

**Präparative und strukturchemische  
Untersuchungen an Systemen des Typs  
 $\text{PbCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{Aren}$   
und  
 $\text{HCl}/\text{AlCl}_3/\text{Aren}$**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Kaiserslautern zur  
Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte

**Dissertation**

(D386)

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Franz-Georg Wittmer**

**Betreuer: Prof. Dr. W. Frank**

**Kaiserslautern 1999**

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. April 1999

Dekan: Prof. Dr. S. Ernst

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frank

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Februar 1996 und April 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Die modifizierte Friedel-Crafts-Reaktion	1
1.2 $\pi$ -Aren-Komplexe	4
1.2.1 Hauptgruppenelement- $\pi$ -Aren-Komplexe mit Elementen der Gruppe 14	5
1.2.1.1 $\pi$ -Aren-Komplexe des Zinns	6
1.2.1.2 $\pi$ -Aren-Komplexe des Bleis	8
1.3 $\sigma$ -Aren-Komplexe	9
1.3.1 Proton-Additionskomplexe	9
1.4 Aspekte der molekularen Selbstorganisation — „Wie kristallisieren Moleküle und Koordinationspolymere ? “	12
<b>2 Problemstellung</b>	<b>13</b>
<b>3 Eigene Ergebnisse</b>	<b>14</b>
3.1 $\pi$ -Aren-Komplexe des Bleis(II)	14
3.1.1 Synthese und Eigenschaften	14
3.1.2 Die Aren-Komplexe des $\text{Pb}^{2+}$ -Ions im Überblick	18
3.1.3 Neubestimmung eines Standard-einfachbindungsabstands für $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Cl-Bindungen	26
3.1.4 Die Koordinationschemie der Komplexe des $\text{Pb}^{2+}$ -Ions in vertiefender Betrachtung	31
3.1.4.1 Bauprinzip der Festkörperverbände — Ein molekularer Baukasten	41
3.1.5 Die Struktur des dimeren Blei- $\pi$ -Aren-Komplexes $\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})_2][\mu\text{-AlCl}_4]_2\}_\infty$ ( <b>16</b> )	46
3.1.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen	55
3.1.6.1 $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen	55
3.1.6.2 $^{207}\text{Pb}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen	59
3.2 Aren-Proton-Additionsverbindungen	61
3.2.1 Synthese und Eigenschaften	61
3.2.2 Umsetzungen von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen/ $\text{AlCl}_3$ / $\text{HCl}$ im Molverhältnis 1:1:1 ( <b>20</b> )	65
3.2.3 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Systemen des Typs $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$ /Tetramethylbenzen	68

