes Proton charakteristischen Intensität. Lediglich das Signal für die *tert*-Butylgruppe am Hydrazin zeigt keinerlei Anzeichen der Aufspaltung sondern ergibt lediglich ein Singulett bei δ = 0,97 ppm mit einer für 18 Protonen zu erwartenden Inten-

sität. Bei einer Temperatur von 285 K spaltet auch dieses Signal in zwei eng aneinander liegende Resonanzen auf. Erwärmt man hingegen auf 330 K, so vereinfacht sich das Spektrum durch Koaleszenz. Bei 360 K erhält man genau das Spektrum, das man für den zentrosymmetrischen viergliedrigen Heterozyklus bzw. das Monomere erwarten würde (δ = 3,45 ppm (1H, s, NH), 2,91 ppm (1H, s, NH), 1,27 ppm (18H, s, $Ga(CMe_3)_2$), 0,97 ppm(9H, s, $NCMe_3$)). Die immer noch deutlich erkennbare Verbreiterung des Signals bei 1,27 ppm spricht allerdings gegen eine Dissoziation des Dimers. Dieses Verhalten findet man auch bei allen anderen in der Literatur bekannten Galliumhydraziden, die einen viergliedrigen Heterozyklus aufweisen [44, 45, 58, 59]. Park erklärt diese Beobachtung mit einer *cis-trans* Isomerisierung der Hydrazinreste, die einmal auf der gleichen Seite, zum anderen auf unterschiedlichen Seiten des inneren Ringes stehen können [45]. Dabei soll intermediär der Heterozyklus an nur einer Bindung geöffnet und nach Rotation eines Hydrazinrests um die verbliebene Bindung wieder geschlossen werden (Gl 4.3). Eine intermediäre, möglicherweise nur in Spuren auftretende Monomerisierung als entscheidender Schritt der Isomerisierung sollte aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.



(4.3)

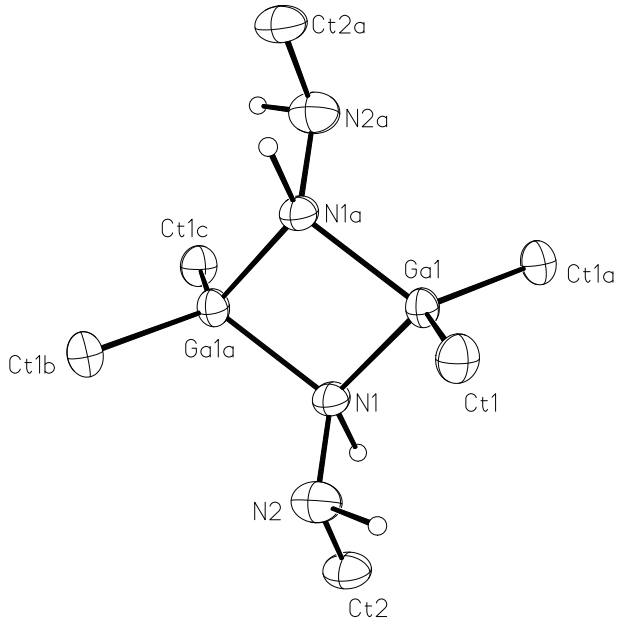
Die Aktivierungsbarriere, die für diesen Austauschprozeß überwunden werden muß, läßt sich aufgrund von Hochtemperatur-NMR-Experimenten mit ungefähr 70 kJ/mol abschätzen [64]. Dieser Wert deckt sich mit zuvor berichteten Werten [44, 45]. Die relativen Intensitäten der NMR-Signale beider Spezies bei niedrigen Temperaturen (230-320 K) sind relativ konstant und zeigen eine nahezu äquimolare Verteilung mit einem mittleren Integrationsverhältnis von 1:1,2. Folglich scheint die Energiedifferenz zwischen beiden Formen nur gering zu sein. Da mittels kryoskopischer Molmassenbestimmung in Benzol die exakte Masse des Dimeren gefunden wurde, läßt sich

ein Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht mit äquimolarem Verhältnis beider Komponenten sicher ausschließen. Die Zuordnung der NMR-Signale zur *cis*- bzw. der *trans*-Form erfolgte in diesem Falle aufgrund der Annahme, daß in der *trans*-Form die *tert*-Butylgruppen am Gallium nur eine Resonanz zeigen, während in der *cis*-Form zwei chemisch nicht äquivalente Sorten von *tert*-Butylgruppen auftreten.

*4.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **4***

4 (Abb. 4.1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung kristallisiert als Dimer mit einem zentralen Ga_2N_2-Vierring. Die Moleküle liegen auf speziellen Lagen und besitzen die Punktgruppe 2/m. Die zweizählige Achse verläuft durch die beiden Galliumatome und überführt die *tert*-Butylgruppen und Hydrazidliganden ineinander. Die Spiegelebene enthält die Atome N1, H1, N2, Ct2 und Ct22. Aufgrund der Molekülsymmetrie sind alle Ga–N-Abstände mit 203,7 pm identisch. Der kleinere Winkel im Ring wird an den Galliumatomen (82,96°) und der etwas größere an den Stickstoffatomen (97,14°) gefunden. Bedingt durch die Ringspannung und ihren Raumanspruch ist der Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen an den Galliumatomen mit 116,7° etwas aufgeweitet. Symmetriebedingt ist das Wasserstoffatom an N2 fehlgeordnet, ansonsten zeigt die Hydrazingruppe keine Auffälligkeiten. Der N–N-Abstand beträgt 144,6 pm. Das Stickstoffatom N1 hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung, während N2 erwartungsgemäß pyramidal umgeben ist (Winkelsumme an N2 338,78°). Eine vollständige Auflistung der Bindungslängen und -winkel von Verbindung **4** findet sich im Anhang in den Tabellen 11.29-11.35.

Abb. 4.1: Ein vollständiges Molekül von **4**, die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40%iger Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Methylgruppen der *tert*-Butyleinheiten nicht eingezeichnet.



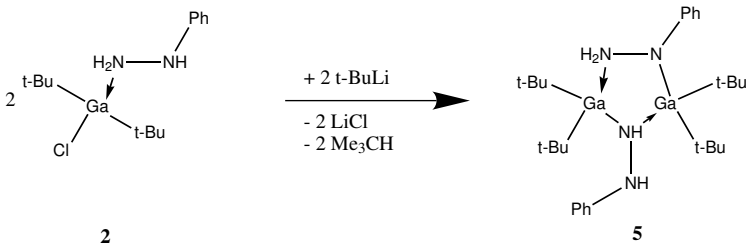
Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **4**

Ga(1)-CT1	202,9(2)	Ga(1)-CT1♯1	202,9(2)
Ga(1)-N(1)♯2	203,7(2)	Ga(1)-N(1)	203,7(2)
N(1)-N(2)	144,6(4)	N(1)-Ga(1)♯2	203,7(2)
N(2)-CT2	147,6(5)		
CT1-Ga(1)-CT1♯1	116,6(2)	CT1-Ga(1)-N(1)♯2	111,7(1)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)♯2	114,6(1)	CT1-Ga(1)-N(1)	114,6(1)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)	111,7(1)	N(1)♯2-Ga(1)-N(1)	82,8(1)
N(2)-N(1)-Ga(1)♯2	118,9(1)	N(2)-N(1)-Ga(1)	118,9(1)
Ga(1)♯2-N(1)-Ga(1)	97,1(1)		

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperationen erzeugt: ♯1 -x,y,-z ♯2 -x,-y,-z

4.4 Synthese von Di(tert-butyl)galliumphenylhydrazid **5**

Eine Suspension von **2** in Toluol wird mit *tert*-Butyllithium versetzt, wobei sich die Suspension innerhalb von Sekunden aufklärt. Nach einer Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur ist der größte Teil des entstandenen Lithiumchlorids ausgefallen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Cyclopentan aufgenommen und das Lithiumchlorid abfiltriert. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt bei -15 °C in 36%iger Ausbeute (Gl. 4.4).



2 **5** (4.4)

Verbindung **5** zeigt bei Raumtemperatur nur teilweise das erwartete ^{1}H-NMR-Spektrum. Man findet die Resonanzen der vier chemisch nicht äquivalenten *tert*-Butylgruppen an den Galliumatomen, die jeweils eine gleich hohe Intensität zeigen. Dies deckt sich mit den Erwartungen für einen fünfgliedrigen Heterozyklus. Allerdings beobachtet man eine starke Abhängigkeit der relativen chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) der äußeren beiden Signale von der Meßtemperatur. $\Delta\delta$ nimmt dabei von 0,70 ppm bei 190 K zu 0,34 ppm bei 370 K ab. Der Verlauf dieser Veränderung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Wie aufgrund der Struktur des Moleküls erwartet, findet man bei Raumtemperatur ebenfalls vier chemisch nicht-äquivalente N–H-Protonen, die alle die gleiche Intensität und eine Kopplung über die N–N-Bindung aufweisen. Dabei ist ein Dublett bei δ = 5,24 ppm deutlich von den anderen drei Signalen bei δ = 4,39, 4,28 und 4,17 ppm getrennt. Den größten Wert für $\Delta\delta$ findet man hier bei hoher Temperatur (370 K), wobei mit abnehmender Temperatur die drei zu hohem Feld verschobenen Dubletts beginnen, als eine einzige, nur leicht aufgespaltene Resonanz aufzutreten (200K) (Abb. 4.3). Am schwierigsten ist der Phenylbereich der ^{1}H-NMR-Spektren zu interpretie-

ren (Abb. 4.4). Man erwartet zwei chemisch unterschiedliche Phenylgruppen, da eine an das negativ geladene, verbrückende Stickstoffatom gebunden ist, wohingegen die zweite an einem terminalen Stickstoffatom der exozyklischen N–N-Bindug sitzt. Aufgrund dieser Tatsache würde man sechs verschiedene Resonanzen für die beiden Phenylgruppen erwarten. Bei Raumtemperatur findet man allerdings lediglich ein Dublett und drei Tripletts in einem ungewöhnlichen Integrationsverhältnis von 2(t):2(t):2(t):4(d). Das Triplett bei $\delta = 6{,}68$ ppm weicht dabei besonders stark von der idealen Form ab. Bei tieferer Temperatur spaltet sich dieses Triplett und das Dublett bei $\delta = 6{,}52$ ppm zu zwei Tripletts respektive zwei Dubletts auf. Die anderen beiden Tripletts verändern sich nicht, erleiden aber eine geringfügige Veränderung ihrer chemischen Verschiebung. Bei höherer Temperatur verringert sich $\Delta\delta$ und die Signale nähern sich einander an. Die Aufspaltung des Tripletts bei $\delta = 6{,}68$ ppm und des Dubletts bei $\delta = 6{,}52$ ppm läßt sich ebenfalls bei Temperaturen über 280 K beobachten. Das Integrationsverhältnis der sechs resultierenden Resonanzen ist 2:2 (die beiden unveränderten Tripletts der beiden meta-H):1:1 (Tripletts der beiden para-H):2:2 (Dubletts der beiden ortho-H). Für die letzten beiden Signalgruppen wurde die beschriebene Aufspaltung beim Erwärmen bzw. Abkühlen der Probe beobachtet, ansonsten stimmt nun das Integrationsverhältnis mit den Erwartungen für ein heterozyklisches Molekül überein.

Nur durch Zufall sieht man für diese Verbindung bei Raumtemperatur ein viel zu einfaches Spektrum, wohingegen bei höherer und tieferer Temperatur das mit der Molekülsymmetrie übereinstimmende Spektrum detektiert wird. Verantwortlich für diese Beobachtung scheint eine gegenläufige Veränderung der chemischen Verschiebungen mit dem Zusammenfallen einiger Resonanzen bei 280 K zu sein. Die starken Änderungen im Aussehen des Spektrums werden möglicherweise durch Änderungen der Molekülkonformation in Lösung im Vergleich zu dem im Festkörper stark gefalteten Heterozyklus verursacht. Eine zweite mögliche Erklärung ist, daß die Stärke der mesomeren Wechselwirkung zwischen der Phenylgruppe und dem anionischen Stickstoffatom der endozyklischen Hydrazideinheit Einfluß auf die chemischen Verschiebungen nimmt.

Abb. 4.2: Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren von **5** in Toluol-D_8: Bereich der *tert*-Butylgruppen.

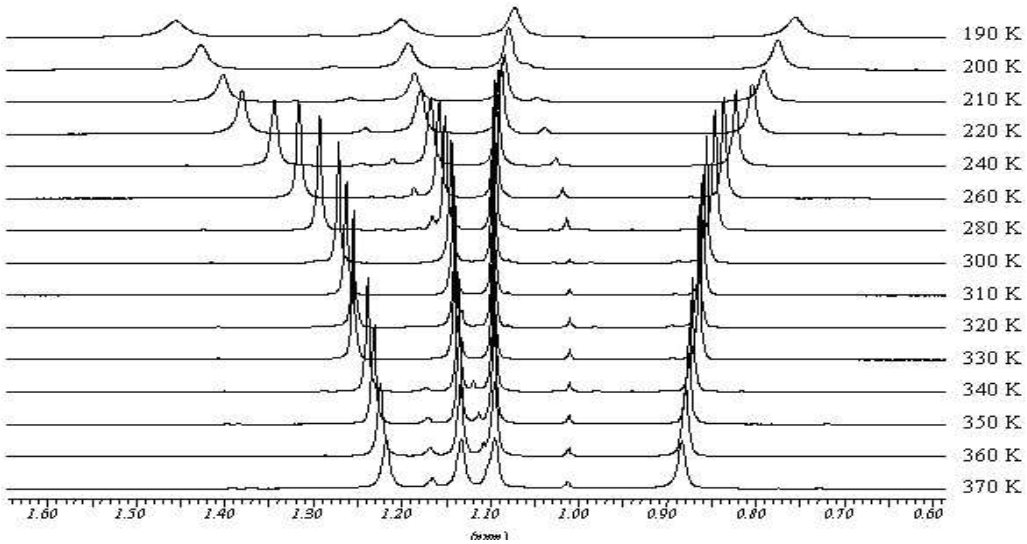


Abb. 4.3: Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren von **5** in Toluol-D_8: Bereich der NH-Protonen.

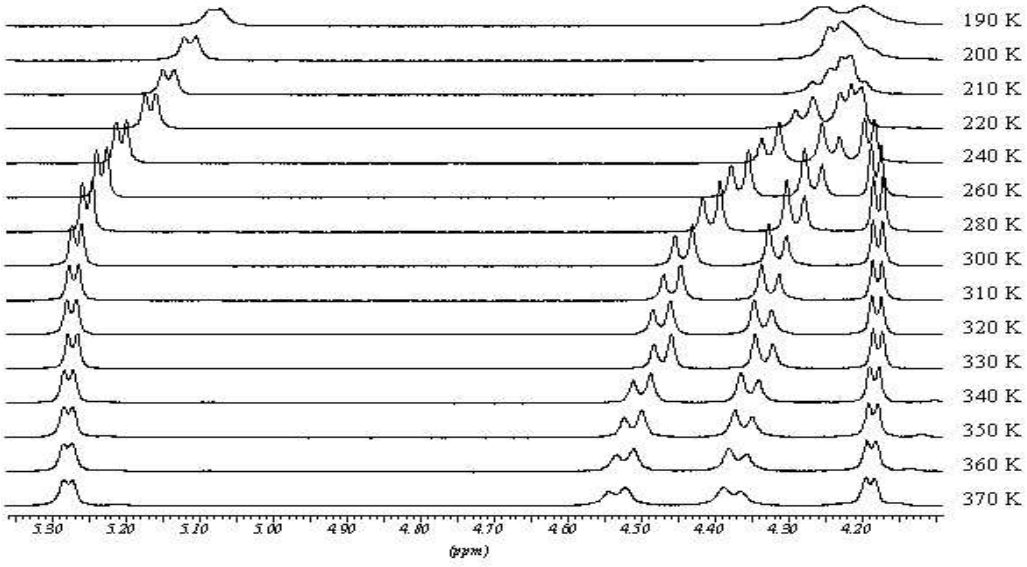
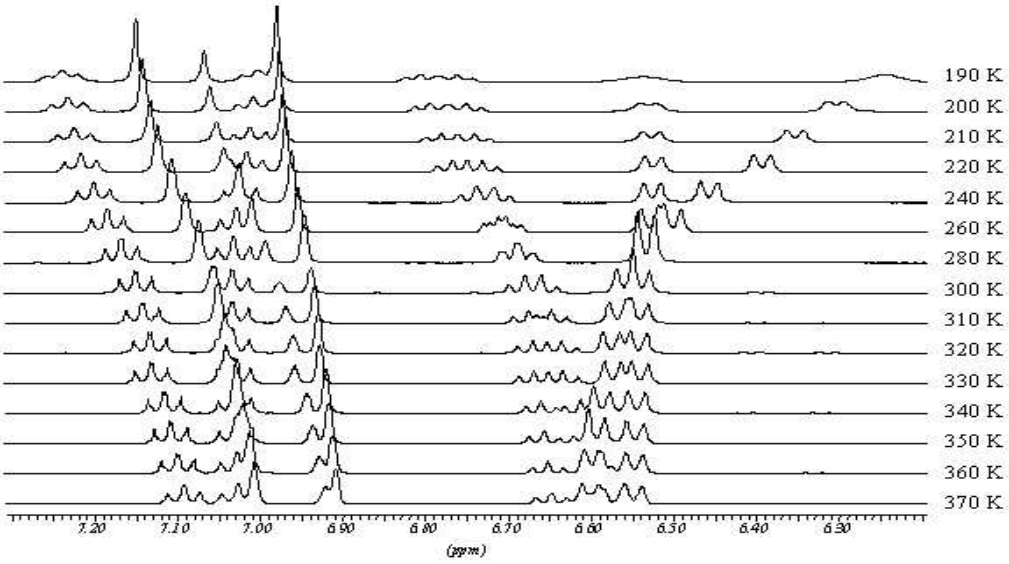


Abb. 4.4: Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren von **5** in Toluol-D_8: Bereich der Phenylgruppe.



*4.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **5***

5 (Abb. 4.5) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. In der folgenden Diskussion werden die Bindungsparameter des zweiten unabhängigen Moleküls in Klammern angegeben. Die Verbindung ist dimer und enthält als zentrales Strukturelement einen fünfgliedrigen Ga_2N_3-Heterozyklus. Der endozyklische Hydrazidrest besitzt eine NH_2-Gruppe (N21), die über eine koordinative Bindung an das Atom Ga2 gebunden ist. Das negativ geladene Stickstoffatom N22 bindet an das Atom Ga1 und den Phenylring. Der zweite Hydrazidligand verbrückt die beiden Galliumatome über sein negativ geladenes Stickstoffatom N11, das gleichzeitig noch an ein Wasserstoffatom und das exozyklische terminale Stickstoffatom N12 gebunden ist. N12 bindet ebenfalls an ein Wasserstoffatom sowie die Phenylgruppe. Die Hydrazidreste unterscheiden sich folglich in ihrer Substitution und der Art der Verbrückung. Die Ga–N-Abstände hängen signifikant von der Art der Bindung ab. Die kürzesten Bindungslängen beobachtet man mit 198,9 pm (198,3 pm) unter Beteiligung der negativ geladenen Stickstoffatome (N22) der endozyklischen Hydrazidreste. Das zwei Galliumatome verbrückende Stickstoffatom N11 weist sowohl einen kurzen (199,8 pm (198,9 pm)) als auch einen langen (207,4 pm (208,5 pm)) Ga–N-Abstand auf. Den längsten Abstand findet man für die dative Bindung Ga2–N21 mit 210,6 pm (209,6 pm). Trotz der unterschiedlichen Koordinationsformen sind die N–N-Bindungslängen ähnlich und weichen nur wenig von einem durchschnittlichen Wert von 143 pm ab. Das Stickstoffatom N22 besitzt eine nahezu planare Koordinationssphäre (353,1° (355,1°)), was vermutlich von einer mesomeren Stabilisierung der negativen Ladung in das aromatische System des Phenylrings herrührt. Die koplanare Anordnung des Phenylrings mit den anderen an das Stickstoffatom gebundenen Atomen unterstützt diese Annahme. Der Winkel zwischen den Flächennormalen des Phenylrings und der durch N21, N22, Ga1 und C21 aufgespannten Ebene beträgt nur 20,3° (15,6°). Der fünfgliedrige Heterozyklus liegt in einer Briefumschlagskonformation vor, bei der die Atome N22, Ga1, N11 und Ga2 nahezu in einer Ebene liegen. Die größte Abweichung, die ein

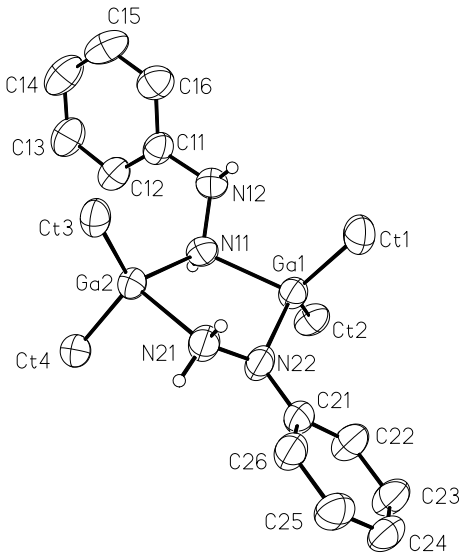
Atom von dieser Ebene zeigt, beträgt 8,7 pm (7,7 pm). Das Stickstoffatom N21 der NH_2-Gruppe befindet sich 50,0 pm (45,5 pm) über dieser Ebene. Die vollständige Auflistung der Strukturdaten für Verbindung **5** findet sich in den Tabellen 11.36-11.41 des Anhangs.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **5**

Ga(1)-N(22)	198,9(3)	Ga(1)-CT1	200,2(5)
Ga(1)-CT2	201,8(4)	Ga(1)-N(11)	207,4(3)
N(11)-N(12)	144,9(5)	N(11)-Ga(2)	199,8(4)
N(12)-C(11)	141,9(5)	Ga(2)-CT3	200,6(4)
Ga(2)-CT4	201,3(4)	Ga(2)-N(21)	210,6(3)
N(21)-N(22)	143,5(5)	N(22)-C(21)	140,3(5)
Ga(3)-N(41)	198,9(4)	Ga(3)-CT5	200,0(4)
Ga(3)-CT6	202,3(4)	Ga(3)-N(31)	209,6(4)
N(31)-N(32)	143,3(5)	N(32)-C(31)	140,1(5)
N(32)-Ga(4)	198,3(3)	Ga(4)-CT8	201,5(5)
Ga(4)-CT7	202,0(5)	Ga(4)-N(41)	208,5(4)
N(41)-N(42)	143,6(5)	N(42)-C(41)	139,8(6)
N(22)-Ga(1)-CT1	108,8(2)	N(22)-Ga(1)-CT2	117,3(2)
CT1-Ga(1)-CT2	118,8(2)	N(22)-Ga(1)-N(11)	91,5(1)
CT1-Ga(1)-N(11)	112,7(2)	CT2-Ga(1)-N(11)	104,0(2)
N(12)-N(11)-Ga(2)	120,2(3)	N(12)-N(11)-Ga(1)	107,2(2)
Ga(2)-N(11)-Ga(1)	114,9(2)	C(11)-N(12)-N(11)	117,0(3)
N(11)-Ga(2)-CT3	117,7(2)	N(11)-Ga(2)-CT4	111,8(2)
CT3-Ga(2)-CT4	122,8(2)	N(11)-Ga(2)-N(21)	90,6(1)
CT3-Ga(2)-N(21)	102,2(2)	CT4-Ga(2)-N(21)	103,6(2)
N(22)-N(21)-Ga(2)	114,3(3)	C(21)-N(22)-N(21)	112,4(3)
C(21)-N(22)-Ga(1)	125,3(3)	N(21)-N(22)-Ga(1)	115,4(2)
CT43-CT4-Ga(2)	111,3(4)	N(41)-Ga(3)-CT5	116,9(2)
N(41)-Ga(3)-CT6	111,6(2)	CT5-Ga(3)-CT6	123,6(2)
N(41)-Ga(3)-N(31)	92,5(1)	CT5-Ga(3)-N(31)	101,6(2)

CT6-Ga(3)-N(31)	103,1(2)	N(32)-N(31)-Ga(3)	114,6(3)
C(31)-N(32)-N(31)	112,1(3)	C(31)-N(32)-Ga(4)	126,9(3)
N(31)-N(32)-Ga(4)	116,1(3)	C(32)-C(31)-N(32)	125,5(4)
N(32)-Ga(4)-CT8	108,9(2)	N(32)-Ga(4)-CT7	117,5(2)
CT8-Ga(4)-CT7	119,5(2)	N(32)-Ga(4)-N(41)	92,9(1)
CT8-Ga(4)-N(41)	112,9(2)	CT7-Ga(4)-N(41)	101,4(2)
N(42)-N(41)-Ga(3)	115,2(3)	N(42)-N(41)-Ga(4)	109,7(3)
Ga(3)-N(41)-Ga(4)	113,2(2)	C(41)-N(42)-N(41)	119,3(4)

Abb. 4.5: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **5**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methyl- und der Phenylgruppen sowie die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen nicht eingezeichnet



5. ADDUKTE VON DIALKYLINDIUMCHLORIDEN MIT HYDRAZINDERIVATEN

5.1 Einleitung

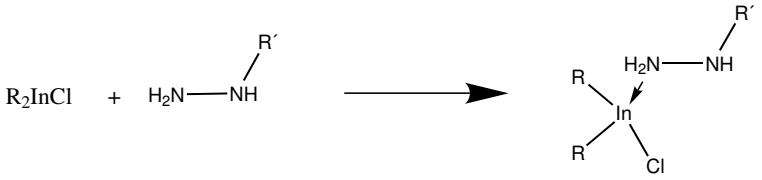
Die Salzeliminierung stellt eine der gängigen Synthesemethoden zur Darstellung von Hydraziden der Elemente Aluminium und Gallium dar. Dabei wird entweder ein Lithiumhydrazid mit einem leicht zugänglichen Dialkylelementhalogenid unter Eliminierung von Lithiumhalogenid umgesetzt oder zunächst das Addukt aus Dialkylelementhalogenid und dem neutralen Hydrazinderivat gebildet und dann in einer Eintopfreaktion mit Butyllithium umgesetzt. Im Falle von Aluminium und Gallium erhält man für die Addukte monomere Verbindungen ohne besondere strukturelle Vielfalt [50,51,53]. Überträgt man dieses Syntheseprinzip auf Indium, so erhält man neben den Addukten des bekannten Typus durch Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung eine deutlich größere Vielfalt an auftretenden Strukturmotiven. Dies wird maßgeblich durch die Aufweitung der Koordination am Indium im Vergleich zu Gallium oder Aluminium ermöglicht. So sind die Indiumatome in den hier erstmals nachgewiesenen Strukturen nicht mehr bevorzugt tetraedrisch oder pyramidal umgeben, sondern bilden trigonale Bipyramiden aus.

5.2 1:1-Addukte von Dialkylindiumchloriden mit Organylhydrazinen

Für die Synthese der Addukte werden Dimethyl- und Di(*tert*-butyl)indiumchlorid in Toluol suspendiert bzw. gelöst und mit Phenyl- bzw. *tert*-Butylhydrazin versetzt (Gl. 5.1). Die Mischungen werden zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum konzentriert. Die beiden

Produkte **6** und **7** kristallisieren nach dem Abkühlen der Lösungen in Form farbloser Balken in Ausbeuten von 78 bzw. 45%. Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Singuletts für die Alkylreste. Die N–H-Protonen der Methylverbindung **6** ergeben zwei breite Resonanzen mit stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von δ = 5,47 und 2,96 ppm im Integrationsverhältnis 1:2, wobei das Signal bei höherem Feld auf die am Indiumatom koordinierte NH_2-Gruppe zurückzuführen ist. Dagegen zeigen die Resonanzen der N–H-Protonen von **7** unter Normalbedingungen nur eine einzige breite Resonanz bei δ = 3,83 ppm, was unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Signalintensitäten recht genau einem Mittelwert der für **6** beobachteten Verschiebungen entspricht. Das Molekül zeigt somit eine hohe Dynamik mit einem raschen Austausch der Wasserstoffatome des Hydrazinliganden. Versuche, bei tiefer Temperatur in Toluol-D_8 den Austausch einzufrieren, blieben erfolglos. Die N–H-Resonanz wird bis zu Temperaturen von -75 °C lediglich etwas breiter, zeigt aber keine Anzeichen von Aufspaltung. Ich versuchte daraufhin, den Austausch bei der Phenylverbindung **6** durch Messung der NMR-Spektren in Toluol-D_8 bei hoher Temperatur anzuregen. Bis 97 °C wurden die Signale schlanker, fielen aber nicht zusammen. Selbst die freien Hydrazinderivate zeigen dieses unterschiedliche Verhalten. Während für *tert*-Butylhydrazin nur eine N–H-Resonanz beobachtet wird (δ = 2,32 ppm), treten für Phenylhydrazin zwei breite Resonanzen bei δ = 2,71 und 4,56 ppm auf. Dieses stark unterschiedliche dynamische Verhalten in Abhängigkeit vom Substituenten beruht möglicherweise auf einem wichtigen Unterschied in den Molekülstrukturen. Das an der Phenylgruppe gebundene Stickstoffatom ist immer planar umgeben, da sein freies Elektronenpaar vermutlich eine Wechselwirkung mit dem aromatischen System eingeht. Damit steht es für den einleitenden Schritt eines schnellen Austauschs über Brückenbildung nicht mehr zur Verfügung. Gleiches gilt im übrigen auch für die Trimethylsilylhydrazin-Addukte [$R_2AlCl(NH_2NHSiMe_3)$], bei denen die Wechselwirkung mit der Trimethylsilylgruppe zu einer planaren Stickstoffumgebung führt [50]. Im Gegensatz dazu weist das an eine *tert*-Butylgruppe gebundene Stickstoffatom immer eine pyramidale Umgebung mit stereochemisch wirksamem, nicht durch Mesomerie delokalisiertem, freien Elektronen-

paar auf. Ebenso wie in Methylhydrazin H_2N-NHMe wird wegen des raschen Protonenaustauschs nur ein einziges N–H-Signal beobachtet. Für die N–H-Valenzschwingung von **6** und **7** beobachtet man aufgrund der Gleich- und Gegentaktbewegungen bis zu vier aufgelöste Absorptionen in den IR-Spektren im Bereich oberhalb von 3100 cm^{-1}.



6: R= Me, R´= Ph
7: R=t-Bu, R´=t-Bu (5.1)

*5.2.1 Diskussion der Kristallstruktur von **6***

6 (Abb. 5.1) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit vier Formeleinheiten und zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die beiden unabhängigen Moleküle bilden zusammen mit ihren symmetrieabhängigen Äquivalenten ein Tetramer (Abb. 5.2), bei dem das Chloratom des zweiten Moleküls Cl2 an das Indiumatom In1 des ersten Moleküls koordiniert, auch wenn diese Wechselwirkung durch den langen Abstand von 296 pm schon recht schwach ist. Das zentrale Strukturelement stellt der an die Dimethylindiumchloridstruktur erinnernde Vierring In2–Cl2···In2a–Cl2a dar, wobei die In–Cl-Abstände hier noch größer sind (In2–Cl2 253,9 pm; In2···Cl2a 329,8 pm). Das Tetramer besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte des Vierrings. Das Atom In2 ist in dieser Verbindung in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide umgeben, dabei bilden die Atome Cl2, C21 und C22 die äquatoriale Ebene aus der das Indiumatom um 22 pm in Richtung des Stickstoffatoms herausragt. Die Atome N21 und Cl2a besetzen die axialen Positionen, weichen aber ebenfalls von den idealen Positionen ab (N21–In2–Cl2a 172,4°). Das Atom In1 ist ebenfalls trigonal bipyramidal umgeben. Hier bilden die Atome N11, C11 und C12 die äquatoriale Ebene, aus der das Indiumatom ebenfalls um 22 pm in Richtung seines Chloratoms herausragt. Die

Atome Cl1 und Cl2 besetzen die axialen Positionen. Der Winkel Cl1–In1–Cl2 beträgt 163,5°. Die Anlagerung der Hydrazinliganden an beide Indiumatome erfolgt über die NH_2-Stickstoffatome. Erheblichen Unterschiede zwischen den beiden Hydrazinen findet man im Bezug auf die N–N-Abstände (N11–N12 139,7 pm; N21–N22 142,9 pm) und die Winkelsumme um die kohlenstofftragenden Stickstoffatome (N12 350,9°; N22 332,7°). Des weiteren weist das an N12 gebundene Wasserstoffatom H121 direkt auf das Chloratom des zweiten Moleküls mit einem Abstand von nur 240,0 pm. Daher ist hier eine mögliche Wechselwirkung in Form einer N–H···Cl-Brückenbindung nicht auszuschließen. Ein weiterer Hinweis auf eine derartige Wechselwirkung ist die nahezu koplanare Anordnung der Atome Cl1, In1, N11 und N12 (Torsionswinkel Cl1–In1–N11–N12 -170,2°). Im zweiten Molekül ist der entsprechende Torsionswinkel mit 150,9° deutlich unterschiedlich, das Chloratom dieses Moleküls ist durch seine dreifache Koordination ausreichend abgesättigt. Eine vollständige Auflistung aller Strukturdaten findet sich in den Tabellen 11.42-11.48 des Anhangs.

Abb. 5.1: Darstellung der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methyl- und Phenylgruppen nicht eingezeichnet

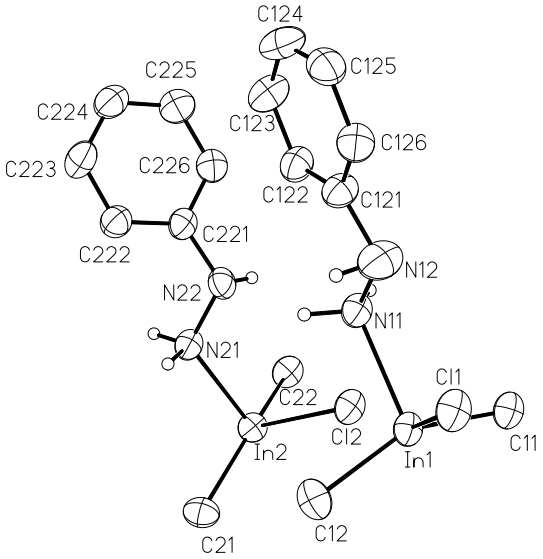
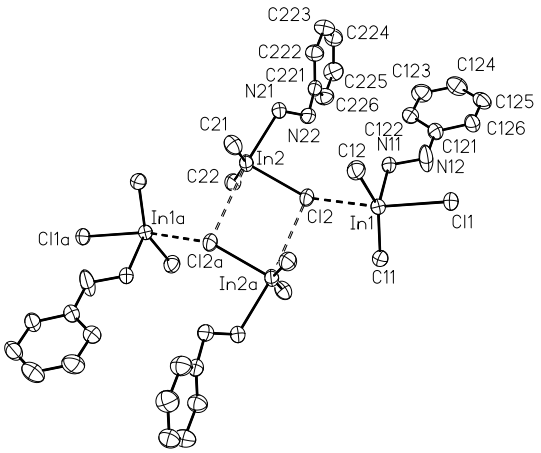


Abb. 5.2: Molekülstruktur der tetrameren Einheit von **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet



Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **6**

In(1)-C(11)	213,2(4)	In(1)-C(12)	213,9(4)
In(1)-N(11)	234,5(3)	In(1)-Cl(1)	260,36(9)
N(11)-N(12)	139,7(5)	N(12)-C(121)	139,9(6)
In(2)-C(22)	211,5(4)	In(2)-C(21)	211,9(4)
In(2)-N(21)	238,0(3)	In(2)-Cl(2)	253,92(9)
N(21)-N(22)	142,9(5)	N(22)-C(221)	141,6(6)
In(1)-Cl(2)	296,0	Cl(2)Cl(2)A	329,8
C(11)-In(1)-C(12)	151,3(2)	C(11)-In(1)-N(11)	101,2(2)
C(12)-In(1)-N(11)	103,3(2)	C(11)-In(1)-Cl(1)	99,1(1)
C(12)-In(1)-Cl(1)	95,4(1)	N(11)-In(1)-Cl(1)	89,82(8)
N(12)-N(11)-In(1)	114,9(3)	N(11)-N(12)-C(121)	120,9(4)
C(22)-In(2)-C(21)	153,0(2)	C(22)-In(2)-N(21)	98,8(2)
C(21)-In(2)-N(21)	97,1(2)	C(22)-In(2)-Cl(2)	96,9(1)
C(21)-In(2)-Cl(2)	104,7(1)	N(21)-In(2)-Cl(2)	89,23(7)
N(22)-N(21)-In(2)	117,9(2)	C(221)-N(22)-N(21)	117,1(3)
Cl(1)-In(1)-Cl(2)	163,6	In(2)-Cl(2)-In(1)	144,0
In(1)-Cl(2)-In(2)A	93,4	In(1)-Cl(2)-In(2)A	96,5
Cl(2)-In(2)-Cl(2)A	83,5		

5.2.2 Diskussion der Kristallstruktur von **7**

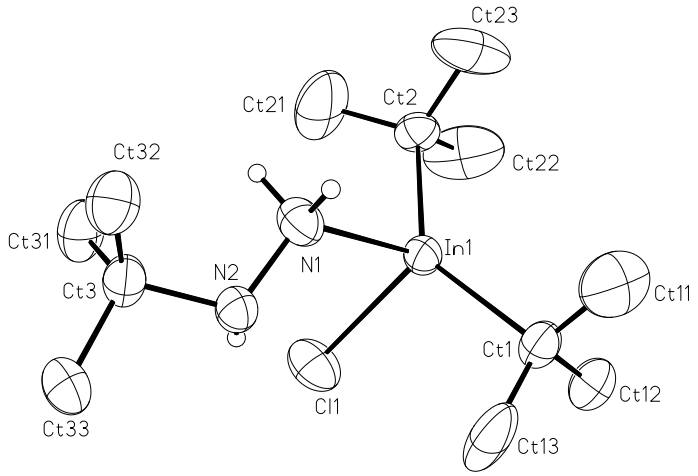
7 (Abb. 5.3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei ist die an das Indiumatom gebundene *tert*-Butylgruppe um Ct1 über zwei Positionen fehlgeordnet; die Kohlenstoffatome der Methylgruppen wurden mit Besetzungsfaktoren von 0,35 und 0,65 verfeinert. Die N–H-Wasserstoffatome der NH_2-Gruppen wurden ebenso wie die C–H-Wasserstoffatome jeweils auf idealen Positionen berechnet und nach dem Riding-Modell verfeinert. Dagegen ließen sich die Koordinaten des $N(CMe_3)$–H-Protons Elektronendichtekarten entnehmen; es wurde isotrop frei verfeinert. Man beobachtet erwartungsgemäß eine pyramidale Umgebung am β-Stickstoffatom (Winkelsumme an N2 316,7°). Der Torsionswinkel über die N–N-Bindung (In1, N1, N2, Ct3) von -149,2° belegt eine Verdrillung des Hydrazinliganden und eine Annäherung an die im freien Hydrazin bevorzugte *gauche*-Konformation, ähnlich wie in der zweiten Hälfte von **6**. Während erwartungsgemäß die In–C-Bindungen im Vergleich zur Dimethylverbindung **6** um etwa 5 pm verlängert sind, beobachtet man trotz der höheren sterischen Beanspruchung eines Moleküls von **7** relativ kurze In–N- (230,1 pm) und In–Cl-Abstände (250,0 pm). Die N–H-Bindung an N2 zeigt in die gleiche Richtung wie die In–Cl-Bindung, der Torsionswinkel H2–N2···In1–Cl beträgt 0,0°. Aus der mittleren Ebene dieser vier Atome ragt das innere Stickstoffatom N1 mit 61,8 pm deutlich heraus, d. h. die Anordnung der fünf inneren Atome In1, Cl1, N1, N2 und H2 ist deutlich stärker gefaltet (Torsionswinkel Cl1,In1,N1,N2 39,1°; In1,N1,N2,H2 -38,4°) als in der zuvor beschriebenen Verbindung **6**. Die besondere Konformation führt zu N···Cl- bzw. N···H-Kontaktabständen von 336,5 bzw. 262,3 pm, die möglicherweise auf eine schwache N–H···Cl-Brückenbindung hinweisen. Während das Chloratom keine Wechselwirkung zu einem Indiumatom aufweist, tritt intermolekular ein zusätzlicher, kurzer N···Cl-Abstand von 323,6 pm auf. Auch die N–N-Bindungslängen von **6** und **7** unterscheiden sich beträchtlich. Während in **7** ein langer Abstand von 146,1 pm auftritt, beobachtet man für **6** sehr kurze Distanzen von 139,7 bzw. 142,9 pm. Alle Werte liegen aber im erwarteten Bereich [23, 44–46, 50–54, 56, 58–60]. Möglicherweise ist der recht kurze mitt-

Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **7**

In(1)-CT1	217,5(5)	In(1)-CT2	218,6(5)
In(1)-N(1)	230,1(4)	In(1)-Cl(1)	250,0(1)
N(1)-N(2)	146,1(5)	N(2)-CT3	148,6(6)
CT1-In(1)-CT2	135,9(2)	CT1-In(1)-N(1)	108,0(2)
CT2-In(1)-N(1)	102,0(2)	CT1-In(1)-Cl(1)	106,6(1)
CT2-In(1)-Cl(1)	105,3(1)	N(1)-In(1)-Cl(1)	88,8(1)
N(2)-N(1)-In(1)	117,0(3)	N(1)-N(2)-CT3	113,3(4)

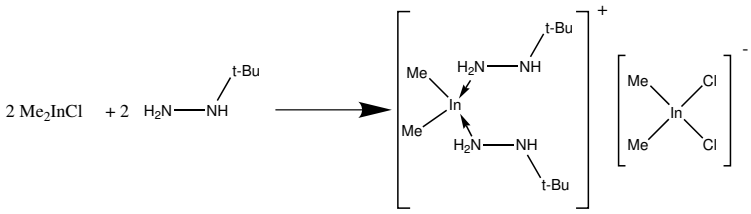
lere N–N-Abstand in **6** auf die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom in die Phenylgruppe und damit eine verringerte elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden Stickstoffatomen zurückzuführen. Ähnlich kurze Distanzen wurden auch in Silylhydrazinderivaten gefunden, in denen die Elektronendichte am Stickstoffatom durch Hyperkonjugation verringert wird [50]. Die vollständige Auflistung der Strukturdaten erfolgt in den Tabellen 11.49-11.55 des Anhangs.

Abb. 5.3: Molekülstruktur von **7**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen nicht eingezeichnet



5.3 *Asymmetrische Spaltung von Dimethylindiumchlorid mit tert-Butylhydrazin*

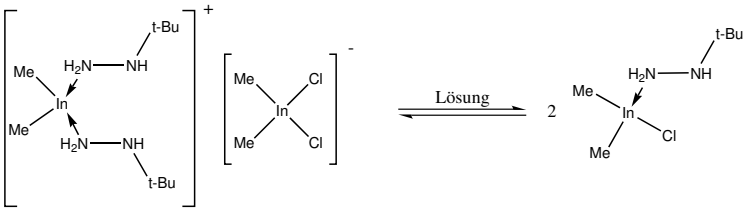
Die zuvor beschriebenen Reaktionen (Gl. 5.1) führten zur Bildung von Addukten, in denen ein Molekül Hydrazin an das koordinativ ungesättigte Indiumatom eines monomeren Dialkylindiumchlorids koordinierte. Ein anderes Produkt entsteht aus der Umsetzung von Dimethylindiumchlorid mit *tert*-Butylhydrazin, für das im Festkörper die salzartige Struktur mit der Zusammensetzung $[Me_2In(NH_2N(H)CMe_3)_2]^+$ $[Me_2InCl_2]^-$ **8** nachgewiesen wurde (Gl. 5.2).



8 (5.2)

Die NMR-Spektren in Lösung stehen jedoch nicht im Einklang mit dieser Formulierung, für die zwei chemisch nicht-äquivalente Methylgruppen resultieren sollten. Stattdessen wird in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren jeweils nur ein scharfes Singulett für die $InMe_2$-Einheiten beobachtet. ^{1}H-NMR-Untersuchungen bei tiefer Temperatur führen zum gleichen Ergebnis, allerdings wird die $InMe_2$-Resonanz stark nach tiefem Feld verschoben (δ = 0,13 ppm bei 300 K und 0,41 ppm bei 210 K). Im Gegensatz dazu bleiben die Signale der *tert*-Butylgruppen nahezu unverändert (δ = 0,67 und 0,75 ppm). Für die N–H-Protonen ergibt sich bei Normaltemperatur ähnlich wie für das *tert*-Butylhydrazin-Addukt **7** nur eine Resonanz; beim Abkühlen deutet sich aber eine Aufspaltung in zwei breite Signale an. Verbindung **8** ist löslich in Toluol, schwerlöslich in Cyclopentan. Ihr Löslichkeitsverhalten unterscheidet sich somit geringfügig von denjenigen der 1:1-Addukte **6** und **7**, die sich beide in Cyclopentan und Toluol lösen. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie nehme ich an, daß die salzartige Struktur nur im

festen Zustand existiert, in Lösung aber Umlagerung zu einem molekularen Monoaddukt erfolgt (Gl. 5.3).



(5.3)

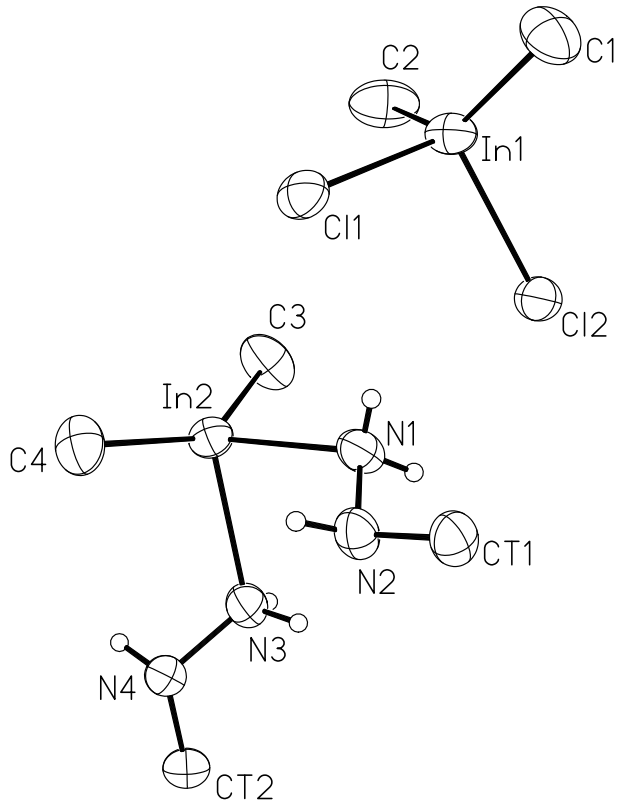
*5.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **8***

8 (Abb. 5.4) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten $[(Me_2InN_2N(H)CMe_3)_2]^+$ $[Me_2InCl_2]^-$ pro Elementarzelle. **8** läßt sich durch eine salzartige Struktur mit voneinander isolierten $[Me_2InCl_2]$-Anionen und $Me_2In[NH_2\text{-}N(H)CMe_3]_2$-Kationen beschreiben, wobei die Hydrazinliganden wie üblich über die sterisch weniger belasteten NH_2-Stickstoffatome koordinieren. Die In–C-Abstände sind im Kation mit 211,1 und 212,1 pm wenig kürzer als im Anion (213,7 bzw. 213,7 pm, Tabelle 5.4). Die In–Cl-, In–N- und N–N-Bindungslängen liegen mit 249,0; 230,8; bzw. 142,8 pm im unteren Bereich der bisher diskutierten Werte. Das an ein Kohlenstoffatom gebundene Stickstoffatom N2 ist pyramidal umgeben. Die vollständigen Strukturdaten finden sich in den Tabellen 11.56-11.62 des Anhangs.

Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **8**

In(1)-C(1)	213,6(3)	In(1)-C(2)	213,7(4)
In(1)-Cl(2)	247,25(7)	In(1)-Cl(1)	250,82(8)
In(2)-C(3)	211,1(3)	In(2)-C(4)	212,1(3)
In(2)-N(3)	230,1(2)	In(2)-N(1)	231,7(2)
N(1)-N(2)	143,5(3)	N(2)-CT1	147,9(4)
N(3)-N(4)	142,0(3)	N(4)-CT2	147,8(3)
C(1)-In(1)-C(2)	131,2(2)	C(1)-In(1)-Cl(2)	106,7(1)
C(2)-In(1)-Cl(2)	106,3(1)	C(1)-In(1)-Cl(1)	103,3(1)
C(2)-In(1)-Cl(1)	106,0(2)	Cl(2)-In(1)-Cl(1)	98,22(2)
C(3)-In(2)-C(4)	143,6(2)	C(3)-In(2)-N(3)	107,3(1)
C(4)-In(2)-N(3)	101,6(1)	C(3)-In(2)-N(1)	100,5(1)
C(4)-In(2)-N(1)	105,6(1)	N(3)-In(2)-N(1)	80,4(1)
N(2)-N(1)-In(2)	113,4(2)	N(1)-N(2)-CT1	115,9(2)
N(4)-N(3)-In(2)	117,4(2)	N(3)-N(4)-CT2	113,9(2)

Abb. 5.4: Molekülstruktur von **8**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methyl- sowie der *tert*-Butylgruppen nicht eingezeichnet

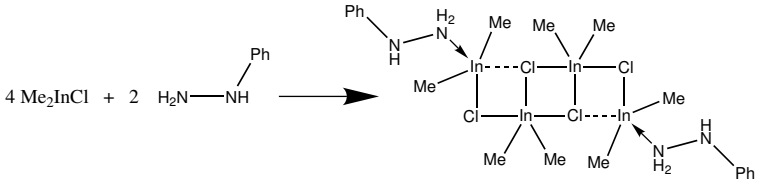


5.4 Umsetzung von Dimethylindiumchlorid mit Hydrazinen im Molverhältnis 2:1

Die Bildung von Bisaddukten, in denen jedes Stickstoffatom einer Hydrazineinheit an eine Lewis-Säure koordiniert, ist bisher mit Aluminium- oder Galliumverbindungen nicht beobachtet worden. Mögliche Ursachen sind sterische und elektrostatische Wechselwirkungen über die kurze N–N-Bindung. Der größere Kovalenzradius der Indiumatome sollte möglicherweise zu einer Verminderung der sterischen Abstoßung beitragen. Ich setzte daher die genannten Hydrazinderivate mit zwei Äquivalenten Dimethylindiumchlorid um. Aus der entsprechenden Reaktion von Phenylhydrazin erhielt ich farblose Kristalle der Verbindung **9** in lediglich 21% Ausbeute (Gl. 5.4), die im ^{1}H-NMR-Spektrum die Resonanzen der Methylgruppen am Indiumatom und der Phenylprotonen im richtigen Verhältnis für ein 2:1-Addukt aufwiesen. Für die chemisch unterschiedlichen N–H-Protonen beobachtete ich, wie in **6** zwei deutlich separierte Resonanzen (δ = 5,50 und 2,89 ppm). Wie das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung zeigt (Abb. 5.5), bildet sich jedoch nicht das Bisaddukt, sondern zwei Hydrazinmoleküle binden terminal an einen kurzen Ausschnitt der Dimethylindiumchlorid-Struktur mit insgesamt vier Formeleinheiten. Daraus resultieren eigentlich zwei chemisch unterschiedliche Sorten von Methylgruppen; bei Raumtemperatur wird jedoch, vermutlich wegen eines schnellen Austauschs, nur ein scharfes Singulett erhalten. Systematische NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen in Toluol-D_8 ergaben zwar leichte Veränderungen in den chemischen Verschiebungen, aber bis -90 °C keine Aufspaltung des Methylsignals.

Mit *tert*-Butylhydrazin ließen sich unter gleichen Bedingungen in einer nicht reproduzierbaren Reaktion nur wenige Kristalle der Verbindung **10** isolieren,

deren Molekülstruktur im Folgenden ebenfalls diskutiert wird.



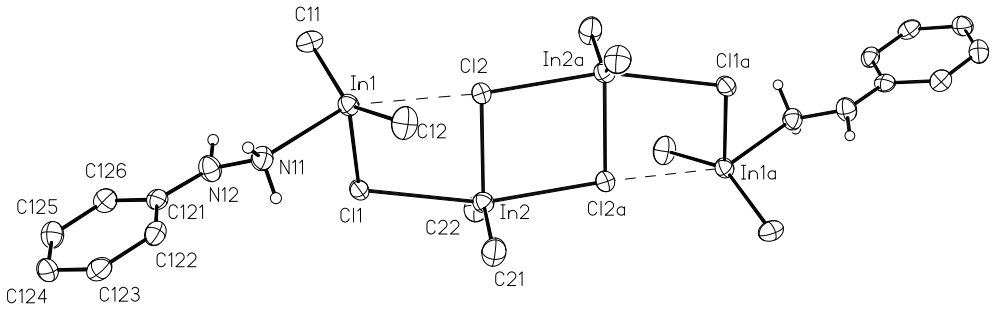
9 (5.4)

*5.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **9***

9 (Abb. 5.5) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung stellt ein Addukt aus vier Einheiten Dimethylindiumchlorid mit zwei Äquivalenten Phenylhydrazin dar. Dabei bilden die vier Moleküle Dimethylindiumchlorid im Inneren der Verbindung eine leiterartige Struktur, die der des reinen Dimethylindiumchlorids deutlich ähnelt [65]. Dabei ist jedes Indiumatom trigonal bipyramidal von Kohlenstoff- und Chloratomen koordiniert; an den terminalen Positionen erfolgt die koordinative Absättigung durch Phenylhydrazin. Die Koordination erfolgt auch hier wie für die Hydrazinaddukte typisch über das NH_2-Stickstoffatom. Analog zur Dimethylindiumchloridstruktur werden in **9** für den inneren In_2Cl_2-Vierring zwei unterschiedlich lange In–Cl-Abstände beobachtet (In2–Cl2 254,8 pm; In2–Cl2a 285,4 pm), wobei die kürzeren Abstände entlang der Leitersprossen gefunden werden. Der Vierring hat eine rautenförmig verzerrte Struktur mit den größeren Winkeln an den Chloratomen (In2–Cl2–In2a 98,1°; Cl2–In–Cl2a 81,9°). Während mit 253,3 (In1-Cl1) und 286,3 pm (In2–Cl1) zwei weitere, normale Abstände in den äußeren Ringen vorliegen, ist eine Seite (In1–Cl2), die in Abbildung 5.5 gestrichelt dargestellt ist, mit 330,8 pm sehr stark verlängert. Dennoch darf man diesen Kontakt für die vollständige Beschreibung der Koordinationssphäre des Indiumatoms In1 nicht vernachlässigen, die sich verzerrt trigonal bipyramidal mit den Atomen Cl1, C11 und C12 in der Äquatorebene ansehen läßt. Aus dieser Ebene ragt das Atom In1 lediglich 22 pm in Richtung des Stickstoffatoms N11 heraus, die Winkelsumme über die drei eingeschlossenen Winkel nähert sich mit 356,4° dem idealen Wert für ein sp^2-hybridisiertes, planar umgebenes Indiumatom.

Wie in der Ausgangsverbindung sind die Winkel zwischen den Methylgruppen mit 147,9° (In1) bzw. 144,7° (In2) sehr stark aufgeweitet. Das an die Phenylgruppe gebundene Stickstoffatom hat eine annähernd planare Umgebung (Winkelsumme 350,7°). Die N–N-Bindungslängen liegen mit 141,0 pm erwartungsgemäß im unteren Bereich der in Hydrazinaddukten gefundenen Werte. Eine Auflistung der Strukturdaten findet sich in den Tabellen 11.63-11.69 des Anhangs.

Abb. 5.5: Molekülstruktur von **9**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Methyl- sowie der Phenylgruppen nicht eingezeichnet



Tab. 5.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **9**

In(1)-C(11)	211,6(2)	In(1)-C(12)	22,8(2)
In(1)-N(11)	239,8(2)	In(1)-Cl(1)	253,32(6)
Cl(1)-In(2)	286,31(6)	N(11)-N(12)	141,0(2)
N(12)-C(121)	139,5(3)	In(2)-C(21)	212,6(2)
In(2)-C(22)	213,0(2)	In(2)-Cl(2)	254,78(6)
In(2)-Cl(2)♯1	285,44(6)	Cl(2)-In(2)♯1	285,44(6)
C(11)-In(1)-C(12)	147,8(1)	C(11)-In(1)-N(11)	105,21(8)
C(12)-In(1)-N(11)	90,37(9)	C(11)-In(1)-Cl(1)	99,50(6)
C(12)-In(1)-Cl(1)	109,01(8)	N(11)-In(1)-Cl(1)	88,55(5)
In(1)-Cl(1)-In(2)	102,55(2)	N(12)-N(11)-In(1)	119,0(1)
C(121)-N(12)-N(11)	119,0(2)	N(12)-C(121)-C(126)	116,9(2)
N(12)-C(121)-C(122)	123,7(2)	C(21)-In(2)-C(22)	144,6(1)
C(21)-In(2)-Cl(2)	108,24(8)	C(22)-In(2)-Cl(2)	107,06(7)
C(21)-In(2)-Cl(2)♯1	90,54(7)	C(22)-In(2)-Cl(2)♯1	93,17(7)
Cl(2)-In(2)-Cl(2)♯1	81,89(2)	C(21)-In(2)-Cl(1)	92,98(7)
C(22)-In(2)-Cl(1)	93,24(7)	Cl(2)-In(2)-Cl(1)	81,69(2)
Cl(2)♯1-In(2)-Cl(1)	163,50(2)	In(2)-Cl(2)-In(2)♯1	98,10(2)

Symmetrieäquivalente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 -x+1,-y+1,-z+1

*5.4.2 Diskussion der Kristallstruktur von **10***

Die Synthese der in nur wenigen Kristallen isolierten Verbindung **10** stellte sich als nicht reproduzierbar heraus. **10** zeigt jedoch eine bemerkenswerte Struktur. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$; die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Sie enthält einen zentralen In_2Cl_2-Heterozyklus aus den Atomen In5, Cl5, In6 und Cl6, der ähnlich wie in **9** oder dem nicht komplexierten Me_2InCl stark unterschiedliche In–Cl-Abstände von 251,1 und 292,1 pm (Tab. 5.6) aufweist. Die Indiumatome haben die Koordinationszahl fünf und binden neben den Methylgruppen noch an zwei verbrückende Chloratome mit In–Cl-Abständen (In5–Cl4 und In6–Cl8) von 278,0 pm. Über diese Chlorobrücken wird der innere Vierring mit zwei Fünfringen verbunden, in denen jeweils zwei Indiumatome durch ein Chloratom (Cl3; Cl7) und ein Hydrazinmolekül miteinander verbunden sind. Die In–Cl-Abstände sind wiederum sehr unterschiedlich (249,1 und 291,6 pm). Die längeren Abstände treten zu den Indiumatomen (In4, In8) auf, die gleichzeitig an die Brückenchloratome Cl4 und Cl8 koordinieren. Zu diesen Indiumatomen werden die deutlich kürzeren In–N-Bindungslängen beobachtet, die mit 231,2 pm denjenigen der zuvor beschriebenen Addukte entsprechen. Mit deutlich längeren In–N-Abständen (257,7 pm) werden die Fünfringe komplettiert (Summe der van der Waals-Radien In und N: 340 pm [66]), wobei jetzt die an *tert*-Butylgruppen gebundenen Stickstoffatome (N42–In3, N82–In7) involviert sind, so daß die langen Abstände möglicherweise durch sterische Wechselwirkungen beeinflusst sind. Über einen sehr langen Abstand (In7–Cl1 310,0 pm) ist In7 mit einer dimeren $In_2Cl_2Me_4(N_2H_3CMe_3)_2$-Einheit verbunden, deren Sruktur derjenigen von **6** entspricht. Sie weist recht unterschiedliche In–Cl-Abstände auf (In1–Cl1 273,6 pm; In2–Cl1 292,7 pm; In2–Cl2 281,9 pm), die In–N-Abstände sind mit 226,6 pm etwas kürzer als in den übrigen Addukten.

Die in der Abbildung 5.6 dargestellte asymmetrische Einheit der Zusammensetzung $(InMe_2Cl)_8[H_2N\text{-}N(H)CMe_3]_4$ stellt lediglich einen Ausschnitt aus einem dreidimensionalen Netzwerk dar. Zum einen bilden sich eindimensional unendliche Ketten mit alternierender Anordnung von Indium- und

Chloratomen (In1–Cl1–In2–Cl2–In1A. . . . .), die in Abbildung 5.7 senkrecht eingezeichnet sind. Neben den bereits diskutierten Abständen werden zur Beschreibung dieser Ketten noch die symmetrieäquivalenten Abstände Cl2-In1‘ und In1-Cl2‘ mit jeweils 300,5 pm benötigt (Tab. 5.6). Von diesen In_xCl_x-Ketten zweigen die bereits diskutierten Ketten mit alternierender Anordnung von zwei Fünfringen und einem Vierring ab. Sie verbrücken jeweils zwei polymere InCl-Einheiten und bilden gegeneinander versetzte Sprossen. Die Verzweigung erfolgt beispielsweise über die Wechselwirkungen In1–Cl1 (310,0 pm), In3‘–Cl2”und In3–Cl2 (je 296,3 pm), so daß Cl1 und Cl2 Koordinationszahlen von drei erreichen. Die Sprossen setzen an jedem Chloratom der In_xCl_x-Kette an, wobei diejenige, die aus einer asymmetrischen Einheit (Cl1 und Cl2) hervorgehen, in einer Ebene liegen. Erst das übernächste Paar an Chloratomen führt aber wieder zu einer Sprosse, die streng parallel zu der ersten Kette aus Vier- und Fünfringen liegt. Die dazwischen liegenden Chloratome (z. B. Cl2a und Cl1b in der Abbildung 5.7) verknüpfen dagegen Ketten, die einen entgegengesetzten Neigungswinkel zu der in Abbildung 5.7 gezeigten Kette aufweisen (Winkel zwischen zwei benachbarten Strängen 56°). Diese unterschiedliche räumliche Orientierung der Ketten aus Vier- und Fünfringen wird in einem Ausschnitt in Abbildung 5.8 verdeutlicht. Die Wiederholung dieser Motive aus annähernd senkrecht zueinander stehenden Ketten bzw. aus Ketten mit gegenläufigen Neigungswinkeln führt schließlich zu einem dreidimensionalen Gerüst aus Indiumatomen, Chloratomen und Hydrazinmolekülen. In die entstehenden Hohlräume werden Cyclopentanmoleküle eingelagert. Die Auflistung aller Strukturdaten erfolgt in den Tabellen 11.70-11.76 des Anhangs.

Tab. 5.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **10**

In(1)-N(11)	226,1(5)	In(1)-Cl(1)	273,6(2)
Cl(1)-In(2)	292,6(2)	N(11)-N(12)	144,3(8)
N(12)-CT1	149,0(9)	In(2)-N(21)	227,0(5)
In(2)-Cl(2)	281,85(2)	N(21)-N(22)	143,3(8)
N(22)-CT2	150,7(9)	In(3)-Cl(3)	249,3(2)

In(3)-N(42)	260,8(5)	Cl(3)-In(4)	291,2(1)
In(4)-N(41)	230,7(5)	In(4)-Cl(4)	267,0(2)
Cl(4)-In(5)	278,26(1)	N(41)-N(42)	143,9(7)
N(42)-CT4	152,9(7)	In(5)-Cl(5)	251,1(2)
In(5)-Cl(6)	292,3(1)	Cl(5)-In(6)	291,9(2)
In(6)-Cl(6)	251,1(2)	In(6)-Cl(8)	277,6(1)
In(7)-Cl(7)	248,8(2)	In(7)-N(82)	254,6(5)
Cl(7)-In(8)	292,0(1)	In(8)-N(81)	231,7(5)
In(8)-Cl(8)	266,5(2)	N(81)-N(82)	146,3(7)
N(82)-CT8	149,4(8)		

N(11)-In(1)-Cl(1)	80,4(2)	In(1)-Cl(1)-In(2)	116,08(7)
N(12)-N(11)-In(1)	112,2(4)	N(11)-N(12)-CT1	114,0(6)
N(21)-In(2)-Cl(1)	74,3(2)	Cl(2)-In(2)-Cl(1)	152,84(6
N(22)-N(21)-In(2)	113,9(4)	N(21)-N(22)-CT2	113,9(6)
N(22)-CT2-CT23	103,2(7)	Cl(3)-In(3)-N(42)	86,5(1)
In(3)-Cl(3)-In(4)	103,50(5)	N(41)-In(4)-Cl(4)	83,6(1)
N(41)-In(4)-Cl(3)	76,4(1)	Cl(4)-In(4)-Cl(3)	159,37(5)
In(4)-Cl(4)-In(5)	126,68(6)	N(42)-N(41)-In(4)	116,4(3)
N(41)-N(42)-CT4	113,7(4)	N(41)-N(42)-In(3)	112,7(3)
Cl(5)-In(5)-Cl(4)	85,98(5)	Cl(5)-In(5)-Cl(6)	81,06(5)
Cl(4)-In(5)-Cl(6)	166,83(5)	In(5)-Cl(5)-In(6)	98,81(5)
Cl(6)-In(6)-Cl(8)	87,31(5)	Cl(6)-In(6)-Cl(5)	81,13(5)
Cl(8)-In(6)-Cl(5)	168,40(5)	In(6)-Cl(6)-In(5)	98,70(5)
Cl(7)-In(7)-N(82)	86,9(1)	In(7)-Cl(7)-In(8)	105,31(5)
N(81)-In(8)-Cl(8)	84,5(1)	N(81)-In(8)-Cl(7)	75,3(1)
Cl(8)-In(8)-Cl(7)	159,35(5)	In(8)-Cl(8)-In(6)	125,68(6)
N(82)-N(81)-In(8)	118,4(3)	N(81)-N(82)-CT8	114,1(5)
N(81)-N(82)-In(7)	112,7(3)		

Abb. 5.6: Asymmetrische Einheit von **10**, die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, wurden die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen der *tert*-Butyleinheiten nicht eingezeichnet

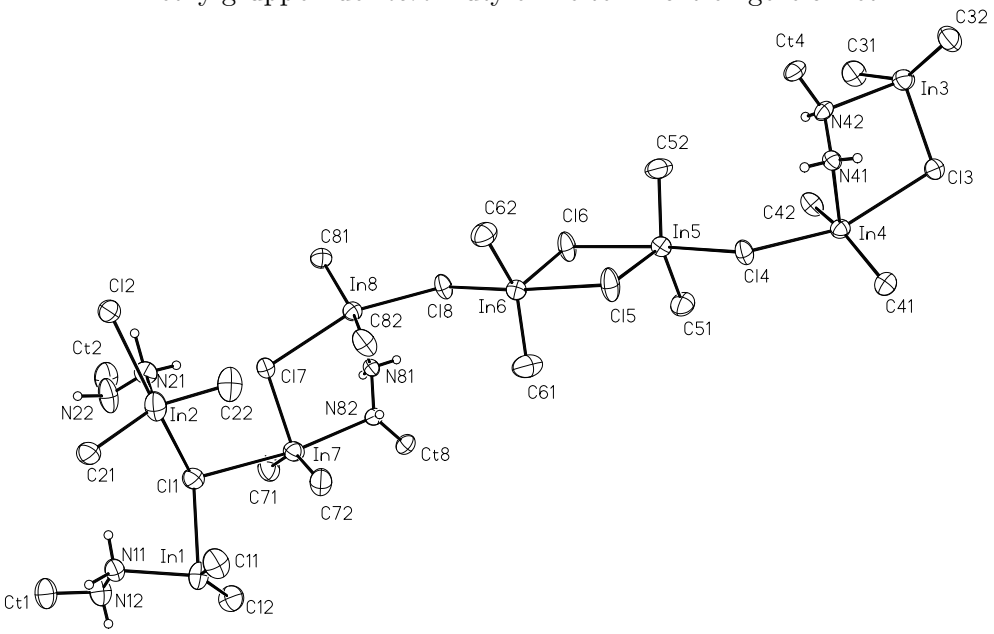


Abb. 5.7: Kettenstruktur von **10** anhand des Gerüsts aus Indium-, Chlor- und Stickstoffatomen. Senkrecht stehen drei Ketten aus alternierenden Indium- und Chloratomen. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein.

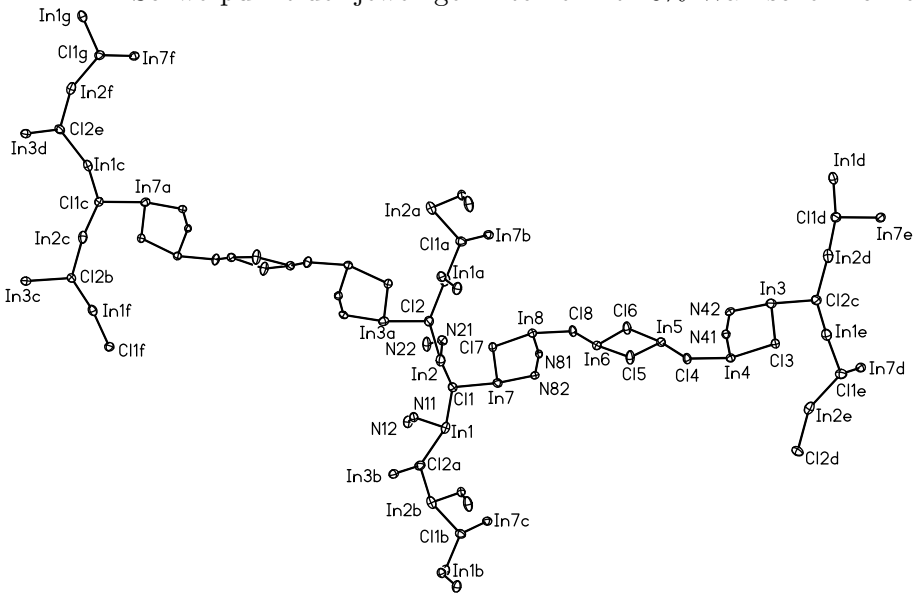
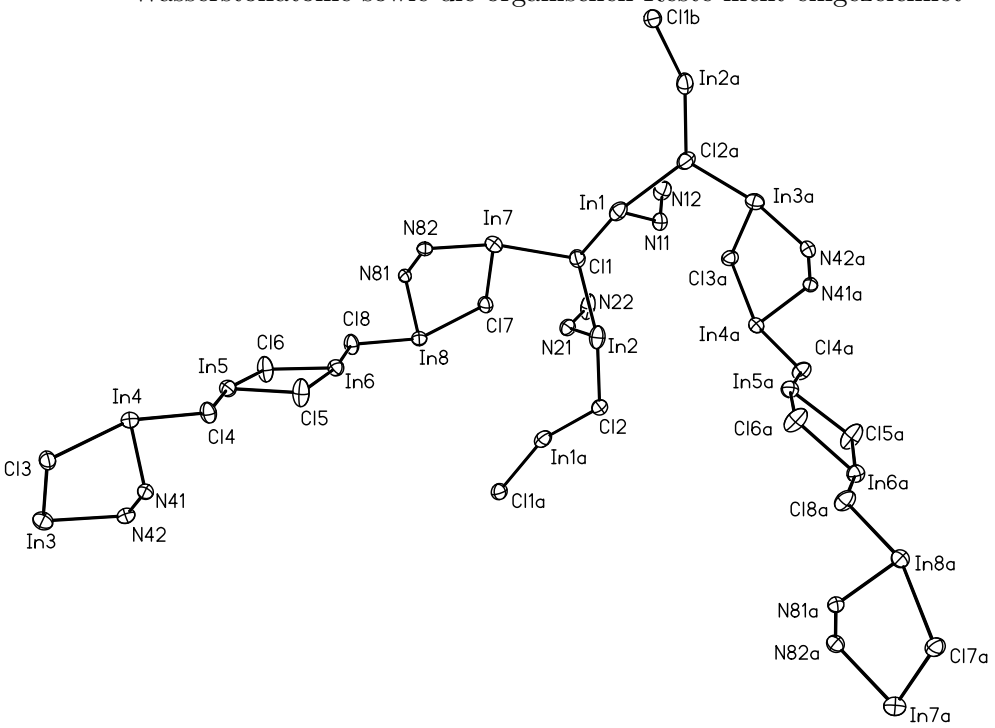


Abb. 5.8: Zwei über die In_xCl_x-Ketten verknüpfte Baueinheiten in **10** aus Vier- und Fünfringen mit entgegengesetzten Neigungswinkeln. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, wurden die Wasserstoffatome sowie die organischen Reste nicht eingezeichnet



6. REAKTIONEN VON TRIALKYLINDIUMVERBINDUNGEN MIT HYDRAZINDERIVATEN

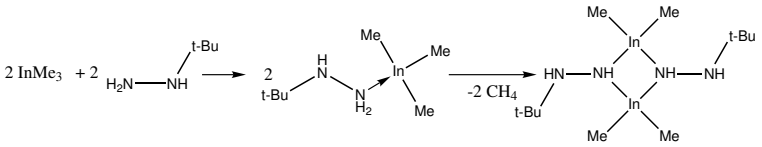
6.1 Einleitung

Wie bereits im vorangehenden Abschnitt gezeigt, ist die Methode der Salzeliminierung nicht direkt von den leichteren Elementen der dritten Hauptgruppe auf das Indium übertragbar. Da bislang keine Methode zur Synthese und Stabilisierung von Dialkylindiumhydriden bekannt ist, scheidet eine Wasserstoffeliminierung ebenfalls aus. Von den bekannten Synthesewegen verbleibt lediglich die Alkaneliminierung. Wobei hier anzumerken ist, daß die Bereitschaft, auf diesem Wege Hydrazide zu bilden, mit zunehmender Größe des Alkylrestes am Indium abnimmt.

*6.2 Synthese von Dimethylindium-tert-butylhydrazid **11***

Gibt man zu einer Lösung von Trimethylindium in *n*-Hexan ein Äquivalent *tert*-Butylhydrazin, so fällt nach einigen Minuten ein farbloser Feststoff aus. Bei diesem handelt es sich laut einem zur Reaktionskontrolle aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektrum wahrscheinlich um Trimethylindium-*tert*-butylhydrazin (δ = -0,02 (9H, s, $InMe_3$); 0,52 (9H, s, $NCMe_3$); 2,42 (1H, s, br., NH); 2,53 (2H, s, br., NH_2)). Löst man diesen Feststoff in wenig Toluol, so fällt nach einiger Zeit eine erhebliche Menge elementares Indium aus. Bei erhöhter Temperatur verläuft die Reaktion lediglich schneller. Als Produkt dieser Reaktion erhält man Dimethylindium-*tert*-butylhydrazid **11**. In der NMR-spektroskopischen Untersuchung zeigt sich eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebungen und ihrer Intensitäten gegenüber dem zuvor

postulierten Addukt (δ = 0,11 (6H, s, $InMe_3$); 0,82 (9H, s, $NCMe_3$); 2,51(1H, d, $^3J_{HH}$=1,76 Hz, NH); 2,65(1H, d, $^3J_{HH}$=1,76 Hz, NH)). Besonders die Kopplung über die Stickstoffatome war bereits in den Galliumhydraziden ein guter Hinweis auf das gewünschte Produkt. Der angenommene Reaktionsverlauf ist in Gleichung 6.1 dargestellt. Das Produkt selbst ist ein farbloser Feststoff, der sehr gut in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich ist. Zum gleichen Produkt gelangt man, wenn die entstandene Suspension des Adduktes in *n*-Hexan drei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt wird. Auch bei diesem Reaktionsweg scheidet sich eine nicht unerhebliche Menge Indium ab. Aus Difluorbenzol kann man die Verbindung zwar kristallisieren, doch sind die so gewonnenen Einkristalle unlösbar verzwillingt.



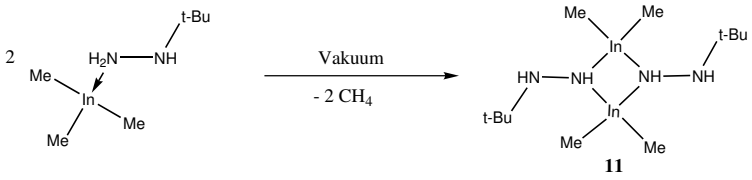
11 (6.1)

*6.2.1 Diskussion der Struktur von **11***

Trotz des Zwillingsproblems läßt sich erkennen, daß Verbindung **11** als zentrales Strukturelement einen viergliedrigen Indium–Stickstoff-Heterozyklus aufweist. Die Kopplung der NH-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum deutet darauf hin, daß die vier verbliebenen Protonen an jeweils ein Stickstoffatom gebunden sind. Das einfache Spektrum deutet ebenfalls darauf hin, daß es sich um eine symmetrische Verbindung handeln muß, die entweder ein Symmetriezentrum oder eine Spiegelebene enthält. Aufgrund der Erfahrungen mit den viergliedrigen Heterozyklen der Aluminium- bzw Galliumhydrazide und der Tatsache, daß lediglich ein Signal für alle vier Methylgruppen gefunden wird, liegt der Schluß nahe, daß es sich auch in diesem Fall um ein zentrosymmetrisches Hydrazid handelt.

6.3 Synthese von Trimethylindium-*tert*-butylhydrazin

Wie ich im vorangehenden Abschnitt bereits erwähnt habe, stellt das Addukt aus Trimethylindium und *tert*-Butylhydrazin das erste Zwischenprodukt der Bildung von **11** dar. Bei der Umsetzung der beiden Reagenzien in aliphatischen Lösungsmitteln bildet sich das Addukt nahezu quantitativ als farbloser Niederschlag. Dieser läßt aufgrund seiner Unbeständigkeit in aromatischen Lösungsmitteln keine Messung eines ^{13}C-NMR-Spektrums zu. Ein weiterer Aspekt dieser Verbindung zeigt sich beim Trocknen im Hochvakuum. So setzt nach einigen Stunden die weitere Eliminierung einer Methaneinheit ein (Gl 6.2). Somit würde zumindest eine theoretische Alternative zur Umsetzung in Toluol bestehen. Allerdings verläuft diese Reaktion wohl nicht quantitativ, da beim Aufnehmen des Produktes in C_6D_6 sich sofort eine größere Menge elementares Indium abscheidet.



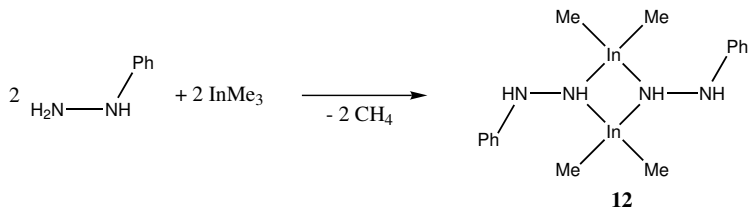
(6.2)

6.4 Synthese von Dimethylindiumphenylhydrazid ***12***

Bei der Synthese von **12** treten in Abhängkeit vom verwendeten Lösungsmittel zwei unterschiedliche Phänomene auf. Führt man die Synthese in *n*-Pentan oder *n*-Hexan aus, so bildet sich zuerst ein Zweiphasensystem aus der $InMe_3$-Lösung und dem zugegebenen Phenylhydrazin. Nach einigen Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur löst sich das Phenylhydrazin und ein weißer Feststoff scheidet sich unter deutlicher Gasentwicklung ab. Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle deutet darauf hin, daß es sich bei dem Niederschlag wahrscheinlich um das gewünschte Hydrazid handelt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum stellt sich der Feststoff allerdings als in aromatischen Lösungsmitteln unlöslich heraus. Dieses Verhalten steht im krassen Gegensatz zu den bisher beobachteten Eigenschaften

der Hydrazide. Führt man die Reaktion in Toluol unter Erhitzen auf 111 °C durch, so erfolgt die Reaktion zum gewünschten Produkt unter der bereits beschriebenen Abscheidung von elementarem Indium. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels läßt sich in Analogie zum Verhalten von **11** der verbliebene Feststoff unter teilweiser Zersetzung aus 1,2-Difluorbenzol so umkristallisieren, daß für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entstehen.

Die beste Möglichkeit zur Synthese von **12** ergibt sich aber auf folgendem Weg: Trimethylindium wird in *c*-Pentan gelöst und mit einem Äquivalent Phenylhydrazin versetzt. Analog zur Reaktion in *n*-Pentan fällt auch hier das Produkt in Form eines farblosen Niederschlages aus. Dieser wird abfiltriert und nur sehr kurz im Vakuum vom noch anhaftenden Lösungsmittel befreit. Auf diese Weise läßt sich das reine Produkt in 41% Ausbeute gewinnen. Anzumerken ist, daß schon geringe Spuren an Sauerstoff die farblose Verbindung intensiv gelb färben. Da in aromatischen Lösungsmitteln eine Zersetzungsreaktion des Produktes abläuft, gelang bisher nur die Aufnahme eines ^{1}H-NMR-Spektrums von **12**. Dieses läßt sich eindeutig interpretieren. Bei δ = 7,15, 6,75 und 6,49 ppm zeigen sich die Signale der Phenylgruppen in einer deutlichen Aufspaltung und dem typischen Muster einer ABC-Kopplung. Die Signale der NH-Protonen erscheinen mit δ = 4,75 und 2,85 ppm deutlich voneinander separiert, wie dies auch für das freie Phenylhydrazin detektiert wurde. Beide Signale zeigen eine deutlich aufgelöste Aufspaltung zu Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 3,0 Hz und einem Integrationsverhältnis von 1:1. Das Signal der Methylgruppen am Indium ist mit -0,18 ppm zu hohem Feld verschoben. Diese Hochfeldverschiebung ist deutlich größer als bei der entsprechenden $InMe_2$-Einheit in **11** (δ = 0,11 ppm).



12 (6.3)

*6.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **12***

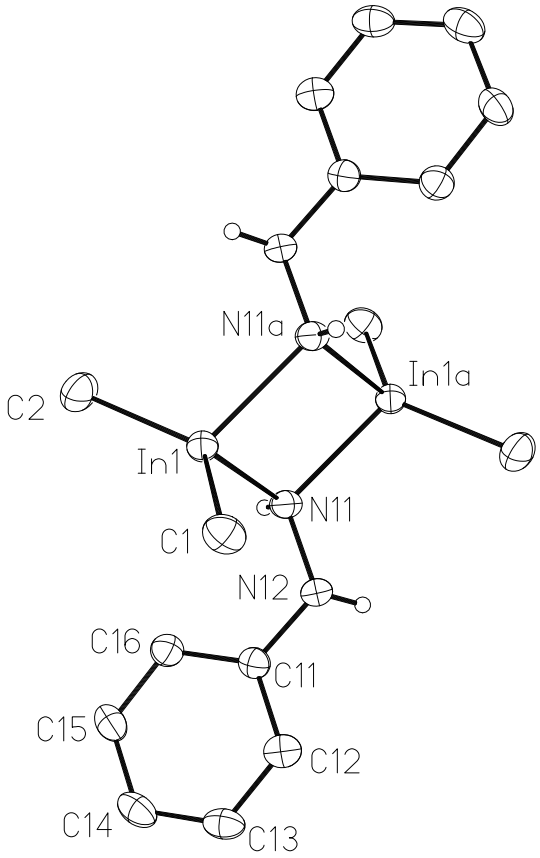
12 (Abb. 6.1) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung kristallisiert als Dimer mit einem viergliedrigen In_2N_2-Heterozyklus als zentralem Strukturelement. Die In–N-Bindungen sind mit 223,2 bzw 224,4 pm fast gleich lang. Sie schließen einen Winkel N11-In-N11 von 82,88° ein. Der innere Vierring selbst ist ideal planar wie der Torsionswinkel In1-N11-In1a-N11a von 0° belegt. Das Molekül ist zentrosymmetrisch mit dem kristallographischen Inversionszentrum in der Mitte des Heterozyklus. Der N11–N12-Abstand liegt mit 143,9 pm im üblichen Rahmen. Der Winkel zwischen den Methylgruppen C1-In1-C2 am Indiumatom ist durch die Ringspannung mit 130° deutlich aufgeweitet. Die Stickstoffatome unterscheiden sich in ihrer Koordination nur geringfügig. N11 ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wohingegen N12 eher trigonal pyramidal umgeben ist. Die Ebenen der Phenylringe am Hydrazin stehen perfekt parallel zu einander. Zur Ebene aus den Atomen In1, N11 und N12 weisen sie einen Winkel von 76,9° auf. Die Verdrehung gegenüber der Ebene des Heterozyklus beträgt 70,2°. Die Tabellen 11.77-11.83 des Anhangs enthalten die vollständigen Strukturdaten.

Tab. 6.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **12**

In(1)-C(1)	214,7(3)	In(1)-C(2)	215,5(3)
In(1)-N(11)	223,2(2)	N(11)-N(12)	143,9(3)
N(11)-In(1)♯1	224,4(2)	N(12)-C(11)	140,6(3)
In(2)-C(4)	215,2(3)	In(2)-C(3)	215,6(2)
In(2)-N(21)	223,4(2)	N(21)-N(22)	143,8(3)
N(21)-In(2)♯2	223,9(2)	N(22)-C(21)	140,8(4)
C(1)-In(1)-C(2)	130,1(1)	C(1)-In(1)-N(11)	107,3(1)
C(2)-In(1)-N(11)	109,3(1)	N(11)-In(1)-In(1)♯1	41,57(6)
N(12)-N(11)-In(1)	108,8(2)	N(12)-N(11)-In(1)♯1	115,1(1)
In(1)-N(11)-In(1)♯1	97,13(8)	C(11)-N(12)-N(11)	117,3(2)
C(4)-In(2)-C(3)	133,7(1)	C(4)-In(2)-N(21)	105,4(1)
C(3)-In(2)-N(21)	107,2(1)	C(4)-In(2)-N(21)♯2	109,9(1)
C(3)-In(2)-N(21)♯2	105,2(1)	N(21)-In(2)-N(21)♯2	83,86(9)
C(4)-In(2)-In(2)♯2	114,10(9)	N(21)-In(2)-In(2)♯2	41,99(6)
N(21)♯2-In(2)-In(2)♯2	41,87(6)	N(22)-N(21)-In(2)	112,2(2)
N(22)-N(21)-In(2)♯2	110,4(2)	In(2)-N(21)-In(2)♯2	96,14(9)

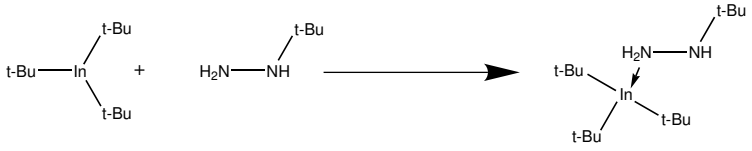
Symmetrieäquivalente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Abb. 6.1: Molekülstruktur von **12**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Phenyl- und Methylgruppen nicht eingezeichnet.



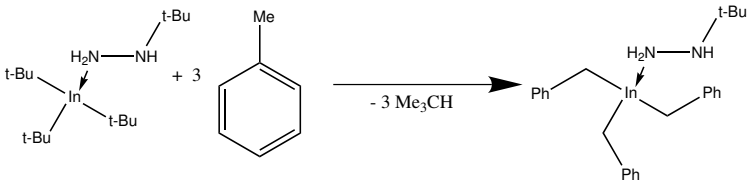
6.5 Synthese von Tribenzylindium-*tert*-butylhydrazin **13**

Setzt man anstelle von Trimethylindium Tri(*tert*-butyl)indium mit *tert*-Butylhydrazin in der zuvor beschriebenen Weise um, erhält man bei Raumtemperatur lediglich das Addukt aus den beiden Ausgangsverbindungen. Weder längeres Rühren bei Raumtemperatur noch Bestrahlung mit UV-Licht führten zu einer Eliminierung von Methylpropan und Bildung des gewünschten Hydrazids (Gl. 6.4).



(6.4)

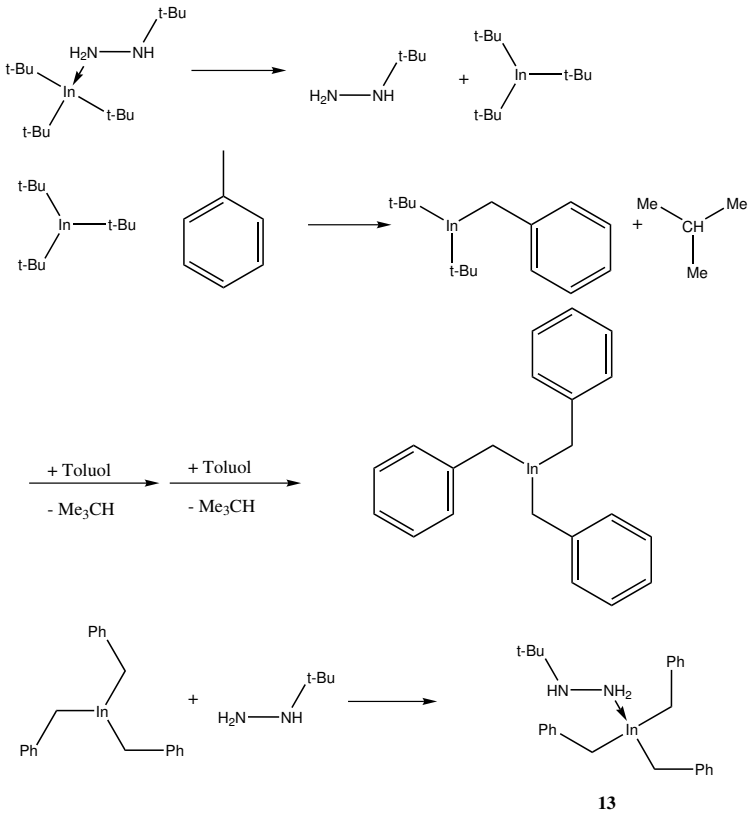
Führt man die Reaktion in Toluol durch und erhitzt die entstehende Lösung einige Stunden unter Rückfluß so verändert sich die Farbe der Lösung zunächst nach gelb. Die Farbe ähnelt derjenigen von Lösungen des unkoordinierten Tri(*tert*-butyl)indans in *n*-Pentan oder *n*-Hexan. Kurz darauf beginnt sich metallisches Indium aus der Lösung abzuscheiden. Nach dem Abfiltrieren des Metallstaubs und dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der aus Cyclopentan bei -8 °C umkristallisiert wird und dabei für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle liefert.



(6.5)

Offensichtlich werden bei der Reaktion die *tert*-Butylgruppen vom Indium anionisch abgespalten. Sie deprotonieren die Methylgruppe am Toluol, und das daraus entstandene Benzylanion lagerte sich an das Indiumatom an. Das entstandene Methylpropan entweicht in die Gasphase, was sich an einer Gasentwicklung verfolgen läß 1 (Gl. 6.5). Das Auftreten der gelben Farbe der

Lösung während des Erhitzens läßt möglicherweise darauf schließen, daß als erster Schritt das Addukt wieder gespalten wird. Ein möglicher Mechanismus der Reaktion ist in Gleichung 6.6 dargestellt. Bemerkenswert an der Reaktion ist die Beobachtung, daß zwar das Toluol deprotoniert wird, das Hydrazin mit den acideren NH-Protonen aber unangegriffen bleibt.



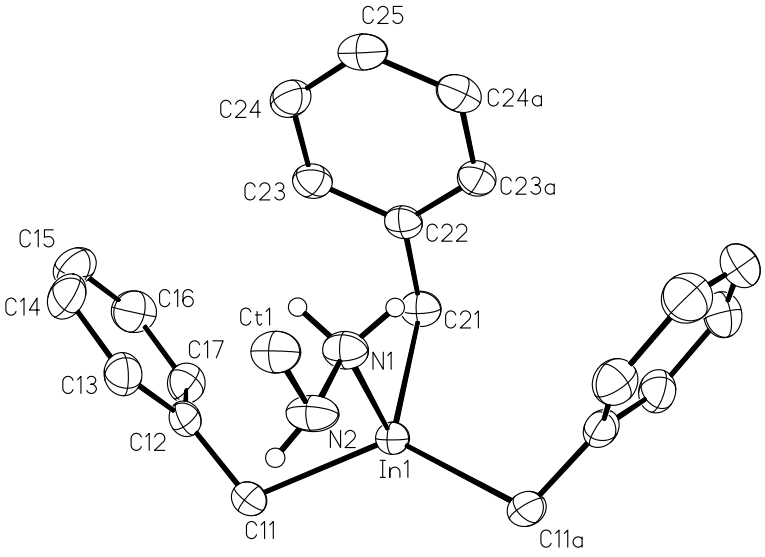
(6.6)

*6.5.1 Diskussion der Kristallstruktur von **13***

13 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene durch die Atome C25, C22, C21, In1, N1, N2, Ct1 und Ct11. Durch die spezielle kristallographische Lage des Moleküls wird eine Fehlordnung des Wasserstoffatoms an N2 erzwungen. H2 wurde deshalb auf einer Splitposition mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 verfeinert. Das Indiumatom ist von den Benzylkohlenstoffatomen nahezu trigonal planar umgeben wie die Winkelsumme

von 358,2° zeigt. Die Hydrazineinheit steht mit Winkeln von 93,6-94,8° (Tab. 6.2) nahezu senkrecht auf dieser Ebene. Weitere Kontakte des Indiumatoms beispielsweise zu Atomen benachbarter Moleküle treten nicht auf, so daß eine trigonal bipyramidale Koordination ausscheidet. Die N–N-Bindung ist mit 143,3 pm normal lang. Die In–N-Bindung ist mit 235,1 pm etwa 5 pm länger als in anderen Indiumhydrazinaddukten. Dies ist vermutlich durch die relativ großen Reste am Indium bedingt. Die Phenylgruppen der Benzyleinheiten zeigen jeweils mit ihrer Ringebene auf das Metallatom, dabei unterscheiden sich ihre Winkel an den Benzylkohlenstoffatomen nur unwesentlich (In1-C11-C12 108,25° und In1-C21-C22 109,49°). Die vollständige Auflistung der Strukturdaten erfolgt in den Tabellen 11.84-11.90 des Anhangs.