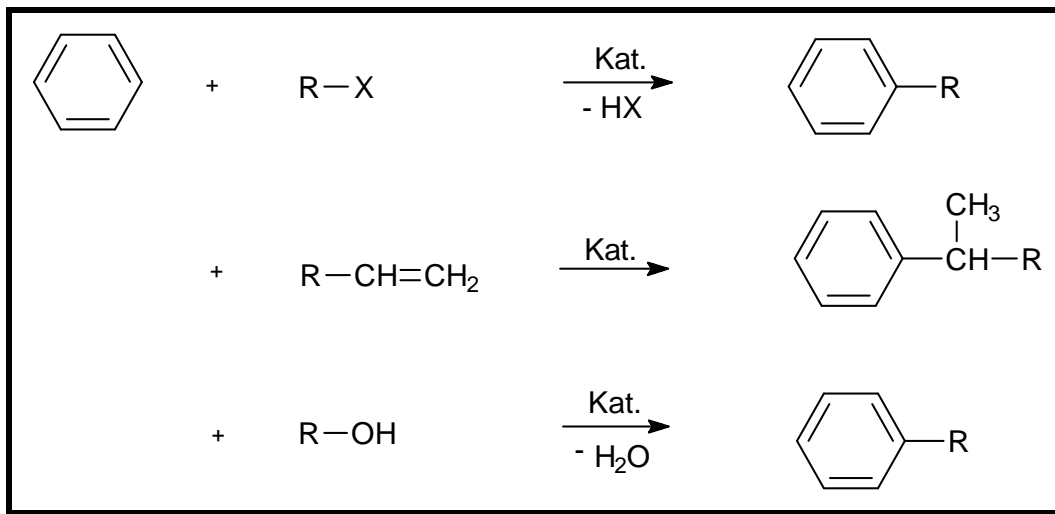
3.2.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen in flüssigem SO <sub>2</sub>	68
3.2.3.1.1 <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	69
3.2.3.1.2 <sup>27</sup> Al-NMR-Spektroskopie	71
3.2.3.1.3 <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie:	77
3.2.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchung an Schmelzen	77
3.2.3.2.1 <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	78
3.2.3.2.2 <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie:	84
3.2.3.2.3 <sup>27</sup> Al-NMR-Spektroskopie	89
3.2.4 Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen an Proton-Additionsverbindungen	90
3.2.5 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-hexachloro-μ-hydroxodialuminat—1,2,3,5-Tetramethylbenzen (1/1) ( <b>17</b> ): ein reaktives Intermediat der Friedel-Crafts-Cyclisierung von Isoduren	92
3.2.5.1 Präparative und mechanistische Aspekte	92
3.2.5.2 Strukturelle Betrachtungen zu <b>17</b>	95
3.2.5.3 Beschreibung der Einzelbausteine	100
3.2.5.3.1 Das [Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (μ-OH)] <sup>-</sup> - Anion	100
3.2.5.3.2 Das 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion	107
3.2.5.3.3 Das 1,2,3,5-Tetramethylbenzen-Molekül	110
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>112</b>
4.1 <i>π-Aren-Komplexe des Bleis(II)</i>	112
4.2 <i>Proton-Additionsverbindungen</i>	116
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>119</b>
5.1 <i>Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte</i>	119
5.2 <i>Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel</i>	120
5.3 <i>Synthesvorschriften</i>	121
5.3.1 <i>Synthesvorschriften zur Herstellung der Blei(II)-π-Aren-Komplexe</i>	121

5.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Blei(II)- $\pi$ -Aren -Komplexe	121
5.3.1.2 Herstellung von catena-Poly{[(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl') ( $\eta^6$ -1,2,3-trimethylbenzen) blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl': $\kappa^2$ Cl''Cl'''} (11)	122
5.3.1.3 Herstellung von catena-Poly{[ $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl': $\kappa^2$ Cl'', Cl'''-bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl') ( $2\eta^6$ -pentamethylbenzen) ( $1\eta^6$ -1,2,4,5-tetramethylbenzen) diblei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl': $\kappa^2$ Cl'', Cl'''} — Toluol (2/1) (12)	123
5.3.1.4 Herstellung von catena-Poly{[( $\eta^6$ -pentamethylbenzen) (tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl') blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl': $\kappa^2$ Cl'', Cl'''} — Toluol (4/1) (13)	124
5.3.1.5 Herstellung von Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl') bis(o-xylen)blei (14)	125
5.3.1.6 Herstellung von Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl') bis(p-xylen)blei (15)	126
5.3.1.7 Herstellung von catena-Poly{bis- $\mu$ -chloro-bis[( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzen)blei]-bis( $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl, Cl': $\kappa$ Cl'')} (16)	127
5.3.1.8 $^{27}$ Al- und $^{207}$ Pb- NMR-Untersuchungen an Substanzproben von PbCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> und p-Xylen im Molverhältnis 1:2:Überschuß	128
5.3.2 Synthesevorschrift zur Herstellung der Aren-Proton-Additionsverbindungen	129
5.3.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Aren-Proton-Additionsverbindungen	129
5.3.2.2 Herstellung von [(1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium)] [hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat]—(1,2,3,5-Tetramethylbenzen) (1/1) (17)	130
5.3.2.3 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von Substanzproben aus HCl, AlCl <sub>3</sub> und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen in flüssigem SO <sub>2</sub>	131
5.3.2.4 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Schmelzen aus HCl, AlCl <sub>3</sub> und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen im Molverhältnis 1:1:1	131
5.3.2.5 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Schmelzen aus HCl, AlCl <sub>3</sub> und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen im Molverhältnis 1:1:1	132
<b>6 Literatur</b>	<b>133</b>
<b>7 Anhang</b>	

# 1 Einleitung

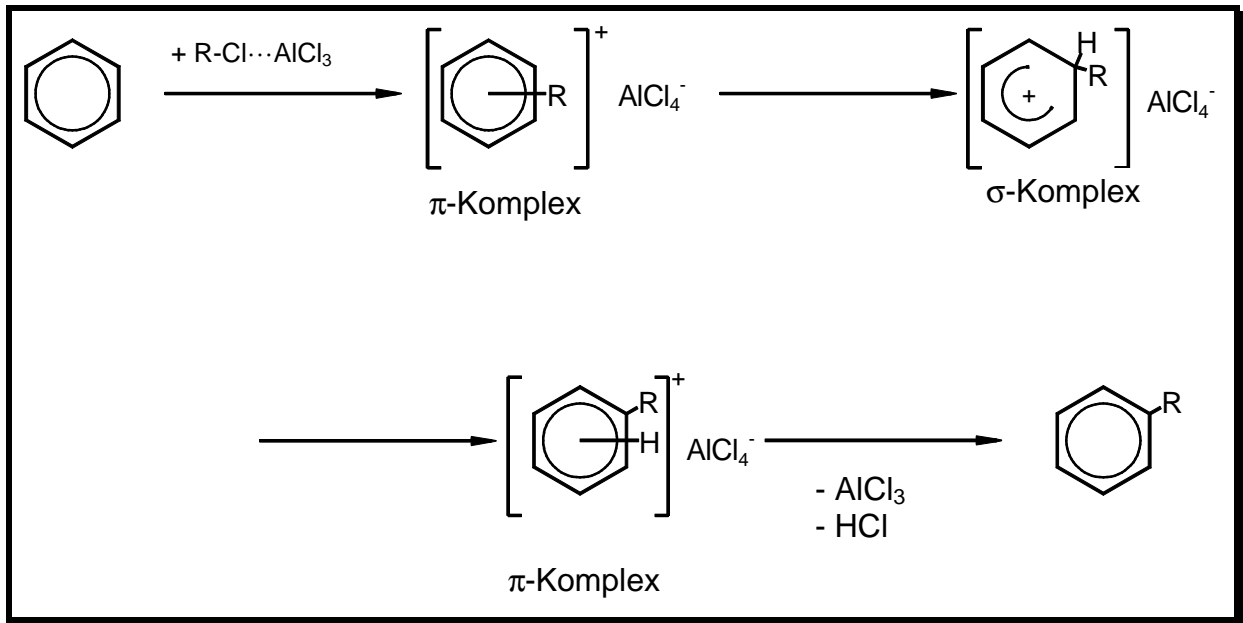
## 1.1 Die modifizierte Friedel-Crafts-Reaktion

Die elektrophile aromatische Substitution wird durch die Addition eines kationischen Fragmentes an ein aromatisches System eingeleitet. Die Erzeugung der angreifenden kationischen Fragmente erfolgt mit Hilfe von Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  oder  $\text{SbCl}_5$  als „stöchiometrischen Katalysatoren“ (Abb. 1).