Abb. 6.2: Molekülstruktur von **13**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Benzylgruppen sowie die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe nicht eingezeichnet.



Tab. 6.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **13**

In(1)-C(11)♯1	220,2(2)	In(1)-C(11)	220,2(2)
In(1)-C(21)	220,8(2)	In(1)-N(1)	235,1(2)
N(1)-N(2)	143,3(3)	N(2)-CT1	147,5(3)
C(11)♯1-In(1)-C(11)	129,66(9)	C(11)♯1-In(1)-C(21)	114,27(5)
C(11)-In(1)-C(21)	114,27(5)	C(11)♯1-In(1)-N(1)	94,76(6)
C(11)-In(1)-N(1)	94,76(6)	C(21)-In(1)-N(1)	93,63(7)
C(12)-C(11)-In(1)	108,2(1)	C(13)-C(12)-C(17)	117,0(2)
N(2)-N(1)-In(1)	115,8(1)	N(1)-N(2)-CT1	116,4(2)

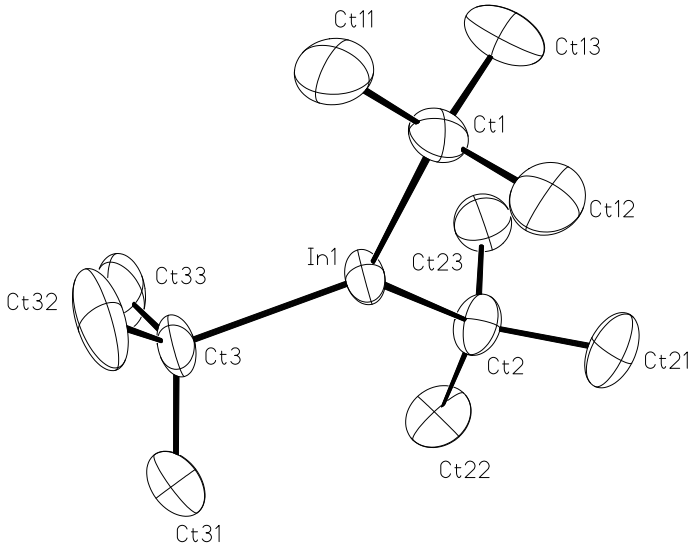
Symmetrieäquivalente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

*6.6 Diskussion der Kristallstruktur von Tri(tert-butyl)indium **14***

Obwohl Tri(*tert*-butyl)indium schon lange bekannt und relativ einfach zugänglich ist [67], wurde die Kristallstruktur bisher noch nicht publiziert. Ich erhielt einige Einkristalle als Nebenprodukt der Synthese von Di(*tert*-butyl)indiumchlorid. Durch Sublimation im Hochvakuum bei 40 °C scheidet sich **14** in großen, gelben, pyrophoren Plättchen ab, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

14 kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet, die Methylgruppen wurden auf Splitpositionen verfeinert. **14** ist auch im festen Zustand monomer mit einem dreifach koordinierten, zentralen Indiumatom (Abb. 6.3). Dessen Umgebung ist nahezu ideal planar mit einer Winkelsumme von 359,9° und das Indium weicht mit 5 pm nur wenig von der durch die inneren Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene ab. Die In–C-Abstände liegen mit 221,6 pm im längeren Bereich vergleichbarer homoleptischer Trialkyl- oder Triarylindiumverbindungen [68–74]. Die Strukturdaten für Verbindung **14** sind in den Tabellen 11.91-11.97 des Anhangs zusammengefaßt.

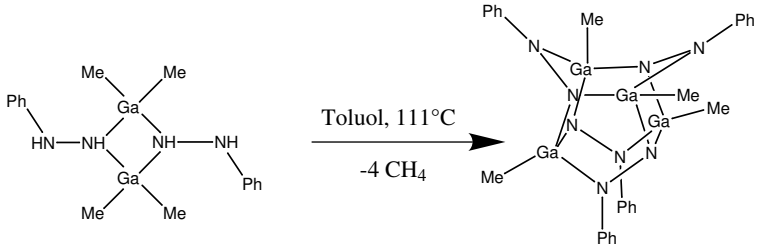
Abb. 6.3: Molekülstruktur von **14**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen nicht eingezeichnet.



7. THERMISCHE ZERSETZUNG VON METALLHYDRAZIDEN

7.1 Einleitung

Untersuchungen zur thermischen Zersetzung der Metallhydrazide mit den Elementen der dritten Hauptgruppe sollen ihre prinzipielle Eignung für die Abscheidung von Aluminium-, Gallium- oder Indiumnitrid belegen. Eine Methode stellt dabei die Thermogravimetrie (TG) dar, mit deren Hilfe man den thermischen Abbau von thermisch labilen Substanzen verfolgen kann. Dabei wird der Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Kombiniert man diese Messung noch mit einer DTA (Differenz Thermoanalyse), gelingt zusätzlich die Erkennung von Phasenumwandlungen in der Probe. Aus dem Gewichtsverlust der stufenweise verlaufenden Zersetzung läßt sich auf die eliminierte Spezies und das verbleibende Strukturmotiv schließen. Peters *et al.* [75] zeigten, daß durch Zersetzung von Dimethylgalliumphenylhydrazid unter Erwärmung in Toluol eine Käfigstruktur zu erhalten ist. Die Verbindung entsteht durch Eliminierung von vier Äquivalenten Methan (Gl. 7.1).



(7.1)

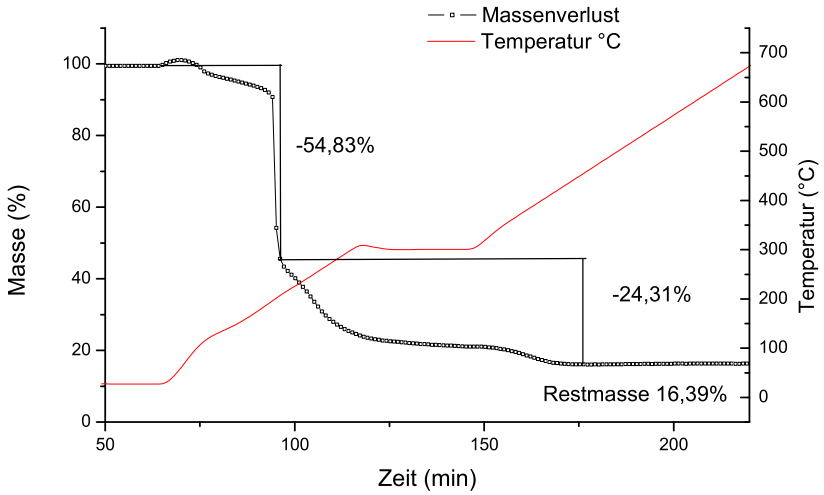
Dabei wurden zuerst die Alkylreste am Metall entfernt, so daß das Hydrazingerüst unangetastet blieb. Die direkte thermische Zersetzung verläuft möglicherweise anders. Sie wird stark davon abhängen, ob sie in einer Hilfsgasatmo-

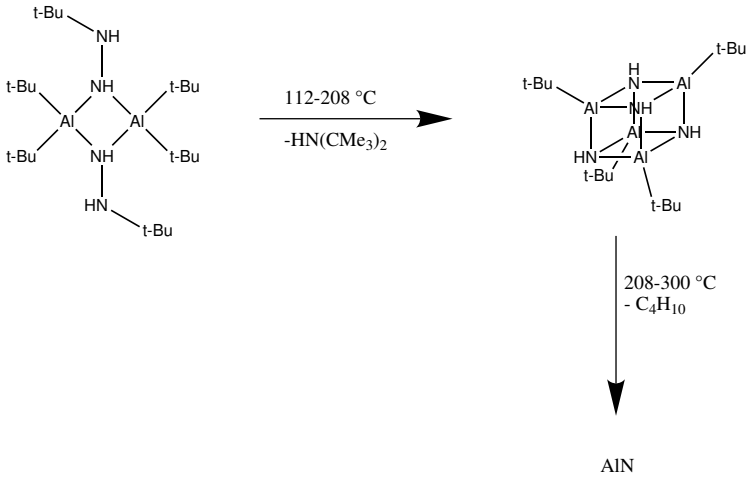
sphäre wie Ammoniak oder unter Inertgasatmosphähre (Argon) durchgeführt wird. Dies mag für die Zersetzung von geringerer Bedeutung sein, hat aber großen Einfluß auf die Reinheit des Produktes.

7.2 Thermische Zersetzung von Di(tert-butyl)aluminium-tert-butylhydrazid unter Argon

Die zu untersuchenden Proben der in der Überschrift genannten Verbindung wurden in der Thermogravimetrie-Apparatur mit verschiedenen Temperaturprofilen erhitzt und dabei ihr Gewichtsverlust protokolliert. Nach dem Abkühlen ließ sich bereits mit bloßem Auge ein erster Eindruck über die Zersetzung gewinnen. So war eine Probe, die über 350 °C erhitzt wurde, von sehr dunkler, fast schwarzer Farbe, was auf eine Zersetzung der organischen Reste zu Kohlenstoff hindeutet. Heizt man hingegen langsam auf und hält die Temperatur dann bei 350 °C für einige Stunden konstant, zeigt sich das Produkt als gelb-brauner Feststoff und am oberen Rand des Probentiegels scheidet sich ein farbloser Feststoff ab. Der Verlauf der Zersetzungsreaktion ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Zersetzung selbst verläuft in zwei Stufen. Im Temperaturbereich von 112-203 °C verliert die Probe 54,83% ihrer Masse, dies entspricht recht genau der Masse von Di(*tert*-butyl)amin. Der zweite Abbauschritt verläuft von 205-350 °C unter Verlust von 24,31% der Gesamtmasse. Eine Restmasse von 16,39% verbleibt, die ungefähr dem theoretisch zu erwartenden Wert für Aluminiumnitrid von 17,96% entspricht. Ein möglicher Verlauf der Abbaureaktion ist in Gleichung 7.2 dargestellt.

Abb. 7.1: Thermische Zersetzung von Di(*tert*-butyl)aluminium-*tert*-butylhydrazid



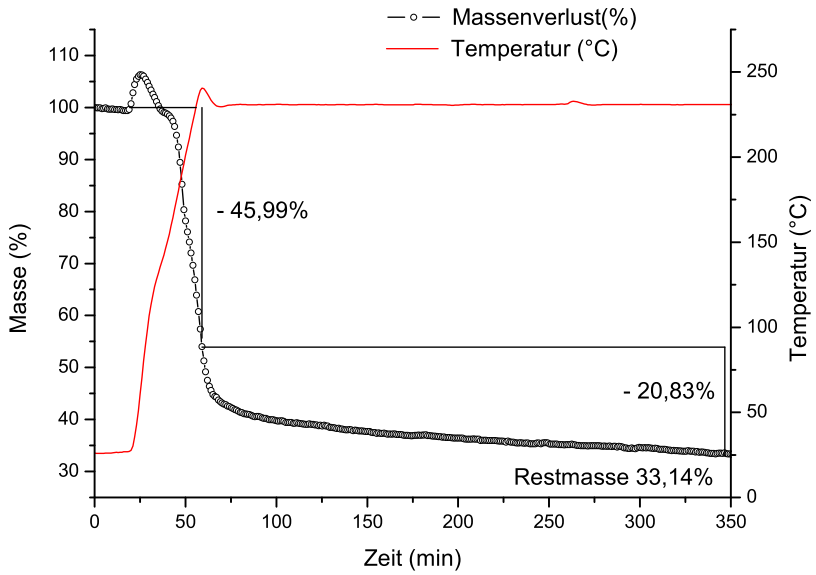


(7.2)

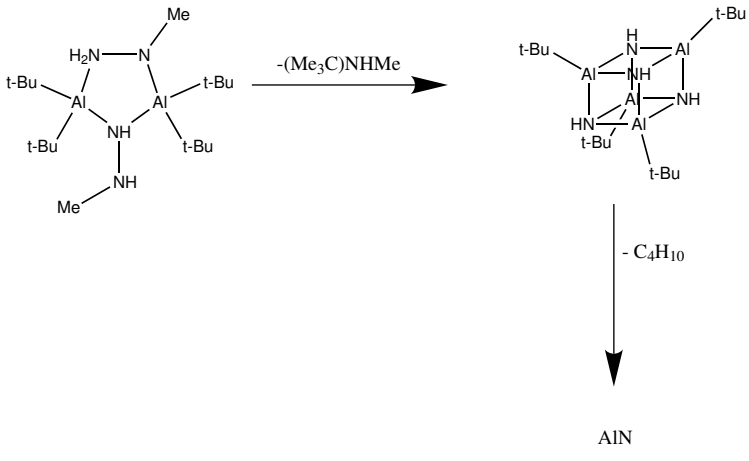
7.3 Thermische Zersetzung von Di(tert-butyl)aluminiummethylhydrazid unter Argon

Ähnlich wie bei Di(*tert*-butyl)aluminium-*tert*-butylhydrazid verläuft die thermische Zersetzung des entsprechenden Methylhydrazinderivates in zwei Schrit-

Abb. 7.2: Thermische Zersetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiummethylhydrazid



ten (Abb. 7.2). Im Temperaturbereich von 134 bis 230 °C tritt ein Massenverlust von 45,99% auf, wohingegen beim anschließenden Tempern der Probe bei 230 °C eine weitere Massenabnahme von 20,83% zu beobachten ist. Die erste Massenabnahme entspricht ungefähr dem Verlust einer *tert*-Butylgruppe und einer Methylamineinheit. Der Gewichtsverlust in der zweiten Stufe läßt sich über den Verlust der zweiten *tert*-Butylgruppe erklären. Das Endprodukt dieser Reaktion ist ein hellgelber Feststoff der äußerlich sehr dem Produkt aus der Zersetzung von Di(*tert*-butyl)aluminium-*tert*-butylhydrazid ähnelt (Gl. 7.3).

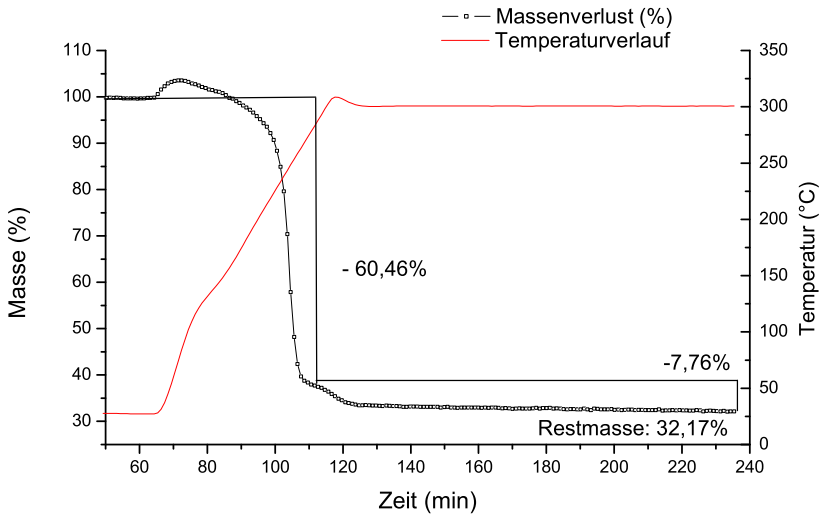


(7.3)

7.4 Thermische Zersetzung von Di(tert-butyl)gallium-tert-butylhydrazid unter Argon

Di(*tert*-butyl)gallium-*tert*-butylhydrazid scheint sich, anders als das entsprechende Aluminiumhydrazid, in einem einzigen Zersetzungsschritt umzuwandeln. Im Temperaturbereich von 150 bis 300 °C verliert die Substanz nahezu ohne jede Zwischentufe 60,4% ihrer Gesamtmasse. Nach dem Tempern bei 300 °C und dem Verlust weiterer 7,76% verbleibt lediglich eine Restmasse von 32,17% was dem theoretisch zu erwartenden Wert für Galliumnitrid recht nahe kommt (30,9%). Das Produkt ist ein reinweißer Feststoff. Unter den genannten Reaktionsbedingungen sublimiert ein Teil der Substanz aus dem Tiegel ab. Aufgrund dieser Beobachtungen lassen sich den einzelnen Zersetzungsstufen keine eindeutigen Fragmente zuordnen. Der Verlauf der Zersetzung selbst ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Aufgrund der Ablagerung der Zersetzungsprodukte auf dem Meßaufbau wurde von weiteren Untersuchungen zur Zersetzung von Galliumhydraziden Abstand genommen.

Abb. 7.3: Thermische Zersetzung von Di(*tert*-butyl)gallium-*tert*-butylhydrazid

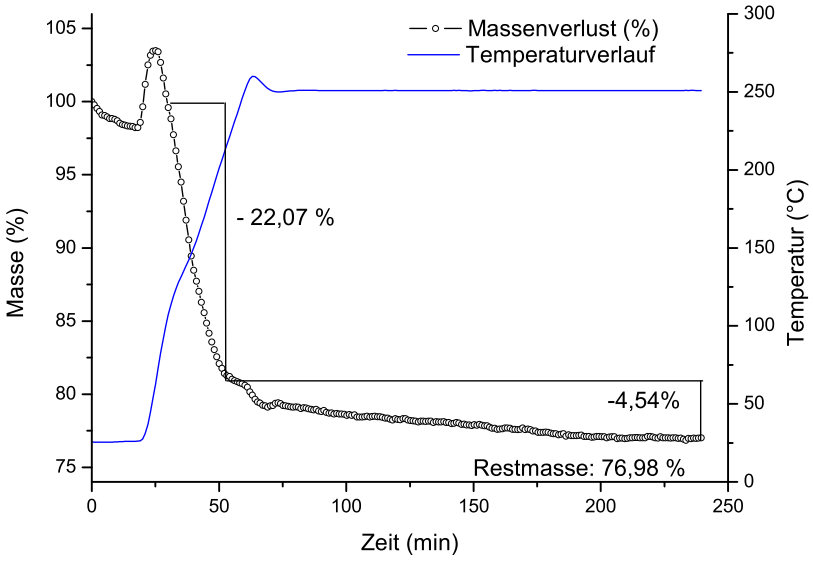


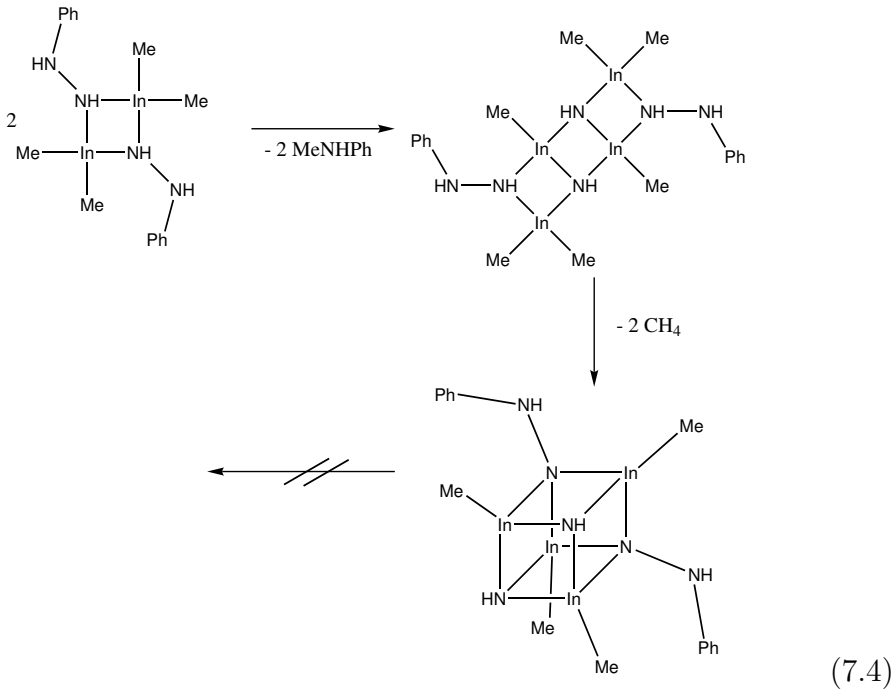
7.5 Thermische Zersetzung von Di(methyl)indiumphenylhydrazid unter Argon

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Aluminiumhydraziden scheint sich Di(methyl)indiumphenylhydrazid nur unvollständig zu zersetzen. Offensichtlich verläuft aber auch diese Zersetzung in zwei Stufen (Abb. 7.4). Im Temperaturbereich von 62 bis 210 °C verliert die Probe ca. 22% ihrer Masse, was auf den Verlust eines Äquivalents an Methylphenylamin (theoretischer Massenverlust: 21,26%) hindeutet. In der zweiten Stufe (210 - 250 °C) der Zersetzung scheint ein Molekül Methan aus der Probe zu entweichen. Der Massenverlust von 4,5% liegt zwar etwas höher als der theoretisch zu erwartende Wert (3,18%), ist aber im Rahmen der Meßgenauigkeit zu vertreten. Die Restmasse der Probe liegt bei 76,98% und weicht stark von dem erwarteten Wert für Indiumnitrid (51,1%) ab. Das Ergebnis läßt sich möglicherweise so interpretieren, daß nur eine Hälfte der Liganden abgebaut wurde. Auch eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 300 °C brachte keine weitere Massenverminderung. Ein denkbarer Mechanismus der Abbaureaktion ist in

Gleichung 7.4 dargestellt.

Abb. 7.4: Thermische Zersetzung von Di(methyl)indiumphenylhydrazid

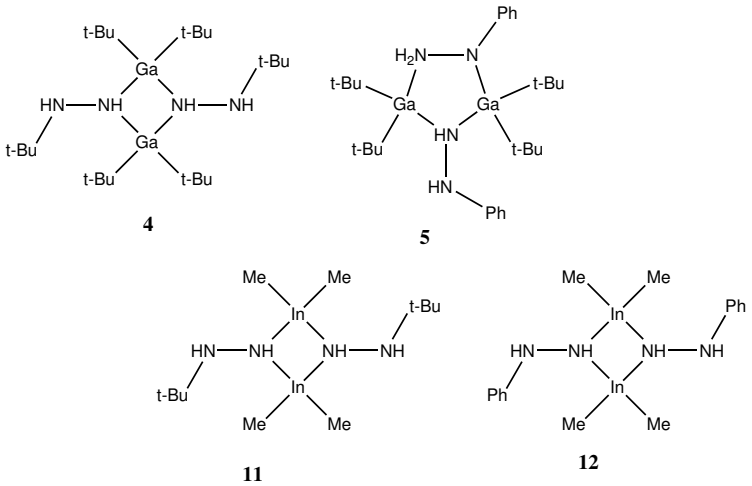




(7.4)

8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese einiger neuer Hydrazide der schwereren Elemente der dritten Hauptgruppe, deren Strukturen nicht immer mit den gängigen Strukturmotiven von literaturbekannten Verbindungen übereinstimmen.



(8.1)

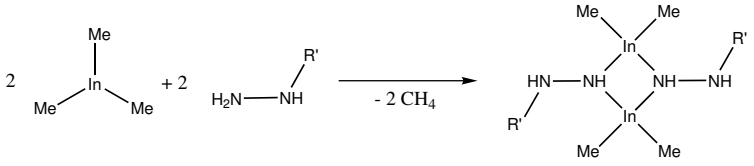
Kennt man für die dimeren Aluminiumhydrazide mit vier-, fünf- und sechsgliedrigen Heterozyklen noch drei unterschiedliche Strukturmotive, so waren mit Gallium bislang lediglich zentrosymmetrische, viergliedrige Ga_2N_2-Heterozyklen mit zwei exozyklischen Hydrazinresten bekannt. Eines der in dieser Arbeit erstmals erhaltenen Galliumhydrazide besitzt eine entsprechende Struktur (**4**), die einen möglichst großen Abstand zwischen den sperrigen *tert*-Butylgruppen gebunden an Gallium bzw. den Hydrazinresten erlaubt. Mit der sterisch weniger anspruchsvollen Phenylgruppe am Hydrazin wurde erstmals auch für Gallium ein fünfgliedriger Heterozyklus (**5**) isoliert, der über eine endo- und eine exozyklische N–N-Bindung verfügt. Im Gegensatz zu

den entsprechenden Aluminiumverbindungen zeigen die kristallographisch als zentrosymmetrisch bestimmten Galliumhydrazide ein sehr dynamisches Verhalten in Lösung. Nach den ^{1}H-NMR-Spektren verändert sich die Symmetrie der Dimeren in Lösung teilweise von C_i nach C_{2v}. Bei Temperaturen oberhalb von 60 °C fallen die Resonanzen beider Spezies wegen raschen Austauschs zusammen. Auch der in dieser Arbeit erstmals beschriebene fünfgliedrige Ga_2N_3-Heterozyklus (**5**) zeigt ein sehr ausgeprägtes dynamisches Verhalten in Lösung. Dies resultiert in einer sehr starken Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum. Dabei spielen möglicherweise unterschiedliche Ausrichtungen der Phenylringe am Hydrazin und die damit verbundenen Einflüsse durch Ringströme eine nicht unerhebliche Rolle.

Neutrale Dialkyl-Indiumhydrazide mit heterozyklischer Struktur waren in der Literatur bis heute unbekannt. Mit dem in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Dimethylindiumphenylhydrazid (**12**) läßt sich zeigen, daß diese Verbindung die von Aluminium und Gallium am häufigsten angenommenen Strukturen mit viergliedigen Heterozyklen und zwei exozyklischen N–N-Bindungen bevorzugt. Für Indiumhydrazide tritt allerdings, ähnlich wie bei den Aluminiumhydraziden und im Unterschied zu den Galliumhydraziden, die zuvor beschriebene Aufspaltung in zwei Isomere nicht auf. Ein zweites Indiumhydrazid wurde mit Dimethylindium-*tert*-buylhydrazid (**11**) dargestellt. Die erhaltenen Einkristalle waren jedoch in allen Fällen unlösbar verzwillingt, so daß die Struktur nicht vollständig zu vernünftigen Gütefaktoren zu verfeinern war. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen aber, daß auch hier eine Verbindung mit viergliedrigem Heterozyklus vorliegt. Die ^{1}H-NMR-Spektren unterstützen diese Aussage. Beide Verbindungen sind in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol recht unbeständig und zersetzen sich unter Bildung von elementarem Indium.

Dialkylelementhydrazide mit den Elementen der dritten Hauptgruppe lassen sich auch durch Umsetzung von Trialkylelmentverbindungen mit Hydrazinen unter Alkaneliminierung synthetisieren. Beispielsweise bildeten sich die genannten Indiumhydrazide bei der Umsetzung von Trimethylindium mit

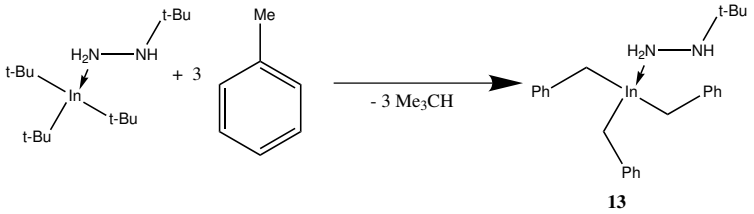
Hydrazinen unter Freisetzung von Methan.



11 R' = t-Bu
12 R' = Ph

(8.2)

Ich versuchte, dieses Verfahren auf Verbindungen mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Indium zu erweitern und setzte Tri(*tert*-butyl)indium mit *tert*-Butylhydrazin um. Unter nahezu allen Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur, Bestrahlung mit UV-Licht, lange Reaktionszeiten) bildete sich immer das Addukt der beiden Ausgangsverbindungen, lediglich in siedendem Toluol als Lösungsmittel tritt sehr schnell eine unerwartete Reaktion ein. Unter Deprotonierung von Toluol werden alle drei *tert*-Butylgruppen am Indiumatom gegen Benzylreste ausgetauscht. Bemerkenswerterweise bleibt der Hydrazinligand unverändert und bildet als neues Produkt ein Tri(benzyl)-indium-*tert*-butylhydrazin-Addukt (**13**).



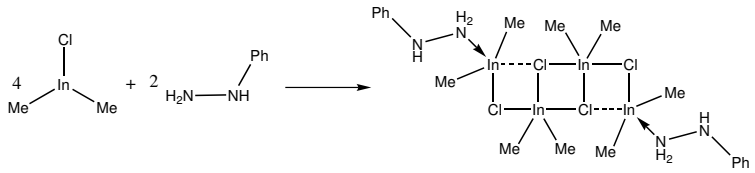
13

(8.3)

Neben den Hydraziden des Galliums und Indiums wurden im Rahmen dieser Arbeit auch noch eine Anzahl an Addukten untersucht, in denen Hydrazinderivate über eine dative Bindung an Dialkylelementhalogenide binden.

1 E = Ga, R = t-Bu, R' = t-Bu
2 E = Ga, R = t-Bu, R' = Ph
3 E = Ga, R = Me, R' = t-Bu
6 E = In, R = Me, R' = Ph
7 E = In, R = t-Bu, R' = t-Bu

(8.4)

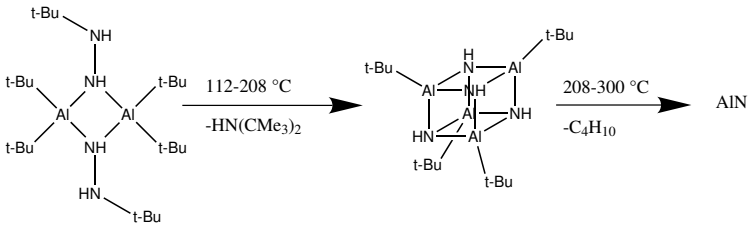


9 (8.5)

Dabei sind besonders die Addukte von Dimethylindiumchlorid (**6**, **9**) hervorzuheben. Je nach stöchiometrischem Verhältnis der Edukte weisen die isolierten Verbindungen zwei bzw. drei Dimethylindiumchlorideinheiten pro Hydrazinrest auf. Die Dimethylindiumchlorid-Einheiten bilden untereinander eine leiterförmige Struktur, wobei die Indiumatome ihre Koordinationssphäre zum Teil durch Anlagerung von Hydrazinresten von vier auf fünf Atome erweitern. Die Anordnung der Indium- und Chloratome ähnelt dabei sehr der Festkörperstruktur des Dimethylindiumchlorids selbst. (Phenylhydrazin)dimethylindiumchlorid (**6**) bildet im Festkörper ein bemerkenswertes Tetramer, in dem die einzelnen Moleküle so ausgerichtet sind, daß zwei der vier Moleküle terminale Positionen einnehmen, die mit den inneren Molekülen über Indium–Chlor-Brücken verbunden sind. Die zwei inneren Moleküle selbst sind so angeordnet, daß sie über eine schwache Wechselwirkung einen In_2Cl_2-Heterozyklus aufbauen, der der kleinsten Einheit im Dimethylindiumchlorid entspricht.

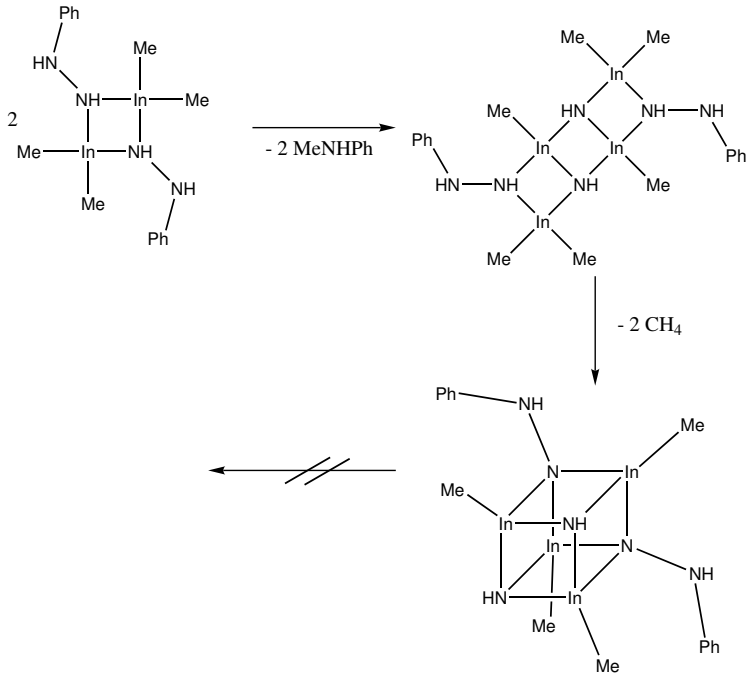
Abschließend wurde mit systematischen, thermogravimetrischen Untersuchungen zur Zersetzung bekannter und neuer Hydrazide begonnen. Dazu wurden Di(*tert*-butyl)aluminium-*tert*-butylhydrazid, Di(*tert*-butyl)aluminiummethylhydrazid, Di(methyl)indiumphenylhydrazid und das zur ersten Verbindung strukturanaloge Di(*tert*-butyl)gallium-*tert*-butylhydrazid auf ihre Zersetzlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dabei ließ sich teilweise aus den Massenverlusten auf die möglichen Abspaltungsprodukte schließen. Für die beiden Aluminiumverbindungen ergab sich jeweils eine Restmasse, die einer quantitativen Bildung von Aluminiumnitrid entspräche. Vermutlich wird zuerst eine *tert*-Butylgruppe am Aluminium abgespalten, und gleichzeitig scheint die Stickstoff–Stickstoff-Bindung im Hydrazinrest aufzubrechen. Ein denkbares Produkt dieses ersten Zersetzungsschritts ist eine Verbindung

mit Heterokubanstruktur. In der zweiten Zersetzungsstufe werden die verbleibende *tert*-Butylgruppe am Aluminium und das letzte Wasserstoffatom am Stickstoffatom abgespalten.



(8.6)

Bei dem untersuchten Galliumhydrazid zeigten sich die Grenzen der Meßmethode, da sich zwar eine planmäßige Zersetzung des Hydrazides erkennen ließ, eines der Zersetzungsprodukte aber im Probenraum sublimierte. Die sehr starke Abnahme der Masse zu Beginn der Zersetzung läßt jedoch vermuten, daß auch hier die Stickstoff–Stickstoff-Bindung recht früh gespalten wird. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei dem untersuchten Indiumhydrazid, allerdings verläuft hier die Zersetzung lediglich unter Eliminierung der Hälfte der zur Verfügung stehenden Liganden.



(8.7)

9. SYNTHESE DER AUSGANGSVERBINDUNGEN

9.1 Verfahren und Geräte

Alle Synthesen wurden in einer Atmosphäre von getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator) [76] durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren [77] absolutiert und mit Argon gesättigt:

n-Pentan	destilliert über $LiAlH_4$
c-Pentan	destilliert über $LiAlH_4$
n-Hexan	destilliert über $LiAlH_4$
Toluol	destilliert über Na/Benzophenon
Diethylether	destilliert über Na/Benzophenon
Diisopropylether	destilliert über Na/Benzophenon
Pentafluorbenzol	über Molsieb 4Å getrocknet
1,2-Difluorbenzol	über Molsieb 4Å getrocknet

Für die Aufnahmen der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung.

^{1}H-NMR-Spektren:	Bruker AM 200 (200 MHz)
	Bruker AC 200 (200 MHz)
	Bruker AM 300 (300 MHz)
	Bruker AMX R500 (500 MHz)
^{13}C-NMR-Spektren:	Bruker AM 200 (50 MHz)
	Bruker AC 200 (50 MHz)
	Bruker AM 300 (75 MHz)
	Bruker AMX R500 (125 MHz)
IR-Spektren:	Bruker Vektor 22
Thermogravimetrie:	Netzsch STA 409C/CD

Die positiven Werte der chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren stehen für eine Verschiebung der Resonanzen nach tiefem Feld. Als Standard bei ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren dient Tetramethylsilan mit δ = 0,00 ppm.
Die Intensitäten der IR-Absorptionen werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach.
Die Schwingungsarten sind wie folgt gekennzeichnet: ν = symmetrische Valenzschwingung, ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, ρ = Rockingschwingung.
Für die Schmelzpunktbestimmung luftempfindlicher Substanzen unter Argon nach Dr. Tottoli wurde eine MELTEMP-Schmelzpunktapparatur verwendet.
Triethylaluminium, Diethylaluminiumhydrid, Trimethylgallium, Triethylgallium, Trimethylindium sowie *tert*-Butylhydrazin erhielt ich von der Firma MOCHEM (Marburg). Methylhydrazin, Phenylhydrazin und Aluminiumtribromid wurden von der Firma Aldrich bezogen und, soweit nötig, destilliert und mit Argon gesättigt. *Tert*-Butyllithium und *n*-Buthyllithium wurden von der Firma CheMetal bezogen.

9.2 Aluminiumtribromid

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

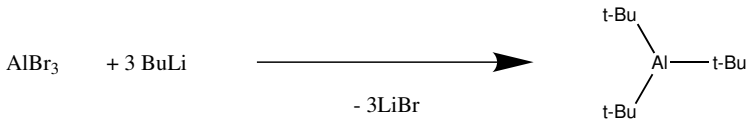
9.3 Synthese des Alan-Aminadduktes $H_3Al{\bullet}NMe_2Et$ [14]

Zu einer Suspension von $LiAlH_4$ in Diethylether wird bei -50 °C eine Lösung von $AlCl_3$ in Diethylether und anschließend das tertiäre Amin NMe_2Et getropft. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, für weitere drei Stunden rühren und filtriert. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum bei -10 °C abdestilliert und anschließend das Produkt bei Raumtemperatur in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben destilliert (Gl. 9.1.

$$3\ LiAlH_4 + AlCl_3 + 4\ NMe_2Et \longrightarrow 4\ AlH_3{*}NMe_2Et + 3\ LiCl \qquad (9.1)$$

9.4 Synthese von Tri(tert-butyl)alan

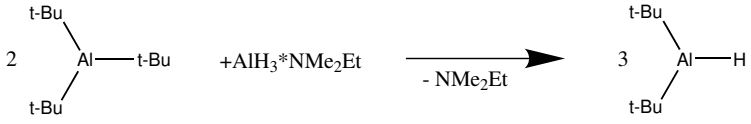
21,17 g (79,28 mmol) Aluminiumtribromid werden in 250 ml *n*-Pentan gelöst und bei -80 °C zu 140 ml einer 1,7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan zugetropft. Die entstandene Suspension läßt man langsam bis auf Raumtemperatur auftauen und filtriert das ausgefallene Lithiumbromid ab. Der Rückstand wird mit weiteren 100 ml *n*-Pentan gewaschen, und die vereinigten Filtrate werden durch Abdestillieren im Vakuum von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Das verbleibende, schwerflüchtige Rohprodukt wird nun in einen mit Stickstoff gekühlten Kolben abdestilliert. Auf diese Weise erhält man 12,4 g (62,8 mmol) Tri(*tert*-butyl)alan (79%) (Gl. 9.2).



(9.2)

9.5 Synthese von Di(tert-butyl)alan [54]

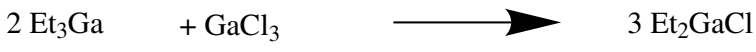
1,99 g (10 mmol) $(Me_3C)_3Al$ werden in flüssigem Stickstoff eingefroren mit 0,49 g (4,7 mmol) AlH_3*NMe_2Et versetzt und augenblicklich auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend 30 min auf 70 °C unter Rühren erwärmt und zum Abschluß noch einmal kurz vollständig aufgeschmolzen. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden bei 70 °C im Vakuum in einen stickstoffgekühlten Kolben destilliert. Das farblose Rohprodukt wird durch Sublimation bei $4{,}8*10^{-2}$ mbar und 88 °C gereinigt. Man erhält 1,64 g (11,6 mmol) Di(*tert*-butyl)alan (82%) (Gl. 9.3).



(9.3)

9.6 Synthese von Diethylgalliumchlorid [78]

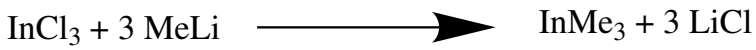
Triethylgallium wird in *n*-Pentan gelöst und mit Galliumtrichlorid im selben Lösungsmittel versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert das Produkt unter vermindertem Druck (Gl. 9.4).



(9.4)

9.7 Synthese von Trimethylindium [79]

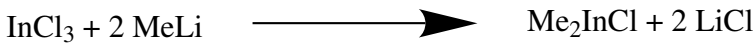
Indium(III)-chlorid wird unter gelindem Erwärmen in Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung werden drei Äquivalente Methyllithium-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung läßt man 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend filtriert man das entstandene LiCl ab und reinigt das Produkt durch Sublimation im Vakuum (10^{-3} mbar, 100 °C) (Gl. 9.5).



(9.5)

9.8 Synthese von Dimethylindiumchlorid

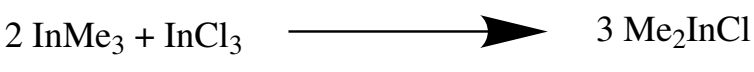
Variante 1: [79] Indium(III)-chlorid wird unter gelindem Erwärmen in Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung werden zwei Äquivalente Methyllithium-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung läßt man 48 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend filtriert man das entstandene LiCl ab und reinigt das Produkt durch Sublimation (10^{-3} mbar, 110 °C) (Gl. 9.6).



(9.6)

Variante 2: [79] Trimethylindium wird in Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur eine Lösung von Indium(III)-chlorid im selben Lösungsmittel im Molverhältnis 2:1 zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 18

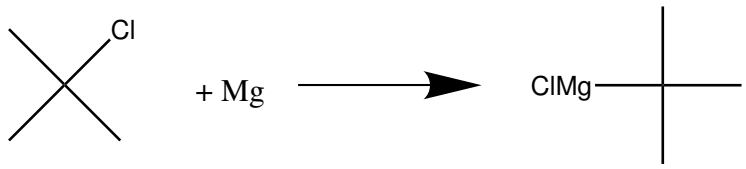
Stunden gerührt, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt durch Sublimation gereinigt (10^{-3} mbar, 110 °C) (Gl. 9.7).



(9.7)

9.9 Synthese von tert-Butylgrignard [80]

Zu einer Suspension von Magnesium in Diethylether wird langsam eine Lösung von 2-Chlor-2-methylpropan in Diethylether getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend vom nicht bei der Reaktion umgesetzten Magnesium durch Filtration abgetrennt. Der Gehalt an *tert*-Butylmagnesiumchlorid in Lösung kann durch Titration bestimmt und die Lösung für weitere Reaktionen eingesetzt werden (Gl. 9.8).

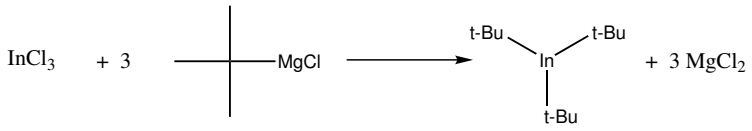


(9.8)

9.10 Synthese von Tri(tert-butyl)indium [67]

Zu einer Suspension von Indiumtrichlorid in Diethylether werden bei 0 °C drei Äquivalente *tert*-Butylmagnesiumchlorid in Diethylether unter Lichtausschluß getropft. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Die Reaktionsmischung wird mittels Filtration vom ausgefallenen Magnesiumchlorid abgetrennt. Das Filtrat wird nun bei 0 °C vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird in reichlich *n*-Hexan gelöst und diese Lösung erneut filtriert. Auch dieses Lösungsmittel wird bei 0 °C entfernt. Das verbleibende gelbe Produkt läßt sich nun leicht bei 40 °C im

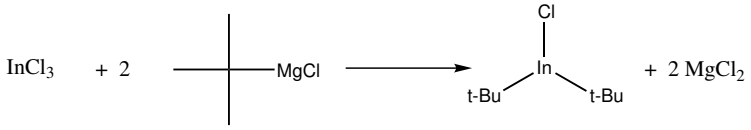
Hochvakuum (1 * 10^{-3} mbar) sublimieren (Gl. 9.9).



(9.9)

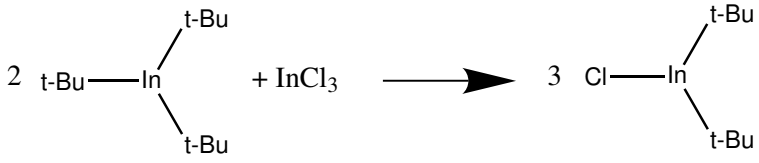
9.11 Synthese von Di(tert-butyl)indiumchlorid [67]

Variante 1: Zu einer Suspension von Indiumtrichlorid in Diethylether werden zwei Äquivalente *tert*-Butylmagnesiumchlorid in Diethylether gegeben. Anschließend wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff bei 80 °C im Hochvakuum (1 * 10^{-3} mbar) sublimiert (Gl. 9.10).



(9.10)

Variante 2: Tri(*tert*-butyl)indium wird in Diethylether gelöst und im Verhältnis 2:1 zu einer Suspension von Indiumchlorid im selben Lösungsmittel getropft. Nach vier Stunden unter Rühren wird mit dieser Reaktionsmischung wie in **Variante 1** verfahren (Gl. 9.11).



(9.11)

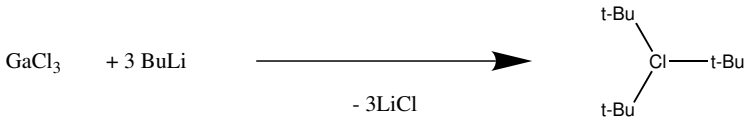
9.12 Gallium(III)bromid

Zu elementarem Gallium tropft man langsam unter Rühren drei Äquivalente elementares Brom. Nach Beendigung der zum Teil heftigen Reaktion werden

die leicht flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und abschließend das Produkt durch Sublimation gereinigt.

9.13 Synthese von Tri(tert-butyl)gallan

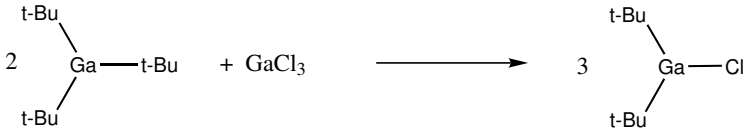
Zu einer Suspension von Galliumtribromid in *n*-Hexan werden bei -80 °C langsam drei Äquivalente einer Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird das ausgefallene Lithiumbromid abfiltriert und das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Stickstoffkolben destilliert (Gl. 9.12).



(9.12)

9.14 Synthese von Di(tert-butyl)galliumchlorid [81]

Zu einer Lösung von Tri(*tert*-butyl)gallium in *n*-Pentan wird eine Lösung von Galliumtrichlorid in *n*-Pentan getropft. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt zur Reinigung im Vakuum sublimiert (Gl. 9.13).



(9.13)

10. EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 Synthese von (tert-Butylhydrazin)di(tert-butyl)galliumchlorid ***1***

Zu einer auf -20 °C gekühlten Suspension von Di(*tert*-butyl)galliumchlorid (0,156 g, 0,71 mmol) in 10 ml Toluol werden 80 μl *tert*-Butylhydrazin (0,063 g, 0,71 mmol) getropft. Dabei entsteht eine klare Lösung, die bei Raumtemperatur aufkonzentriert wird. Nach Abkühlen auf -15 °C erhält man das Produkt in Form farbloser Nadeln. Ausbeute: 0,102 g (47%).
Führt man die Reaktion in *n*-Pentan oder *n*-Hexan durch, so fällt das Produkt sofort aus.
Zersetzungspunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 100 °C.
^{1}H-NMR(C_6D_6, 300 MHz): δ = 3,67 (3H, s, br., NH); 1,29 (18H, s, $GaCMe_3$); 0,54 (9H, s, $NCMe_3$).
^{13}C-NMR(C_6D_6, 50 MHz): δ = 53,9 (NC); 30,4 ($GaCMe_3$); 25,5 ($GaCMe_3$); 24,1 (GaC).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3284 m, 3266 m, 3224 w, 3157 w νNH; 2923 vs, 2853 vs Nujol; 1592 m δNH; 1462 s, 1376 s Nujol; 1277 w, 1231 w δCH_3; 1216 w, 1197 vw, 1050 w, 1010 w, 949 w δCH νCN, νNN, νCC; 815 vw ν_{as}NN; 733 m Nujol; 667 w, 551 vw, 464 vw, 390 vw δC_3C, νGaC, νGaN, νGaCl.

10.2 Synthese von (Phenylhydrazin)di(tert-butyl)galliumchlorid ***2***

0,495 g (2,26 mmol) Di(*tert*-butyl)galliumchlorid werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 222 μl (0,244 g, 2,56 mmol) Phenylhy-

drazin versetzt. Das Produkt fällt dabei als farbloser, voluminöser Feststoff aus, der abfiltriert und aus Toluol bei 8 °C umkristallisiert wird. Ausbeute: 0,664 g (90%).
Zersetzungspunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 136 °C.
^{1}H-NMR(C_6D_6, 300 MHz): δ = 6,94 (2H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,76 (1H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,15 (2H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 4,6 (3H, s, sehr breit, NH); 1,21 (18H, s, CMe_3).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 50 MHz): δ = 147,7, 129,7 122,6 114,1 (Phenyl); 30,3 (CMe_3); 24,4 (GaC).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3341 w, 3261 w, 3196 w, 3143 w νNH; 2924 vs, 2852 vs Nujol; 1934 vw, 1843 vw, 1775 vw, 1711 vw Phenyl; 1590 m δNH; 1588 m, 1500 m, 1496 m Phenyl; 1463 vs, 1377 s Nujol; 1311 vw, 1264 m δCH_3; 1208 w, 1177 vw, 1153 w, 1110 vw, 1083 w, 1048 vw, 1022 vw, 1010 w, 939 vw, 889 vw, 844 vw δCH νCN, νNN, νCC; 813 w ν_{as}NN; 764 m, 723 w, 697 vw, 664 m δC_3C, Phenyl; 567 w, 493 w, 463 vw, 385 w δC_3C, νGaC, νGaN, νGaCl.

10.3 Synthese von (tert-Butylhydrazin)dimethylgalliumchlorid ***3a/3b***

0,246 g (1,82 mmol) Dimethylgalliumchlorid werden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit 194 μl (0,160 g, 1,82 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Das Produkt fällt dabei sofort als farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Eine weitere Fraktion des Produktes läßt sich aus dem aufkonzentrierten Filtrat unter Kühlung gewinnen. Die NMR-Spektroskopie weist das Produkt als rein aus, allerdings kann man es zur weiteren Aufreinigung auch aus *c*-Pentan umkristallisieren. Ausbeute: 0,248 g (61%).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 126 °C
^{1}H-NMR (C_6D_6, 300 MHz): δ = 3,14 (3H, s, br. NH); 0,57 (9H, s, CMe_3), 0,08 (6H, s, $GaMe_2$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 50 MHz): δ = 54,0 (NC); 25,8 (CMe_3); -4,0 (GaC).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3308 m, 3270 w, 3195 w, 3151

vw νNH; 2955 vs, 2922 vs, 2853 vs, 2700 w, 2639 w Nujol; 2500 m δNH; 1644 vw, 1592 m δNH_2; 1462 s, 1377 m Nujol; 1220 w, 1201 m δCH_3; 1125 vw, 1051 vw, 954 w, 928 w, 851 vw δCH νCN, νNN, νCC; 811 vw ν_{as}NN; 730 m Nujol; 601 w, 548 vw, 511 w, 464 m, 393 w, 357 w δC_3C, νGaC, νGaN, νGaCl.

10.4 Synthese von Bis[di(tert-butyl)gallium(tert-butylhydrazid)] ***4***

0,313 g (1,43 mmol) Di(*tert*-butyl)galliumchlorid werden in 10 ml Toluol unter leichtem Erwärmen gelöst und bei Raumtemperatur mit 160 μl (0,126 g, 1,43 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Nach einer Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung auf -60 °C gekühlt und mit 0,90 ml einer 1,6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan (1,43 mmol) versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und drei- bis vierstündigem Rühren bei dieser Temperatur wird das entstandene LiCl abfiltriert. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur aufkonzentriert. Bei -15 °C erhält man das Produkt in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 1,23 g (32%).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): Die Kristalle schmelzen nicht bis zu einer Temperatur von 220 °C. Das Produkt ist bei 140 °C (10^{-2} mbar) unzersetzt sublimierbar.
^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 Mhz, 300K): δ = (erstes Isomer) 3,61 (1H, s, br., GaNH); 2,85 (1H, s, br. N(H)C); 1,31 (18H, s, $GaCMe_3$); (zweites Isomer) 3,31 (1H, s, br., GaNH); 2,99 (1H, s, br., N(H)C); 1,42 und 1,21 (je 9H, s, $GaCMe_3$); 0,94 (18H, s, $NCMe_3$ für beide Isomere). ^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 Mhz, 363K): δ = (erstes Isomer) 3,45 (2H, s, br., GaNH); 2,91 (2H, s, br. N(H)C); 1,27 (36H, s, $GaCMe_3$); 0,97 (18H, s, $NCMe_3$ für beide Isomere). ^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 Mhz, 200K): δ = (erstes Isomer) 3,69 (1H, s, br., GaNH); 2,85 (1H, s, br. N(H)C); 1,42 (18H, s, $GaCMe_3$); 0,87 (9H, s, $NCMe_3$); (zweites Isomer) 3,37 (1H, s, br., GaNH); 3,07 (1H, s, br., N(H)C); 1,58 und 1,30 (je 9H, s, $GaCMe_3$); 0,89 (9H, s, $NCMe_3$); dabei ist das Integrationsverhältnis der beiden Isomere nahezu temperaturunabhängig.
^{13}C-NMR (C_6D_6, 100 MHz): δ = 54,4 und 54,2 (NC); 33,0 ($GaCMe_3$); 27,3

und 27,1 ($NCMe_3$); 26,6 und 25,2 (GaC).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3282 vw, 3269 vw, 3228 vw, 3156 vw νNH; 2924 vs, 2853 vs Nujol; 1592 w δNH; 1460 vs, 1376 s Nujol; 1269 vw, 1245 w δCH_3; 1229 m, 1207 m, 1172 w, 1048 w, 1008 w, 942 w, 918 vw δCH νCN, νNN, νCC; 812 s, 767 w ν_{as}NN; 730 m Nujol; 576 w, 534 w, 472 m, 451 m, 399 w, 357 w νGaC, νGaN.

10.5 Synthese von Bis[di(tert-butyl)gallium(phenylhydrazid)] ***5***

0,295 g (1,35 mmol) Di(*tert*-butyl)galliumchlorid werden in 50 ml *c*-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit 132 μl (0,146 g, 1,35 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Das intermediär entstehende Addukt fällt sofort aus. Die Suspension wird mit 0,84 ml einer 1,6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan (1,35 mmol) versetzt. Nach dem Abfiltrieren von LiCl und dem Aufkonzentrieren des Filtrats im Vakuum kristallisiert das Produkt bei -15 °C in Form farbloser Plättchen. Ausbeute: 0,142 g (36%).
Fhrt man die Reaktion in Toluol durch, so verbleibt das gebildete Addukt in Lösung und wird dort mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium umgesetzt.
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 154 °C
^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 MHz, 370 K): δ = 7,09 und 7,03 (je 2H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,65 (1H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,60 (2H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 6,58 (1H, pseudo-t, para-H, Phenyl); 6,55 (2H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,28 und 4,17 (je 1H, d, $^3J_{HH}$ = 4,8 Hz, NH); 4,53 und 4,38 (je 1H, d, $^3J_{H-H}$ = 8,7 Hz, NH der 2. Hydrazingruppe); 1,22, 1,13, 1,09 0,88 (je 9H, s, CMe_3). ^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 MHz, 280 K): δ = 7,16 und 7,06 (je 2H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,68 (2H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,52 (4H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,24 und 4,17 (je 1H, d, $^3J_{H-H}$ = 5,2 Hz, NH); 4,39 und 4,28 (je 1H, d, $^3J_{HH}$ = 9,5 Hz, NH der 2. Hydrazingruppe); 1,29, 1,15, 1,10 0,85 (je 9H, s, CMe_3).^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 MHz, 200 K): δ = 7,21 und 6,98 (je 2H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,65 und 6,73 (je 1H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,51 und 6,28 (je 2H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,09 (1H, d, $^3J_{HH}$ = 6,2 Hz, NH); 4,21 (3H, s, breit, Überlagerung der Signale

der restlichen NH); 1,46, 1,19, 1,08 0,77 (je 9H, s, CMe_3).
^{13}C-NMR (Toluol-D_8, 100 MHz): δ = 155,9, 149,9, 124,5, 117,4, 112,4, 111,0 Phenyl; 32,9, 31,9, 31,8, 31,4 (CMe_3); 26,3, 24,3, 23,8, 22,8 (GaC).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3388 w, 3222 vw, 3183 vw νNH; 2923 vs, 2853 vs Nujol; 1599 s δNH; 1577 m, 1568 m, 1492 m Phenyl; 1464 vs, 1377 m Nujol; 1364 m, 1338 vw, 1305 m, 1270 s, 1245 m δCH_3; 1211 w, 1175 w, 1155 w, 1083 vw, 999 w, 984 m, 936 w, 898 w, 862 w, 848 m δCH νCN, νNN, νCC; 813 m ν_{as}NN; 749 m Nujol; 692 m, 671 m, 631 w δCC; 529 w, 497 m, 465 w, 399 w νGaC, νGaN.

*10.6 Synthese von (Phenylhydrazin)dimethylindiumchlorid **6***

0,753 g (4,18 mmol) Me_2InCl werden in 25 ml Toluol suspendiert und mit 0,425 ml (0,497 g; 4,60 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die klare Lösung konzentriert und auf -15 °C gekühlt. Das Produkt kristallisiert in Form farbloser Stäbchen. Ausbeute: 0,940 g (78% bezogen auf Me_2InCl).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 106 °C.
Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 290; ber. 288,5 g/mol.

^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 200 MHz, 298 K): δ = 7,00 (2H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,75 (1H; pseudo-t, para-H Phenyl); 6,23 (2H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,47 (1H, s, br., N-H); 2,96 (2H, s, br., NH_2); 0,18 (6H, s, InMe)
^{13}C-NMR (Toluol-D_8, 75,5 MHz, 298 K): δ = 149,9; 120,7; 113,3 (Phenyl); -1,4 (InC).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3383 w, 3299 w, 3256 vw, 3193 vw νNH; 2923 vs, 2855 vs Nujol; 1596 w Phenyl; 1462 s, 1377 s Nujol; 1314 w, 1277 w, 1261 m δCH_3; 1190 w, 1165 w, 1150 w, 1126 w, 1093 w, 1077 m, 1051 m, 1021 m δCH, νNN, νCN, νCC; 838 w, 802 m, 722 s, 698 s, 613 w δCC; 540 m, 513 w, 487 w, 457 w νInC, νInN.

10.7 Synthese von (tert-Butylhydrazin)di(tert-butyl)indiumchlorid ***7***

0,096 g (0,363 mmol) Di(*tert*-butyl)indiumchlorid werden in 25 ml Toluol gelöst und bei -40 °C tropfenweise mit 3,6 ml einer 0,1 M Lösung von *tert*-Butylhydrazin (0,36 mmol) in Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 Stunden gerührt. Die klare Lösung wird konzentriert und auf -30 °C gekühlt. Das Produkt kristallisiert in Form von farblosen Nadeln. Ausbeute: 0,058 g (45% bezogen auf das Indiumhalogenid).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 128 °C.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 200 MHz, 298 K): δ = 3,83 (3H, s, br., N_2H_3); 1,41 (18H, s, $InCMe_3$); 0,68 (9H, s, $NCMe_3$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz, 298 K): δ = 32,0 (N-CMe_3); 30,2 (In-C); 25,6 (In-CMe_3).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3406 vw, 3276 vw, 3160 vw νNH; 2924 vs, 2854 vs, 1460 s, 1377 s Nujol; 1305 w, 1260 m δCH_3; 1225 m, 1095 m, 1026 m, νCC, νCN, νNN; 843 w, 804 m, 720 w, 699 w νC_3C, δCC, 514 w, 474 vw, 390 vw νInC, νInN.

10.8 Synthese von [Di(tert-butylhydrazin)dimethylindium]-[dimethylindiumdichlorid] ***8***

0,433 g (2,40 mmol) Dimethylindiumchlorid werden bei -20 °C in 40 ml Toluol suspendiert. Dazu gibt man 0,26 ml (0,211 g; 2,40 mmol) *tert*-Butylhydrazin, wobei sich der Feststoff rasch auflöst. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abdestilliert und der Rückstand aus Pentafluorbenzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,231 g (36%, bezogen auf Me_2InCl).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 66 °C.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 200 MHz, 298 K): δ = 3,45 (3H, s, N_2H_3); 0,68 (9H, s,

CMe_3); 0,21 (6H, s, $InMe_2$). ^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 MHz, 340 K): δ = 3,40 (3H, s, N_2H_3); 0,67 (9H, s, CMe_3); 0,13 (6H, s, $InMe_2$). ^{1}H-NMR (Toluol-D_8, 400 MHz, 210 K): δ = 4,0 und 3,8 (jeweils breit, N_2H_3); 0,75 (9H, s, CMe_3); 0,41 (6H, s, $InMe_2$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 100 MHz, 298 K): δ = 55,2 (N-C); 26,3 (CMe_3); -1,5 ($InMe_2$).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3298 w, 3283 w, 3228 vw, 3204 vw νNH; 2924 vs, 2854 vs Nujol; 1584 vw, 1528 vw, 1462 s, 1376 s Nujol; 1260 m δCH_3; 1230 vw, 1214 w, 1164 w, 1126 w, 1096 m, 1071 m, 1044 m, 1028 m νCC, νCN, νNN; 842 w, 805 m, 720 m, 700 w νC_3C, ν_{as}NN; 546 vw, 514 w, 490 vw νInC, νInN.

10.9 Synthese von Di(phenylhydrazin)tetrakis(dimethylindiumchlorid) ***9***

0,439 g (2,43 mmol) Dimethylindiumchlorid werden in 40 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Dazu gibt man 0,12 ml (0,131 g; 1,21 mmol) Phenylhydrazin. Die Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -15 °C in Form von farblosen Nadeln. Ausbeute: 0,122 g (21% bezogen auf Me_2InCl).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 110 °C; Zersetzung ab 118 °C.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 200 MHz, 298 K): δ = 7,00 (2H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,76 (1H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,24 (2H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,50 (1H, s, br., N-H); 2,89 (2H, s, br., NH_2); 0,17 (12H, s, $InMe_2$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 100 MHz, 298 K): δ = 129,3; 121,4; 113,7 (Phenyl); 0,1 ($InMe_2$).
IR (cm^{-1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3312 w, 3274 w, 3218 w, 3148 w νNH; 2924 vs, 2854 vs Nujol; 1600 m Phenyl; 1461 s, 1377 s Nujol 1308 w, 1268 m δCH_3; 1188 w, 1155 m, 1078 m, 1046 m, 1018 m νCC, νCN, νNN; 891 w, 843 w, 755 m, 722 s, 691 m νC_3C, ν_{as}NN; 550 w, 539 w, 499 vw, 459 w νInC, νInN. – Im Massenspektrum (EI) lassen sich nur Bruchstücke der reinen Komponenten nachweisen; die höchste Masse entspricht $[In_2Me_3Cl_2]^+$.

10.10 Synthese von Trimethylindium-tert-butylhydrazin ***10***

1,043 g (6,527 mmol) Trimethylindium werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst und mit 698 μl (0,547 g, 6,527 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Unmittelbar nach Zugabe des Hydrazinderivates fällt das Produkt nahezu quantitativ aus. Aufgrund der hohen Unbeständigkeit der Verbindung in aromatischen Lösungsmitteln bzw. den weiteren Reaktion des Produktes im Vakuum war es nur möglich ein ^{1}H-NMR-Spektrum für die Charakterisierung aufzunehmen.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 200 MHz, 298 K): δ = 2,53 (2H, s, NH); 2,42 (1H, s, NH); 0,52 (9H, s, CMe_3); -0,02 (9H, s, $InMe_3$).

10.11 Synthese von Dimethylindium-tert-butylhydrazid ***11***

0,779 g (4,875 mmol) Trimethylindium werden in 25 ml *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 521 μl (0,429 g, 4,875 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Es bildet sich augenblicklich eine Suspension des Adduktes, die weitere drei Stunden unter Rückfluß erhitzt wird. Nachdem das bei der Reaktion ausgefallene, elementare Indium abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurden, erhält man einen farblosen Feststoff, der sich unter teilweiser Zersetzung aus 1,2-Difluorbenzol umkristallisieren läßt. Da sich das Lösungsmittel nicht vollständig aus dem Produkt entfernen läßt, weist dieses eine klebrige Konsistenz auf. Deshalb war es nicht möglich eine Schmelpunktsbestimmung vorzunehmen.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 200 MHz, 298 K): δ = 2,65 (2H, d, $^3J_{HH}$ = 1,76 Hz, NH); 2,51 (2H, d, $^3J_{HH}$ = 1,76 Hz, NH); 0,82 (18H, s, CMe_3); 0,11 (12H, s, $InMe_2$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 50 MHz, 298 K): δ = 53,8 (NC); 26,7 ($NCMe_3$); -8,8 ($InMe_2$).
IR (cm^{-1}, Nujolverreibung; CsBr-Platten): 3331 vw, 3165 vw νNH; 2954 vs, 2922 vs, 2853 vs, 1459 s, 1376 m Nujol; 1304 vw δCH_3;1236 vw, 1109 vw, 1036 vw, 953 vw νNN, νCN, νCC; 865 vw, 834 vw, 719 w, 690 m ν_{as}NN, δ C_3C; 519w, 442w νInN, νInC.

10.12 Synthese von Dimethylindiumphenylhydrazid ***12***

0,895 g (5,60 mmol) Trimethylindium werden in 45 ml *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 555 μl (0,605 g, 5,60 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten in denen sehr gut eine Phasentrennung zwischen dem zugegebenen Phenylhydrazin und dem *n*-Hexan zu beobachten ist, setzt die Reaktion unter Gasentwicklung und Ausfallen eines farblosen Feststoffes ein. Dieser wird abfiltriert und vorsichtig im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,835 g (59,2%)
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): unschmelzbar bis 200 °C. Verfärbung der Probe ab 80 °C.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 300 MHz) δ = 7,15 (4H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,75 (2H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,39 (4H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 4,75 (2H, d, $^2J_{HH}$ = 3 Hz, NH); 2,85 (2H, d, $^2J_{HH}$ = 3 Hz, NH); -0,18 (12H, s, $InMe_2$).
IR (cm^{-1}, Nujolverreibung; CsBr-Platten): 3350 vw, 3301 vw, 3256 vw, 3187 vw νNH; 2954 vs, 2922 vs, 2853 vs Nujol; 1698 vw, 1599 m, 1500 w 1494 w Phenyl; 1459 s, 1377 m Nujol 1306 w, 1263 vw δCH; 1207 vw, 1177 vw, 1074 vw, 1032 vw νNN, νCN, νCC; 799 vw, 753 wm 693 m, 614 m δCC; 516 w, 467 w νInN, νInC.

10.13 Synthese von (tert-Butylhydrazin)tri(benzyl)indium ***13***

1,079 g (3,78 mmol) Tri(*tert*-butyl)indium werden in 50 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 404 μl (332 mg, 3,78 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird umgehend nach der Zugabe farblos. Diese Mischung wird nun 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich erhebliche Mengen an elementarem Indium abscheiden. Nach dem Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt bei -30 °C aus *c*-Pentan umkristallisiert. Da sich ein Teil der Reagenzien während der Synthese zersetzen, ist die Ausbeute nur gering.
Ausbeute: 239 mg (0,50 mmol) (13,3%).
^{1}H-NMR (C_6D_6, 400 MHz, d1 = 10 s): δ = 0,43 (9H, s, $NCMe_3$); 1,68 (1H,

t, $^3J_{HH}$ = 5,8 Hz, NH); 2,18 (6H, s, CH_2Ph); 2,38 (2H, d, $^3J_{HH}$ = 5,8 Hz, NH_2); 6,77 (3H, pseudo-t, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz, para-H Phenyl); 6,92 (6H, pseudo-d, $^3J_{HH}$ = 7,4 Hz, ortho-H Phenyl); 7,03 (6H, pseudo-t, $^3J_{HH}$ = 7,4 Hz, meta-H Phenyl).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz): δ = 23,0 (CH_2Ph); 25,4 (CMe_3); 51,3 (CN); 121,5, 126,3, 128,9, 148,7 (arom. C).

10.14 Synthese von Di(tert-butyl)aluminium-tert-butylhydrazid

1,516 g (10,68 mmol) Di(*tert*-butyl)alan werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst und bei -50 °C langsam zu einer Lösung aus 1,14 ml (0,955 g, 10,68 mmol) *tert*-Butylhydrazin in 25 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel und alle leicht flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das im Hochvakuum getrocknete Rohprodukt wird anschließend bei 100 °C und 10^{-3} mbar sublimiert. Ausbeute: 1,09 g (84,78 mmol) (44,8 %). Die Charakterisierung erfolgte wie in der Literatur beschrieben [55].

10.15 Synthese von Di(tert-butyl)aluminiummethylhydrazid

0,14 g (3,04 mmol) Methylhydrazin werden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und bei -30 °C mit einer Lösung von 0,32 g (2,25 mmol) Di(*tert*-butyl)alan im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt bei dieser Temperatur eine weitere Stunde. Nach dem Einengen der Lösung auf das halbe Volumen kristallisiert das Produkt bei -15 °C in farblosen Plättchen aus. Da die Verbindung nur sehr schlecht kristallisiert, ist die mögliche Ausbeute nur gering. Ausbeute: 104 mg (0,55 mmol) (24,8%).
Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 81 °C.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 300 MHz) δ = 3,12 (2H, d, J_{HH} = 4,2 Hz, NH_2); 2,23 (1H, d, J_{HH} = 6,9 Hz, 1H, NH); 2,09 (1H d, J_{HH} = 6,6 Hz, NH); 1,92 (3H, d, J_{HH} = 6,3 Hz, NCH_3); 1,19 (18H, s, $AlCMe_3$); 1,13 (18H, s, $AlCMe_3$)

Die zweite Methylgruppe am Hydrazinrest konnte nicht entdeckt werden. Die hier auftretende Aufspaltung der Signale könnte aus einer *cis-trans*-Isomerie der exoständigen Hydrazingruppe resultieren.
^{13}C-NMR (C_6D_6, 75MHz) δ = 48,2 ($AlCMe_3$); 44,6 ($AlCMe_3$); 42,7 (NCH_3); 41,4 (NCH_3); 32,2 (CCH_3); 31,7 (CCH_3)
IR (cm^{-1}, Nujolverreibung; CsBr-Platten): 3605 w, 3322 w, 3314 w νNH;1581 vw, 1578 w, 1570 vw δNH; 1243 w δCH; 1183 w, 1117 w, 1102 w, 1000 m, 971 w, 936w νNN, νNC, νCC; 592 w, 413 vw νAlN, νAlC.

10.16 Synthese von Butyl-di(ethyl)gallium-tert-butylhydrazin

0,525 g (3,22 mmol) Diethylgalliumchlorid werden in *n*-Hexan gelöst und bei -30 °C langsam mit 0,344 μl (0,283 g, 3,22 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Dabei fällt spontan das Addukt in hoher Reinheit aus. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, werden weitere 40 ml *n*-Hexan zugegeben und die Reaktionsmischung erneut auf -30 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden langsam 2 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Pentan zugetropft. Nach dem erneuten Erreichen der Raumtemperatur wird die Reaktion weitere zwei Stunden lang gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das man im Hochvakuum bei 140 °C unzersetzt destillieren kann.
^{1}H-NMR (C_6D_6, 400 MHz) δ = 0,58 (2H, q, $^3J_{HH}$ = 8,2 Hz, CH_2 aus GaEt); 0,58 (2H, q, $^3J_{HH}$ = 8,1 Hz, CH_2 aus GaEt); 0,61 (9H, s, CMe_3); 1,09 (2H, t, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz, Ga–CH_2–CH_2); 1,36 (2H, qu, $^3J_{HH}$ = 7,9 Hz, Ga–CH_2–CH_2–CH_2); 1,44 (3H, t, $^3J_{HH}$ = 8,1 Hz, CH_3 aus GaEt); 1,44 (3H, t, $^3J_{HH}$ = 8,1 Hz, CH_3 aus GaEt); 1,59 (2H, sx, $^3J_{HH}$ = 7,2, CH_3 aus GaBu); 2,58 (1H, s, br., NH); 3,05 (2H, s, br., NH_2)
^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz) δ = 2,4, 2,9, 10,5 GaC; 11,0, 11,5, 14,4 (aliphatische C); 25,9 (C_3C); 53,1 (NC).
IR (cm^{-1}, Nujolverreibung; CsBr-Platten): 3392 w νNH; 1558 vs δNH; 1305 vs δCH; 1117 vs νCN; 814 w νNN; 720 m, 561 w, 479 w , 393 m, νGaC, νGaN, νGaCl, δCC_3.

11. KRISTALLDATEN

Tab. 11.1: Kristallstrukturdaten für **1**

Kristalldaten	
Formel	$C_{12}H_{30}ClGaN_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,190
a [pm]	1993,1(1)
b [pm]	1356,2(1)
c [pm]	635,09(5)
α[°]	90
β[°]	90
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	1716,7(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,741
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,32 x 0,12 x 0,05
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$2{,}04 \leq \Theta \leq 26{,}04$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-24 \leq h \leq 24$
	$-16 \leq k \leq 16$
	$-7 \leq l \leq 7$
Symmetrieunabhängige Reflexe	1764 [R(int) = 0,1050]
Meßwerte F > 4σ(F)	1388
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	153
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ (F > 4σ(F))	0,0602
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,1750 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,764
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-1,056

Tab. 11.2: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **1**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.1 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,17704(3)	0,2500	0,94771(9)	0,0509(3)
Cl1	0,2298(1)	0,2738(4)	0,6321(3)	0,074(2)
CT1	0,141(1)	0,114(2)	0,966(3)	0,070(7)
CT11	0,074(1)	0,094(3)	0,855(4)	0,10(1)
CT12	0,1913(9)	0,042(1)	0,889(3)	0,081(4)
CT13	0,132(1)	0,095(2)	1,202(3)	0,118(8)
CTA	0,1318(9)	0,124(2)	1,014(3)	0,052(4)
CTA1	0,075(1)	0,118(2)	0,851(3)	0,076(7)
CTA2	0,174(1)	0,034(2)	1,004(4)	0,129(9)
CTA3	0,097(1)	0,123(2)	1,230(2)	0,089(6)
N1	0,2665(3)	0,271(1)	1,118(1)	0,060(6)
N2	0,3198(3)	0,2089(8)	1,051(1)	0,058(2)
H2	0,313(4)	0,204(6)	0,907(15)	0,04(2)
CT2	0,3874(3)	0,2500	1,092(1)	0,055(2)
CT21	0,3994(8)	0,348(1)	0,994(2)	0,073(4)
CT22	0,4357(8)	0,171(2)	0,995(3)	0,086(5)
CT23	0,3982(4)	0,267(1)	1,329(1)	0,044(4)

Tab. 11.3: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **1** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0321(4)	0,0883(6)	0,0323(4)	0,000	0,0000(2)	0,000
Cl1	0,053(1)	0,136(6)	0,0316(9)	0,0047(14)	0,0056(8)	0,001(2)
CT1	0,10(2)	0,066(8)	0,04(1)	-0,024(7)	0,000(8)	0,015(9)
CT11	0,08(2)	0,13(3)	0,10(2)	0,02(1)	-0,04(1)	-0,05(1)
CT12	0,08(1)	0,058(8)	0,09(1)	-0,026(8)	-0,009(9)	0,003(7)
CT13	0,16(2)	0,11(2)	0,07(1)	-0,01(1)	0,04(1)	-0,04(2)
CTA	0,050(6)	0,08(1)	0,025(7)	-0,004(6)	-0,002(5)	0,005(6)
CTA1	0,06(1)	0,08(1)	0,079(12)	-0,021(9)	0,018(9)	-0,024(8)
CTA2	0,14(2)	0,09(1)	0,15(2)	0,02(2)	0,03(2)	0,01(1)
CTA3	0,096(11)	0,128(17)	0,044(7)	0,008(7)	0,021(7)	-0,04(1)
N1	0,036(3)	0,10(2)	0,035(3)	-0,002(4)	0,000(2)	0,006(4)
N2	0,034(4)	0,095(6)	0,044(4)	-0,009(4)	0,000(3)	0,005(3)
CT2	0,037(3)	0,086(5)	0,044(3)	0,000	0,002(3)	0,000
CT21	0,067(8)	0,089(9)	0,063(7)	0,004(6)	0,008(7)	0,005(8)
CT22	0,058(8)	0,12(1)	0,076(8)	-0,016(9)	0,003(8)	0,014(9)
CT23	0,048(4)	0,03(1)	0,053(4)	-0,001(4)	-0,009(3)	0,005(4)

Tab. 11.4: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **1**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
HT1A	0,0805	0,1001	0,7058	0,129
HT1B	0,0417	0,1414	0,9015	0,129
HT1C	0,0595	0,0289	0,8886	0,129
HT1D	0,2334	0,0534	0,9583	0,097
HT1E	0,1969	0,0496	0,7400	0,097
HT1F	0,1761	-0,0236	0,9195	0,097
HT1G	0,1222	0,0273	1,2251	0,142
HT1H	0,0971	0,1359	1,2559	0,142
HT1I	0,1738	0,1115	1,2737	0,142
HTA1	0,0937	0,1206	0,7121	0,091
HTA2	0,0448	0,1723	0,8708	0,091
HTA3	0,0513	0,0571	0,8697	0,091
HTA4	0,2128	0,0434	1,0944	0,155
HTA5	0,1895	0,0247	0,8621	0,155
HTA6	0,1492	-0,0212	1,0499	0,155
HTA7	0,0720	0,0634	1,2440	0,107
HTA8	0,0685	0,1789	1,2426	0,107
HTA9	0,1312	0,1255	1,3382	0,107
H1A	0,2787	0,3316	1,1057	0,072
H1B	0,2588	0,2614	1,2487	0,072
HT2A	0,3804	0,3495	0,8551	0,088
HT2B	0,4468	0,3606	0,9850	0,088
HT2C	0,3788	0,3989	1,0783	0,088
HT2D	0,4218	0,1068	1,0380	0,104
HT2E	0,4806	0,1835	1,0432	0,104
HT2F	0,4343	0,1761	0,8443	0,104
HT2G	0,3678	0,3171	1,3781	0,053
HT2H	0,4435	0,2879	1,3539	0,053
HT2I	0,3898	0,2069	1,4045	0,053

Tab. 11.5: Bindungslängen in [pm] für **1**

Ga(1)-CT1	198(3)	Ga(1)-CTA	197(2)
Ga(1)-N(1)	210,8(7)	Ga(1)-Cl(1)	228,7(2)
CT1-CT11	152(2)	CTA-CTA1	153(1)
CT1-CT12	148(2)	CTA-CTA2	148(2)
CT1-CT13	152(2)	CTA-CTA3	153(2)
N(1)-N(2)	143(2)	N(2)-CT2	148,3(9)
CT2-CT21	149(2)	CT2-CT23	153(1)
CT2-CT22	156(2)		

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.6: Bindungswinkel in [°] für **1**

CT1-Ga(1)-CT1♯1	136(1)	CTA-Ga(1)-CTA♯1	119(1)
CT1-Ga(1)-N(1)	113,9(8)	CT1♯1-Ga(1)-N(1)	98,3(8)
CTA-Ga(1)-N(1)	113,5(6)	CTA♯1-Ga(1)-N(1)	99,0(7)
CT1-Ga(1)-N(1)♯1	98,3(8)	CT1♯1-Ga(1)-N(1)♯1	113,9(8)
CTA♯1-Ga(1)-Cl(1)♯1	121,3(5)	CT1-Ga(1)-Cl(1)	110,5(6)
CT1♯1-Ga(1)-Cl(1)	95,0(6)	CTA-Ga(1)-Cl(1)	121,3(5)
CTA♯1-Ga(1)-Cl(1)	106,0(5)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	92,5(2)
CT12-CT1-CT13	106(2)	CT12-CT1-CT11	108(2)
CT13-CT1-CT11	109(2)	CT12-CT1-Ga(1)	110(2)
CT13-CT1-Ga(1)	104(1)	CT11-CT1-Ga(1)	116(2)
CTA2-CTA-CTA3	106(2)	CTA2-CTA-CTA1	110(2)
CTA3-CTA-CTA1	105(1)	CTA2-CTA-Ga(1)	115(1)
CTA3-CTA-Ga(1)	114(1)	CTA1-CTA-Ga(1)	104(2)
N(2)-N(1)-Ga(1)	112,9(8)	N(2)-CT2-CT21	114,0(8)
N(2)-CT2-CT23	110,9(6)	CT21-CT2-CT23	104,7(8)
N(2)-CT2-CT22	103,5(8)	CT21-CT2-CT22	110(1)
CT23-CT2-CT22	113,9(8)		

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.7: Torsionswinkel in [°] für **1**

CT1♯1-Ga(1)-CT1-CT12	166,7(9)	N(1)-Ga(1)-CT1-CT12	-58(1)
Cl(1)-Ga(1)-CT1-CT12	44(1)	CT1♯1-Ga(1)-CT1-CT13	-79(2)
CTA-Ga(1)-CT1-CT13	-34(5)	CTA♯1-Ga(1)-CT1-CT13	-68(2)
N(1)-Ga(1)-CT1-CT13	56(2)	Cl(1)-Ga(1)-CT1-CT13	158(1)
CT1♯1-Ga(1)-CT1-CT11	42(3)	N(1)-Ga(1)-CT1-CT11	177(1)
Cl(1)-Ga(1)-CT1-CT11	-80(2)	CTA♯1-Ga(1)-CTA-CTA2	-166(1)
N(1)-Ga(1)-CTA-CTA2	-50(2)	Cl(1)-Ga(1)-CTA-CTA2	57(2)
CTA♯1-Ga(1)-CTA-CTA3	-43(2)	N(1)-Ga(1)-CTA-CTA3	72(1)
Cl(1)-Ga(1)-CTA-CTA3	-178(1	CTA♯1-Ga(1)-CTA-CTA1	71(1)
N(1)-Ga(1)-CTA-CTA1	-172,1(9)	Cl(1)-Ga(1)-CTA-CTA1	-63(1)
CT1-Ga(1)-N(1)-N(2)	59(1)	CT1♯1-Ga(1)-N(1)-N(2)	-149(1)
CTA-Ga(1)-N(1)-N(2)	71(1)	CTA♯1-Ga(1)-N(1)-N(2)	-160(1)
Cl(1)-Ga(1)-N(1)-N(2)	-54,2(9)	Ga(1)-N(1)-N(2)-CT2	153,8(7)
N(1)-N(2)-CT2-CT22	-177(1)		

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt:
♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.8: Kristallstrukturdaten für **2**

Kristalldaten	
Formel	$C_{14}H_{26}ClGaN_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Z	2
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,300
a [pm]	616,86(8)
b [pm]	868,0(1)
c [pm]	1649,4(2)
α[°]	81,67(2)
β[°]	82,31(2)
γ[°]	74,13(1)
V [10^{-30} m^3]	1501,2(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,792
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,45 x 0,09 x 0,09
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung:	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$2{,}46 \leq \Theta \leq 26{,}01$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-7 \leq h \leq 7$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-20 \leq l \leq 20$
Symmetrieunabhängige Reflexe	3077 [R(int) = 0,0447]
Meßwerte F > 4σ(F)	2417
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	181
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ (F > 4σ(F))	0,0333
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0793 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,643
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,894

Tab. 11.9: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **2**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.2 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,29671(6)	0,17256(4)	0,28205(2)	0,0248(1)
Cl1	0,0328(1)	0,1991(1)	0,19270(5)	0,0387(2)
CT2	0,4939(5)	-0,0516(4)	0,2879(2)	0,0285(6)
CT21	0,6252(6)	-0,0942(4)	0,2059(2)	0,0381(8)
CT22	0,6639(7)	-0,0714(5)	0,3507(2)	0,0468(9)
CT23	0,3452(7)	-0,1690(4)	0,3160(3)	0,052(1)
CT1	0,1597(6)	0,3002(4)	0,3760(3)	0,0378(8)
CT11	0,0607(7)	0,1910(5)	0,4436(2)	0,0465(9)
CT12	0,3468(8)	0,3514(6)	0,4099(3)	0,064(1)
CT13	-0,0288(9)	0,4496(5)	0,3533(3)	0,067(1)
N1	0,4737(4)	0,3165(3)	0,1984(2)	0,0266(5)
H1	0,522(7)	0,262(5)	0,153(3)	0,05(1)
H2	0,581(8)	0,319(5)	0,219(3)	0,05(1)
N2	0,3334(5)	0,4757(3)	0,1807(2)	0,0323(6)
H3	0,196(8)	0,480(5)	0,173(3)	0,06(1)
C11	0,4093(5)	0,5775(3)	0,1145(2)	0,0259(6)
C12	0,2512(5)	0,7120(4)	0,0838(2)	0,0331(7)
C13	0,3173(6)	0,8203(4)	0,0219(2)	0,0357(7)
C14	0,5423(6)	0,7945(4)	-0,0097(2)	0,0334(7)
C15	0,6987(5)	0,6614(4)	0,0204(2)	0,0300(7)
C16	0,6357(5)	0,5505(4)	0,0834(2)	0,0261(6)

Tab. 11.10: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **2** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0227(2)	0,0208(2)	0,0280(2)	0,0027(1)	-0,0000(1)	-0,0049(1)
Cl1	0,0238(4)	0,0461(5)	0,0454(5)	0,0105(4)	-0,0102(3)	-0,0125(4)
CT2	0,027(2)	0,023(2)	0,033(2)	0,001(1)	-0,005(1)	-0,005(1)
CT21	0,040(2)	0,026(2)	0,043(2)	-0,005(1)	-0,003(2)	-0,003(2)
CT22	0,042(2)	0,042(2)	0,051(2)	-0,001(2)	-0,018(2)	0,002(2)
CT23	0,048(2)	0,028(2)	0,078(3)	0,002(2)	0,003(2)	-0,014(2)
CT1	0,045(2)	0,034(2)	0,031(2)	-0,004(1)	0,009(1)	-0,012(2)
CT11	0,053(2)	0,051(2)	0,034(2)	-0,001(2)	0,008(2)	-0,021(2)
CT12	0,076(3)	0,068(3)	0,063(3)	-0,032(2)	0,015(2)	-0,042(3)
CT13	0,079(3)	0,044(2)	0,052(2)	-0,003(2)	0,028(2)	0,014(2)
N1	0,024(1)	0,024(1)	0,029(1)	0,004(1)	-0,001(1)	-0,008(1)
N2	0,027(1)	0,022(1)	0,040(2)	0,004(1)	0,005(1)	-0,001(1)
C11	0,027(2)	0,021(2)	0,029(2)	-0,003(1)	-0,000(1)	-0,007(1)
C12	0,028(2)	0,028(2)	0,040(2)	-0,003(1)	-0,000(1)	-0,006(2)
C13	0,040(2)	0,021(2)	0,040(2)	0,002(1)	-0,008(1)	-0,001(2)
C14	0,047(2)	0,024(2)	0,029(2)	0,001(1)	-0,002(1)	-0,014(2)
C15	0,032(2)	0,029(2)	0,028(2)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,013(2)
C16	0,026(2)	0,023(2)	0,027(1)	0,000(1)	-0,002(1)	-0,006(1)

Tab. 11.11: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **2**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
HT2A	0,7220	-0,0235	0,1880	0,046
HT2B	0,5211	-0,0825	0,1657	0,046
HT2C	0,7156	-0,2037	0,2122	0,046
HT2D	0,7601	-0,1793	0,3539	0,056
HT2E	0,5837	-0,0513	0,4038	0,056
HT2F	0,7545	0,0038	0,3339	0,056
HT1A	0,0000	0,2484	0,4906	0,056
HT1B	0,1778	0,0969	0,4592	0,056
HT1C	-0,0576	0,1593	0,4234	0,056
HT1D	0,4097	0,4206	0,3681	0,077
HT1E	0,4638	0,2575	0,4258	0,077
HT1F	0,2838	0,4082	0,4569	0,077
HT1G	-0,1424	0,4187	0,3296	0,081
HT1H	0,0329	0,5235	0,3142	0,081
HT1I	-0,0955	0,5005	0,4019	0,081
HT2G	0,4393	-0,2774	0,3216	0,063
HT2H	0,2411	-0,1586	0,2760	0,063
HT2I	0,2621	-0,1445	0,3681	0,063
H12	0,0950	0,7304	0,1056	0,040
H13	0,2069	0,9137	0,0008	0,043
H14	0,5881	0,8699	-0,0527	0,040
H15	0,8543	0,6435	-0,0019	0,036
H16	0,7467	0,4577	0,1047	0,031

Tab. 11.12: Bindungslängen in [pm] für **2**

Ga(1)-CT2	198,9(3)	Ga(1)-CT1	199,5(3)
Ga(1)-N(1)	212,1(2)	Ga(1)-Cl(1)	228,30(9)
CT2-CT21	152,0(4)	CT2-CT22	153,0(4)
CT2-CT23	153,5(4)	CT1-CT13	152,4(6)
CT1-CT11	153,0(4)	CT1-CT12	153,8(5)
N(1)-N(2)	142,9(4)	N(2)-C(11)	141,5(4)
C(11)-C(12)	138,2(5)	C(11)-C(16)	139,0(4)
C(12)-C(13)	138,4(4)	C(13)-C(14)	138,5(5)
C(14)-C(15)	136,6(5)	C(15)-C(16)	140,2(4)

Tab. 11.13: Bindungswinkel in [°] für **2**

CT2-Ga(1)-CT1	127,1(1)	CT2-Ga(1)-N(1)	106,6(1)
CT1-Ga(1)-N(1)	106,3(1)	CT2-Ga(1)-Cl(1)	108,89(9)
CT1-Ga(1)-Cl(1)	109,9(1)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	92,03(8)
CT21-CT2-CT22	108,3(3)	CT21-CT2-CT23	108,4(3)
CT22-CT2-CT23	109,4(3)	CT21-CT2-Ga(1)	113,1(2)
CT22-CT2-Ga(1)	108,8(2)	CT23-CT2-Ga(1)	108,7(2)
CT13-CT1-CT11	108,3(3)	CT13-CT1-CT12	109,2(3)
CT11-CT1-CT12	108,7(3)	CT13-CT1-Ga(1)	113,6(2)
CT11-CT1-Ga(1)	108,0(2)	CT12-CT1-Ga(1)	108,9(2)
N(2)-N(1)-Ga(1)	111,0(2)	C(11)-N(2)-N(1)	118,2(2)
C(12)-C(11)-C(16)	120,1(3)	C(12)-C(11)-N(2)	117,5(3)
C(16)-C(11)-N(2)	122,3(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120,2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120,2(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119,7(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121,1(3)	C(11)-C(16)-C(15)	118,8(3)

Tab. 11.14: Torsionswinkel in [°] für **2**

CT1-Ga(1)-CT2-CT21	-162,5(2)	N(1)-Ga(1)-CT2-CT21	-36,1(2)
Cl(1)-Ga(1)-CT2-CT21	62,0(2)	CT1-Ga(1)-CT2-CT22	-42,1(3)
N(1)-Ga(1)-CT2-CT22	84,4(2)	Cl(1)-Ga(1)-CT2-CT22	-177,5(2)
CT1-Ga(1)-CT2-CT23	77,1(3)	N(1)-Ga(1)-CT2-CT23	-156,5(2)
Cl(1)-Ga(1)-CT2-CT23	-58,4(2)	CT2-Ga(1)-CT1-CT13	-165,2(2)
N(1)-Ga(1)-CT1-CT13	68,2(3)	Cl(1)-Ga(1)-CT1-CT13	-30,2(3)
CT2-Ga(1)-CT1-CT11	-45,1(3)	N(1)-Ga(1)-CT1-CT11	-171,6(2)
Cl(1)-Ga(1)-CT1-CT11	90,0(2)	CT2-Ga(1)-CT1-CT12	72,8(3)
N(1)-Ga(1)-CT1-CT12	-53,7(3)	Cl(1)-Ga(1)-CT1-CT12	-152,1(3)
CT2-Ga(1)-N(1)-N(2)	171,7(2)	CT1-Ga(1)-N(1)-N(2)	-50,2(2)
Cl(1)-Ga(1)-N(1)-N(2)	61,3(2)	Ga(1)-N(1)-N(2)-C(11)	-168,1(2)
N(1)-N(2)-C(11)-C(12)	163,0(3)	N(1)-N(2)-C(11)-C(16)	-20,3(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,1(4)	N(2)-C(11)-C(12)-C(13)	176,8(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,1(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,1(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,4(4)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0,4(4)
N(2)-C(11)-C(16)-C(15)	-176,9(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,6(4)