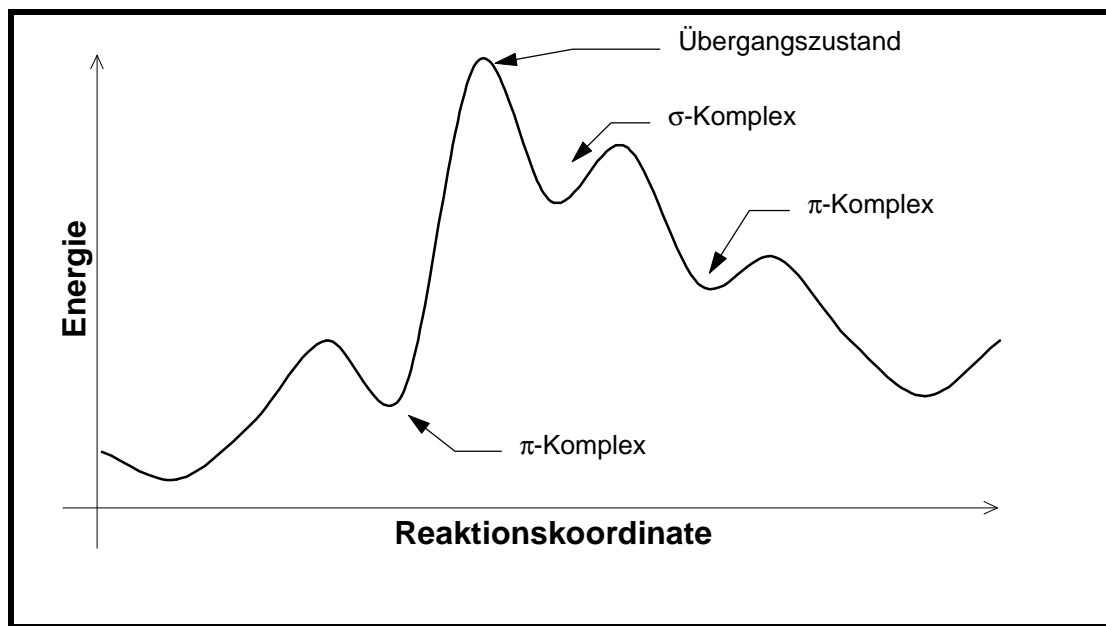
**Abbildung 1:** Beispiele für elektrophile Aromatensubstitutionen

Als reaktive Zwischenstufen der Reaktion werden  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komplexe diskutiert<sup>[1]</sup>. In Abbildung 2 ist am Beispiel der Friedel-Crafts-Alkylierung ein möglicher Reaktionsmechanismus dargestellt.



**Abbildung 2** : Postulierter Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung<sup>[2, 3]</sup>

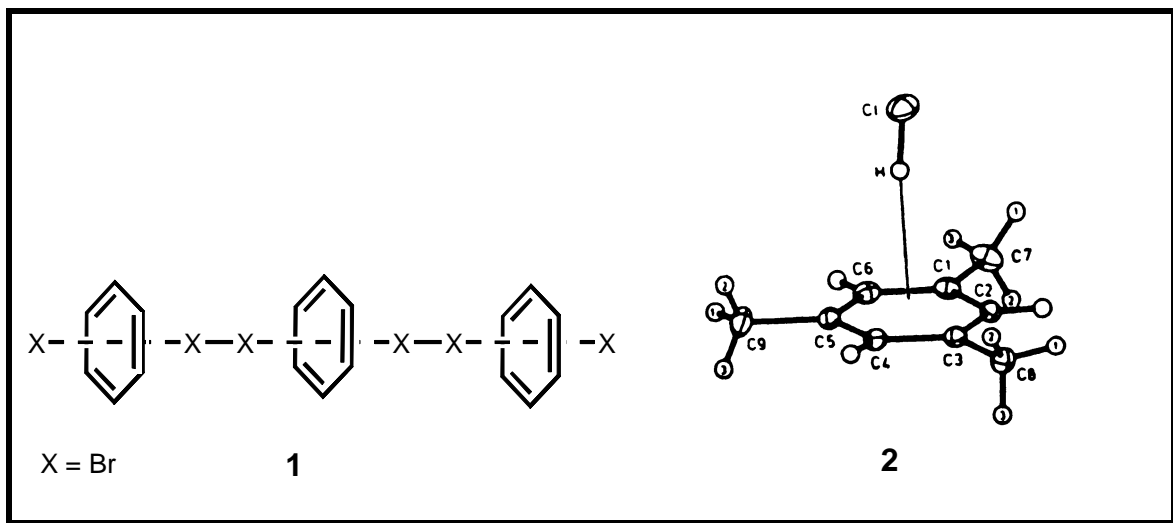
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des  $\sigma$ -Komplexes, der auch als *Wheland-Zwischenstufe* bezeichnet wird<sup>[4]</sup>. Abbildung 3 zeigt das schematische Energiediagramm der Reaktion.