Tab. 11.15: Kristallstrukturdaten für **3a**

Kristalldaten	
Formel	$C_6H_{18}N_2GaCl$
Formelgewicht [g/mol]	223,39
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,348
a [pm]	1102,58(6)
b [pm]	609,91(5)
c [pm]	1672,9(1)
α[°]	90
β[°]	101,899(5)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	1100,8(1)
μ [10^2 mm^{-1}]	2,688
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,50 x 0,28 x 0,14
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung:	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$2{,}04 \leq \Theta \leq 26{,}19$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-13 \leq h \leq 13$
	$-7 \leq k \leq 7$
	$-20 \leq l \leq 20$
Symmetrieunabhängige Reflexe	2215 [R(int) = 0,0885]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	1974
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	108
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0389
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,1117 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,564
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-1,046

Tab. 11.16: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **3a**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.3 zu entnehmen

Ga	0,33449(3)	0,22290(6)	0,91306(2)	0,0345(2)
C1	0,4698(3)	0,3677(6)	0,8749(3)	0,0518(9)
C2	0,3221(4)	0,1491(7)	1,0246(2)	0,0542(9)
Cl	0,27014(8)	-0,0786(1)	0,83472(6)	0,0458(2)
N1	0,1789(3)	0,4036(5)	0,8630(2)	0,0368(6)
H11	0,198(5)	0,53(1)	0,882(3)	0,08(2)
H12	0,175(4)	0,383(9)	0,814(3)	0,06(2)
N2	0,0708(3)	0,3373(5)	0,89383(18)	0,0406(6)
H2	0,068(4)	0,202(8)	0,893(3)	0,052(13)
CT1	-0,0485(3)	0,4207(6)	0,8462(2)	0,0399(7)
CT11	-0,0734(4)	0,3556(9)	0,7569(3)	0,057(1)
CT12	-0,1460(4)	0,3216(8)	0,8886(3)	0,058(1)
CT13	-0,0498(4)	0,6692(7)	0,8552(3)	0,0535(9)

Tab. 11.17: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **3a** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0,0364(2)	0,0288(2)	0,0392(2)	0,0015(1)	0,0094(2)	-0,0008(1)
C1	0,043(2)	0,042(2)	0,072(3)	0,003(2)	0,016(2)	-0,006(2)
C2	0,065(2)	0,054(2)	0,044(2)	0,005(2)	0,010(2)	-0,000(2)
Cl	0,0588(5)	0,0299(4)	0,0522(5)	-0,0055(3)	0,0198(4)	-0,0070(3)
N1	0,038(1)	0,030(1)	0,043(2)	0,002(1)	0,014(1)	0,000(1)
N2	0,040(1)	0,037(2)	0,047(2)	0,006(1)	0,017(1)	0,002(1)
CT1	0,036(2)	0,039(2)	0,045(2)	0,000(1)	0,013(1)	-0,000(1)
CT11	0,044(2)	0,077(3)	0,051(2)	-0,013(2)	0,009(2)	-0,004(2)
CT12	0,046(2)	0,061(2)	0,073(3)	0,008(2)	0,025(2)	-0,003(2)
CT13	0,049(2)	0,041(2)	0,070(3)	-0,001(2)	0,014(2)	0,008(2)

Tab. 11.18: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **3a**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

H1A	0,4780	0,5154	0,8950	0,062
H1B	0,4523	0,3693	0,8162	0,062
H1C	0,5456	0,2895	0,8946	0,062
H2A	0,3970	0,0776	1,0517	0,065
H2B	0,2530	0,0527	1,0234	0,065
H2C	0,3104	0,2806	1,0536	0,065
HT1A	-0,0131	0,4234	0,7308	0,069
HT1B	-0,1549	0,4029	0,7307	0,069
HT1C	-0,0678	0,1991	0,7526	0,069
HT1D	-0,1376	0,1650	0,8903	0,070
HT1E	-0,2273	0,3602	0,8589	0,070
HT1F	-0,1344	0,3776	0,9433	0,070
HT1G	-0,0329	0,7070	0,9121	0,064
HT1H	-0,1298	0,7247	0,8295	0,064
HT1I	0,0123	0,7325	0,8297	0,064

Tab. 11.19: Bindungslängen in [pm] für **3a**

Ga-C2	195,1(4)	Ga-C1	195,1(4)
Ga-N1	206,5(3)	Ga-Cl	228,48(9)
N1-N2	145,1(4)	N2-CT1	148,0(4)
CT1-CT11	151,5(5)	CT1-CT13	152,4(5)
CT1-CT12	153,0(5)		

Tab. 11.20: Bindungswinkel in [°] für **3a**

C2-Ga-C1	128,7(2)	C2-Ga-N1	107,1(2)
C1-Ga-N1	104,6(1)	C2-Ga-Cl	106,7(1)
C1-Ga-Cl	110,1(1)	N1-Ga-Cl	93,64(9)
N2-N1-Ga	112,4(2)	N1-N2-CT1	114,6(3)
N2-CT1-CT11	113,6(3)	N2-CT1-CT13	108,3(3)
CT11-CT1-CT13	110,8(4)	N2-CT1-CT12	104,2(3)
CT11-CT1-CT12	110,6(3)	CT13-CT1-CT12	108,9(3)

Tab. 11.21: Torsionswinkel in [°] für **3a**

C2-Ga-N1-N2	-32,9(3)	C1-Ga-N1-N2	-172,2(2)
Cl-Ga-N1-N2	75,8(2)	Ga-N1-N2-CT1	-165,6(2)
N1-N2-CT1-CT11	57,4(4)	N1-N2-CT1-CT13	-66,2(4)
N1-N2-CT1-CT12	177,9(3)		

Tab. 11.22: Kristallstrukturdaten für **3b**

Kristalldaten	
Formel	$C_6H_{18}ClGaN_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,348
a [pm]	1102,58(6)
b [pm]	609,91(5)
c [pm]	1672,9(1)
α[°]	90
β[°]	101,899(5)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	1100,8(1)
μ [10^2 mm^{-1}]	2,688
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,50 x 0,28 x 0,14
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$2{,}04 \leq \Theta \leq 26{,}19$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-13 \leq h \leq 13$
	$-7 \leq k \leq 7$
	$-20 \leq l \leq 20$
Symmetrieunabhängige Reflexe	2215 [R(int) = 0,0389]
Meßwerte F $> 4\sigma$(F)	1974
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	108
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ (F $> 4\sigma$(F))	0,0389
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,1117 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,564
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-1,046

Tab. 11.23: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **3b**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.4 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,3318(1)	0,17391(9)	0,42009(7)	0,0333(3)
C1	0,201(1)	0,247(1)	0,5914(8)	0,050(2)
C2	0,337(2)	-0,048(1)	0,2951(9)	0,054(2)
Cl1	0,6838(3)	0,3282(2)	0,4382(2)	0,0433(4)
N1	0,183(1)	0,2784(8)	0,3169(6)	0,033(1)
H11	0,05(2)	0,259(10)	0,320(9)	0,04(3)
H12	0,22(1)	0,37(1)	0,366(9)	0,04(2)
N2	0,222(1)	0,2173(8)	0,1774(6)	0,041(1)
H2	0,35(1)	0,203(9)	0,170(8)	0,03(2)
CT1	0,156(1)	0,3082(9)	0,1050(7)	0,039(2)
CT11	-0,095(2)	0,284(1)	0,0964(9)	0,061(2)
CT12	0,231(2)	0,227(1)	-0,0337(8)	0,060(2)
CT13	0,271(2)	0,488(1)	0,167(1)	0,070(3)

Tab. 11.24: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **3b** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0335(4)	0,0407(4)	0,0296(4)	0,0163(3)	0,0063(3)	0,0127(3)
C1	0,046(4)	0,077(6)	0,043(4)	0,034(4)	0,010(3)	0,019(4)
C2	0,062(5)	0,043(4)	0,054(5)	0,014(4)	0,001(4)	0,017(4)
Cl1	0,0308(8)	0,051(1)	0,0424(9)	0,0132(8)	0,0077(7)	0,0101(7)
N1	0,033(3)	0,042(3)	0,026(3)	0,012(3)	0,008(2)	0,013(3)
N2	0,050(4)	0,055(4)	0,026(3)	0,017(3)	0,009(3)	0,025(3)
CT1	0,046(4)	0,044(4)	0,028(3)	0,014(3)	0,002(3)	0,013(3)
CT11	0,055(5)	0,096(7)	0,046(5)	0,041(5)	0,001(4)	0,025(5)
CT12	0,070(6)	0,084(6)	0,035(4)	0,026(4)	0,012(4)	0,030(5)
CT13	0,108(9)	0,052(5)	0,047(5)	0,024(4)	0,000(5)	0,000(5)

Tab. 11.25: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **3b**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H1A	0,0414	0,2080	0,5769	0,061
H1B	0,2350	0,3640	0,6333	0,061
H1C	0,2640	0,2062	0,6477	0,061
H2A	0,3666	-0,1093	0,3436	0,065
H2B	0,4529	-0,0456	0,2370	0,065
H2C	0,1942	-0,0981	0,2435	0,065
HT1A	-0,1618	0,1705	0,0628	0,073
HT1B	-0,1436	0,3279	0,0377	0,073
HT1C	-0,1417	0,3396	0,1833	0,073
HT1D	0,3916	0,2406	-0,0278	0,072
HT1E	0,1866	0,2768	-0,0887	0,072
HT1F	0,1622	0,1137	-0,0720	0,072
HT1G	0,2148	0,5413	0,2515	0,084
HT1H	0,2397	0,5378	0,1093	0,084
HT1I	0,4303	0,4992	0,1800	0,084

Tab. 11.26: Bindungslängen in [pm] für **3b**

Ga(1)-C(2)	195,6(8)	Ga(1)-C(1)	196,4(8)
Ga(1)-N(1)	206,4(6)	Ga(1)-Cl(1)	229,0(2)
N(1)-N(2)	144,9(8)	N(2)-CT1	147,4(9)
CT1-CT11	150(1)	CT1-CT12	152(1)
CT1-CT13	153(1)		

Tab. 11.27: Bindungswinkel in [°] für **3b**

C(2)-Ga(1)-C(1)	128,6(4)	C(2)-Ga(1)-N(1)	107,3(3)
C(1)-Ga(1)-N(1)	103,5(3)	C(2)-Ga(1)-Cl(1)	106,9(3)
C(1)-Ga(1)-Cl(1)	110,7(3)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	94,3(2)
N(2)-N(1)-Ga(1)	113,6(4)	N(1)-N(2)-CT1	115,6(6)
N(2)-CT1-CT11	108,2(6)	N(2)-CT1-CT12	104,6(6)
CT11-CT1-CT12	109,6(7)	N(2)-CT1-CT13	113,1(6)
CT11-CT1-CT13	111,7(8)	CT12-CT1-CT13	109,4(8)

Tab. 11.28: Torsionswinkel in [°] für **3b**

C(2)-Ga(1)-N(1)-N(2)	-30,9(6)	C(1)-Ga(1)-N(1)-N(2)	-169,2(5)
Cl(1)-Ga(1)-N(1)-N(2)	78,3(5)	Ga(1)-N(1)-N(2)-CT1	-169,2(5)
N(1)-N(2)-CT1-CT11	-67,5(8)	N(1)-N(2)-CT1-CT12	175,7(7)
N(1)-N(2)-CT1-CT13	56(1)		

Tab. 11.29: Kristallstrukturdaten für **4**

Kristalldaten:	
Formel	$C_{24}H_{58}Ga_2N_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
Z	2
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,199
a [pm]	1662,4(1)
b [pm]	1127,08(9)
c [pm]	885,38(5)
α[°]	90
β[°]	115,180(4)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	1501,2(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,811
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,33 x 0,21 x 0,15
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$3{,}62 \leq \Theta \leq 26{,}10$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-20 \leq h \leq 20$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-10 \leq l \leq 10$
Symmetrieunabhängige Reflexe	1559 [R(int) = 0,0519]
Meßwerte F > 4σ(F)	1505
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	85
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ (F > 4σ(F))	0,0310
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0907 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,765
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,369

Tab. 11.30: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **4**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 4.1 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ga1	0,0000	0,13554(3)	0,0000	0,0306(2)
N1	0,0819(2)	0,0000	0,1270(3)	0,0349(6)
H1	0,164(3)	0,0000	0,186(5)	0,050
N2	0,1198(2)	0,0000	0,3073(4)	0,0507(8)
H2	0,100(4)	0,100(6)	0,354(8)	0,050
CT1	-0,0507(2)	0,2300(2)	0,1344(3)	0,0396(5)
CT11	-0,1018(3)	0,1552(3)	0,2065(6)	0,074(1)
CT12	-0,1131(3)	0,3249(4)	0,0233(5)	0,073(1)
CT13	0,0218(3)	0,2926(4)	0,2806(5)	0,076(1)
CT2	0,2178(2)	0,0000	0,3914(5)	0,0486(9)
CT21	0,2539(4)	0,1114(7)	0,3512(6)	0,156(4)
CT22	0,2379(3)	0,0000	0,5762(6)	0,064(1)

Tab. 11.31: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **4** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0359(2)	0,0253(2)	0,0338(2)	0,000	0,0178(2)	0,000
N1	0,029(1)	0,034(1)	0,033(1)	0,000	0,005(1)	0,000
N2	0,044(2)	0,066(2)	0,040(2)	0,000	0,016(1)	0,000
CT1	0,045(1)	0,033(1)	0,045(1)	-0,004(1)	0,024(1)	0,001(1)
CT11	0,108(3)	0,053(2)	0,101(3)	-0,009(2)	0,081(3)	-0,004(2)
CT12	0,088(3)	0,068(2)	0,072(2)	0,0078(19)	0,042(2)	0,037(2)
CT13	0,073(2)	0,089(3)	0,073(2)	-0,041(2)	0,035(2)	-0,011(2)
CT2	0,034(2)	0,063(3)	0,038(2)	0,000	0,005(1)	0,000
CT21	0,148(5)	0,232(7)	0,055(2)	0,001(3)	0,011(3)	-0,144(5)
CT22	0,063(3)	0,075(3)	0,054(2)	0,000	0,025(2)	0,000

Tab. 11.32: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **4**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
HT1A	-0,1232	0,2048	0,2696	0,089
HT1B	-0,0632	0,0953	0,2781	0,089
HT1C	-0,1512	0,1180	0,1174	0,089
HT1D	-0,1611	0,2878	-0,0685	0,088
HT1E	-0,0810	0,3760	-0,0186	0,088
HT1F	-0,1364	0,3709	0,0869	0,088
HT1G	0,0521	0,3475	0,2399	0,092
HT1H	0,0633	0,2352	0,3514	0,092
HT1I	-0,0042	0,3349	0,3430	0,092
HT2A	0,2322	0,1190	0,2324	0,187
HT2B	0,3176	0,1081	0,4011	0,187
HT2C	0,2349	0,1786	0,3945	0,187
HT2D	0,2003	-0,0566	0,5960	0,077
HT2E	0,2271	0,0776	0,6082	0,077
HT2F	0,2990	-0,0211	0,6409	0,077

Tab. 11.33: Bindungslängen in [pm] für **4**

Ga(1)-CT1	202,9(2)	Ga(1)-CT1♯1	202,9(2)
Ga(1)-N(1)♯2	203,7(2)	Ga(1)-N(1)	203,7(2)
N(1)-N(2)	144,6(4)	N(1)-Ga(1)♯2	203,7(2)
N(2)-CT2	147,6(5)	CT1-CT13	151,6(4)
CT1-CT11	151,6(4)	CT1-CT12	152,2(4)
CT2-CT21	149,8(5)	CT2-CT21♯3	149,9(5)
CT2-CT22	152,5(6)		

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperationen erzeugt: ♯1 -x,y,-z ♯2 -x,-y,-z ♯3 x,-y,z

Tab. 11.34: Bindungswinkel in [°] für **4**

CT1-Ga(1)-CT1♯1	116,6(2)	CT1-Ga(1)-N(1)♯2	111,7(1)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)♯2	114,6(1)	CT1-Ga(1)-N(1)	114,6(1)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)	111,7(1)	N(1)♯2-Ga(1)-N(1)	82,8(1)
N(2)-N(1)-Ga(1)♯2	118,9(1)	N(2)-N(1)-Ga(1)	118,9(1)
Ga(1)♯2-N(1)-Ga(1)	97,1(1)	N(1)-N(2)-CT2	115,1(3)
CT13-CT1-CT11	106,5(3)	CT13-CT1-CT12	107,5(3)
CT11-CT1-CT12	108,3(3)	CT13-CT1-Ga(1)	111,5(2)
CT11-CT1-Ga(1)	113,6(2)	CT12-CT1-Ga(1)	109,1(2)
N(2)-CT2-CT21	110,4(3)	N(2)-CT2-CT21♯3	110,4(3)
CT21-CT2-CT21♯3	113,9(8)	N(2)-CT2-CT22	103,4(4)
CT21-CT2-CT22	109,1(3)	CT21♯3-CT2-CT22	109,1(3)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperationen erzeugt: ♯1 -x,y,-z ♯2 -x,-y,-z ♯3 x,-y,z

Tab. 11.35: Torsionswinkel in [°] für **4**

CT1-Ga(1)-N(1)-N(2)	-18,1(2)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)-N(2)	117,5(2)
N(1)♯2-Ga(1)-N(1)-N(2)	-128,8(3)
CT1-Ga(1)-N(1)-Ga(1)♯2	110,6(1)
CT1♯1-Ga(1)-N(1)-Ga(1)♯2	-113,7(1)
N(1)♯2-Ga(1)-N(1)-Ga(1)♯2	0,0
Ga(1)♯2-N(1)-N(2)-CT2	121,0(2)
Ga(1)-N(1)-N(2)-CT2	-121,0(2)
CT1♯1-Ga(1)-CT1-CT13	-69,8(2)
N(1)♯2-Ga(1)-CT1-CT13	155,5(2)
N(1)-Ga(1)-CT1-CT13	63,5(3)
CT1♯1-Ga(1)-CT1-CT11	169,8(3)
N(1)♯2-Ga(1)-CT1-CT11	35,1(3)
N(1)-Ga(1)-CT1-CT11	-56,9(3)
CT1♯1-Ga(1)-CT1-CT12	48,7(2)
N(1)♯2-Ga(1)-CT1-CT12	-85,9(2)
N(1)-Ga(1)-CT1-CT12	-177,9(2)
N(1)-N(2)-CT2-CT21	63,4(4)
N(1)-N(2)-CT2-CT21♯3	-63,4(4)
N(1)-N(2)-CT2-CT22	180,0

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperationen erzeugt:
♯1 -x,y,-z ♯2 -x,-y,-z ♯3 x,-y,z

Tab. 11.36: Kristallstrukturdaten für **5**

Kristalldaten	
Formel	$C_{28}H_{50}Ga_2N_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	8
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,260
a [pm]	1850,7(1)
b [pm]	1695,89(7)
c [pm]	2150,3(1)
α[°]	90
β[°]	114,600(4)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	6136,4(5)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,777
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,20 x 0,13 x 0,14
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1{,}59 \leq \Theta \leq 26{,}30$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-22 \leq h \leq 23$
	$-21 \leq k \leq 21$
	$-26 \leq l \leq 26$
Symmetrieunabhängige Reflexe	12390 [R(int) = 0,0786]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	7443
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	822
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0431
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,1144 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,422
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,555

Tab. 11.37: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **5**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 4.5 zu entnehmen

Ga1	0,03939(3)	0,78999(3)	0,43308(2)	0,0536(1)
N11	0,0122(2)	0,7857(2)	0,3293(2)	0,0576(8)
H111	0,053(3)	0,812(3)	0,328(3)	0,08(2)
H121	-0,094(3)	0,817(3)	0,305(3)	0,09(2)
N12	-0,0550(2)	0,8375(2)	0,2951(2)	0,0653(9)
C11	-0,0759(3)	0,8538(2)	0,2250(2)	0,058(1)
C12	-0,0215(3)	0,8602(3)	0,1975(2)	0,064(1)
C13	-0,0454(3)	0,8816(3)	0,1295(2)	0,078(1)
C14	-0,1230(4)	0,8972(3)	0,0890(2)	0,087(2)
C15	-0,1778(3)	0,8911(3)	0,1161(3)	0,084(2)
C16	-0,1557(3)	0,8698(3)	0,1840(2)	0,071(1)
CT1	-0,0573(3)	0,7993(3)	0,4522(2)	0,073(1)
CT11	-0,1226(4)	0,7426(4)	0,4139(3)	0,113(2)
CT12	-0,0295(4)	0,7841(4)	0,5290(3)	0,112(2)
CT13	-0,0916(4)	0,8842(4)	0,4401(3)	0,109(2)
CT2	0,1243(3)	0,8737(3)	0,4695(2)	0,068(1)
CT21	0,0934(4)	0,9459(3)	0,4233(3)	0,122(3)
CT22	0,1403(3)	0,9018(3)	0,5419(2)	0,086(2)
CT23	0,2019(4)	0,8474(4)	0,4700(4)	0,118(2)
Ga2	0,01341(3)	0,67777(3)	0,29251(2)	0,0537(1)
N21	0,0336(3)	0,6275(2)	0,3878(2)	0,0617(9)
H211	0,063(3)	0,585(3)	0,389(2)	0,06(1)
N22	0,0749(2)	0,6781(2)	0,4453(2)	0,0623(9)
H212	-0,012(3)	0,604(3)	0,391(2)	0,07(2)
C21	0,1048(2)	0,6369(2)	0,5075(2)	0,0558(9)
C22	0,1508(3)	0,6795(3)	0,5672(2)	0,071(1)
C23	0,1842(3)	0,6437(3)	0,6300(2)	0,074(1)
C24	0,1733(3)	0,5649(3)	0,6372(2)	0,068(1)

C25	0,1286(3)	0,5215(3)	0,5797(2)	0,069(1)
C26	0,0942(3)	0,5576(2)	0,5154(2)	0,063(1)
CT3	-0,0911(3)	0,6300(2)	0,2307(2)	0,060(1)
CT31	-0,1623(3)	0,6549(3)	0,2449(3)	0,078(1)
CT32	-0,1116(3)	0,6490(3)	0,1557(2)	0,065(1)
CT33	-0,0820(3)	0,5404(2)	0,2402(2)	0,077(1)
CT4	0,1151(3)	0,6564(2)	0,2825(2)	0,062(1)
CT41	0,1025(6)	0,6531(8)	0,2080(4)	0,094(4)
CT42	0,1568(7)	0,5850(6)	0,3214(6)	0,088(3)
CT43	0,1774(5)	0,7269(5)	0,3137(6)	0,084(3)
CT4A	0,1039(7)	0,5813(7)	0,2352(6)	0,089(4)
CT4B	0,1345(7)	0,7223(6)	0,2474(7)	0,088(4)
CT4C	0,1820(7)	0,635(1)	0,3511(5)	0,098(4)
Ga3	0,50989(3)	0,67491(3)	0,29668(2)	0,0533(1)
N31	0,4827(3)	0,6256(2)	0,3737(2)	0,0600(8)
H311	0,521(3)	0,600(3)	0,405(3)	0,07(2)
H312	0,447(3)	0,585(3)	0,352(2)	0,07(1)
N32	0,4483(2)	0,6795(2)	0,4050(2)	0,0656(9)
C31	0,4129(3)	0,6406(2)	0,4426(2)	0,059(1)
C32	0,4120(2)	0,5597(2)	0,4515(2)	0,059(1)
C33	0,3713(3)	0,5274(3)	0,4873(2)	0,067(1)
C34	0,3338(3)	0,5741(3)	0,5167(2)	0,073(1)
C35	0,3749(4)	0,6872(3)	0,4737(3)	0,085(2)
C36	0,3365(4)	0,6538(3)	0,5097(3)	0,088(2)
CT5	0,6103(2)	0,6183(3)	0,3107(2)	0,061(1)
CT51	0,6782(3)	0,6328(3)	0,3813(3)	0,089(2)
CT52	0,5925(3)	0,5296(3)	0,3052(2)	0,072(1)
CT53	0,6373(3)	0,6408(3)	0,2553(3)	0,088(2)
CT6	0,4071(2)	0,6630(2)	0,2120(2)	0,061(1)
CT61	0,3366(4)	0,6553(5)	0,2328(4)	0,078(2)
CT62	0,3899(5)	0,7320(5)	0,1646(4)	0,081(3)
CT63	0,4078(5)	0,5864(5)	0,1740(4)	0,078(2)
CT6A	0,4308(8)	0,6566(9)	0,1498(5)	0,081(4)

CT6B	0,3528(8)	0,7325(7)	0,1969(7)	0,081(4)
CT6C	0,3686(9)	0,5869(8)	0,2163(8)	0,097(5)
Ga4	0,49200(3)	0,78815(3)	0,42007(2)	0,0564(1)
N41	0,5209(2)	0,7826(2)	0,3362(2)	0,0621(8)
H411	0,482(3)	0,818(3)	0,310(3)	0,10(2)
N42	0,5965(3)	0,8197(3)	0,3531(2)	0,086(1)
H421	0,615(3)	0,835(3)	0,392(3)	0,07(2)
C41	0,6123(3)	0,8545(2)	0,3011(2)	0,067(1)
C42	0,6862(3)	0,8897(3)	0,3206(3)	0,083(1)
C43	0,7070(4)	0,9234(4)	0,2722(4)	0,109(2)
C44	0,6559(4)	0,9243(4)	0,2043(3)	0,104(2)
C45	0,5821(4)	0,8904(3)	0,1839(3)	0,087(2)
C46	0,5601(3)	0,8554(3)	0,2331(3)	0,077(1)
CT7	0,4137(3)	0,8785(3)	0,3931(2)	0,073(1)
CT71	0,403(1)	0,909(2)	0,457(1)	0,078(5)
CT72	0,441(2)	0,945(1)	0,364(1)	0,112(8)
CT73	0,3310(8)	0,847(1)	0,345(1)	0,096(5)
CT7A	0,3475(9)	0,871(1)	0,3191(8)	0,091(5)
CT7B	0,376(2)	0,900(2)	0,440(1)	0,086(6)
CT7C	0,462(1)	0,950(1)	0,3878(9)	0,067(4)
CT8	0,5883(3)	0,7920(3)	0,5101(2)	0,079(1)
CT81	0,643(1)	0,718(1)	0,526(1)	0,10(1)
CT82	0,637(2)	0,866(1)	0,521(2)	0,107(9)
CT83	0,555(2)	0,790(2)	0,566(1)	0,098(9)
CT8A	0,560(3)	0,826(2)	0,562(2)	0,11(1)
CT8B	0,660(1)	0,834(1)	0,514(1)	0,109(8)
CT8C	0,607(1)	0,7042(9)	0,529(2)	0,081(7)
CT8D	0,658(2)	0,740(1)	0,512(2)	0,091(8)
CT8E	0,566(3)	0,766(2)	0,566(2)	0,11(1)
CT8F	0,624(3)	0,877(1)	0,527(3)	0,09(1)

Tab. 11.38: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **5** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0640(3)	0,0503(2)	0,0460(2)	0,0010(2)	0,0223(2)	0,0023(2)
N11	0,060(2)	0,060(2)	0,051(2)	0,010(2)	0,022(2)	0,009(2)
N12	0,071(2)	0,067(2)	0,057(2)	0,007(2)	0,025(2)	0,019(2)
C11	0,075(3)	0,047(2)	0,048(2)	0,003(2)	0,020(2)	0,004(2)
C12	0,071(3)	0,062(2)	0,054(2)	0,001(2)	0,020(2)	-0,004(2)
C13	0,095(4)	0,080(3)	0,060(3)	0,005(2)	0,033(3)	-0,013(3)
C14	0,108(4)	0,082(3)	0,056(3)	0,014(2)	0,017(3)	-0,018(3)
C15	0,079(3)	0,075(3)	0,071(3)	0,018(2)	0,002(3)	-0,005(3)
C16	0,076(3)	0,065(3)	0,068(3)	0,011(2)	0,024(2)	0,006(2)
CT1	0,081(3)	0,080(3)	0,062(2)	-0,017(2)	0,032(2)	-0,001(2)
CT11	0,112(5)	0,135(5)	0,129(5)	-0,057(4)	0,086(4)	-0,041(4)
CT12	0,117(5)	0,162(6)	0,079(4)	-0,010(4)	0,062(3)	0,003(4)
CT13	0,094(4)	0,113(5)	0,118(5)	-0,025(4)	0,041(4)	0,024(4)
CT2	0,076(3)	0,060(2)	0,060(2)	0,007(2)	0,017(2)	-0,002(2)
CT21	0,166(6)	0,077(4)	0,083(4)	0,019(3)	0,014(4)	-0,044(4)
CT22	0,099(4)	0,069(3)	0,066(3)	0,000(2)	0,011(3)	-0,008(3)
CT23	0,095(5)	0,135(5)	0,134(5)	-0,025(4)	0,056(4)	-0,036(4)
Ga2	0,0608(3)	0,0593(2)	0,0431(2)	0,0029(2)	0,0236(2)	0,0075(2)
N21	0,079(3)	0,057(2)	0,048(2)	-0,000(2)	0,026(2)	0,005(2)
N22	0,084(2)	0,059(2)	0,039(2)	0,000(1)	0,021(2)	0,006(2)
C21	0,068(3)	0,056(2)	0,046(2)	0,005(2)	0,026(2)	0,007(2)
C22	0,090(3)	0,061(2)	0,051(2)	0,003(2)	0,016(2)	-0,004(2)
C23	0,085(3)	0,075(3)	0,047(2)	0,002(2)	0,012(2)	0,000(2)
C24	0,073(3)	0,080(3)	0,047(2)	0,016(2)	0,019(2)	0,004(2)
C25	0,083(3)	0,061(3)	0,063(3)	0,016(2)	0,028(2)	0,006(2)
C26	0,079(3)	0,060(2)	0,048(2)	0,001(2)	0,025(2)	0,003(2)

CT3	0,075(3)	0,063(2)	0,049(2)	-0,001(2)	0,032(2)	0,000(2)
CT31	0,074(3)	0,093(3)	0,078(3)	-0,020(2)	0,040(2)	-0,011(2)
CT32	0,070(3)	0,069(3)	0,049(2)	0,001(2)	0,017(2)	0,002(2)
CT33	0,103(4)	0,065(3)	0,063(3)	-0,002(2)	0,033(2)	-0,004(2)
CT4	0,067(3)	0,071(3)	0,053(2)	0,002(2)	0,027(2)	0,010(2)
CT41	0,088(7)	0,14(1)	0,060(5)	-0,012(6)	0,043(5)	0,013(7)
CT42	0,085(7)	0,087(7)	0,092(8)	0,011(6)	0,035(6)	0,023(6)
CT43	0,064(6)	0,080(6)	0,103(8)	0,000(5)	0,031(5)	0,010(5)
CT4A	0,082(8)	0,094(9)	0,093(8)	-0,017(7)	0,037(6)	0,017(6)
CT4B	0,075(7)	0,094(8)	0,11(1)	0,012(7)	0,058(7)	0,017(6)
CT4C	0,071(8)	0,13(1)	0,083(8)	-0,013(7)	0,022(6)	0,022(8)
Ga3	0,0537(2)	0,0644(3)	0,0433(2)	-0,0015(2)	0,0216(2)	-0,0027(2)
N31	0,066(2)	0,057(2)	0,060(2)	-0,005(2)	0,029(2)	-0,001(2)
N32	0,083(2)	0,061(2)	0,068(2)	-0,011(2)	0,046(2)	-0,009(2)
C31	0,070(3)	0,061(2)	0,051(2)	-0,002(2)	0,029(2)	-0,011(2)
C32	0,063(3)	0,063(2)	0,053(2)	-0,000(2)	0,025(2)	-0,005(2)
C33	0,075(3)	0,064(3)	0,063(2)	0,012(2)	0,028(2)	-0,004(2)
C34	0,077(3)	0,089(3)	0,063(3)	0,017(2)	0,037(2)	0,002(2)
C35	0,129(5)	0,064(3)	0,095(4)	0,004(2)	0,076(3)	0,003(3)
C36	0,117(4)	0,081(3)	0,099(4)	0,007(3)	0,077(3)	0,010(3)
CT5	0,058(2)	0,071(3)	0,057(2)	-0,000(2)	0,027(2)	0,000(2)
CT51	0,064(3)	0,098(4)	0,085(3)	-0,016(3)	0,010(2)	0,008(3)
CT52	0,080(3)	0,073(3)	0,061(3)	-0,004(2)	0,027(2)	0,008(2)
CT53	0,098(4)	0,088(3)	0,108(4)	0,015(3)	0,072(3)	0,013(3)
CT6	0,065(3)	0,066(3)	0,053(2)	-0,002(2)	0,025(2)	-0,001(2)
CT61	0,060(4)	0,102(6)	0,069(4)	-0,014(4)	0,025(3)	-0,006(4)
CT62	0,060(5)	0,098(6)	0,066(5)	0,005(4)	0,007(4)	-0,012(4)
CT63	0,069(5)	0,094(6)	0,064(4)	-0,021(4)	0,020(4)	-0,002(4)
CT6A	0,083(9)	0,10(1)	0,049(6)	-0,006(6)	0,018(6)	0,015(7)
CT6B	0,063(8)	0,088(9)	0,081(9)	-0,003(7)	0,020(7)	-0,001(7)
CT6C	0,08(1)	0,10(1)	0,080(9)	0,001(8)	0,011(8)	-0,020(9)
Ga4	0,0702(3)	0,0513(2)	0,0496(2)	-0,0011(2)	0,0267(2)	-0,0020(2)
N41	0,063(2)	0,063(2)	0,057(2)	0,001(2)	0,021(2)	-0,010(2)

N42	0,088(3)	0,101(3)	0,067(3)	-0,003(2)	0,029(2)	-0,041(3)
C41	0,084(3)	0,052(2)	0,076(3)	0,011(2)	0,042(3)	0,006(2)
C42	0,074(3)	0,087(3)	0,101(4)	0,028(3)	0,048(3)	0,006(3)
C43	0,079(4)	0,129(5)	0,142(6)	0,055(4)	0,067(4)	0,014(3)
C44	0,102(4)	0,119(5)	0,123(5)	0,051(4)	0,078(4)	0,035(4)
C45	0,111(4)	0,085(3)	0,089(3)	0,024(3)	0,063(3)	0,020(3)
C46	0,091(3)	0,067(3)	0,087(3)	0,005(2)	0,050(3)	-0,003(2)
CT7	0,083(3)	0,067(3)	0,073(3)	-0,004(2)	0,034(2)	-0,003(2)
CT71	0,07(1)	0,053(7)	0,11(1)	-0,027(7)	0,045(9)	-0,019(8)
CT72	0,16(2)	0,09(1)	0,10(2)	0,03(1)	0,07(2)	0,02(1)
CT73	0,091(9)	0,11(1)	0,081(9)	-0,010(8)	0,032(7)	0,018(8)
CT7A	0,072(8)	0,081(8)	0,10(1)	0,001(7)	0,019(7)	0,008(6)
CT7B	0,10(2)	0,058(10)	0,12(1)	0,002(8)	0,07(1)	0,005(9)
CT7C	0,092(9)	0,052(6)	0,057(7)	0,012(5)	0,031(6)	0,006(5)
CT8	0,088(4)	0,075(3)	0,066(3)	-0,014(2)	0,022(2)	0,003(3)
CT81	0,10(2)	0,09(2)	0,06(1)	-0,00(1)	0,00(1)	0,05(1)
CT82	0,07(2)	0,14(2)	0,08(1)	-0,02(1)	0,01(1)	0,02(1)
CT83	0,13(2)	0,10(2)	0,040(9)	-0,02(1)	0,017(9)	0,02(2)
CT8A	0,11(2)	0,14(3)	0,07(1)	-0,02(2)	0,027(12)	0,02(2)
CT8B	0,07(2)	0,16(2)	0,06(1)	-0,01(2)	0,00(1)	0,00(2)
CT8C	0,08(2)	0,10(1)	0,051(9)	-0,005(9)	0,01(1)	0,01(1)
CT8D	0,13(2)	0,05(1)	0,04(1)	0,013(8)	0,00(1)	-0,00(1)
CT8E	0,12(2)	0,14(3)	0,06(1)	-0,01(2)	0,02(1)	0,01(2)
CT8F	0,06(2)	0,09(1)	0,09(2)	-0,05(1)	0,00(1)	-0,00(1)

Tab. 11.39: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **5**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

H12	0,0336	0,8497	0,2254	0,078
H13	-0,0066	0,8855	0,1108	0,094
H14	-0,1391	0,9122	0,0420	0,105
H15	-0,2327	0,9018	0,0876	0,102
H16	-0,1948	0,8661	0,2024	0,086
HT1A	-0,1040	0,6896	0,4264	0,136
HT1B	-0,1388	0,7496	0,3656	0,136
HT1C	-0,1670	0,7522	0,4250	0,136
HT1D	-0,0727	0,7937	0,5418	0,135
HT1E	0,0139	0,8187	0,5544	0,135
HT1F	-0,0124	0,7303	0,5391	0,135
HT1G	-0,1133	0,8960	0,3921	0,131
HT1H	-0,0501	0,9211	0,4645	0,131
HT1I	-0,1328	0,8881	0,4561	0,131
HT2A	0,1305	0,9885	0,4410	0,146
HT2B	0,0429	0,9613	0,4220	0,146
HT2C	0,0874	0,9331	0,3780	0,146
HT2D	0,1589	0,8583	0,5731	0,103
HT2E	0,0922	0,9222	0,5423	0,103
HT2F	0,1800	0,9425	0,5555	0,103
HT2G	0,1950	0,8360	0,4242	0,142
HT2H	0,2198	0,8007	0,4976	0,142
HT2I	0,2407	0,8884	0,4888	0,142
H22	0,1590	0,7349	0,5639	0,086
H23	0,2157	0,6743	0,6696	0,090
H24	0,1963	0,5403	0,6814	0,082
H25	0,1211	0,4661	0,5837	0,084
H26	0,0625	0,5267	0,4761	0,076
HT3A	-0,1704	0,7107	0,2380	0,095

HT3B	-0,1522	0,6421	0,2913	0,095
HT3C	-0,2089	0,6275	0,2143	0,095
HT3G	-0,1294	0,5150	0,2085	0,092
HT3H	-0,0736	0,5270	0,2861	0,092
HT3I	-0,0374	0,5231	0,2319	0,092
HT4A	0,0804	0,7021	0,1860	0,112
HT4B	0,0668	0,6108	0,1853	0,112
HT4C	0,1526	0,6442	0,2057	0,112
HT4D	0,2039	0,5759	0,3142	0,106
HT4E	0,1223	0,5401	0,3058	0,106
HT4F	0,1711	0,5930	0,3693	0,106
HT4G	0,2247	0,7158	0,3073	0,100
HT4H	0,1905	0,7321	0,3617	0,100
HT4I	0,1542	0,7752	0,2908	0,100
HT4J	0,0600	0,5899	0,1918	0,107
HT4K	0,0934	0,5358	0,2567	0,107
HT4L	0,1514	0,5728	0,2285	0,107
HT4M	0,1463	0,7685	0,2757	0,105
HT4N	0,0899	0,7327	0,2048	0,105
HT4O	0,1798	0,7085	0,2387	0,105
HT4P	0,2291	0,6232	0,3447	0,117
HT4Q	0,1668	0,5909	0,3703	0,117
HT4R	0,1924	0,6797	0,3816	0,117
H32	0,4395	0,5257	0,4329	0,071
H33	0,3695	0,4711	0,4915	0,081
H34	0,3063	0,5514	0,5416	0,088
H35	0,3757	0,7435	0,4698	0,103
H36	0,3109	0,6873	0,5304	0,106
HT5A	0,7232	0,6012	0,3861	0,107
HT5B	0,6610	0,6187	0,4163	0,107
HT5C	0,6928	0,6875	0,3858	0,107
HT5D	0,6392	0,5009	0,3099	0,087
HT5E	0,5502	0,5182	0,2615	0,087

HT5F	0,5770	0,5141	0,3408	0,087
HT5G	0,6508	0,6958	0,2592	0,106
HT5H	0,5952	0,6308	0,2112	0,106
HT5I	0,6831	0,6101	0,2605	0,106
HT6A	0,3356	0,7003	0,2596	0,093
HT6B	0,3428	0,6082	0,2594	0,093
HT6C	0,2876	0,6526	0,1925	0,093
HT6D	0,3449	0,7202	0,1226	0,097
HT6E	0,4353	0,7425	0,1551	0,097
HT6F	0,3785	0,7774	0,1856	0,097
HT6G	0,3583	0,5812	0,1344	0,094
HT6H	0,4149	0,5422	0,2038	0,094
HT6I	0,4507	0,5881	0,1599	0,094
HT6J	0,3848	0,6429	0,1092	0,097
HT6K	0,4708	0,6168	0,1591	0,097
HT6L	0,4513	0,7064	0,1431	0,097
HT6M	0,3821	0,7798	0,1985	0,097
HT6N	0,3311	0,7356	0,2303	0,097
HT6O	0,3105	0,7269	0,1521	0,097
HT6P	0,3429	0,5930	0,2467	0,117
HT6Q	0,4082	0,5463	0,2333	0,117
HT6R	0,3298	0,5725	0,1717	0,117
H42	0,7229	0,8906	0,3680	0,100
H43	0,7586	0,9470	0,2864	0,131
H44	0,6715	0,9483	0,1713	0,125
H45	0,5457	0,8905	0,1365	0,105
H46	0,5085	0,8321	0,2191	0,093
HT7A	0,4532	0,9288	0,4905	0,094
HT7B	0,3844	0,8680	0,4768	0,094
HT7C	0,3651	0,9521	0,4438	0,094
HT7D	0,4052	0,9885	0,3550	0,134
HT7E	0,4439	0,9287	0,3222	0,134
HT7F	0,4934	0,9612	0,3961	0,134

HT7G	0,2921	0,8879	0,3369	0,115
HT7H	0,3177	0,8026	0,3659	0,115
HT7I	0,3316	0,8312	0,3024	0,115
HT7J	0,3130	0,9160	0,3090	0,109
HT7K	0,3172	0,8239	0,3156	0,109
HT7L	0,3713	0,8684	0,2872	0,109
HT7M	0,4175	0,9123	0,4852	0,103
HT7N	0,3451	0,8571	0,4446	0,103
HT7O	0,3432	0,9458	0,4234	0,103
HT7P	0,4894	0,9372	0,3593	0,081
HT7Q	0,5014	0,9644	0,4326	0,081
HT7R	0,4278	0,9944	0,3683	0,081
HT8A	0,6678	0,7167	0,4943	0,121
HT8B	0,6129	0,6719	0,5217	0,121
HT8C	0,6842	0,7227	0,5717	0,121
HT8D	0,6771	0,8679	0,5673	0,128
HT8E	0,6031	0,9117	0,5131	0,128
HT8F	0,6621	0,8675	0,4899	0,128
HT8G	0,5990	0,7867	0,6105	0,117
HT8H	0,5207	0,7465	0,5588	0,117
HT8I	0,5267	0,8387	0,5637	0,117
HT8J	0,6015	0,8223	0,6079	0,139
HT8K	0,5139	0,7986	0,5604	0,139
HT8L	0,5465	0,8815	0,5524	0,139
HT8M	0,6948	0,8452	0,5611	0,131
HT8N	0,6451	0,8835	0,4896	0,131
HT8O	0,6883	0,8028	0,4942	0,131
HT8P	0,6266	0,6802	0,4985	0,097
HT8Q	0,5609	0,6775	0,5266	0,097
HT8R	0,6483	0,7006	0,5753	0,097
HT8S	0,6793	0,7619	0,4818	0,109
HT8T	0,6410	0,6877	0,4996	0,109
HT8U	0,7001	0,7409	0,5584	0,109

HT8V	0,6104	0,7711	0,6096	0,140
HT8W	0,5486	0,7120	0,5592	0,140
HT8X	0,5228	0,7984	0,5660	0,140
HT8Y	0,6682	0,8771	0,5711	0,116
HT8Z	0,5836	0,9125	0,5287	0,116
HT8AA	0,6403	0,8944	0,4929	0,116

Tab. 11.40: Bindungslängen in [pm] für **5**

Ga(1)-N(22)	198,9(3)	Ga(1)-CT1	200,2(5)
Ga(1)-CT2	201,8(4)	Ga(1)-N(11)	207,4(3)
N(11)-N(12)	144,9(5)	N(11)-Ga(2)	199,8(4)
N(12)-C(11)	141,9(5)	C(11)-C(12)	136,9(6)
C(11)-C(16)	139,7(6)	C(12)-C(13)	138,9(6)
C(13)-C(14)	136,0(7)	C(14)-C(15)	136,8(8)
C(15)-C(16)	139,2(6)	CT1-CT11	149,6(7)
CT1-CT12	153,4(7)	CT1-CT13	155,1(7)
CT2-CT23	150,1(8)	CT2-CT21	152,9(6)
CT2-CT22	153,4(6)	Ga(2)-CT3	200,6(4)
Ga(2)-CT4	201,3(4)	Ga(2)-N(21)	210,6(3)
N(21)-N(22)	143,5(5)	N(22)-C(21)	140,3(5)
C(21)-C(26)	138,0(6)	C(21)-C(22)	140,8(6)
C(22)-C(23)	137,1(6)	C(23)-C(24)	136,9(6)
C(24)-C(25)	138,0(6)	C(25)-C(26)	139,8(5)
CT3-CT32	153,0(5)	CT3-CT31	152,9(6)
CT3-CT33	153,3(6)	CT4-CT4A	158,9(9)
CT4-CT41	152,3(8)	CT4-CT4C	152,1(9)
CT4-CT42	149,1(8)	CT4-CT4B	147,6(9)
CT4-CT43	160,2(9)	Ga(3)-N(41)	198,9(4)
Ga(3)-CT5	200,0(4)	Ga(3)-CT6	202,3(4)
Ga(3)-N(31)	209,6(4)	N(31)-N(32)	143,3(5)
N(32)-C(31)	140,1(5)	N(32)-Ga(4)	198,3(3)

C(31)-C(32)	138,7(6)	C(31)-C(35)	139,8(6)
C(32)-C(33)	139,5(6)	C(33)-C(34)	136,9(6)
C(34)-C(36)	136,3(7)	C(35)-C(36)	137,3(7)
CT5-CT53	152,1(6)	CT5-CT52	153,4(6)
CT5-CT51	153,5(6)	CT6-CT6A	157(1)
CT6-CT61	155,3(7)	CT6-CT6B	149(1)
CT6-CT62	149,6(7)	CT6-CT6C	149(1)
CT6-CT63	153,6(7)	Ga(4)-CT8	201,5(5)
Ga(4)-CT7	202,0(5)	Ga(4)-N(41)	208,5(4)
N(41)-N(42)	143,6(5)	N(42)-C(41)	139,8(6)
C(41)-C(46)	137,6(7)	C(41)-C(42)	138,8(7)
C(42)-C(43)	137,5(7)	C(43)-C(44)	137,1(9)
C(44)-C(45)	137,6(8)	C(45)-C(46)	141,2(6)
CT7-CT71	156(1)	CT7-CT7A	155(1)
CT7-CT72	148(1)	CT7-CT7B	150(1)
CT7-CT73	154(1)	CT7-CT7C	155(1)
CT8-CT81	155(1)	CT8-CT8D	155(1)
CT8-CT82	151(1)	CT8-CT8E	150(2)
CT8-CT83	155(1)	CT8-CT8F	156(1)
CT8-CT8A	155(1)		
CT8-CT8B	149(1)		
CT8-CT8C	154(1)		

Tab. 11.41: Bindungswinkel in [°] für **5**

N(22)-Ga(1)-CT1	108,8(2)	N(22)-Ga(1)-CT2	117,3(2)
CT1-Ga(1)-CT2	118,8(2)	N(22)-Ga(1)-N(11)	91,5(1)
CT1-Ga(1)-N(11)	112,7(2)	CT2-Ga(1)-N(11)	104,0(2)
N(12)-N(11)-Ga(2)	120,2(3)	N(12)-N(11)-Ga(1)	107,2(2)
Ga(2)-N(11)-Ga(1)	114,9(2)	C(11)-N(12)-N(11)	117,0(3)
C(12)-C(11)-C(16)	119,1(4)	C(12)-C(11)-N(12)	123,4(4)
C(16)-C(11)-N(12)	117,3(4)	C(11)-C(12)-C(13)	120,4(4)
C(14)-C(13)-C(12)	121,0(5)	C(13)-C(14)-C(15)	119,0(5)
C(14)-C(15)-C(16)	121,5(5)	C(15)-C(16)-C(11)	119,0(5)
CT11-CT1-CT12	108,5(5)	CT11-CT1-CT13	108,9(5)
CT12-CT1-CT13	105,6(4)	CT11-CT1-Ga(1)	115,0(3)
CT12-CT1-Ga(1)	106,3(4)	CT13-CT1-Ga(1)	112,2(4)
CT23-CT2-CT21	110,0(5)	CT23-CT2-CT22	107,7(4)
CT21-CT2-CT22	105,8(4)	CT23-CT2-Ga(1)	112,4(4)
CT21-CT2-Ga(1)	107,0(3)	CT22-CT2-Ga(1)	113,7(3)
N(11)-Ga(2)-CT3	117,7(2)	N(11)-Ga(2)-CT4	111,8(2)
CT3-Ga(2)-CT4	122,8(2)	N(11)-Ga(2)-N(21)	90,6(1)
CT3-Ga(2)-N(21)	102,2(2)	CT4-Ga(2)-N(21)	103,6(2)
N(22)-N(21)-Ga(2)	114,3(3)	C(21)-N(22)-N(21)	112,4(3)
C(21)-N(22)-Ga(1)	125,3(3)	N(21)-N(22)-Ga(1)	115,4(2)
C(26)-C(21)-N(22)	125,6(4)	C(26)-C(21)-C(22)	116,8(3)
N(22)-C(21)-C(22)	117,6(4)	C(23)-C(22)-C(21)	121,6(4)
C(22)-C(23)-C(24)	121,1(4)	C(23)-C(24)-C(25)	118,7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120,6(4)	C(21)-C(26)-C(25)	121,3(4)
CT32-CT3-CT31	107,2(4)	CT32-CT3-CT33	108,3(3)
CT31-CT3-CT33	107,6(4)	CT32-CT3-Ga(2)	111,1(3)
CT31-CT3-Ga(2)	115,4(3)	CT33-CT3-Ga(2)	106,9(3)
CT42-CT4-CT41	112,1(7)	CT4B-CT4-CT4C	113,5(8)
CT4B-CT4-CT4A	105,8(7)	CT4C-CT4-CT4A	105,8(7)
CT42-CT4-CT43	104,9(6)	CT41-CT4-CT43	103,6(7)
CT4B-CT4-Ga(2)	110,8(5)	CT42-CT4-Ga(2)	112,1(5)

CT4C-CT4-Ga(2)	111,0(5)	CT41-CT4-Ga(2)	112,3(4)
CT4A-CT4-Ga(2)	109,5(5)	CT43-CT4-Ga(2)	111,3(4)
N(41)-Ga(3)-CT5	116,9(2)	N(41)-Ga(3)-CT6	111,6(2)
CT5-Ga(3)-CT6	123,6(2)	N(41)-Ga(3)-N(31)	92,5(1)
CT5-Ga(3)-N(31)	101,6(2)	CT6-Ga(3)-N(31)	103,1(2)
N(32)-N(31)-Ga(3)	114,6(3)	C(31)-N(32)-N(31)	112,1(3)
C(31)-N(32)-Ga(4)	126,9(3)	N(31)-N(32)-Ga(4)	116,1(3)
C(32)-C(31)-N(32)	125,5(4)	C(32)-C(31)-C(35)	117,2(4)
N(32)-C(31)-C(35)	117,3(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120,3(4)
C(34)-C(33)-C(32)	121,5(4)	C(36)-C(34)-C(33)	118,3(4)
C(36)-C(35)-C(31)	121,2(4)	C(34)-C(36)-C(35)	121,6(5)
CT53-CT5-CT52	108,4(4)	CT53-CT5-CT51	109,5(4)
CT52-CT5-CT51	107,1(4)	CT53-CT5-Ga(3)	110,4(3)
CT52-CT5-Ga(3)	107,7(3)	CT51-CT5-Ga(3)	113,5(3)
CT6B-CT6-CT6C	113,5(9)	CT62-CT6-CT63	110,2(5)
CT62-CT6-CT61	107,2(5)	CT6C-CT6-CT6A	107,7(8)
CT63-CT6-CT61	106,1(5)	CT6B-CT6-CT6A	105,6(8)
CT6B-CT6-Ga(3)	114,3(6)	CT62-CT6-Ga(3)	112,9(4)
CT6C-CT6-Ga(3)	108,9(6)	CT63-CT6-Ga(3)	110,5(4)
CT61-CT6-Ga(3)	109,7(3)	CT6A-CT6-Ga(3)	106,4(5)
N(32)-Ga(4)-CT8	108,9(2)	N(32)-Ga(4)-CT7	117,5(2)
CT8-Ga(4)-CT7	119,5(2)	N(32)-Ga(4)-N(41)	92,9(1)
CT8-Ga(4)-N(41)	112,9(2)	CT7-Ga(4)-N(41)	101,4(2)
N(42)-N(41)-Ga(3)	115,2(3)	N(42)-N(41)-Ga(4)	109,7(3)
Ga(3)-N(41)-Ga(4)	113,2(2)	C(41)-N(42)-N(41)	119,3(4)
C(46)-C(41)-C(42)	118,9(4)	C(46)-C(41)-N(42)	124,5(5)
C(42)-C(41)-N(42)	116,6(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120,0(5)
C(44)-C(43)-C(42)	121,7(6)	C(43)-C(44)-C(45)	119,2(5)
C(44)-C(45)-C(46)	119,6(5)	C(41)-C(46)-C(45)	120,5(5)
CT72-CT7-CT73	113(1)	CT7B-CT7-CT7C	107(1)
CT7B-CT7-CT7A	109(1)	CT7C-CT7-CT7A	103,0(9)
CT72-CT7-CT71	107(1)	CT73-CT7-CT71	104,8(9)
CT72-CT7-Ga(4)	111(1)	CT7B-CT7-Ga(4)	118(1)

CT73-CT7-Ga(4)	108,9(7)	CT7C-CT7-Ga(4)	104,2(9)
CT7A-CT7-Ga(4)	113,4(6)	CT71-CT7-Ga(4)	110(1)
CT8B-CT8-CT8C	110(1)	CT8B-CT8-CT8A	110(2)
CT8C-CT8-CT8A	106(1)	CT82-CT8-CT81	109(1)
CT8E-CT8-CT8D	108(2)	CT82-CT8-CT83	106(1)
CT81-CT8-CT83	104(1)	CT8E-CT8-CT8F	108(2)
CT8D-CT8-CT8F	104(2)	CT8B-CT8-Ga(4)	119(1)
CT8E-CT8-Ga(4)	109(2)	CT82-CT8-Ga(4)	114(2)
CT8C-CT8-Ga(4)	104(1)	CT8A-CT8-Ga(4)	106(2)
CT81-CT8-Ga(4)	115(1)	CT8D-CT8-Ga(4)	114(1)
CT83-CT8-Ga(4)	105(1)	CT8F-CT8-Ga(4)	112(2)

Tab. 11.42: Kristallstrukturdaten für **6**

Kristalldaten	
Formel	$C_8H_{14}ClInN_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,721
a [pm]	1054,53(8)
b [pm]	1065,18(8)
c [pm]	1132,66(9)
α[°]	90,977(6)
β[°]	101,124(6)
γ[°]	116,131(2)
V [10^{-30} m^3]	1113,2(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	2,371
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,48 x 0,09 x 0,09
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1{,}84 \leq \Theta \leq 26{,}12$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-13 \leq h \leq 13$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-14 \leq l \leq 14$
Symmetrieunabhängige Reflexe	4399 [R(int) = 0,0928]
Meßwerte F > 4σ(F)	3753
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	242
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ (F > 4σ(F))	0,3060
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,1054 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,962
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,971

Tab. 11.43: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **6**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 5.1 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
In1	0,26388(3)	0,25375(3)	0,44381(2)	0,0419(1)
Cl1	0,1365(1)	0,4158(1)	0,4301(1)	0,0501(3)
C11	0,4382(4)	0,3751(4)	0,3610(4)	0,0489(9)
C12	0,1832(5)	0,1558(5)	0,5948(4)	0,057(1)
N11	0,0884(4)	0,1051(3)	0,2761(3)	0,0459(8)
N12	0,0016(6)	0,1609(5)	0,2123(5)	0,087(2)
H121	0,001(6)	0,234(6)	0,263(5)	0,06(2)
C121	-0,1209(5)	0,0767(5)	0,1220(4)	0,049(1)
C122	-0,1482(5)	-0,0562(4)	0,0747(4)	0,051(1)
C123	-0,2631(6)	-0,1286(6)	-0,0214(5)	0,068(1)
C124	-0,3517(6)	-0,0701(6)	-0,0718(5)	0,072(1)
C125	-0,3258(5)	0,0607(6)	-0,0243(4)	0,061(1)
C126	-0,2127(5)	0,1339(5)	0,0721(4)	0,053(1)
In2	0,31721(3)	-0,21158(3)	0,45963(2)	0,0434(1)
Cl2	0,3410(1)	0,02457(9)	0,3980(1)	0,0504(3)
C21	0,2835(5)	-0,2129(5)	0,6382(4)	0,056(1)
C22	0,4050(5)	-0,2586(4)	0,3221(4)	0,053(1)
N21	0,0689(4)	-0,3176(3)	0,3567(3)	0,0459(8)
N22	0,0321(4)	-0,2736(4)	0,2421(4)	0,0501(8)
H221	0,110(6)	-0,246(6)	0,206(5)	0,06(2)
C221	-0,0914(5)	-0,3734(4)	0,1577(4)	0,0467(9)
C222	-0,2161(5)	-0,4603(5)	0,1941(4)	0,054(1)
C223	-0,3400(5)	-0,5487(5)	0,1076(5)	0,064(1)
C224	-0,3390(6)	-0,5520(5)	-0,0127(5)	0,065(1)
C225	-0,2135(6)	-0,4651(5)	-0,0486(4)	0,068(2)
C226	-0,0908(5)	-0,3769(5)	0,0363(4)	0,061(1)

Tab. 11.44: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **6** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0373(2)	0,0399(2)	0,0489(2)	0,0091(1)	0,0070(1)	0,0186(1)
Cl1	0,0473(5)	0,0431(5)	0,0663(7)	0,0083(4)	0,0107(5)	0,0269(4)
C11	0,046(2)	0,042(2)	0,061(3)	0,008(2)	0,014(2)	0,021(2)
C12	0,060(3)	0,062(3)	0,063(3)	0,023(2)	0,025(2)	0,033(2)
N11	0,042(2)	0,041(2)	0,054(2)	0,011(2)	0,003(2)	0,020(1)
N12	0,093(3)	0,071(3)	0,094(4)	-0,029(2)	-0,046(3)	0,061(3)
C121	0,045(2)	0,050(2)	0,051(3)	0,007(2)	0,002(2)	0,023(2)
C122	0,047(2)	0,050(2)	0,055(3)	0,005(2)	0,006(2)	0,020(2)
C123	0,059(3)	0,063(3)	0,066(3)	-0,009(2)	0,000(2)	0,017(2)
C124	0,053(3)	0,086(4)	0,061(3)	-0,008(3)	-0,008(2)	0,024(3)
C125	0,042(2)	0,082(3)	0,059(3)	0,020(3)	0,007(2)	0,027(2)
C126	0,048(2)	0,060(2)	0,057(3)	0,012(2)	0,008(2)	0,031(2)
In2	0,0451(2)	0,0436(2)	0,0464(2)	0,0056(1)	0,0054(1)	0,0262(2)
Cl2	0,0521(6)	0,0380(4)	0,0647(7)	0,0059(4)	0,0062(5)	0,0262(4)
C21	0,052(3)	0,072(3)	0,049(3)	0,007(2)	0,007(2)	0,033(2)
C22	0,054(2)	0,047(2)	0,059(3)	0,000(2)	0,009(2)	0,026(2)
N21	0,043(2)	0,043(2)	0,052(2)	0,009(1)	0,005(2)	0,021(2)
N22	0,045(2)	0,046(2)	0,053(2)	0,013(2)	0,004(2)	0,017(2)
C221	0,047(2)	0,039(2)	0,053(3)	0,007(2)	0,004(2)	0,022(2)
C222	0,050(2)	0,058(2)	0,049(3)	0,004(2)	0,009(2)	0,019(2)
C223	0,046(3)	0,066(3)	0,066(3)	0,002(2)	0,012(2)	0,014(2)
C224	0,056(3)	0,059(3)	0,066(3)	-0,003(2)	-0,005(2)	0,019(2)
C225	0,073(4)	0,070(3)	0,050(3)	0,002(3)	0,006(3)	0,025(3)
C226	0,060(3)	0,064(3)	0,052(3)	0,011(2)	0,013(2)	0,020(2)

Tab. 11.45: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **6**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H11A	0,4255	0,4531	0,3299	0,059
H11B	0,4395	0,3172	0,2959	0,059
H11C	0,5282	0,4098	0,4200	0,059
H12A	0,1939	0,0711	0,6011	0,069
H12B	0,0826	0,1334	0,5833	0,069
H12C	0,2370	0,2191	0,6677	0,069
H11D	0,1365	0,0823	0,2215	0,055
H11E	0,0269	0,0189	0,3034	0,055
H122	-0,0869	-0,0975	0,1091	0,062
H123	-0,2820	-0,2206	-0,0537	0,083
H124	-0,4309	-0,1205	-0,1398	0,087
H125	-0,3877	0,1011	-0,0591	0,074
H126	-0,1966	0,2245	0,1055	0,064
H21A	0,1890	-0,2861	0,6392	0,068
H21B	0,2905	-0,1236	0,6648	0,068
H21C	0,3557	-0,2297	0,6914	0,068
H22A	0,4989	-0,1825	0,3242	0,064
H22B	0,3422	-0,2712	0,2446	0,064
H22C	0,4138	-0,3435	0,3352	0,064
H21D	0,0358	-0,4175	0,3449	0,055
H21E	0,0151	-0,3009	0,4092	0,055
H222	-0,2176	-0,4599	0,2786	0,066
H223	-0,4270	-0,6080	0,1330	0,077
H224	-0,4243	-0,6139	-0,0717	0,078
H225	-0,2119	-0,4662	-0,1330	0,082
H226	-0,0041	-0,3174	0,0105	0,074

Tab. 11.46: Bindungslängen in [pm] für **6**

In(1)-C(11)	213,2(4)	In(1)-C(12)	213,9(4)
In(1)-N(11)	234,5(3)	In(1)-Cl(1)	260,36(9)
N(11)-N(12)	139,7(5)	N(12)-C(121)	139,9(6)
C(121)-C(122)	138,9(6)	C(121)-C(126)	139,6(5)
C(122)-C(123)	137,4(6)	C(123)-C(124)	138,1(7)
C(124)-C(125)	137,3(8)	C(125)-C(126)	136,8(6)
In(2)-C(22)	211,5(4)	In(2)-C(21)	211,9(4)
In(2)-N(21)	238,0(3)	In(2)-Cl(2)	253,92(9)
N(21)-N(22)	142,9(5)	N(22)-C(221)	141,6(6)
C(221)-C(226)	137,6(6)	C(221)-C(222)	138,2(6)
C(222)-C(223)	139,4(7)	C(223)-C(224)	136,5(7)
C(224)-C(225)	138,3(7)	C(225)-C(226)	137,8(7)

Tab. 11.47: Bindungswinkel in [°] für **6**

C(11)-In(1)-C(12)	151,3(2)	C(11)-In(1)-N(11)	101,2(2)
C(12)-In(1)-N(11)	103,3(2)	C(11)-In(1)-Cl(1)	99,1(1)
C(12)-In(1)-Cl(1)	95,4(1)	N(11)-In(1)-Cl(1)	89,82(8)
N(12)-N(11)-In(1)	114,9(3)	N(11)-N(12)-C(121)	120,9(4)
C(122)-C(121)-C(126)	119,2(4)	C(122)-C(121)-N(12)	122,6(4)
C(126)-C(121)-N(12)	118,0(4)	C(123)-C(122)-C(121)	119,9(4)
C(122)-C(123)-C(124)	120,5(5)	C(125)-C(124)-C(123)	119,7(5)
C(126)-C(125)-C(124)	120,7(4)	C(125)-C(126)-C(121)	119,9(4)
C(22)-In(2)-C(21)	153,0(2)	C(22)-In(2)-N(21)	98,8(2)
C(21)-In(2)-N(21)	97,1(2)	C(22)-In(2)-Cl(2)	96,9(1)
C(21)-In(2)-Cl(2)	104,7(1)	N(21)-In(2)-Cl(2)	89,23(7)
N(22)-N(21)-In(2)	117,9(2)	C(221)-N(22)-N(21)	117,1(3)
C(226)-C(221)-C(222)	119,3(4)	C(226)-C(221)-N(22)	119,5(4)
C(222)-C(221)-N(22)	121,0(4)	C(221)-C(222)-C(223)	119,7(4)
C(224)-C(223)-C(222)	120,8(4)	C(223)-C(224)-C(225)	119,2(4)
C(226)-C(225)-C(224)	120,4(5)	C(225)-C(226)-C(221)	120,6(5)

Tab. 11.48: Torsionswinkel in [°] für **6**

C(11)-In(1)-N(11)-N(12)	-86,4(4)
C(12)-In(1)-N(11)-N(12)	108,4(4)
Cl(1)-In(1)-N(11)-N(12)	12,8(4)
In(1)-N(11)-N(12)-C(121)	-170,2(4)
N(11)-N(12)-C(121)-C(122)	-12,5(9)
N(11)-N(12)-C(121)-C(126)	172,3(5)
C(126)-C(121)-C(122)-C(123)	1,1(7)
N(12)-C(121)-C(122)-C(123)	-174,0(5)
C(121)-C(122)-C(123)-C(124)	0,2(8)
C(122)-C(123)-C(124)-C(125)	-1,0(9)
C(123)-C(124)-C(125)-C(126)	0,4(8)
C(124)-C(125)-C(126)-C(121)	1,0(7)
C(122)-C(121)-C(126)-C(125)	-1,7(7)
N(12)-C(121)-C(126)-C(125)	173,6(5)
C(22)-In(2)-N(21)-N(22)	-55,8(3)
C(21)-In(2)-N(21)-N(22)	146,0(3)
Cl(2)-In(2)-N(21)-N(22)	41,2(3)
In(2)-N(21)-N(22)-C(221)	150,9(3)
N(21)-N(22)-C(221)-C(226)	-143,5(4)
N(21)-N(22)-C(221)-C(222)	41,3(5)
C(226)-C(221)-C(222)-C(223)	-0,9(6)
N(22)-C(221)-C(222)-C(223)	174,3(4)
C(221)-C(222)-C(223)-C(224)	1,0(7)
C(222)-C(223)-C(224)-C(225)	-0,7(7)
C(223)-C(224)-C(225)-C(226)	0,4(8)
C(224)-C(225)-C(226)-C(221)	-0,3(8)
C(222)-C(221)-C(226)-C(225)	0,6(7)
N(22)-C(221)-C(226)-C(225)	-174,7(4)

Tab. 11.49: Kristallstrukturdaten für **7**

Kristalldaten:	
Formel	$C_{12}H_{30}ClInN_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,314
a [pm]	1676,2(1)
b [pm]	630,07(3)
c [pm]	1702,8(1)
α[°]	90
β[°]	97,563(5)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	6136,4(5)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,459
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,30 x 0,10 x 0,02 mm
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung:	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Mebereich [°]	$1{,}60 \leq \Theta \leq 26{,}20$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-20 \leq h \leq 20$
	$-7 \leq k \leq 7$
	$-21 \leq l \leq 20$
Symmetrieunabhängige Reflexe	3573 [R(int) = 0,0644]
Mewerte $F > 4\sigma(F)$	3143
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	822
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0438
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,1274 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	2,182
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-1,284

Tab. 11.50: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **7**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 5.3 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
In1	0,71546(2)	0,22449(5)	0,51845(2)	0,0416(1)
Cl1	0,77943(8)	-0,1314(2)	0,5446(1)	0,0733(4)
CT1	0,7049(3)	0,2752(7)	0,3912(3)	0,049(1)
CT11	0,681(3)	0,500(3)	0,368(2)	0,10(1)
CT12	0,642(2)	0,123(5)	0,354(2)	0,074(7)
CT13	0,784(1)	0,206(9)	0,364(2)	0,11(2)
CT1A	0,643(1)	0,458(2)	0,3726(9)	0,085(4)
CT1B	0,675(1)	0,086(2)	0,345(1)	0,082(4)
CT1C	0,7859(8)	0,348(5)	0,369(1)	0,118(8)
CT2	0,6375(3)	0,2669(7)	0,6106(3)	0,050(1)
CT21	0,6821(6)	0,220(2)	0,6912(4)	0,132(5)
CT22	0,5650(5)	0,129(2)	0,5941(6)	0,121(3)
CT23	0,6070(5)	0,494(1)	0,6066(5)	0,110(3)
N1	0,8334(2)	0,3793(6)	0,5753(2)	0,0545(9)
N2	0,9084(2)	0,2821(6)	0,5584(2)	0,0467(8)
H2	0,894(3)	0,15(1)	0,560(3)	0,06(2)
CT3	0,9755(3)	0,3057(8)	0,6241(3)	0,050(1)
CT31	0,9559(4)	0,211(1)	0,7007(3)	0,068(2)
CT32	0,9960(3)	0,5415(9)	0,6359(3)	0,064(1)
CT33	1,0455(3)	0,189(1)	0,5962(4)	0,070(2)

Tab. 11.51: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **7** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0369(2)	0,0495(2)	0,0387(2)	0,0003(1)	0,0056(1)	0,0032(1)
Cl1	0,0716(8)	0,0444(6)	0,103(1)	0,0064(6)	0,0114(7)	0,0078(5)
CT1	0,046(2)	0,065(3)	0,037(2)	0,001(2)	0,004(2)	-0,004(2)
CT11	0,18(3)	0,05(1)	0,07(1)	0,02(1)	0,03(2)	0,00(2)
CT12	0,07(1)	0,08(2)	0,05(1)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,00(1)
CT13	0,04(1)	0,28(5)	0,03(1)	-0,01(2)	0,008(7)	0,00(2)
CT1A	0,11(1)	0,077(8)	0,059(6)	0,018(6)	-0,013(7)	0,016(7)
CT1B	0,11(1)	0,070(6)	0,057(6)	-0,016(5)	0,002(9)	0,000(7)
CT1C	0,070(7)	0,23(2)	0,058(8)	0,05(1)	0,009(5)	-0,04(1)
CT2	0,049(2)	0,059(3)	0,046(2)	-0,003(2)	0,018(2)	-0,001(2)
CT21	0,091(6)	0,25(2)	0,048(4)	0,002(5)	0,021(4)	0,022(6)
CT22	0,114(6)	0,123(7)	0,144(7)	-0,039(6)	0,075(6)	-0,050(5)
CT23	0,140(7)	0,083(4)	0,124(6)	-0,006(4)	0,078(5)	0,025(5)
N1	0,048(2)	0,044(2)	0,069(2)	-0,003(2)	0,000(2)	0,004(2)
N2	0,037(2)	0,057(2)	0,045(2)	-0,001(2)	0,003(2)	0,001(2)
CT3	0,041(2)	0,066(3)	0,043(2)	0,004(2)	0,002(2)	-0,001(2)
CT31	0,063(3)	0,090(4)	0,051(3)	0,019(3)	0,001(2)	-0,004(3)
CT32	0,060(3)	0,065(3)	0,065(3)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,010(2)
CT33	0,044(3)	0,092(4)	0,073(4)	-0,005(3)	0,003(2)	0,011(3)

Tab. 11.52: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **7**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
HT1A	0,6725	0,5126	0,3118	0,123
HT1B	0,7231	0,5954	0,3897	0,123
HT1C	0,6323	0,5358	0,3894	0,123
HT1D	0,6397	0,1328	0,2970	0,089
HT1E	0,5916	0,1572	0,3694	0,089
HT1F	0,6577	-0,0189	0,3701	0,089
HT1G	0,7977	0,0655	0,3845	0,142
HT1H	0,8262	0,3026	0,3854	0,142
HT1I	0,7794	0,2048	0,3080	0,142
HT1J	0,6431	0,5028	0,3187	0,102
HT1K	0,6585	0,5753	0,4074	0,102
HT1L	0,5908	0,4094	0,3802	0,102
HT1M	0,6262	0,0374	0,3628	0,099
HT1N	0,7149	-0,0246	0,3529	0,099
HT1O	0,6651	0,1216	0,2900	0,099
HT1P	0,8250	0,2374	0,3816	0,141
HT1Q	0,8030	0,4734	0,3983	0,141
HT1R	0,7806	0,3774	0,3133	0,141
HT2A	0,6455	0,2270	0,7300	0,158
HT2B	0,7240	0,3233	0,7038	0,158
HT2C	0,7053	0,0810	0,6913	0,158
HT2D	0,5805	-0,0165	0,6004	0,146
HT2E	0,5399	0,1534	0,5408	0,146
HT2F	0,5277	0,1639	0,6304	0,146
HT2G	0,5805	0,5239	0,5542	0,132
HT2H	0,6515	0,5901	0,6189	0,132
HT2I	0,5696	0,5138	0,6442	0,132
H1A	0,8332	0,5247	0,5585	0,065
H1B	0,8335	0,3795	0,6317	0,065
HT3A	0,9124	0,2888	0,7186	0,082
HT3B	1,0024	0,2188	0,7401	0,082
HT3C	0,9403	0,0653	0,6922	0,082
HT3D	1,0161	0,5956	0,5896	0,077
HT3E	1,0362	0,5583	0,6811	0,077
HT3F	0,9484	0,6184	0,6444	0,077
HT3G	1,0346	0,0401	0,5942	0,084
HT3H	1,0934	0,2162	0,6324	0,084
HT3I	1,0531	0,2392	0,5444	0,084

Tab. 11.53: Bindungslängen in [pm] für **7**

In(1)-CT1	217,5(5)	In(1)-CT2	218,6(5)
In(1)-N(1)	230,1(4)	In(1)-Cl(1)	250,0(1)
CT1-CT11	151(2)	CT1-CT1A	155(1)
CT1-CT12	149(1)	CT1-CT1B	147(1)
CT1-CT13	152(1)	CT1-CT1C	152(1)
N(2)-CT3	148,6(6)	N(1)-N(2)	146,1(5)
CT2-CT21	150,3(9)	CT3-CT31	151,0(7)
CT2-CT22	148,8(8)	CT3-CT32	153,2(7)
CT2-CT23	152,2(7)	CT3-CT33	151,1(7)

Tab. 11.54: Bindungswinkel in [°] für **7**

CT1-In(1)-CT2	135,9(2)	CT1-In(1)-N(1)	108,0(2)
CT2-In(1)-N(1)	102,0(2)	CT1-In(1)-Cl(1)	106,6(1)
CT2-In(1)-Cl(1)	105,3(1)	N(1)-In(1)-Cl(1)	88,8(1)
CT11-CT1-CT13	114(2)	CT1B-CT1-CT1A	108,9(9)
CT12-CT1-CT11	110(2)	CT1B-CT1-CT1C	111(1)
CT12-CT1-CT13	105(1)	CT1C-CT1-CT1A	108,4(9)
CT11-CT1-In(1)	112(1)	CT1A-CT1-In(1)	106,1(6)
CT12-CT1-In(1)	107(1)	CT1B-CT1-In(1)	112,8(8)
CT13-CT1-In(1)	106(1)	CT1C-CT1-In(1)	109,3(7)
CT22-CT2-CT21	110,8(6)	CT22-CT2-CT23	106,2(6)
CT21-CT2-CT23	110,4(6)	CT22-CT2-In(1)	110,1(4)
CT21-CT2-In(1)	111,0(4)	CT23-CT2-In(1)	108,2(4)
N(2)-N(1)-In(1)	117,0(3)	N(1)-N(2)-CT3	113,3(4)
N(2)-CT3-CT31	112,4(4)	N(2)-CT3-CT33	104,9(4)
CT31-CT3-CT33	110,3(5)	N(2)-CT3-CT32	109,3(4)
CT31-CT3-CT32	109,9(4)	CT33-CT3-CT32	109,9(4)

Tab. 11.55: Torsionswinkel in [°] für **7**

CT2-In(1)-CT1-CT1B	-90(1)	N(1)-In(1)-CT1-CT1B	138(1)
Cl(1)-In(1)-CT1-CT1B	44(1)	CT2-In(1)-CT1-CT12	-65(2)
N(1)-In(1)-CT1-CT12	163(2)	Cl(1)-In(1)-CT1-CT12	69(2)
CT2-In(1)-CT1-CT11	55(2)	N(1)-In(1)-CT1-CT11	-75(2)
Cl(1)-In(1)-CT1-CT11	-170(2)	CT2-In(1)-CT1-CT1C	145(1)
N(1)-In(1)-CT1-CT1C	14(1)	Cl(1)-In(1)-CT1-CT1C	-80(1)
CT2-In(1)-CT1-CT13	-179(2)	N(1)-In(1)-CT1-CT13	50(2)
Cl(1)-In(1)-CT1-CT13	-44(2)	CT2-In(1)-CT1-CT1A	28,4(9)
N(1)-In(1)-CT1-CT1A	-102,3(9)	Cl(1)-In(1)-CT1-CT1A	163,3(9)
CT1-In(1)-CT2-CT22	61,8(6)	N(1)-In(1)-CT2-CT22	-165,6(5)
Cl(1)-In(1)-CT2-CT22	-73,5(5)	CT1-In(1)-CT2-CT21	-175,1(5)
N(1)-In(1)-CT2-CT21	-42,5(5)	Cl(1)-In(1)-CT2-CT21	49,6(5)
CT1-In(1)-CT2-CT23	-53,8(6)	N(1)-In(1)-CT2-CT23	78,8(5)
Cl(1)-In(1)-CT2-CT23	170,9(4)	CT1-In(1)-N(1)-N(2)	-68,1(3)
CT2-In(1)-N(1)-N(2)	144,5(3)	Cl(1)-In(1)-N(1)-N(2)	39,1(3)
In(1)-N(1)-N(2)-CT3	-149,2(3)	N(1)-N(2)-CT3-CT31	58,2(6)
N(1)-N(2)-CT3-CT33	178,1(4)	N(1)-N(2)-CT3-CT32	-64,1(5)

Tab. 11.56: Kristallstrukturdaten für **8**

Kristalldaten	
Formel	$C_{12}H_{36}Cl_2In_2N_4$
Formelgewicht [g/mol]	268,49
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Meßtemperatur [K]	190
Dichte [g/cm]	1,013
a [pm]	14428,9(9)
b [pm]	11206,9(9)
c [pm]	15022,3(9)
α[°]	90
β[°]	104,732(5)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	2349.3(3)
μ [10^2 mm^{-1}]	2,189
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,42 x 0,3 x 0,24
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1.75 \leq \Theta \leq 26.17$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-17 \leq h \leq 17$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-18 \leq l \leq 18$
Symmetrieunabhängige Reflexe	4676 [R(int) = 0,1648]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	3383
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	215
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ ($F > 4\sigma(F)$)	0,0253
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0705 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,528
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0.689

Tab. 11.57: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **8**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 5.4 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
In1	-0,04199(1)	1,17554(2)	1,23314(1)	0,04866(8)
Cl1	0,13350(5)	1,22343(7)	1,27118(5)	0,0550(2)
Cl2	-0,06242(5)	1,11540(7)	1,07094(5)	0,0561(2)
C1	-0,1079(3)	1,3466(3)	1,2310(3)	0,074(1)
C2	-0,0550(4)	1,0162(3)	1,3072(3)	0,0811(12)
In2	0,25760(1)	0,99073(2)	1,17457(1)	0,04187(8)
C3	0,1437(3)	0,8882(3)	1,1987(3)	0,0675(9)
C4	0,3904(2)	1,0717(3)	1,2396(2)	0,0607(8)
N1	0,1730(2)	1,1330(2)	1,0741(2)	0,0470(5)
H11	0,127(3)	1,100(3)	1,029(3)	0,06(1)
H12	0,153(3)	1,176(3)	1,102(3)	0,07(1)
N2	0,2303(2)	1,1952(2)	1,0239(2)	0,0491(5)
H2	0,281(3)	1,219(3)	1,066(3)	0,06(1)
CT1	0,1845(2)	1,2989(3)	0,9693(2)	0,0518(6)
CT11	0,2602(3)	1,3529(4)	0,9281(4)	0,096(2)
CT12	0,1500(6)	1,3897(4)	1,0264(4)	0,134(3)
CT13	0,1033(4)	1,2548(5)	0,8940(3)	0,104(2)
N3	0,2864(2)	0,9236(3)	1,0394(2)	0,0513(6)
H31	0,251(3)	0,865(3)	1,028(2)	0,049(9)
H32	0,265(4)	0,989(4)	0,997(4)	0,10(2)
N4	0,3821(2)	0,8920(2)	1,0409(2)	0,0430(5)
H4	0,400(3)	0,854(3)	1,092(3)	0,06(1)
CT2	0,3903(2)	0,8141(3)	0,9638(2)	0,0496(6)
CT21	0,3381(3)	0,6961(3)	0,9636(3)	0,072(1)
CT22	0,4975(3)	0,7904(5)	0,9802(3)	0,081(1)
CT23	0,3542(4)	0,8804(4)	0,8744(2)	0,081(1)

Tab. 11.58: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **8** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0497(1)	0,0505(1)	0,0502(1)	-0,01016(8)	0,02121(9)	-0,00878(8)
Cl1	0,0502(4)	0,0669(4)	0,0473(3)	-0,0114(3)	0,0113(3)	-0,0135(3)
Cl2	0,0405(3)	0,0764(5)	0,0500(4)	-0,0177(3)	0,0086(3)	-0,0043(3)
C1	0,065(2)	0,057(2)	0,096(3)	-0,026(2)	0,014(2)	0,005(2)
C2	0,109(3)	0,068(2)	0,085(3)	0,001(2)	0,059(3)	-0,011(2)
In2	0,0460(1)	0,0419(1)	0,0389(1)	0,00006(7)	0,01337(8)	-0,00281(7)
C3	0,058(2)	0,054(2)	0,097(3)	0,024(2)	0,034(2)	0,003(2)
C4	0,056(2)	0,047(2)	0,070(2)	-0,014(1)	0,000(2)	-0,001(1)
N1	0,045(1)	0,047(1)	0,053(1)	0,008(1)	0,022(1)	0,007(1)
N2	0,038(1)	0,055(1)	0,054(1)	0,015(1)	0,013(1)	0,001(1)
CT1	0,047(2)	0,052(2)	0,055(2)	0,015(1)	0,013(1)	0,002(1)
CT11	0,066(2)	0,099(3)	0,130(4)	0,064(3)	0,035(3)	0,004(2)
CT12	0,246(8)	0,067(3)	0,110(4)	0,028(3)	0,081(5)	0,064(4)
CT13	0,096(3)	0,101(3)	0,090(3)	0,040(3)	-0,028(2)	-0,018(3)
N3	0,042(1)	0,060(2)	0,048(1)	-0,008(1)	0,007(1)	0,009(1)
N4	0,039(1)	0,049(1)	0,041(1)	-0,002(1)	0,0109(9)	0,0006(9)
CT2	0,052(2)	0,055(2)	0,044(1)	-0,004(1)	0,017(1)	0,003(1)
CT21	0,088(3)	0,058(2)	0,077(2)	-0,020(2)	0,033(2)	-0,004(2)
CT22	0,059(2)	0,113(3)	0,080(2)	-0,018(2)	0,0311(18)	0,014(2)
CT23	0,113(3)	0,094(3)	0,042(2)	0,008(2)	0,027(2)	0,012(2)

Tab. 11.59: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **8**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H1A	-0,1738	1,3365	1,2317	0,089
H1B	-0,1045	1,3886	1,1763	0,089
H1C	-0,0751	1,3914	1,2841	0,089
H2A	-0,0339	1,0314	1,3721	0,097
H2B	-0,0161	0,9546	1,2909	0,097
H2C	-0,1207	0,9910	1,2919	0,097
H3A	0,1501	0,8826	1,2638	0,081
H3B	0,1454	0,8097	1,1737	0,081
H3C	0,0839	0,9258	1,1697	0,081
H4A	0,3898	1,0957	1,3008	0,073
H4B	0,4002	1,1405	1,2050	0,073
H4C	0,4414	1,0157	1,2426	0,073
HT1A	0,3155	1,3734	0,9764	0,116
HT1B	0,2352	1,4233	0,8941	0,116
HT1C	0,2781	1,2961	0,8875	0,116
HT1D	0,0932	1,3609	1,0413	0,161
HT1E	0,1359	1,4629	0,9925	0,161
HT1F	0,1989	1,4037	1,0821	0,161
HT1G	0,1269	1,1989	0,8566	0,126
HT1H	0,0738	1,3209	0,8568	0,126
HT1I	0,0570	1,2163	0,9202	0,126
HT2A	0,3629	0,6560	1,0212	0,087
HT2B	0,3475	0,6470	0,9143	0,087
HT2C	0,2709	0,7109	0,9551	0,087
HT2D	0,5301	0,8641	0,9760	0,098
HT2E	0,5080	0,7356	0,9346	0,098
HT2F	0,5218	0,7567	1,0404	0,098
HT2G	0,2861	0,8910	0,8624	0,098
HT2H	0,3687	0,8355	0,8253	0,098
HT2I	0,3847	0,9570	0,8786	0,098

Tab. 11.60: Bindungslängen in [pm] für **8**

In(1)-C(1)	213,6(3)	In(1)-C(2)	213,7(4)
In(1)-Cl(2)	247,25(7)	In(1)-Cl(1)	250,82(8)
In(2)-C(3)	211,1(3)	In(2)-C(4)	212,1(3)
In(2)-N(3)	230,1(2)	In(2)-N(1)	231,7(2)
N(1)-N(2)	143,5(3)	N(2)-CT1	147,9(4)
CT1-CT13	149,0(5)	CT1-CT12	149,5(6)
CT1-CT11	151,2(5)	N(3)-N(4)	142,0(3)
N(4)-CT2	147,8(3)	CT2-CT23	150,8(4)
CT2-CT21	152,2(5)	CT2-CT22	152,6(4)

Tab. 11.61: Bindungswinkel in [°] für **8**

C(1)-In(1)-C(2)	131,2(2)	C(1)-In(1)-Cl(2)	106,7(1)
C(2)-In(1)-Cl(2)	106,3(1)	C(1)-In(1)-Cl(1)	103,3(1)
C(2)-In(1)-Cl(1)	106,0(2)	Cl(2)-In(1)-Cl(1)	98,22(2)
C(3)-In(2)-C(4)	143,6(2)	C(3)-In(2)-N(3)	107,3(1)
C(4)-In(2)-N(3)	101,6(1)	C(3)-In(2)-N(1)	100,5(1)
C(4)-In(2)-N(1)	105,6(1)	N(3)-In(2)-N(1)	80,4(1)
N(2)-N(1)-In(2)	113,4(2)	N(1)-N(2)-CT1	115,9(2)
N(2)-CT1-CT13	108,3(3)	N(2)-CT1-CT12	112,6(3)
CT13-CT1-CT12	110,4(5)	N(2)-CT1-CT11	105,9(3)
CT13-CT1-CT11	109,4(4)	CT12-CT1-CT11	110,1(4)
N(4)-N(3)-In(2)	117,4(2)	N(3)-N(4)-CT2	113,9(2)
N(4)-CT2-CT23	109,2(3)	N(4)-CT2-CT21	112,2(3)
CT23-CT2-CT21	111,5(3)	N(4)-CT2-CT22	104,8(2)
CT23-CT2-CT22	109,6(3)	CT21-CT2-CT22	109,3(3)

Tab. 11.62: Torsionswinkel in [°] für **8**

C(3)-In(2)-N(1)-N(2)	-162,6(2)	C(4)-In(2)-N(1)-N(2)	42,9(2)
N(3)-In(2)-N(1)-N(2)	-56,6(2)	In(2)-N(1)-N(2)-CT1	-171,2(2)
N(1)-N(2)-CT1-CT13	-66,0(4)	N(1)-N(2)-CT1-CT12	56,3(5)
N(1)-N(2)-CT1-CT11	176,7(3)	C(3)-In(2)-N(3)-N(4)	-127,9(2)
C(4)-In(2)-N(3)-N(4)	29,8(3)	N(1)-In(2)-N(3)-N(4)	134,0(3)
In(2)-N(3)-N(4)-CT2	160,73(19)	N(3)-N(4)-CT2-CT23	63,5(4)
N(3)-N(4)-CT2-CT21	-60,7(4)	N(3)-N(4)-CT2-CT22	-179,1(3)

Tab. 11.63: Kristallstrukturdaten für **9**

Kristalldaten	
Formel	$C_{10}H_{20}Cl_2In_2N_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Z	2
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,967
a [pm]	699,71(9)
b [pm]	939,9(1)
c [pm]	1324,6(2)
α[°]	72,140(9)
β[°]	83,79(1)
γ[°]	72,66(1)
V [10^{-30} m^3]	791,4(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	3,231
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,24 x 0,21
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1{,}62 \leq \Theta \leq 26{,}13$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-8 \leq h \leq 8$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-16 \leq l \leq 16$
Symmetrieunabhängige Reflexe	3106 [R(int) = 0,0221]
Meßwerte F > 4σ(F)	2891
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	161
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ (F > 4σ(F))	0,0165
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0440 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,489
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,434

Tab. 11.64: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **9**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 5.5 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
In1	0,39220(2)	0,30267(2)	0,22551(1)	0,02924(6)
Cl1	0,67807(7)	0,42634(6)	0,18878(4)	0,0308(1)
C11	0,1753(3)	0,4820(3)	0,1240(2)	0,0373(5)
C12	0,4532(4)	0,1112(3)	0,3655(2)	0,0458(6)
N11	0,5672(3)	0,1351(2)	0,1202(1)	0,0333(4)
H111	0,694(5)	0,081(3)	0,150(2)	0,049(8)
H112	0,531(5)	0,044(4)	0,129(2)	0,059(9)
N12	0,6013(3)	0,2012(2)	0,0113(1)	0,0361(4)
H121	0,507(5)	0,278(4)	-0,001(3)	0,060(9)
C121	0,6991(3)	0,1033(2)	-0,0503(2)	0,0287(4)
C122	0,8000(3)	-0,0534(2)	-0,0082(2)	0,0315(4)
C123	0,9073(3)	-0,1391(2)	-0,0754(2)	0,0342(4)
C124	0,9158(3)	-0,0699(3)	-0,1833(2)	0,0350(4)
C125	0,8133(4)	0,0854(3)	-0,2243(2)	0,0372(5)
C126	0,7053(3)	0,1714(2)	-0,1596(2)	0,0334(4)
In2	0,72313(2)	0,46756(2)	0,38940(1)	0,03061(6)
C21	0,8793(4)	0,2292(3)	0,4549(2)	0,0473(6)
C22	0,7556(4)	0,6958(3)	0,3196(2)	0,0435(5)
Cl2	0,34911(7)	0,49287(6)	0,40330(4)	0,0318(1)

Tab. 11.65: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **9** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,03035(9)	0,02951(9)	0,02646(8)	-0,00697(6)	0,00176(6)	-0,00829(6)
Cl1	0,0284(2)	0,0383(3)	0,0303(2)	-0,0161(2)	0,0044(2)	-0,0112(2)
C11	0,030(1)	0,035(1)	0,043(1)	-0,0041(9)	-0,0062(9)	-0,0113(9)
C12	0,065(2)	0,030(1)	0,037(1)	-0,0025(9)	-0,006(1)	-0,014(1)
N11	0,036(1)	0,035(1)	0,0306(9)	-0,0105(7)	-0,0002(7)	-0,0139(8)
N12	0,043(1)	0,029(1)	0,0322(9)	-0,0095(8)	0,0016(8)	-0,0055(8)
C121	0,0252(9)	0,030(1)	0,037(1)	-0,0170(8)	-0,0008(8)	-0,0102(8)
C122	0,035(1)	0,035(1)	0,027(1)	-0,0084(8)	-0,0034(8)	-0,0152(9)
C123	0,032(1)	0,028(1)	0,043(1)	-0,0127(9)	-0,0108(9)	-0,0047(9)
C124	0,031(1)	0,039(1)	0,040(1)	-0,0235(9)	0,0022(8)	-0,0077(9)
C125	0,044(1)	0,038(1)	0,030(1)	-0,0094(9)	0,0002(9)	-0,014(1)
C126	0,036(1)	0,027(1)	0,036(1)	-0,0085(8)	-0,0045(8)	-0,0083(8)
In2	0,03016(9)	0,02835(9)	0,03157(9)	-0,00898(6)	0,00037(6)	-0,00563(6)
C21	0,055(2)	0,036(1)	0,041(1)	-0,014(1)	-0,012(1)	0,006(1)
C22	0,051(1)	0,039(1)	0,045(1)	-0,010(1)	-0,000(1)	-0,022(1)
Cl2	0,0304(2)	0,0382(3)	0,0288(2)	-0,0144(2)	0,0010(2)	-0,0077(2)

Tab. 11.66: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **9**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H11A	0,0554	0,4506	0,1282	0,045
H11B	0,2265	0,5016	0,0524	0,045
H11C	0,1457	0,5751	0,1455	0,045
H12A	0,3977	0,1464	0,4261	0,055
H12B	0,5954	0,0673	0,3731	0,055
H12C	0,3941	0,0336	0,3608	0,055
H122	0,7955	-0,1022	0,0668	0,038
H123	0,9760	-0,2472	-0,0465	0,041
H124	0,9919	-0,1287	-0,2294	0,042
H125	0,8179	0,1337	-0,2994	0,045
H126	0,6337	0,2787	-0,1897	0,040
H21A	0,9370	0,1845	0,3986	0,057
H21B	0,7879	0,1743	0,4960	0,057
H21C	0,9836	0,2211	0,4995	0,057
H22A	0,8904	0,6951	0,3283	0,052
H22B	0,6642	0,7665	0,3536	0,052
H22C	0,7269	0,7287	0,2453	0,052