**Abbildung 3** : Schematisches Energiediagramm<sup>[4]</sup> der elektrophilen Aromatensubstitution



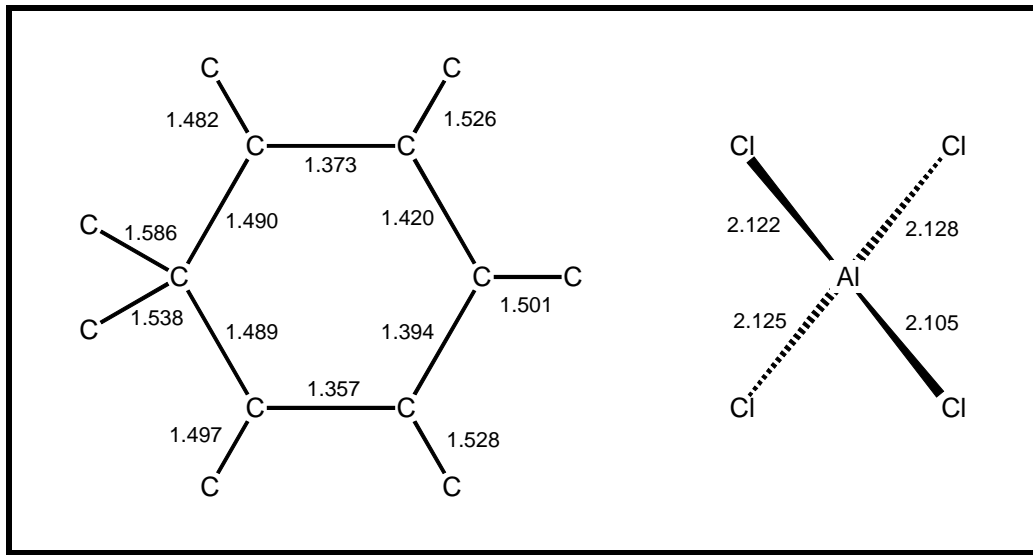
Aromaten können  $\pi$ -Wechselwirkungen mit Ionen oder mit neutralen Teilchen eingehen.  $\pi$ -Aren-Komplexe mit Ionen sind aus der Übergangsmetallchemie<sup>[5]</sup> und aus der Hauptgruppenchemie<sup>[6]</sup> bekannt ( siehe Kapitel 1.2 ). Der Benzen-Komplex des Broms **1**<sup>[7]</sup> (Abb. 4) und das Mesitylen-HCl-Addukt **2**<sup>[8]</sup> (Abb. 5) sind strukturanalytisch belegte Beispiele für  $\pi$ -Aren-Komplexe mit neutralen Spezies.



**Abbildung 4** : Struktur von  $[\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Br}_2]$  (**1**)

**Abbildung 5** : Struktur von  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{HCl}]$  (**2**)

$\sigma$ -Komplexe können NMR-spektroskopisch in vielen Fällen nachgewiesen werden<sup>[9]</sup>. Die vollständige Strukturaufklärung gelang bisher jedoch erst bei einigen wenigen Vertretern, wie beispielsweise dem Heptamethylbenzenium-Ion **3**<sup>[10]</sup> (Abb. 6) oder dem Mesitylenium-Ion<sup>[11]</sup> **7** (siehe Kapitel 1.3 ).



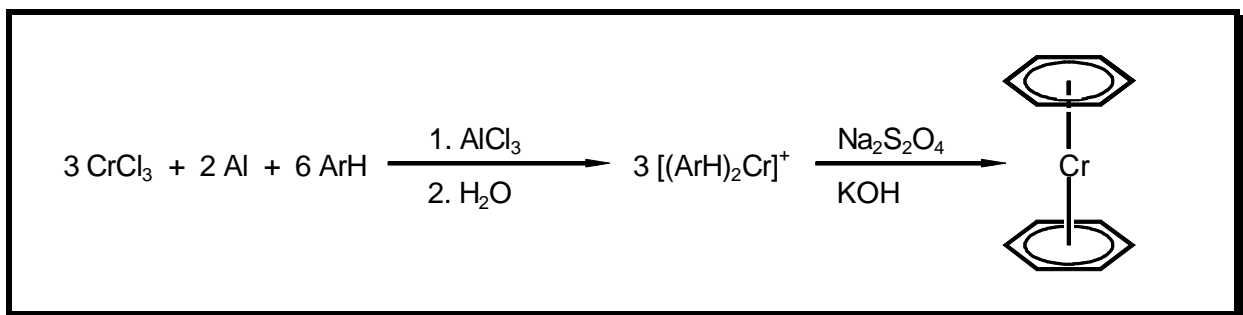
**Abbildung 6 :** Strukturen der Bausteine von  $[(\text{CH}_3)_7\text{C}_6][\text{AlCl}_4]$  (3)