Tab. 11.67: Bindungslängen in [pm] für **9**

In(1)-C(11)	211,6(2)	In(1)-C(12)	22,8(2)
In(1)-N(11)	239,8(2)	In(1)-Cl(1)	253,32(6)
Cl(1)-In(2)	286,31(6)	N(11)-N(12)	141,0(2)
N(12)-C(121)	139,5(3)	C(121)-C(126)	139,4(3)
C(121)-C(122)	139,3(3)	C(122)-C(123)	139,3(3)
C(123)-C(124)	137,9(3)	C(124)-C(125)	138,3(3)
C(125)-C(126)	137,1(3)	In(2)-C(21)	212,6(2)
In(2)-C(22)	213,0(2)	In(2)-Cl(2)	254,78(6)
In(2)-Cl(2)♯1	285,44(6)	Cl(2)-In(2)♯1	285,44(6)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 -x+1,-y+1,-z+1

Tab. 11.68: Bindungswinkel in [°] für **9**

C(11)-In(1)-C(12)	147,8(1)	C(11)-In(1)-N(11)	105,21(8)
C(12)-In(1)-N(11)	90,37(9)	C(11)-In(1)-Cl(1)	99,50(6)
C(12)-In(1)-Cl(1)	109,01(8)	N(11)-In(1)-Cl(1)	88,55(5)
In(1)-Cl(1)-In(2)	102,55(2)	N(12)-N(11)-In(1)	119,0(1)
C(121)-N(12)-N(11)	119,0(2)	N(12)-C(121)-C(126)	116,9(2)
N(12)-C(121)-C(122)	123,7(2)	C(126)-C(121)-C(122)	119,2(2)
C(123)-C(122)-C(121)	119,7(2)	C(124)-C(123)-C(122)	120,6(2)
C(123)-C(124)-C(125)	119,1(2)	C(126)-C(125)-C(124)	121,2(2)
C(125)-C(126)-C(121)	120,1(2)	C(21)-In(2)-C(22)	144,68(11)
C(21)-In(2)-Cl(2)	108,24(8)	C(22)-In(2)-Cl(2)	107,06(7)
C(21)-In(2)-Cl(2)♯1	90,54(7)	C(22)-In(2)-Cl(2)♯1	93,17(7)
Cl(2)-In(2)-Cl(2)♯1	81,898(19)	C(21)-In(2)-Cl(1)	92,98(7)
C(22)-In(2)-Cl(1)	93,24(7)	Cl(2)-In(2)-Cl(1)	81,69(2)
Cl(2)♯1-In(2)-Cl(1)	163,50(2)	In(2)-Cl(2)-In(2)♯1	98,10(2)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 -x+1,-y+1,-z+1

Tab. 11.69: Torsionswinkel in [°] für **9**

C(11)-In(1)-Cl(1)-In(2)	115,00(7)
C(12)-In(1)-Cl(1)-In(2)	-49,93(8)
N(11)-In(1)-Cl(1)-In(2)	-139,82(5)
C(11)-In(1)-N(11)-N(12)	35,6(2)
C(12)-In(1)-N(11)-N(12)	-172,8(2)
Cl(1)-In(1)-N(11)-N(12)	-63,7(2)
In(1)-N(11)-N(12)-C(121)	-178,5(1)
N(11)-N(12)-C(121)-C(126)	171,5(2)
N(11)-N(12)-C(121)-C(122)	-12,8(3)
N(12)-C(121)-C(122)-C(123)	-174,7(2)
C(126)-C(121)-C(122)-C(123)	0,9(3)
C(121)-C(122)-C(123)-C(124)	0,4(3)
C(122)-C(123)-C(124)-C(125)	-1,1(3)
C(123)-C(124)-C(125)-C(126)	0,5(3)
C(124)-C(125)-C(126)-C(121)	0,8(3)
N(12)-C(121)-C(126)-C(125)	174,4(2)
C(122)-C(121)-C(126)-C(125)	-1,5(3)
In(1)-Cl(1)-In(2)-C(21)	78,08(8)
In(1)-Cl(1)-In(2)-C(22)	-136,71(7)
In(1)-Cl(1)-In(2)-Cl(2)	-29,92(2)
In(1)-Cl(1)-In(2)-Cl(2)♯1	-23,99(6)
C(21)-In(2)-Cl(2)-In(2)♯1	87,88(7)
C(22)-In(2)-Cl(2)-In(2)♯1	-90,85(7)
Cl(2)♯1-In(2)-Cl(2)-In(2)♯1	0,0
Cl(1)-In(2)-Cl(2)-In(2)♯1	178,30(2)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt:
♯1 -x+1,-y+1,-z+1

Tab. 11.70: Kristallstrukturdaten für **10**

Kristalldaten	
Formel	$C_{42}H_{116}Cl_8In_8N_8$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm^3]	1,661
a [pm]	2966,53(5)
b [pm]	1134,67(3)
c [pm]	3469,5(1)
α[°]	90
β[°]	90
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	7741,6(4)
μ [10^2 mm^{-1}]	2,644
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,24 x 0,06
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1{,}89 \leq \Theta \leq 26{,}24$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-24 \leq h \leq 24$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-43 \leq l \leq 43$
Symmetrieunabhängige Reflexe	15463 [R(int) = 0,0884]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	13124
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	617
$R = \lvert\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert\rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0318
$wR^2 = w(\lvert\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0739 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	1,164
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,978

Tab. 11.71: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **10**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 5.6 zu entnehmen

In1	0,67990(3)	-0,74754(4)	0,45193(2)	0,0530(1)
Cl1	0,55117(9)	-0,7917(2)	0,42575(5)	0,0535(4)
C11	0,6573(4)	-0,5823(6)	0,4784(2)	0,064(2)
C12	0,7311(4)	-0,8206(8)	0,4033(2)	0,063(2)
N11	0,6504(3)	-0,8947(4)	0,4925(2)	0,044(1)
H111	0,602(5)	-0,906(8)	0,489(3)	0,08(3)
H112	0,659(4)	-0,885(7)	0,522(3)	0,07(2)
N12	0,6822(4)	-1,0051(5)	0,4825(2)	0,056(2)
H121	0,728(5)	-0,996(7)	0,483(3)	0,07(3)
CT1	0,6697(5)	-1,1016(6)	0,5108(2)	0,065(2)
CT11	0,5973(5)	-1,1350(8)	0,5098(4)	0,097(3)
CT12	0,6921(5)	-1,0706(7)	0,5513(2)	0,077(2)
CT13	0,7129(7)	-1,2025(7)	0,4959(3)	0,098(3)
In2	0,43996(3)	-0,70182(4)	0,47346(2)	0,0583(1)
Cl2	0,30418(8)	-0,7013(2)	0,49946(5)	0,0541(4)
C21	0,4832(4)	-0,7783(7)	0,5245(2)	0,055(2)
C22	0,4297(5)	-0,5383(6)	0,4435(2)	0,069(2)
N21	0,3938(3)	-0,8475(5)	0,4370(2)	0,046(1)
H211	0,337(4)	-0,854(7)	0,439(2)	0,07(2)
H212	0,392(3)	-0,827(5)	0,410(2)	0,03(1)
N22	0,4155(4)	-0,9635(5)	0,4477(2)	0,070(2)
CT2	0,3897(5)	-1,0592(6)	0,4214(2)	0,068(2)
CT21	0,4146(7)	-1,0394(8)	0,3818(3)	0,098(3)
CT22	0,3150(7)	-1,066(2)	0,4245(6)	0,19(1)
CT23	0,4251(9)	-1,1710(8)	0,4369(4)	0,145(7)
In3	0,20146(2)	0,70146(4)	0,07864(2)	0,0456(1)
Cl3	0,32693(7)	0,7301(1)	0,07440(5)	0,0422(3)
C31	0,1730(4)	0,5375(6)	0,0526(2)	0,057(2)

C32	0,1673(4)	0,8659(6)	0,1015(2)	0,060(2)
In4	0,38126(2)	0,54215(3)	0,12251(1)	0,03529(9)
Cl4	0,38776(8)	0,3812(1)	0,17858(5)	0,0439(3)
C41	0,4636(3)	0,6555(6)	0,1376(2)	0,051(2)
C42	0,3404(4)	0,4121(5)	0,0836(2)	0,051(2)
N41	0,2919(2)	0,6153(4)	0,1583(1)	0,032(1)
H411	0,296(4)	0,682(7)	0,160(2)	0,05(2)
H412	0,295(5)	0,587(8)	0,184(3)	0,09(3)
N42	0,2247(2)	0,5930(4)	0,1436(1)	0,032(1)
H421	0,225(3)	0,527(5)	0,133(2)	0,02(1)
CT4	0,1695(3)	0,5929(5)	0,1746(2)	0,039(1)
CT41	0,1706(4)	0,7092(6)	0,1954(2)	0,051(2)
CT42	0,1830(4)	0,4919(6)	0,2029(2)	0,060(2)
CT43	0,1031(3)	0,5746(7)	0,1527(2)	0,060(2)
In5	0,35827(2)	0,14220(4)	0,17208(1)	0,0406(1)
Cl5	0,3960(1)	0,1266(1)	0,24103(5)	0,0626(5)
C51	0,4438(4)	0,0999(6)	0,1375(2)	0,060(2)
C52	0,2521(3)	0,1735(6)	0,1702(3)	0,064(2)
In6	0,37900(2)	-0,12699(3)	0,25142(1)	0,0400(1)
Cl6	0,3319(1)	-0,1085(1)	0,18440(5)	0,0576(5)
C61	0,4861(4)	-0,1504(7)	0,2465(3)	0,072(2)
C62	0,2971(4)	-0,0951(6)	0,2898(2)	0,060(2)
In7	0,54538(2)	-0,70105(4)	0,34153(1)	0,0457(1)
Cl7	0,42013(8)	-0,7104(1)	0,35120(5)	0,0451(3)
C71	0,5687(4)	-0,8736(6)	0,3201(3)	0,065(2)
C72	0,5888(4)	-0,5463(6)	0,3673(2)	0,061(2)
In8	0,36430(2)	-0,52228(3)	0,30329(1)	0,03724(9)
Cl8	0,35434(9)	-0,3672(1)	0,24585(5)	0,0471(4)
C81	0,2795(3)	-0,6339(6)	0,2899(2)	0,053(2)
C82	0,4104(4)	-0,3937(5)	0,3403(2)	0,056(2)
N81	0,4504(2)	-0,6042(4)	0,2663(1)	0,0312(9)
H811	0,460(4)	-0,663(8)	0,258(2)	0,07(2)
H812	0,446(4)	-0,572(7)	0,246(2)	0,050

N82	0,5207(2)	-0,5898(4)	0,2793(2)	0,035(1)
H821	0,517(4)	-0,537(7)	0,291(3)	0,06(3)
CT8	0,5720(3)	-0,5922(5)	0,2476(2)	0,043(1)
CT81	0,5665(4)	-0,7100(6)	0,2258(2)	0,051(2)
CT82	0,5612(4)	-0,4914(6)	0,2194(2)	0,059(2)
CT83	0,6413(4)	-0,5820(8)	0,2671(2)	0,064(2)

Tab. 11.72: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **10** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} k^2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0687(3)	0,0458(2)	0,0446(3)	0,0047(2)	0,0124(2)	-0,0020(2)
Cl1	0,0449(9)	0,071(1)	0,044(1)	0,0081(7)	-0,0037(7)	-0,0007(7)
C11	0,085(6)	0,047(4)	0,060(5)	-0,005(3)	-0,010(4)	-0,002(3)
C12	0,068(5)	0,085(5)	0,038(4)	-0,009(4)	0,005(3)	-0,005(4)
N11	0,051(3)	0,043(3)	0,039(3)	0,003(2)	-0,004(2)	-0,001(2)
N12	0,078(5)	0,042(3)	0,049(4)	-0,002(2)	0,005(3)	0,004(3)
CT1	0,093(6)	0,041(3)	0,061(5)	0,005(3)	0,003(4)	-0,002(3)
CT11	0,090(7)	0,071(5)	0,131(9)	0,033(6)	-0,015(6)	-0,033(5)
CT12	0,112(7)	0,055(4)	0,064(5)	0,013(4)	-0,016(5)	-0,005(4)
CT13	0,15(1)	0,048(4)	0,090(7)	0,002(4)	0,006(7)	0,012(5)
In2	0,0815(4)	0,0489(2)	0,0445(3)	0,0034(2)	-0,0113(3)	-0,0163(2)
Cl2	0,0464(9)	0,072(1)	0,043(1)	0,0092(7)	0,0075(7)	0,0100(8)
C21	0,046(4)	0,078(5)	0,043(4)	0,004(3)	-0,005(3)	-0,002(3)
C22	0,105(7)	0,047(4)	0,055(5)	-0,005(3)	0,015(4)	0,000(4)
N21	0,051(3)	0,046(3)	0,041(3)	-0,008(2)	-0,004(2)	0,000(2)
N22	0,126(6)	0,049(3)	0,037(3)	0,005(3)	-0,012(4)	-0,014(3)
CT2	0,095(6)	0,046(4)	0,063(5)	-0,004(3)	-0,005(4)	-0,018(4)
CT21	0,15(1)	0,060(5)	0,081(7)	-0,014(5)	0,019(7)	-0,013(6)
CT22	0,11(1)	0,17(1)	0,30(2)	-0,16(2)	0,09(1)	-0,08(1)
CT23	0,26(2)	0,048(5)	0,11(1)	0,005(5)	-0,08(1)	-0,009(7)
In3	0,0384(2)	0,0425(2)	0,0562(3)	-0,0018(2)	-0,0030(2)	-0,0005(2)
Cl3	0,0399(7)	0,0452(7)	0,0414(9)	0,0102(6)	-0,0017(6)	0,0005(6)
C31	0,065(4)	0,051(4)	0,058(5)	-0,007(3)	-0,014(4)	-0,003(3)
C32	0,063(4)	0,050(4)	0,067(5)	0,011(3)	0,008(4)	0,016(3)
In4	0,0334(2)	0,0342(2)	0,0382(2)	-0,0026(2)	0,0022(2)	0,0000(2)
Cl4	0,0583(9)	0,0294(6)	0,0441(9)	0,0048(5)	-0,0092(7)	-0,0017(6)

C41	0,046(4)	0,047(3)	0,060(4)	0,006(3)	-0,002(3)	-0,007(3)
C42	0,061(4)	0,045(3)	0,048(4)	-0,001(3)	-0,006(3)	0,012(3)
N41	0,034(2)	0,031(2)	0,033(3)	0,000(1)	0,000(2)	0,002(1)
N42	0,030(2)	0,030(2)	0,039(3)	-0,004(2)	0,005(2)	-0,007(2)
CT4	0,033(3)	0,040(3)	0,046(4)	-0,005(2)	0,012(3)	-0,005(2)
CT41	0,049(4)	0,049(3)	0,055(4)	-0,007(3)	0,017(3)	0,005(3)
CT42	0,064(5)	0,051(4)	0,065(5)	0,018(3)	0,024(4)	-0,001(3)
CT43	0,037(3)	0,070(4)	0,073(5)	-0,012(4)	0,011(3)	-0,010(3)
In5	0,0398(2)	0,0401(1)	0,0419(3)	0,0009(2)	-0,0004(2)	0,0014(2)
Cl5	0,1086(15)	0,0332(7)	0,0461(10)	0,0052(6)	-0,0198(9)	-0,0190(8)
C51	0,054(4)	0,052(4)	0,076(5)	-0,004(3)	0,022(4)	0,006(3)
C52	0,037(3)	0,058(4)	0,099(6)	-0,007(4)	0,004(4)	-0,001(3)
In6	0,0392(2)	0,0405(2)	0,0405(2)	0,0011(2)	-0,0008(2)	-0,0003(2)
Cl6	0,093(1)	0,0303(6)	0,049(1)	0,0059(6)	-0,0236(9)	-0,0149(7)
C61	0,050(4)	0,063(4)	0,103(7)	-0,018(4)	0,001(4)	-0,001(3)
C62	0,052(4)	0,056(4)	0,073(5)	-0,005(3)	0,013(4)	0,001(3)
In7	0,0417(2)	0,0413(2)	0,0543(3)	0,0018(2)	-0,0040(2)	0,0019(2)
Cl7	0,0440(8)	0,0480(7)	0,0434(9)	0,0127(6)	0,0005(6)	0,0034(6)
C71	0,076(5)	0,048(4)	0,071(5)	0,009(3)	0,009(4)	0,013(3)
C72	0,077(5)	0,061(4)	0,047(4)	0,006(3)	-0,014(4)	-0,024(4)
In8	0,0374(2)	0,0360(2)	0,0383(2)	-0,0014(2)	0,0009(2)	0,0013(2)
Cl8	0,068(1)	0,0303(6)	0,0428(9)	0,0061(6)	-0,0101(7)	-0,0004(6)
C81	0,042(3)	0,063(4)	0,054(4)	0,008(3)	-0,008(3)	-0,008(3)
C82	0,078(5)	0,039(3)	0,053(4)	-0,005(3)	-0,022(4)	0,002(3)
N81	0,034(2)	0,030(2)	0,029(3)	0,0015(18)	0,000(2)	0,004(2)
N82	0,030(2)	0,035(2)	0,039(3)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,001(2)
CT8	0,042(3)	0,049(3)	0,040(4)	-0,001(3)	0,008(3)	-0,004(2)
CT81	0,051(4)	0,051(3)	0,053(4)	-0,012(3)	0,009(3)	0,006(3)
CT82	0,062(5)	0,057(4)	0,060(5)	0,016(3)	0,015(4)	-0,006(3)
CT83	0,041(4)	0,088(5)	0,062(5)	-0,021(4)	0,003(3)	-0,011(4)

Tab. 11.73: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **10**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H11A	0,6972	-0,5528	0,4911	0,077
H11B	0,6216	-0,5926	0,4969	0,077
H11C	0,6430	-0,5271	0,4590	0,077
H12A	0,7130	-0,7869	0,3801	0,077
H12B	0,7246	-0,9044	0,4030	0,077
H12C	0,7788	-0,8034	0,4051	0,077
HT1A	0,5701	-1,0699	0,5184	0,117
HT1B	0,5900	-1,2014	0,5264	0,117
HT1C	0,5847	-1,1554	0,4839	0,117
HT1D	0,6594	-1,0184	0,5627	0,093
HT1E	0,7356	-1,0326	0,5503	0,093
HT1F	0,6953	-1,1412	0,5664	0,093
HT1G	0,7111	-1,2669	0,5138	0,118
HT1H	0,7591	-1,1766	0,4930	0,118
HT1I	0,6957	-1,2279	0,4713	0,118
H21A	0,5291	-0,7510	0,5275	0,067
H21B	0,4830	-0,8626	0,5222	0,067
H21C	0,4568	-0,7554	0,5465	0,067
H22A	0,3842	-0,5091	0,4466	0,083
H22B	0,4389	-0,5502	0,4166	0,083
H22C	0,4613	-0,4822	0,4538	0,083
HT2A	0,4040	-1,1066	0,3661	0,118
HT2B	0,4630	-1,0280	0,3823	0,118
HT2C	0,3932	-0,9706	0,3712	0,118
HT2D	0,3025	-1,0756	0,4511	0,238
HT2E	0,2991	-1,1335	0,4101	0,238
HT2F	0,2950	-0,9961	0,4144	0,238
HT2G	0,4085	-1,1880	0,4623	0,174

HT2H	0,4733	-1,1582	0,4379	0,174
HT2I	0,4154	-1,2363	0,4202	0,174
H31A	0,1674	0,4787	0,0722	0,069
H31B	0,2079	0,5130	0,0349	0,069
H31C	0,1310	0,5473	0,0389	0,069
H32A	0,1610	0,9210	0,0808	0,072
H32B	0,2007	0,8960	0,1191	0,072
H32C	0,1250	0,8546	0,1147	0,072
H41A	0,5006	0,6093	0,1475	0,061
H41B	0,4488	0,7103	0,1570	0,061
H41C	0,4783	0,6980	0,1152	0,061
H42A	0,3303	0,4484	0,0593	0,062
H42B	0,2995	0,3795	0,0944	0,062
H42C	0,3731	0,3504	0,0799	0,062
H221	0,4074	-0,9495	0,4809	0,101
HT4A	0,2110	0,7143	0,2109	0,061
HT4B	0,1313	0,7153	0,2117	0,061
HT4C	0,1703	0,7722	0,1769	0,061
HT4D	0,2275	0,5009	0,2138	0,072
HT4E	0,1804	0,4181	0,1894	0,072
HT4F	0,1496	0,4935	0,2230	0,072
HT4G	0,0655	0,5809	0,1703	0,072
HT4H	0,1030	0,4977	0,1411	0,072
HT4I	0,0989	0,6335	0,1330	0,072
H51A	0,4480	0,0158	0,1356	0,073
H51B	0,4841	0,1319	0,1491	0,073
H51C	0,4379	0,1328	0,1122	0,073
H52A	0,2427	0,2353	0,1520	0,077
H52B	0,2365	0,1966	0,1953	0,077
H52C	0,2291	0,1028	0,1624	0,077
H61A	0,5082	-0,0750	0,2474	0,086
H61B	0,4964	-0,1885	0,2225	0,086
H61C	0,5021	-0,1983	0,2675	0,086

H62A	0,3034	-0,1406	0,3129	0,072
H62B	0,2551	-0,1173	0,2777	0,072
H62C	0,2958	-0,0128	0,2963	0,072
H71A	0,6137	-0,8737	0,3094	0,078
H71B	0,5365	-0,8947	0,3005	0,078
H71C	0,5663	-0,9295	0,3408	0,078
H72A	0,6363	-0,5594	0,3721	0,074
H72B	0,5660	-0,5296	0,3911	0,074
H72C	0,5836	-0,4807	0,3501	0,074
H81A	0,2796	-0,7008	0,3068	0,064
H81B	0,2830	-0,6601	0,2637	0,064
H81C	0,2380	-0,5906	0,2932	0,064
H82A	0,3880	-0,3192	0,3370	0,068
H82B	0,4577	-0,3858	0,3338	0,068
H82C	0,4062	-0,4185	0,3666	0,068
HT8A	0,5740	-0,7740	0,2434	0,062
HT8B	0,6001	-0,7125	0,2058	0,062
HT8C	0,5220	-0,7170	0,2147	0,062
HT8D	0,5203	-0,5049	0,2050	0,071
HT8E	0,5992	-0,4869	0,2022	0,071
HT8F	0,5572	-0,4187	0,2334	0,071
HT8G	0,6416	-0,5147	0,2839	0,077
HT8H	0,6760	-0,5729	0,2479	0,077
HT8I	0,6501	-0,6520	0,2819	0,077

Tab. 11.74: Bindungslängen in [pm] für **10**

In(1)-C(12)	213,2(7)	In(1)-C(11)	213,4(7)
In(1)-N(11)	226,1(5)	In(1)-Cl(1)	273,6(2)
Cl(1)-In(2)	292,6(2)	N(11)-N(12)	144,3(8)
N(12)-CT1	149,0(9)	CT1-CT11	147,4(1)
CT1-CT12	151,3(1)	CT1-CT13	151,6(1)

In(2)-C(22)	213,7(7)	In(2)-C(21)	214,7(7)
In(2)-N(21)	227,0(5)	In(2)-Cl(2)	281,85(2)
N(21)-N(22)	143,3(8)	N(22)-CT2	150,7(9)
CT2-CT22	147,5(2)	CT2-CT21	147,5(1)
CT2-CT23	154,4(1)	In(3)-C(32)	213,5(7)
In(3)-C(31)	214,4(6)	In(3)-Cl(3)	249,3(2)
In(3)-N(42)	260,8(5)	Cl(3)-In(4)	291,2(1)
In(4)-C(41)	213,3(6)	In(4)-C(42)	215,5(7)
In(4)-N(41)	230,7(5)	In(4)-Cl(4)	267,0(2)
Cl(4)-In(5)	278,26(1)	N(41)-N(42)	143,9(7)
N(42)-CT4	152,9(7)	CT4-CT41	150,4(8)
CT4-CT43	152,6(9)	CT4-CT42	153,1(9)
In(5)-C(51)	212,1(7)	In(5)-C(52)	211,9(7)
In(5)-Cl(5)	251,1(2)	In(5)-Cl(6)	292,3(1)
Cl(5)-In(6)	291,9(2)	In(6)-C(61)	213,0(8)
In(6)-C(62)	212,1(7)	In(6)-Cl(6)	251,1(2)
In(6)-Cl(8)	277,6(1)	In(7)-C(72)	214,7(7)
In(7)-C(71)	214,3(7)	In(7)-Cl(7)	248,8(2)
In(7)-N(82)	254,6(5)	Cl(7)-In(8)	292,0(1)
In(8)-C(81)	214,4(6)	In(8)-C(82)	214,5(6)
In(8)-N(81)	231,7(5)	In(8)-Cl(8)	266,5(2)
N(81)-N(82)	146,3(7)	N(82)-CT8	149,4(8)
CT8-CT82	151,9(9)	CT8-CT83	152,8(9)
CT8-CT81	153,9(9)		

Tab. 11.75: Bindungswinkel in [°] für **10**

C(12)-In(1)-C(11)	141,3(3)	C(12)-In(1)-N(11)	109,1(3)
C(11)-In(1)-N(11)	109,1(3)	C(12)-In(1)-Cl(1)	95,9(2)
C(11)-In(1)-Cl(1)	96,4(2)	N(11)-In(1)-Cl(1)	80,4(2)
In(1)-Cl(1)-In(2)	116,08(7)	N(12)-N(11)-In(1)	112,2(4)
N(11)-N(12)-CT1	114,0(6)	CT11-CT1-N(12)	109,4(7)

CT11-CT1-CT12	111,2(9)	N(12)-CT1-CT12	113,1(6)
T11-CT1-CT13	109,8(8)	N(12)-CT1-CT13	103,8(7)
CT12-CT1-CT13	109,2(8)	C(22)-In(2)-C(21)	142,2(3)
C(22)-In(2)-N(21)	108,9(3)	C(21)-In(2)-N(21)	108,8(3)
C(22)-In(2)-Cl(2)	93,7(3)	C(21)-In(2)-Cl(2)	96,4(2)
N(21)-In(2)-Cl(2)	78,5(2)	C(22)-In(2)-Cl(1)	95,6(2)
C(21)-In(2)-Cl(1)	91,7(2)	N(21)-In(2)-Cl(1)	74,3(2)
Cl(2)-In(2)-Cl(1)	152,84(6)	N(22)-N(21)-In(2)	113,9(4)
N(21)-N(22)-CT2	113,9(6)	CT22-CT2-CT21	114,1(12)
CT22-CT2-N(22)	109,4(8)	CT21-CT2-N(22)	110,1(7)
CT22-CT2-CT23	112(1)	CT21-CT2-CT23	107(1)
N(22)-CT2-CT23	103,2(7)	C(32)-In(3)-C(31)	146,4(3)
C(32)-In(3)-Cl(3)	102,6(2)	C(31)-In(3)-Cl(3)	110,3(2)
C(32)-In(3)-N(42)	98,5(2)	C(31)-In(3)-N(42)	90,1(2)
Cl(3)-In(3)-N(42)	86,5(1)	In(3)-Cl(3)-In(4)	103,50(5)
C(41)-In(4)-C(42)	148,2(3)	C(41)-In(4)-N(41)	103,2(2)
C(42)-In(4)-N(41)	107,4(2)	C(41)-In(4)-Cl(4)	101,3(2)
C(42)-In(4)-Cl(4)	90,3(2)	N(41)-In(4)-Cl(4)	83,6(1)
C(41)-In(4)-Cl(3)	88,6(2)	C(42)-In(4)-Cl(3)	90,3(2)
N(41)-In(4)-Cl(3)	76,4(1)	Cl(4)-In(4)-Cl(3)	159,37(5)
In(4)-Cl(4)-In(5)	126,68(6)	N(42)-N(41)-In(4)	116,4(3)
N(41)-N(42)-CT4	113,7(4)	N(41)-N(42)-In(3)	112,7(3)
CT4-N(42)-In(3)	118,9(3)	CT41-CT4-N(42)	109,0(5)
CT41-CT4-CT43	111,8(5)	N(42)-CT4-CT43	105,0(5)
CT41-CT4-CT42	110,3(6)	N(42)-CT4-CT42	109,1(5)
CT43-CT4-CT42	111,4(6)	C(51)-In(5)-C(52)	143,3(4)
C(51)-In(5)-Cl(5)	106,8(3)	C(52)-In(5)-Cl(5)	109,5(3)
C(51)-In(5)-Cl(4)	95,8(2)	C(52)-In(5)-Cl(4)	92,5(2)
Cl(5)-In(5)-Cl(4)	85,98(5)	C(51)-In(5)-Cl(6)	90,1(2)
C(52)-In(5)-Cl(6)	89,6(2)	Cl(5)-In(5)-Cl(6)	81,06(5)
Cl(4)-In(5)-Cl(6)	166,83(5)	In(5)-Cl(5)-In(6)	98,81(5)
C(61)-In(6)-C(62)	145,3(4)	C(61)-In(6)-Cl(6)	107,5(3)
C(62)-In(6)-Cl(6)	106,7(2)	C(61)-In(6)-Cl(8)	92,6(2)

C(62)-In(6)-Cl(8)	94,5(2)	Cl(6)-In(6)-Cl(8)	87,31(5)
C(61)-In(6)-Cl(5)	90,0(2)	C(62)-In(6)-Cl(5)	89,8(2)
Cl(6)-In(6)-Cl(5)	81,13(5)	Cl(8)-In(6)-Cl(5)	168,40(5)
In(6)-Cl(6)-In(5)	98,70(5)	C(72)-In(7)-C(71)	143,7(3)
C(72)-In(7)-Cl(7)	111,9(2)	C(71)-In(7)-Cl(7)	102,7(2)
C(72)-In(7)-N(82)	91,3(2)	C(71)-In(7)-N(82)	101,5(3)
Cl(7)-In(7)-N(82)	86,9(1)	In(7)-Cl(7)-In(8)	105,31(5)
C(81)-In(8)-C(82)	149,4(3)	C(81)-In(8)-N(81)	102,2(2)
C(82)-In(8)-N(81)	107,1(3)	C(81)-In(8)-Cl(8)	99,8(2)
C(82)-In(8)-Cl(8)	91,7(2)	N(81)-In(8)-Cl(8)	84,5(1)
C(81)-In(8)-Cl(7)	89,0(2)	C(82)-In(8)-Cl(7)	89,8(2)
N(81)-In(8)-Cl(7)	75,3(1)	Cl(8)-In(8)-Cl(7)	159,35(5)
In(8)-Cl(8)-In(6)	125,68(6)	N(82)-N(81)-In(8)	118,4(3)
N(81)-N(82)-CT8	114,1(5)	N(81)-N(82)-In(7)	112,7(3)
CT8-N(82)-In(7)	119,1(4)	N(82)-CT8-CT82	111,5(5)
N(82)-CT8-CT83	105,9(5)	CT82-CT8-CT83	110,6(6)
N(82)-CT8-CT81	109,3(5)	CT82-CT8-CT81	109,2(6)
CT83-CT8-CT81	110,3(6)		

Tab. 11.76: Torsionswinkel in [°] für **10**

C(12)-In(1)-Cl(1)-In(2)	-175,6(2)	C(11)-In(1)-Cl(1)-In(2)	-32,4(2)
N(11)-In(1)-Cl(1)-In(2)	76,00(15)	C(12)-In(1)-N(11)-N(12)	11,2(5)
C(11)-In(1)-N(11)-N(12)	-162,2(5)	Cl(1)-In(1)-N(11)-N(12)	104,3(5)
In(1)-N(11)-N(12)-CT1	174,2(5)	N(11)-N(12)-CT1-CT11	67,8(9)
N(11)-N(12)-CT1-CT12	-56,8(10)	N(11)-N(12)-CT1-CT13	-175,1(7)
In(1)-Cl(1)-In(2)-C(22)	93,0(3)	In(1)-Cl(1)-In(2)-C(21)	-49,8(2)
In(1)-Cl(1)-In(2)-N(21)	-158,94(17)	In(1)-Cl(1)-In(2)-Cl(2)	-157,50(9)
C(22)-In(2)-N(21)-N(22)	161,6(5)	C(21)-In(2)-N(21)-N(22)	-15,4(6)
Cl(2)-In(2)-N(21)-N(22)	-108,4(5)	Cl(1)-In(2)-N(21)-N(22)	71,0(5)
In(2)-N(21)-N(22)-CT2	-174,9(5)	N(21)-N(22)-CT2-CT22	-65,5(13)
N(21)-N(22)-CT2-CT21	60,6(11)	N(21)-N(22)-CT2-CT23	175,1(9)

C(32)-In(3)-Cl(3)-In(4)	121,2(2)	C(31)-In(3)-Cl(3)-In(4)	-65,4(2)
N(42)-In(3)-Cl(3)-In(4)	23,35(11)	In(3)-Cl(3)-In(4)-C(41)	-147,6(2)
In(3)-Cl(3)-In(4)-C(42)	64,2(2)	In(3)-Cl(3)-In(4)-N(41)	-43,65(13)
In(3)-Cl(3)-In(4)-Cl(4)	-27,63(16)	C(41)-In(4)-Cl(4)-In(5)	-145,5(2)
C(42)-In(4)-Cl(4)-In(5)	4,7(2)	N(41)-In(4)-Cl(4)-In(5)	112,20(14)
Cl(3)-In(4)-Cl(4)-In(5)	96,54(14)	C(41)-In(4)-N(41)-N(42)	154,6(4)
C(42)-In(4)-N(41)-N(42)	-16,8(4)	Cl(4)-In(4)-N(41)-N(42)	-105,1(4)
Cl(3)-In(4)-N(41)-N(42)	69,3(4)	In(4)-N(41)-N(42)-CT4	154,7(3)
In(4)-N(41)-N(42)-In(3)	-66,2(4)	C(32)-In(3)-N(42)-N(41)	-86,7(4)
C(31)-In(3)-N(42)-N(41)	125,9(4)	Cl(3)-In(3)-N(42)-N(41)	15,6(3)
C(32)-In(3)-N(42)-CT4	50,2(4)	C(31)-In(3)-N(42)-CT4	-97,2(4)
Cl(3)-In(3)-N(42)-CT4	152,4(3)	N(41)-N(42)-CT4-CT41	57,2(6)
In(3)-N(42)-CT4-CT41	-79,2(5)	N(41)-N(42)-CT4-CT43	177,1(5)
In(3)-N(42)-CT4-CT43	40,7(5)	N(41)-N(42)-CT4-CT42	-63,4(6)
In(3)-N(42)-CT4-CT42	160,2(4)	In(4)-Cl(4)-In(5)-C(51)	69,5(3)
In(4)-Cl(4)-In(5)-C(52)	-74,7(3)	In(4)-Cl(4)-In(5)-Cl(5)	175,93(9)
In(4)-Cl(4)-In(5)-Cl(6)	-174,0(2)	C(51)-In(5)-Cl(5)-In(6)	-83,5(2)
C(52)-In(5)-Cl(5)-In(6)	90,3(2)	Cl(4)-In(5)-Cl(5)-In(6)	-178,41(7)
Cl(6)-In(5)-Cl(5)-In(6)	3,89(7)	In(5)-Cl(5)-In(6)-C(61)	103,2(3)
In(5)-Cl(5)-In(6)-C(62)	-111,5(2)	In(5)-Cl(5)-In(6)-Cl(6)	-4,52(8)
In(5)-Cl(5)-In(6)-Cl(8)	0,5(4)	C(61)-In(6)-Cl(6)-In(5)	-83,3(2)
C(62)-In(6)-Cl(6)-In(5)	91,0(2)	Cl(8)-In(6)-Cl(6)-In(5)	-175,10(7)
Cl(5)-In(6)-Cl(6)-In(5)	3,88(7)	C(51)-In(5)-Cl(6)-In(6)	102,4(3)
C(52)-In(5)-Cl(6)-In(6)	-114,3(3)	Cl(5)-In(5)-Cl(6)-In(6)	-4,52(8)
Cl(4)-In(5)-Cl(6)-In(6)	-14,6(3)	C(72)-In(7)-Cl(7)-In(8)	69,7(2)
C(71)-In(7)-Cl(7)-In(8)	-121,6(2)	N(82)-In(7)-Cl(7)-In(8)	-20,44(13)
In(7)-Cl(7)-In(8)-C(81)	143,0(2)	In(7)-Cl(7)-In(8)-C(82)	-67,7(2)
In(7)-Cl(7)-In(8)-N(81)	40,10(13)	In(7)-Cl(7)-In(8)-Cl(8)	26,82(17)
C(81)-In(8)-Cl(8)-In(6)	142,1(2)	C(82)-In(8)-Cl(8)-In(6)	-9,4(2)
N(81)-In(8)-Cl(8)-In(6)	-116,44(14)	Cl(7)-In(8)-Cl(8)-In(6)	-103,54(14)
C(61)-In(6)-Cl(8)-In(8)	81,4(3)	C(62)-In(6)-Cl(8)-In(8)	-64,6(2)
Cl(6)-In(6)-Cl(8)-In(8)	-171,19(9)	Cl(5)-In(6)-Cl(8)-In(8)	-176,2(3)
C(81)-In(8)-N(81)-N(82)	-153,1(4)	C(82)-In(8)-N(81)-N(82)	17,9(4)

Cl(8)-In(8)-N(81)-N(82)	108,0(4)	Cl(7)-In(8)-N(81)-N(82)	-67,3(4)
In(8)-N(81)-N(82)-CT8	-152,8(4)	In(8)-N(81)-N(82)-In(7)	67,3(4)
C(72)-In(7)-N(82)-N(81)	-129,5(4)	C(71)-In(7)-N(82)-N(81)	84,7(4)
Cl(7)-In(7)-N(82)-N(81)	-17,6(3)	C(72)-In(7)-N(82)-CT8	92,8(5)
C(71)-In(7)-N(82)-CT8	-53,1(5)	Cl(7)-In(7)-N(82)-CT8	-155,4(4)
N(81)-N(82)-CT8-CT82	62,3(7)	In(7)-N(82)-CT8-CT82	-160,6(5)
N(81)-N(82)-CT8-CT83	-177,3(5)	In(7)-N(82)-CT8-CT83	-40,2(6)
N(81)-N(82)-CT8-CT81	-58,5(7)	In(7)-N(82)-CT8-CT81	78,6(6)

Tab. 11.77: Kristallstrukturdaten für **12**

Kristalldaten	
Formel	$C_{16}H_{26}In_2N_4$
Formelgewicht [g/mol]	504,05
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Z	2
Meßtemperatur [K]	193
Dichte [g/cm^3]	
a [pm]	888,34(8)
b [pm]	999,02(9)
c [pm]	1258,4(1)
α[°]	70,776
β[°]	84,632
γ[°]	65,699
V [10^{-30} m^3]	959,9(1)
μ [10^2 mm^{-1}]	2,404
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,36 x 0,18 x 0,06
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1{,}72 \leq \Theta \leq 26{,}06$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-10 \leq h \leq 10$
	$-12 \leq k \leq 12$
	$-15? \leq l \leq 15$
Symmetrieunabhängige Reflexe	3779 [R(int) = 0,0594]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	3068
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	219
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0201
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0479 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,404
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,705

Tab. 11.78: Ortskoordinaten und isotrope auslenkungsprarmeter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymetrischen Einheit von **12**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 6.1 zu entnehmen.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
In1	0,04315(2)	0,92555(2)	0,39369(1)	0,02753(6)
C1	0,1895(3)	0,6801(3)	0,4457(3)	0,0402(7)
C2	-0,0541(4)	1,0870(4)	0,2287(2)	0,0459(8)
N11	0,1533(2)	1,0276(3)	0,4814(2)	0,0282(5)
N12	0,3142(2)	0,9138(2)	0,5293(2)	0,0293(5)
C11	0,4444(3)	0,8889(3)	0,4554(2)	0,0282(5)
C12	0,5994(3)	0,7719(3)	0,5004(2)	0,0341(6)
C13	0,7321(3)	0,7429(3)	0,4324(3)	0,0369(6)
C14	0,7153(3)	0,8273(3)	0,3182(3)	0,0398(7)
C15	0,5618(3)	0,9410(3)	0,2731(2)	0,0376(6)
C16	0,4264(3)	0,9712(3)	0,3403(2)	0,0337(6)
In2	0,06441(2)	0,40209(2)	0,90847(1)	0,03016(6)
C3	-0,0267(4)	0,5481(4)	0,7386(2)	0,0425(7)
C4	0,2256(4)	0,1617(3)	0,9824(3)	0,0469(8)
N21	0,1523(3)	0,5319(3)	0,9843(2)	0,0301(5)
N22	0,3015(3)	0,4327(3)	1,0537(2)	0,0320(5)
C21	0,3684(3)	0,5006(3)	1,1075(2)	0,0319(6)
C22	0,5060(3)	0,4005(3)	1,1817(2)	0,0367(6)
C23	0,5758(4)	0,4574(4)	1,2405(2)	0,0420(7)
C24	0,5114(4)	0,6134(4)	1,2269(3)	0,0456(7)
C25	0,3764(4)	0,7128(4)	1,1544(3)	0,0469(7)
C26	0,3031(3)	0,6578(3)	1,0950(2)	0,0401(7)

Tab. 11.79: anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymetrischen Einheit von **12** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: $\exp[-2\pi^2(U_{11} * h^2a^2 + U_{22}k^2b^{*2} + \ldots + 2U_23klb^*c^*)]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,02519(9)	0,0275(1)	0,0286(1)	-0,00901(7)	0,00047(7)	-0,00933(7)
C1	0,038(1)	0,030(1)	0,048(2)	-0,014(1)	0,005(1)	-0,010(1)
C2	0,041(2)	0,049(2)	0,036(2)	-0,001(1)	-0,006(1)	-0,017(1)
N11	0,021(1)	0,027(1)	0,032(1)	-0,0078(9)	-0,0002(8)	-0,0091(8)
N12	0,0210(9)	0,034(1)	0,030(1)	-0,0101(9)	-0,0010(8)	-0,0090(8)
C11	0,027(1)	0,027(1)	0,033(1)	-0,013(1)	0,002(1)	-0,012(1)
C12	0,030(1)	0,031(1)	0,042(2)	-0,013(1)	-0,000(1)	-0,012(1)
C13	0,026(1)	0,033(1)	0,054(2)	-0,021(1)	0,003(1)	-0,010(1)
C14	0,034(1)	0,045(2)	0,052(2)	-0,030(1)	0,014(1)	-0,019(1)
C15	0,039(1)	0,045(2)	0,035(1)	-0,020(1)	0,010(1)	-0,021(1)
C16	0,031(1)	0,033(1)	0,036(1)	-0,013(1)	0,000(1)	-0,012(1)
In2	0,0283(1)	0,0328(1)	0,0257(1)	-0,00953(8)	-0,00180(7)	-0,00823(8)
C3	0,044(2)	0,052(2)	0,027(1)	-0,008(1)	-0,003(1)	-0,018(1)
C4	0,043(2)	0,037(2)	0,045(2)	-0,011(1)	0,002(1)	-0,004(1)
N21	0,025(1)	0,032(1)	0,028(1)	-0,0056(9)	-0,0021(9)	-0,0102(9)
N22	0,023(1)	0,032(1)	0,036(1)	-0,010(1)	-0,0041(9)	-0,0072(9)
C21	0,028(1)	0,035(1)	0,031(1)	-0,010(1)	0,002(1)	-0,013(1)
C22	0,031(1)	0,035(1)	0,040(1)	-0,009(1)	-0,002(1)	-0,012(1)
C23	0,037(1)	0,051(2)	0,039(2)	-0,011(1)	-0,003(1)	-0,022(1)
C24	0,049(2)	0,055(2)	0,046(2)	-0,021(1)	0,001(1)	-0,030(2)
C25	0,054(2)	0,037(2)	0,054(2)	-0,017(1)	0,000(2)	-0,021(1)
C26	0,038(1)	0,037(1)	0,041(2)	-0,010(1)	-0,004(1)	-0,013(1)

Tab. 11.80: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **12**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H1A	0,1737	0,6380	0,3913	0,048
H1B	0,1560	0,6319	0,5177	0,048
H1C	0,3041	0,6606	0,4514	0,048
H2A	0,0158	1,1411	0,1982	0,055
H2B	-0,1637	1,1601	0,2343	0,055
H2C	-0,0579	1,0316	0,1802	0,055
H111	0,159(4)	1,112(4)	0,447(3)	0,043(9)
H121	0,339(3)	0,933(3)	0,587(2)	0,030(7)
H12	0,6131	0,7119	0,5789	0,041
H13	0,8378	0,6632	0,4644	0,044
H14	0,8085	0,8071	0,2715	0,048
H15	0,5487	0,9996	0,1944	0,045
H16	0,3203	1,0490	0,3075	0,040
H3A	0,0583	0,5771	0,6985	0,051
H3B	-0,1215	0,6396	0,7405	0,051
H3C	-0,0574	0,4926	0,7014	0,051
H4A	0,1809	0,0981	0,9653	0,056
H4B	0,2348	0,1372	1,0626	0,056
H4C	0,3330	0,1427	0,9522	0,056
H211	0,165(4)	0,609(4)	0,935(3)	0.05(1)
H221	0,382(4)	0,376(4)	1,016(3)	0.045(9)
H22	0,5522	0,2914	1,1919	0,044
H23	0,6701	0,3876	1,2913	0,050
H24	0,5605	0,6524	1,2679	0,055
H25	0,3319	0,8218	1,1445	0,056
H26	0,2076	0,7283	1,0455	0,048

Tab. 11.81: Bindungslängen in [pm] für **12**

In(1)-C(1)	214,7(3)	In(1)-C(2)	215,5(3)
In(1)-N(11)	223,2(2)	In(1)-N(11)♯1	224,4(2)
In(1)-In(1)♯1	335,51(4)	N(11)-N(12)	143,9(3)
N(11)-In(1)♯1	224,4(2)	N(12)-C(11)	140,6(3)
C(11)-C(16)	139,7(4)	C(11)-C(12)	140,3(3)
C(12)-C(13)	137,8(4)	C(13)-C(14)	139,2(4)
C(14)-C(15)	138,5(4)	C(15)-C(16)	138,9(4)
In(2)-C(4)	215,2(3)	In(2)-C(3)	215,6(2)
In(2)-N(21)	223,4(2)	In(2)-N(21)♯2	223,9(2)
In(2)-In(2)♯2	332,79(5)	N(21)-N(22)	143,8(3)
N(21)-In(2)♯2	223,9(2)	N(22)-C(21)	140,8(4)
C(21)-C(26)	139,0(4)	C(21)-C(22)	139,9(3)
C(22)-C(23)	138,2(4)	C(23)-C(24)	137,6(4)
C(24)-C(25)	137,3(4)	C(25)-C(26)	139,3(4)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.82: Bindungswinkel in [°] für **12**

C(1)-In(1)-C(2)	130,1(1)	C(1)-In(1)-N(11)	107,3(1)
C(2)-In(1)-N(11)	109,3(1)	C(1)-In(1)-N(11)♯1	107,6(1)
C(2)-In(1)-N(11)♯1	109,3(1)	N(11)-In(1)-N(11)♯1	82,88(8)
N(12)-N(11)-In(1)	108,8(2)	N(12)-N(11)-In(1)♯1	115,1(1)
In(1)-N(11)-In(1)♯1	97,13(8)	C(11)-N(12)-N(11)	117,3(2)
C(16)-C(11)-C(12)	118,8(3)	C(16)-C(11)-N(12)	123,7(2)
C(12)-C(11)-N(12)	117,5(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120,2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121,0(2)	C(15)-C(14)-C(13)	118,9(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120,9(3)	C(15)-C(16)-C(11)	120,2(2)
C(4)-In(2)-C(3)	133,7(1)	C(4)-In(2)-N(21)	105,4(1)
C(3)-In(2)-N(21)	107,2(1)	C(4)-In(2)-N(21)♯2	109,9(1)
C(3)-In(2)-N(21)♯2	105,2(1)	N(21)-In(2)-N(21)♯2	83,86(9)
N(22)-N(21)-In(2)	112,2(2)	N(22)-N(21)-In(2)♯2	110,4(2)
In(2)-N(21)-In(2)♯2	96,14(9)	C(21)-N(22)-N(21)	117,7(2)
C(26)-C(21)-C(22)	118,6(3)	C(26)-C(21)-N(22)	124,4(2)
C(22)-C(21)-N(22)	116,9(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120,5(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120,5(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119,6(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120,9(3)	C(21)-C(26)-C(25)	119,9(3)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.83: Torsionswinkel in [°] für **12**

C(1)-In(1)-N(11)-N(12)	13,3(2)	C(2)-In(1)-N(11)-N(12)	-132,3(2)
N(11)♯1-In(1)-N(11)-N(12)	119,6(2)	C(1)-In(1)-N(11)-In(1)♯1	-106,3(1)
C(2)-In(1)-N(11)-In(1)♯1	108,0(1)	N(11)♯1-In(1)-N(11)-In(1)♯1	0,0
In(1)-N(11)-N(12)-C(11)	76,9(2)	In(1)♯1-N(11)-N(12)-C(11)	-175,3(2)
N(11)-N(12)-C(11)-C(16)	2,0(4)	N(11)-N(12)-C(11)-C(12)	-176,5(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	2,0(4)	N(12)-C(11)-C(12)-C(13)	-179,5(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,6(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,6(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0,2(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1,2(4)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-2,3(4)	N(12)-C(11)-C(16)-C(15)	179,2(3)
C(4)-In(2)-N(21)-N(22)	5,9(2)	C(3)-In(2)-N(21)-N(22)	-140,8(2)
N(21)♯2-In(2)-N(21)-N(22)	115,0(2)	C(4)-In(2)-N(21)-In(2)♯2	-109,0(1)
C(3)-In(2)-N(21)-In(2)♯2	104,1(1)	N(21)♯2-In(2)-N(21)-In(2)♯2	0,000(2)
In(2)-N(21)-N(22)-C(21)	-179,2(2)	In(2)♯2-N(21)-N(22)-C(21)	-73,3(2)
N(21)-N(22)-C(21)-C(26)	-2,3(4)	N(21)-N(22)-C(21)-C(22)	175,0(2)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-0,5(4)	N(22)-C(21)-C(22)-C(23)	-178,0(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0,1(5)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,1(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0,4(5)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1,0(4)
N(22)-C(21)-C(26)-C(25)	178,3(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-1,0(5)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durchfolgende Symmetrieoperationen erzeugt: ♯1 -x,-y+2,-z+1 ♯2 -x,-y+1,-z+2

Tab. 11.84: Kristallstrukturdaten für **13**

Kristalldaten	
Formel	$C_{25}H_{33}N_2In$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Z	4
Meßtemperatur [K]	293(2)
Dichte [g/cm^3]	1,355
a [pm]	915,99(4)
b [pm]	1345,99(7)
c [pm]	1894,0(1)
α[°]	90
β[°]	90
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	2335,1(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,024
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,24 x 0,10 x 0,04
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$1{,}86 \leq \Theta \leq 26{,}19$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-11 \leq h \leq 11$
	$-16 \leq k \leq 16$
	$-23 \leq l \leq 23$
Symmetrieunabhängige Reflexe	2441 [R(int) = 0,0356]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	2191
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	149
$R = \lvert\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert\rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0201
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0541 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{-30} e/m^3)	0,322
min. Restelektronendichte (10^{-30} e/m^3)	-0,821

Tab. 11.85: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **13**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 6.2 zu entnehmen

In1	0,45484(2)	0,2500	0,347465(8)	0,02942(7)
C11	0,5497(2)	0,1019(1)	0,3658(1)	0,0394(4)
C12	0,4303(2)	0,0276(1)	0,36276(9)	0,0343(3)
C13	0,3566(2)	-0,0034(1)	0,4230(1)	0,0430(4)
C14	0,2409(2)	-0,0699(2)	0,4188(1)	0,0572(5)
C15	0,1962(2)	-0,1065(2)	0,3551(1)	0,0613(6)
C16	0,2678(2)	-0,0771(2)	0,2947(1)	0,0553(5)
C17	0,3829(2)	-0,0113(1)	0,2981(1)	0,0425(4)
C21	0,2616(2)	0,2500	0,2777(1)	0,0361(5)
C22	0,1270(2)	0,2500	0,3212(1)	0,0313(4)
C23	0,0643(2)	0,1612(2)	0,34526(8)	0,0361(4)
C24	-0,0534(2)	0,1615(2)	0,3913(1)	0,0409(4)
C25	-0,1130(3)	0,2500	0,4147(1)	0,0428(6)
N1	0,3146(2)	0,2500	0,4514(1)	0,0362(4)
H1	0,257(2)	0,200(2)	0,450(1)	0,053(6)
N2	0,3952(2)	0,2500	0,5163(1)	0,0384(5)
H2	0,455(3)	0,216(3)	0,517(2)	0,020(9)
CT1	0,3086(2)	0,2500	0,5819(1)	0,0362(5)
CT11	0,4205(3)	0,2500	0,6411(1)	0,0405(6)
CT12	0,2153(2)	0,1560(2)	0,5860(1)	0,0632(6)

Tab. 11.86: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **13** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} $k^2$2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0263(1)	0,0287(1)	0,0331(1)	0,000	0,00013(6)	0,000
C11	0,0298(8)	0,033(1)	0,055(1)	0,0047(8)	-0,0018(6)	0,0025(7)
C12	0,0325(7)	0,0276(8)	0,0428(8)	0,0033(7)	0,0025(6)	0,0043(6)
C13	0,0452(9)	0,040(1)	0,0436(9)	0,0078(8)	0,0041(8)	0,0039(8)
C14	0,050(1)	0,046(1)	0,074(1)	0,019(1)	0,020(1)	-0,0014(9)
C15	0,044(1)	0,035(1)	0,104(2)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,0084(9)
C16	0,052(1)	0,040(1)	0,072(1)	-0,017(1)	-0,006(1)	-0,0007(9)
C17	0,0461(9)	0,036(1)	0,0448(9)	-0,0049(7)	0,0054(7)	0,0029(8)
C21	0,034(1)	0,047(1)	0,026(1)	0,000	-0,0033(9)	0,000
C22	0,026(1)	0,039(1)	0,028(1)	0,000	-0,0080(8)	0,000
C23	0,0312(8)	0,037(1)	0,0391(9)	-0,0038(7)	-0,0064(6)	0,0003(7)
C24	0,0331(8)	0,044(1)	0,0447(9)	0,0053(8)	-0,0048(7)	-0,0076(7)
C25	0,030(1)	0,058(2)	0,040(1)	0,000	0,0016(9)	0,000
N1	0,0306(9)	0,048(1)	0,029(1)	0,000	-0,0028(7)	0,000
N2	0,026(1)	0,059(2)	0,029(1)	0,000	-0,0026(8)	0,000
CT1	0,031(1)	0,047(1)	0,029(1)	0,000	0,0008(8)	0,000
CT11	0,047(1)	0,044(2)	0,029(1)	0,000	-0,0053(10)	0,000
CT12	0,060(1)	0,089(2)	0,040(1)	0,002(1)	0,0033(9)	-0,035(1)

Tab. 11.87: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **13**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

H11A	0,6217	0,0876	0,3305	0,047
H11B	0,5961	0,0999	0,4113	0,047
H13	0,3863	0,0214	0,4684	0,052
H14	0,1917	-0,0903	0,4612	0,069
H15	0,1158	-0,1522	0,3525	0,074
H16	0,2373	-0,1027	0,2498	0,066
H17	0,4315	0,0082	0,2554	0,051
H21A	0,2632	0,3078	0,2480	0,043
H21B	0,2632	0,1922	0,2480	0,043
H23	0,1037	0,0990	0,3295	0,043
H24	-0,0940	0,0997	0,4071	0,049
H25	-0,1943	0,2500	0,4467	0,051
HT1A	0,4674	0,1863	0,6432	0,049
HT1B	0,3726	0,2632	0,6852	0,049
HT1C	0,4922	0,3005	0,6323	0,049
HT1D	0,1455	0,1561	0,5482	0,076
HT1E	0,1649	0,1543	0,6305	0,076
HT1F	0,2769	0,0986	0,5820	0,076

Tab. 11.88: Bindungslängen in [pm] für **13**

In(1)-C(11)♯1	220,2(2)	In(1)-C(11)	220,2(2)
In(1)-C(21)	220,8(2)	In(1)-N(1)	235,1(2)
C(11)-C(12)	148,3(2)	C(12)-C(13)	139,1(2)
C(12)-C(17)	140,1(2)	C(13)-C(14)	139,0(3)
C(14)-C(15)	136,7(3)	C(15)-C(16)	137,7(3)
C(16)-C(17)	137,9(3)	C(21)-C(22)	148,3(3)
C(22)-C(23)	140,1(2)	C(22)-C(23)♯1	140,1(2)
C(23)-C(24)	138,7(2)	C(24)-C(25)	138,2(2)
C(25)-C(24)♯1	138,2(2)	N(1)-N(2)	143,3(3)
N(2)-CT1	147,5(3)	CT1-CT11	151,9(3)
CT1-CT12♯1	152,9(2)	CT1-CT12	152,9(2)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.89: Bindungswinkel in [°] für **13**

C(11)♯1-In(1)-C(11)	129,66(9)	C(11)♯1-In(1)-C(21)	114,27(5)
C(11)-In(1)-C(21)	114,27(5)	C(11)♯1-In(1)-N(1)	94,76(6)
C(11)-In(1)-N(1)	94,76(6)	C(21)-In(1)-N(1)	93,63(7)
C(12)-C(11)-In(1)	108,2(1)	C(13)-C(12)-C(17)	117,0(2)
C(13)-C(12)-C(11)	121,8(2)	C(17)-C(12)-C(11)	121,0(2)
C(14)-C(13)-C(12)	121,1(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120,7(2)
C(14)-C(15)-C(16)	119,1(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120,7(2)
C(16)-C(17)-C(12)	121,2(2)	C(22)-C(21)-In(1)	109,4(1)
C(23)-C(22)-C(23)♯1	117,0(2)	C(23)-C(22)-C(21)	121,3(1)
C(23)♯1-C(22)-C(21)	121,3(1)	C(24)-C(23)-C(22)	121,3(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120,7(2)	C(24)-C(25)-C(24)♯1	118,9(2)
N(2)-N(1)-In(1)	115,8(1)	N(1)-N(2)-CT1	116,4(2)
N(2)-CT1-CT11	104,9(2)	N(2)-CT1-CT12♯1	110,1(1)
CT11-CT1-CT12♯1	109,8(1)	N(2)-CT1-CT12	110,1(1)
CT11-CT1-CT12	109,8(1)	CT12♯1-CT1-CT12	111,7(3)

Symmetrieäquvialente Atome wurden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.90: Torsionswinkel in [°] für **13**

C(11)♯1-In(1)-C(11)-C(12)	165,52(8)	C(21)-In(1)-C(11)-C(12)	-30,8(2)
N(1)-In(1)-C(11)-C(12)	65,3(1)	In(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-93,2(2)
In(1)-C(11)-C(12)-C(17)	84,0(2)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	177,1(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,0(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0,3(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0,2(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0,1(3)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0,3(3)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-177,1(2)	C(11)♯1-In(1)-C(21)-C(22)	-96,88(6)
C(11)-In(1)-C(21)-C(22)	96,88(6)	N(1)-In(1)-C(21)-C(22)	0,0
In(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-87,1(2)	In(1)-C(21)-C(22)-C(23)♯1	87,1(2)
C(23)♯1-C(22)-C(23)-C(24)	-0,7(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	173,9(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,3(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(24)♯1	0,2(3)
C(11)♯1-In(1)-N(1)-N(2)	-65,26(5)	C(11)-In(1)-N(1)-N(2)	65,26(5)
C(21)-In(1)-N(1)-N(2)	180,0	In(1)-N(1)-N(2)-CT1	180,0
N(1)-N(2)-CT1-CT11	180,0	N(1)-N(2)-CT1-CT12♯1	-61,8(2)
N(1)-N(2)-CT1-CT12	61,8(2)		

Symmetrieäquvialente Atome wurden durchfolgende Symmetrieoperation erzeugt: ♯1 x,-y+1/2,z

Tab. 11.91: Kristallstrukturdaten für **14**

Kristalldaten	
Formel	$C_{12}H_{27}In$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Meßtemperatur [K]	193(2)
Dichte [g/cm]	1,296
a [pm]	1487,32(8)
b [pm]	918,37(6)
c [pm]	1113,57(6)
α[°]	90
β[°]	74,695(6)
γ[°]	90
V [10^{-30} m^3]	1467,1(2)
μ [10^2 mm^{-1}]	1,577
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,45 x 0,24 x 0,18
Datensammlung:	
Gerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-Kα, Graphitmonochromator
Meßbereich [°]	$2{,}63 \leq \Theta \leq 25{,}84$
Gem. Bereich des reziproken Raumes	$-18 \leq h \leq 18$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-13 \leq l \leq 13$
Symmetrieunabhängige Reflexe	2734 [R(int) = 0,0606]
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	1641
Auswertung:	
Programm: SHELXTL, SHELXL-97 [82]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	215
$R = \lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert / \lvert F_0 \rvert$ $(F > 4\sigma(F))$	0,0268
$wR^2 = w(\lvert F_0 \rvert - \lvert F_c \rvert^2)^2 / w(F_0^2))^2$	0,0680 (alle Daten)
max. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	0,698
min. Restelektronendichte (10^{30} e/m^3)	-0,729

Tab. 11.92: Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **14**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 6.3 zu entnehmen

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
In1	0,75189(2)	0,16595(2)	0,75463(3)	0,0394(1)
CT1	0,6306(3)	0,3019(5)	0,8478(4)	0,049(1)
CT11	0,5453(7)	0,216(1)	0,899(1)	0,076(3)
CT12	0,6548(6)	0,387(1)	0,9535(9)	0,069(3)
CT13	0,6133(9)	0,415(1)	0,754(1)	0,083(3)
CT1A	0,538(1)	0,222(3)	0,827(3)	0,072(7)
CT1B	0,614(2)	0,295(4)	0,992(2)	0,086(9)
CT1C	0,624(3)	0,451(2)	0,809(3)	0,10(1)
CT2	0,8745(3)	0,2774(5)	0,6335(4)	0,052(1)
CT21	0,906(3)	0,429(4)	0,689(4)	0,10(1)
CT22	0,952(2)	0,189(4)	0,608(4)	0,083(7)
CT23	0,846(1)	0,331(3)	0,514(2)	0,069(5)
CT2A	0,971(2)	0,191(3)	0,629(3)	0,090(5)
CT2B	0,869(2)	0,268(3)	0,501(1)	0,083(6)
CT2C	0,882(2)	0,424(2)	0,680(2)	0,059(4)
CT3	0,7481(4)	-0,0753(4)	0,7688(4)	0,051(1)
CT31	0,837(1)	-0,132(1)	0,800(2)	0,090(5)
CT32	0,742(1)	-0,136(1)	0,650(1)	0,083(5)
CT33	0,665(1)	-0,125(1)	0,873(1)	0,098(6)
CT3A	0,657(1)	-0,127(1)	0,738(2)	0,112(9)
CT3B	0,827(2)	-0,139(2)	0,663(2)	0,17(2)
CT3C	0,748(2)	-0,125(2)	0,889(2)	0,14(1)

Tab. 11.93: Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von **14** (außer Wasserstoffatomen). Die Parameter U_{ij} [10^{-22} m^2] beziehen sich auf den Ausdruck: exp[-2 π^2(U_{11} h^2 a^{*2}+U_{22} $k^2$2 b^{*2} ... + 2 h k a* b* U_{12}]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0351(2)	0,0255(1)	0,0506(2)	-0,0013(2)	0,0009(1)	-0,0009(2)
CT1	0,033(3)	0,046(3)	0,064(3)	-0,008(2)	-0,003(2)	0,013(2)
CT11	0,047(6)	0,081(5)	0,096(8)	-0,018(5)	-0,013(6)	0,014(4)
CT12	0,040(5)	0,082(6)	0,076(6)	-0,028(5)	0,002(4)	0,011(4)
CT13	0,075(6)	0,077(8)	0,096(8)	0,004(5)	-0,020(6)	0,034(6)
CT1A	0,004(9)	0,11(2)	0,09(2)	-0,02(2)	-0,00(1)	0,012(9)
CT1B	0,09(2)	0,10(2)	0,05(1)	-0,00(1)	0,01(1)	0,01(2)
CT1C	0,14(3)	0,03(1)	0,12(3)	-0,01(1)	0,02(2)	0,04(1)
CT2	0,044(3)	0,053(3)	0,053(2)	-0,002(2)	0,002(2)	-0,016(2)
CT21	0,08(2)	0,07(1)	0,16(2)	-0,00(1)	-0,05(2)	-0,04(1)
CT22	0,013(9)	0,09(1)	0,12(2)	0,02(1)	0,004(9)	-0,022(6)
CT2A	0,01(1)	0,10(1)	0,12(1)	-0,033(9)	0,019(8)	0,002(8)
CT2B	0,10(1)	0,08(1)	0,045(5)	0,005(5)	0,005(6)	-0,043(9)
CT2C	0,039(8)	0,055(6)	0,074(8)	-0,010(5)	0,002(7)	-0,035(5)
CT3	0,059(3)	0,022(2)	0,071(3)	0,000(2)	-0,013(2)	-0,003(2)
CT31	0,104(9)	0,043(7)	0,13(2)	0,008(7)	-0,05(1)	0,009(6)
CT32	0,12(2)	0,042(6)	0,089(7)	-0,010(5)	-0,042(9)	-0,011(8)
CT33	0,11(1)	0,042(7)	0,11(1)	0,026(6)	0,008(9)	-0,015(7)
CT3A	0,13(1)	0,034(7)	0,21(2)	0,025(9)	-0,10(2)	-0,033(8)
CT3B	0,16(2)	0,027(8)	0,25(3)	-0,01(1)	0,10(2)	0,01(1)
CT3C	0,27(4)	0,06(1)	0,13(1)	0,05(1)	-0,12(2)	-0,03(1)

Tab. 11.94: Ortsparameter der Wasserstoffatome von **14**. Für den Auslenkungsparameter wurde der 1,5-fache Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugrundegelegt.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
HT1A	0,4959	0,2798	0,9417	0,114
HT1B	0,5569	0,1455	0,9571	0,114
HT1C	0,5276	0,1670	0,8330	0,114
HT1D	0,7094	0,4457	0,9202	0,104
HT1E	0,6667	0,3208	1,0139	0,104
HT1F	0,6036	0,4497	0,9926	0,104
HT1G	0,5667	0,4832	0,7970	0,124
HT1H	0,5923	0,3668	0,6904	0,124
HT1I	0,6702	0,4664	0,7176	0,124
HT1J	0,4834	0,2658	0,8806	0,108
HT1K	0,5396	0,1203	0,8474	0,108
HT1L	0,5366	0,2321	0,7421	0,108
HT1M	0,6678	0,3335	1,0145	0,130
HT1N	0,6043	0,1961	1,0200	0,130
HT1O	0,5604	0,3524	1,0319	0,130
HT1P	0,6169	0,4516	0,7257	0,160
HT1Q	0,6800	0,5021	0,8105	0,160
HT1R	0,5714	0,4968	0,8642	0,160
HT2A	0,9313	0,4069	0,7577	0,156
HT2B	0,8524	0,4909	0,7169	0,156
HT2C	0,9520	0,4775	0,6250	0,156
HT2D	1,0056	0,2429	0,5626	0,125
HT2E	0,9425	0,1073	0,5585	0,125
HT2F	0,9625	0,1539	0,6844	0,125
HT2G	0,8950	0,3901	0,4646	0,104
HT2H	0,7898	0,3875	0,5396	0,104
HT2I	0,8358	0,2484	0,4672	0,104
HT2J	0,9653	0,0909	0,6082	0,134

HT2K	0,9841	0,1970	0,7091	0,134
HT2L	1,0217	0,2349	0,5674	0,134
HT2M	0,9248	0,3079	0,4469	0,125
HT2N	0,8161	0,3228	0,4920	0,125
HT2O	0,8625	0,1683	0,4796	0,125
HT2P	0,8928	0,4182	0,7614	0,089
HT2Q	0,8256	0,4764	0,6849	0,089
HT2R	0,9335	0,4735	0,6246	0,089
HT3A	0,8391	-0,0975	0,8805	0,135
HT3B	0,8911	-0,0995	0,7383	0,135
HT3C	0,8361	-0,2374	0,8009	0,135
HT3D	0,7441	-0,2404	0,6552	0,124
HT3E	0,7948	-0,1026	0,5860	0,124
HT3F	0,6857	-0,1055	0,6335	0,124
HT3G	0,6702	-0,2287	0,8862	0,148
HT3H	0,6084	-0,1054	0,8520	0,148
HT3I	0,6656	-0,0753	0,9492	0,148
HT3J	0,6578	-0,2322	0,7322	0,168
HT3K	0,6544	-0,0871	0,6593	0,168
HT3L	0,6043	-0,0967	0,8018	0,168
HT3M	0,8864	-0,1164	0,6774	0,262
HT3N	0,8240	-0,0988	0,5847	0,262
HT3O	0,8202	-0,2434	0,6607	0,262
HT3P	0,7536	-0,2293	0,8888	0,214
HT3Q	0,6923	-0,0957	0,9485	0,214
HT3R	0,8013	-0,0837	0,9123	0,214

Tab. 11.95: Bindungslängen in [pm] für **14**

CT1-CT11	147,6(1)	CT1-CT1A	162(2)
CT1-CT12	153,6(8)	CT1-CT1B	157(2)
CT1-CT13	154(1)	CT1-CT1C	144(2)
CT2-CT21	164(3)	CT2-CT2A	163(2)
CT2-CT22	138(3)	CT2-CT2B	150(1)
CT2-CT23	157(2)	CT2-CT2C	145(2)
CT3-CT31	154(1)	CT3-CT3A	155(1)
CT3-CT32	144(1)	CT3-CT3B	154(1)
CT3-CT33	152(1)	CT3-CT3C	142(1)
In(1)-CT1	221,4(4)	In(1)-CT2	221,3(5)
In(1)-CT3	222,0(3)		

Tab. 11.96: Bindungswinkel in [°] für **14**

CT1-In(1)-CT2	117,5(2)	CT1-In(1)-CT3	121,8(2)
CT2-In(1)-CT3	120,4(2)	CT1C-CT1-CT11	120(2)
CT11-CT1-CT12	109,0(6)	CT11-CT1-CT13	110,1(6)
CT12-CT1-CT13	106,6(6)	CT1C-CT1-CT1B	110(1)
CT1C-CT1-CT1A	105(2)	CT1B-CT1-CT1A	102(1)
CT1C-CT1-In(1)	120(1)	CT11-CT1-In(1)	113,1(4)
CT12-CT1-In(1)	108,7(3)	CT13-CT1-In(1)	109,0(5)
CT1B-CT1-In(1)	110,3(9)	CT1A-CT1-In(1)	107,1(8)
CT2C-CT2-CT2B	115(1)	CT22-CT2-CT23	114(2)
CT22-CT2-CT21	105(2)	CT23-CT2-CT21	102(2)
CT2C-CT2-CT2A	107(1)	CT2B-CT2-CT2A	102(1)
CT22-CT2-In(1)	111(2)	CT2C-CT2-In(1)	109,9(9)
CT2B-CT2-In(1)	108,8(6)	CT23-CT2-In(1)	107,2(8)
CT21-CT2-In(1)	115(2)	CT2A-CT2-In(1)	111(1)
CT32-CT3-CT33	110,5(8)	CT32-CT3-CT31	109,1(9)
CT33-CT3-CT31	106,7(8)	CT3C-CT3-CT3B	113(1)
CT3C-CT3-CT3A	109(1)	CT3B-CT3-CT3A	103(1)
CT3C-CT3-In(1)	112,4(6)	CT32-CT3-In(1)	109,1(5)
CT33-CT3-In(1)	111,0(5)	CT31-CT3-In(1)	110,5(5)
CT3B-CT3-In(1)	109,1(7)	CT3A-CT3-In(1)	107,5(5)

Tab. 11.97: Torsionswinkel in [°] für **14**

CT2-In(1)-CT1-CT1C	13(2)	CT3-In(1)-CT1-CT1C	-161(2)
CT2-In(1)-CT1-CT11	165,4(6)	CT3-In(1)-CT1-CT11	-9,9(6)
CT2-In(1)-CT1-CT12	-73,3(6)	CT3-In(1)-CT1-CT12	111,4(6)
CT2-In(1)-CT1-CT13	42,6(6)	CT3-In(1)-CT1-CT13	-132,7(5)
CT2-In(1)-CT1-CT1B	-116(2)	CT3-In(1)-CT1-CT1B	68(2)
CT2-In(1)-CT1-CT1A	133(1)	CT3-In(1)-CT1-CT1A	-42(1)
CT1-In(1)-CT2-CT22	164(2)	CT3-In(1)-CT2-CT22	-20(2)
CT1-In(1)-CT2-CT2C	31(1)	CT3-In(1)-CT2-CT2C	-153(1)
CT1-In(1)-CT2-CT2B	-96(1)	CT3-In(1)-CT2-CT2B	79(1)
CT1-In(1)-CT2-CT23	-70(1)	CT3-In(1)-CT2-CT23	105(1)
CT1-In(1)-CT2-CT21	43(2)	CT3-In(1)-CT2-CT21	-141(2)
CT1-In(1)-CT2-CT2A	150(1)	CT3-In(1)-CT2-CT2A	-33(1)
CT1-In(1)-CT3-CT3C	-71(1)	CT2-In(1)-CT3-CT3C	113(1)
CT1-In(1)-CT3-CT32	107,2(8)	CT2-In(1)-CT3-CT32	-68,0(8)
CT1-In(1)-CT3-CT33	-14,8(7)	CT2-In(1)-CT3-CT33	170,1(7)
CT1-In(1)-CT3-CT31	-132,9(8)	CT2-In(1)-CT3-CT31	52,0(8)
CT1-In(1)-CT3-CT3B	161(1)	CT2-In(1)-CT3-CT3B	-13(1)
CT1-In(1)-CT3-CT3A	49(1)	CT2-In(1)-CT3-CT3A	-125,6(9)

LITERATURVERZEICHNIS

[1] C.-M. Zetterling, M. Österling, K. Wongchotigul, M. G. Spencer, X. Tang, C. I. Harris, N. Nordell, S. S.Wong. *J. Appl. Phys* **82**, 2990–2995 (1997).

[2] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischauer. *Appl. Phys. Lett* **72**, 2400–2402 (1998).

[3] S. Strite, H. Morkoç. *J. Vac. Sci. Tech. B* **10**, 1237–1266 (1992).

[4] S. Strite, M. E. Lin, H. Morkoç. *Thin Solid Films* **231**, 197–210 (1993).

[5] C. I. Foxon, J. W. Orton. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1–75 (1998).

[6] H. Morkoç, S. Strite, G.-B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.* **76**, 1363–1398 (1994).

[7] M. Grandjean, J. Massies, J. Martinez, P. Venneguez, M. Leroux, M. Laugt. *J. Cryst. Growth* **178**, 220–228 (1997).

[8] A. Dadgar, J. Christen, T. Rieman, S. Richter, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, A. Alam, M. Henken. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2211 (2001).

[9] P. Javorka, A. Alam, N. Nastase, M. Marso, H. Hardtdegen, M. Heuken, H. Lüth, P. Kordos. *Electr. Lett* **37**, 1364 (2001).

[10] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode*. Springer Verlag, Berlin, (1997).

[11] J. Wu, W. Walukiewicz, E. E. Haller, L. Hai, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Naishi. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).

[12] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Auflage, (1995).

[13] R. Dinnebier, J. Müller. *Inorg. Chem.* **42**, 1204–1210 (2003).

[14] R. Dorn, M. Müller, J. Lorberth, G. Zimmermann, H. Protzmann, W. Stolz, E. O. Göbel. *Mat. Scie. Eng.* **B17**, 25–28 (1993).

[15] Fischer, R. A. *Chem. in uns. Zeit* **3**, 141 (1995).

[16] A. C. Jones, P. A. Lane, T. Martin, C. R. Whitehouse. *Mat. Scie. Eng.* **B17**, 1–8 (1993).

[17] P. A. Lane, T. Martin, R. W. Freer, M. R. Houlton, P. D. J. Calcott, D. Lee, A. D. Pitt, A. C. Jones, S. Ruthworth. *Mat. Scie. Eng.* **B17**, 15–20 (1993).

[18] H. Okumura, S. Misawa, S. Yoshida. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1058 (1991).

[19] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yagouchi, R. Ito, S. Fukatsu, Y. Shirak. *J. Crystal Growth* **124**, 439 (1992).

[20] H. Okumura, S. Yoshida, S. Misawa, E. Sakuma. *J. Crystal Growth* **120**, 114 (1992).

[21] S. Fujieda, M. Mizuta, Y. Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 2067 (1987).

[22] J. Weidlein, S. Kühner, H. D. Hausen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 13 (1998).

[23] R. J. Wehmschulte, P. P. Power. *Inorg. Chem.* **35**, 2717 (1996).

[24] J. D. Fischer, P. J. Shapiro, G. P. A.Yap, A. L. Rheingold. *Inorg. Chem.* **35**, 271–272 (1996).

[25] S. Schulz, A. Voigt, H. W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer. *Organometallics* **15**, 5252–5253 (1996).

[26] S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrik. *Angew. Chem.* **106**, 1052–1054 (1994).

[27] K. M. Waggoner, P. P. Power. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3385–3393 (1991).

[28] R. Riedel, U. Klingenbiel, S. Schaible, M. Noltemeyer, E. Werner. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **603**, 119 (1991).

[29] K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, S. R. Masuda. *Inorg. Chem.* **29**, 4252–4255 (1990).

[30] L. V. Interrante, G. A. Siegel, M. Garbauskas. *Inorg. Chem.* **28**, 252 (1989).

[31] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power. *Angew. Chem.* **100**, 1765–1766 (1988).

[32] L. V. Interrante, G. A. Siegel. *Inorg. Chem.* **27**, 351 (1988).

[33] G. Sonnek, M. Päch. *J. Organomet. Chem.* **329**, 31 (1987).

[34] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. Paine. *Inorg. Chem.* **26**, 4341 (1987).

[35] O. T. Beachley, C. Tessier-Youngs. *Inorg. Chem.* **18**, 3188 (1979).

[36] G. M. McLaughlin, G. A. Sim, G. A. Smith. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 2197 (1972).

[37] J. C. Atwood, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 287 (1970).

[38] N. Wiberg, M. Schmidt. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 93 (1966).

[39] H. Schmidbaur, M. Schmidt. *Angew. Chem.* **74**, 327 (1962).

[40] M. Becke-Goehring, H. Krill. *Chem. Ber.* **94**, 1059 (1961).

[41] K. Ziegler, H. Gellert. *Angew. Chem.* **20**, 629 (1960).

[42] N. Davidson, H. C. Brown. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 316 (1942).

[43] N. R. Fetter, B. Bartocha. *Can. J. Chem.* **39**, 2001 (1961).

[44] Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, H. Song, J. T. Park. *J. Organomet. Chem.* **590**, 545–546 (1997).

[45] D. Cho, J. E. Park, B.-J. Bae, K. Lee, B. Kim, J. T. Park. *J. Organomet. Chem.* **592**, 162 (1999).

[46] D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhotia, J. G. Ekerdt. *Inorg. Chem.* **34**, 4698 (1995).

[47] B. Luo, C. J. Cramm, W. L. Gladfelter. *Inorg. Chem.* **42**, 3431–3438 (2003).

[48] H. Nöth, T. Seifert. *Eur. J. Inorg. Chem.* , 602 (2002).

[49] W. Uhl, J. Molter, R. Koch. *Eur. J. Inorg. Chem.* , 2021 (1999).

[50] W. Uhl, J. Molter, W. Saak. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 321 (1999).

[51] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, W. Saak. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 2284 (2000).

[52] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller. *Organometallics* **19**, 4422 (2000).

[53] W. Uhl, J. Molter, R. Koch. *Eur. J. Inorg. Chem.* , 2255 (2000).

[54] W. Uhl, L.Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 607–614 (2001).

[55] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, W. Saak. *Inorg. Chem.* **40**, 2011 (2001).

[56] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller. *Inorg. Chem.* **40**, 2011 (2001).

[57] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller. *Chem. Eur. J.* **7**, 1510 (2001).

[58] D. W. Peters, E. D. Bourret, M. P. Power, J. Arnold. *Chem. Comm.* , 108 (1999).

[59] B. Luo, W. L. Gladfelter. *Chem. Comm.* , 825 (2000).

[60] D. W. Peters, M. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold. *Chem. Comm.* , 753 (1998).

[61] C. H. Emden. Diplomarbeit, Universität Marburg, (2002).

[62] W. Uhl, C. H. Emden. *J. Organomet. Chem.* **690**, 1529–1539 (2005).

[63] J. Molter. Dissertation, Universität Oldenburg, (2001).

[64] H. Günther. *NMR-Spektroskopie*. Thieme, Stuttgart, (1983).

[65] H. D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel, J. Weidlein. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 156 (1974).

[66] J. E. Hueey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry*. Harper Collins, New York, 4^{th} edition, (1993).

[67] D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain. *Organometallics* **7**, 1112 (1988).

[68] J. T. Leman, A. R. Barron. *Organometallics* **8**, 2214 (1989).

[69] B. Neumüller. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **592**, 42 (1991).

[70] A. J. Carty, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, J. S. Miles, A. Singh, N. J. Taylor. *Inorg. Chem.* **19**, 3637–3641 (1980).

[71] J. F. Malone, W. S. McDonald . *J. Chem. Soc. A* , 3362 (1970).

[72] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2070 (1993).

[73] E. L. Amma, R. E. Rundle. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4141 (1958).

[74] A. J. Blake, S. Cradock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* , 2393 (1990).

[75] D. W. Peters, M. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold. *Chem. Comm.* **7**, 753–754 (1995).

[76] M. Schütz. *Angew. Chem.* **70**, 697 (1958).

[77] D. Perrin, W. Amarego, R. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals.* Pergamon Press, New York, 2^{nd} edition, (1981).

[78] J. J. Eisch. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3830 (1962).

[79] H. C. Clark, A. L. Pickard. *J. Organomet Chem.* **8**, 427 (1967).

[80] *Organikum.* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. bearbeitete Auflage, (1986).

[81] G. G. Hoffmann, D. Hellert, M. Warren. *J. Organomet. Chem.* **444**, 21 (1993).

[82] G. M. Sheldrick. SHELXL-97, Göttingen, (1997).

Eigene Publikationen

- Dialkylindiumchlorid-Hydrazin-Addukte – Überraschende strukturelle Vielfalt bei einfachen Molekülen.
  W. Uhl, C. H. Emden, K. Harms, G. Geiseler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 2057-2067 (2003).

- Adducts of organogallium chlorides with hydrazines and the formation of dimeric dialkylgallium hydrazides possessing different ring sizes.
  W. Uhl, C. H. Emden. *J. Organomet. Chem.* **690**, 1529-1539 (2004)

- Dimethylindium Hydrazides $[Me_2In–NH–NHR]_2$ (R = CMe_3, C_5H_6)
  W. Uhl, C. H. Emden, W. Massa. *J. Organomet. Chem.* im Druck.

Lebenslauf

Name	Christian Heinrich Emden
Geburtstdatum	16.06.1976
Geburtsort	Neunkirchen/Saar
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1983-1987	Wigand Gerstenberg Grundschule in Frankenberg/Eder.
1987-1996	Gymnasium: Edertalschule in Frankenberg/Eder.

Hochschulausbildung

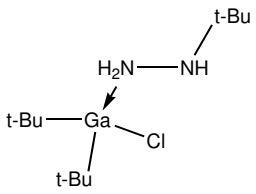
20.10.1997	Beginn des Chemiestudiums in an der Philipps-Universität Marburg mit angestrebtem Abschluß Diplom-Chemiker.
14.12.2001	Abschluß der Diplomprüfungen.
01.02.2002	Beginn der Diplomarbeit in der Arbeitgruppe von Prof. Uhl.
25.07.2002	Annahme der Diplomarbiet mit dem Thema *Synthese von Hydraziden und Hydrazoniden der Elemente Aluminium und Gallium* durch den Fachbereich Chemie.
01.09.2002	Beginn des Promotionsstudiums in der Arbeitsgruppe Uhl.
01.08.2004	Wechsel an die Westfälische Wilhelmsuniversität Münster.

Berufstätigkeit

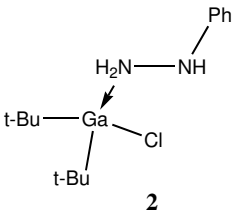
ab 01.10.2002	wissenschaftlicher Angestellter nach BAT IIa/2 des Landes Hessen
ab 01.08.2004	wissenschaftlicher Angestellter nach BAT IIa/2 des Landes Nordrhein-Westfalen

Danksagung

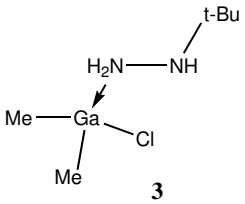
Ich möchte Herrn Prof. Dr. W. Uhl für die sehr interressante Themenstellung danken, sowie für viele anregende Diskussionen und Ratschläge.
Herr Prof. Dr. B. Neumüller danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.
Meinem Bruder Markus Emden und Herrn Dipl. Chem. Andreas Lawerenz möchte ich mich für das sehr engagierte Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Letzterem muß ich darüber hinaus für die sehr angenehme gemeinsame Laborzeit und viel Spaß danken.
Bei Dr. Sandra Melle, Dr. Abdelhakim El-Hamdan, Dr. Madhat Matar, Dipl. Chem. Elif Er, Dipl. Chem. Sima Haddadpoor und Dipl. Chem. Andreas Vogelpohl sowie Herrn Fritjof Schmock danke ich für gute Zusammenarbeit.
Frau Nina Gries, Frau Beate Jasper und Herrn Michael Petermann sowie den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Krebs danke ich für die freundliche Aufnahme in Münster.
Dr. Klaus Harms und Frau Gertraud Geiseler möchte ich für die röntgenographische Vermessung der nicht immer schön aussehenden Kristalle danken.
Herrn Alphonse Mbonimana danke ich für das messen einer Vielzahl von NMR-Experimenten.
Frau Ursula Siepe möchte ich noch einmal herzlich für ihre ungeheure Hilfsbereitschaft danken.
Herrn Harald Donath möchte ich für seine Hilfe bei vielen Problemen in Zusammehang mit Trialkylelementverbindungen danken.
Frau Elke Hageneier danke ich für die Thermogravimetriemessungen.
Meinen Eltern möchte ich für ihre Unterstützung danken.


t-Bu
H2N
NH
t-Bu
Ga
Cl
t-Bu

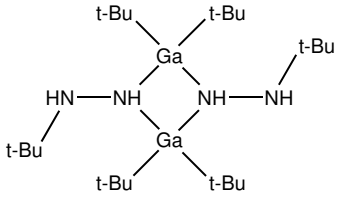
1


Ph
H2N
NH
t-Bu
Ga
Cl
t-Bu

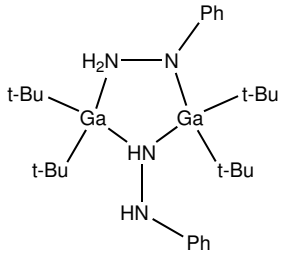
2


t-Bu
H2N
NH
Me
Ga
Cl
Me

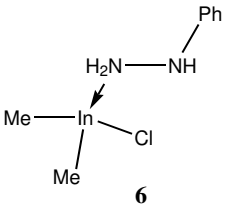
3


t-Bu
t-Bu
Ga
t-Bu
HN
NH
NH
NH
t-Bu
Ga
t-Bu
t-Bu

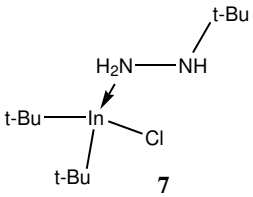
4


Ph
H2N
N
t-Bu
Ga
Ga
t-Bu
t-Bu
HN
t-Bu
HN
Ph

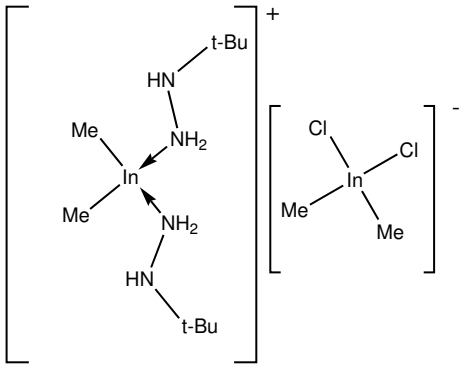
5


Ph
H2N
NH
Me
In
Cl
Me

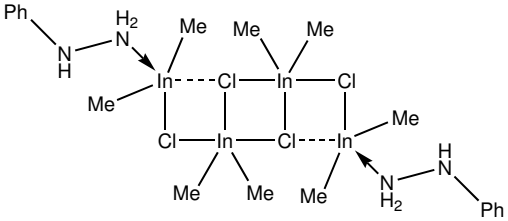
6


t-Bu
H2N
NH
t-Bu
In
Cl
t-Bu

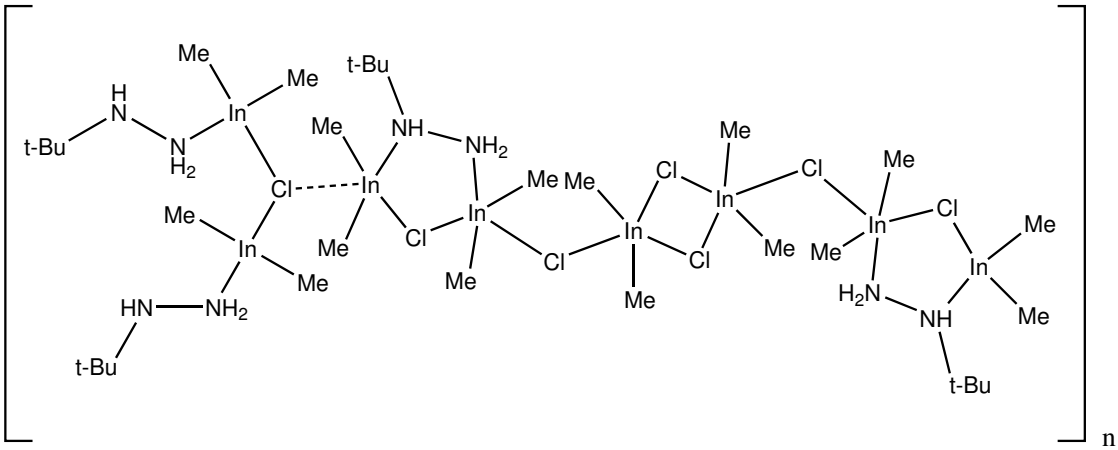
7


+
t-Bu
HN
Me
NH2
In
Me
NH2
HN
t-Bu
Cl
Cl
In
Me
Me
-

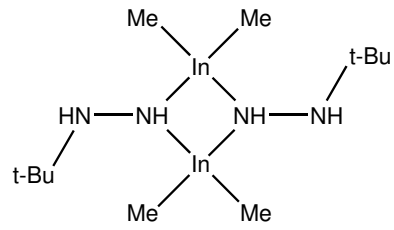
8


Ph
N
H
H2
N
Me
Me
Me
In
Cl
In
Cl
Me
Cl
In
Cl
In
Me
Me
Me
Me
N
H2
H
N
Ph

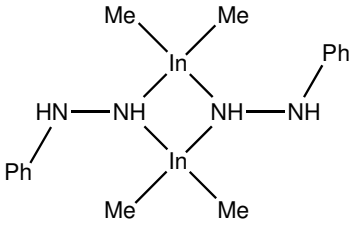
9


Me
Me
In
H
N
t-Bu
N
H2
t-Bu
NH
NH2
Cl
In
Me
Me
Me
In
Me
Cl
In
Me
Me
Me
HN
NH2
t-Bu
Me
Me
Cl
In
Cl
Me
Me
Cl
In
Cl
Me
Me
In
Cl
Me
H2N
NH
In
Me
t-Bu
n

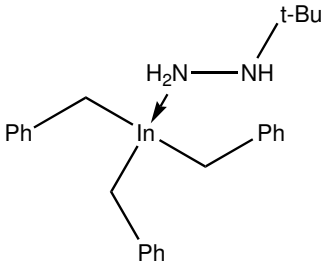
10


Me
Me
In
t-Bu
HN
NH
NH
NH
t-Bu
In
Me
Me

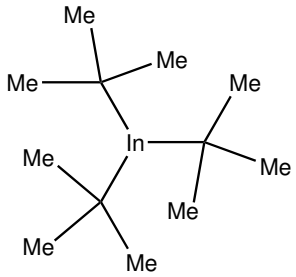
11


Me
Me
In
Ph
HN
NH
NH
NH
Ph
In
Me
Me

12


t-Bu
H2N
NH
Ph
In
Ph
Ph

13


Me
Me
Me
Me
In
Me
Me
Me
Me
Me

14

Erklärung

Ich versichere, daß ich meine Dissertation "Synthese und Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium, Gallium und Indium" selbstständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und ich mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

. . . . . .

Marburg, Juni 2005