Unter der Bezeichnung „modifizierte Friedel-Crafts-Reaktion“ werden alle Umsetzungen zusammengefaßt, bei denen formal die Carbenium-Ionen  $\text{R}^+$  durch andere *kationische* Fragmente ersetzt sind. Die Bandbreite der einsetzbaren Kationen ist denkbar groß. Formal reicht sie vom Proton, z. B. zugänglich aus Chlorwasserstoff, bis zu Kationen solch schwerer Elemente wie Thallium<sup>[11, 12]</sup> oder Bismut<sup>[42]</sup>. Bei modifizierten Friedel-Crafts-Reaktionen können in Abhängigkeit von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des kationischen Fragmentes  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Komplexe zum Teil als langzeitstabile Verbindungen isoliert werden<sup>[13a,b]</sup>.

## 1.2 $\pi$ -Aren-Komplexe

Als  $\pi$ -Komplexe werden ganz allgemein Spezies bezeichnet, bei denen eine Zentralatom- $\pi$ -Ligand Bindung formal auf die Interaktion von Zentralatom-Orbitalen und  $\pi$ -Orbitalen eines organischen Ligandensystems zurückgeführt werden kann.

Der älteste und wohl bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das nach W. C. Zeise<sup>[14]</sup> benannte „Zeise-Salz“, ein Olefin-Komplex der Formel  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ , der bereits zu Anfang des 19. Jahrhunderts hergestellt wurde. In der Folge konnte vor allem eine Vielzahl von Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen charakterisiert werden. Mitte der 50er Jahre dieses Jahrhunderts gelang es E. O. Fischer et al. schließlich  $\pi$ -Aren-Komplexe der Metalle der 5. - 8. Gruppe zu synthetisieren (Abb.7).<sup>[15a-g]</sup>



**Abbildung 7** : Fischer-Hafner-Synthese (1955). Erste rationale Synthese von Bis(aren)metall-Komplexen (Ar = Phenyl)

Zur Beschreibung der Koordinationsgeometrie von Metallionen und ungesättigten Ligandensystemen führte F. A. Cotton<sup>[16]</sup> den Begriff der Haptizität in Verbindung mit dem Deskriptor  $\eta$  ein. Unter  $\eta^x$  versteht man die Anzahl  $x$  der Atome (meist Kohlenstoffatome), denen aufgrund ihrer Lage und ihres Abstands eine Bindung zum Metallzentrum zugeschrieben werden kann.

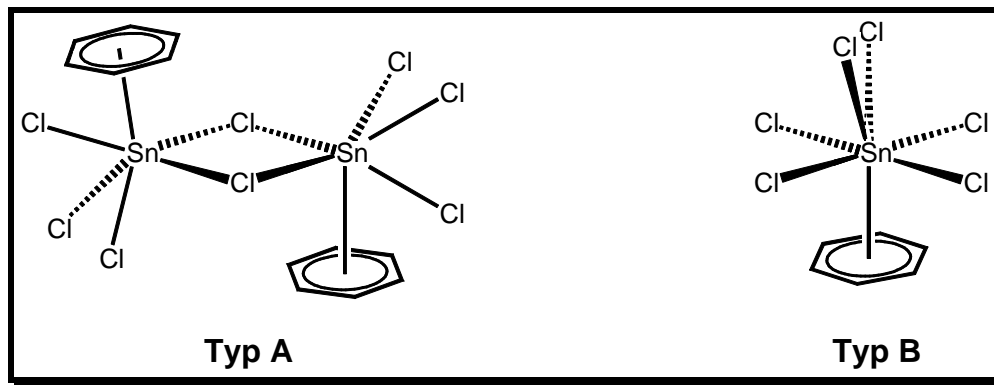
### 1.2.1 Hauptgruppenelement- $\pi$ -Aren-Komplexe mit Elementen der Gruppe 14

Da sich ein stabilisierender  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Synergismus nicht ausprägen kann, zeichnen sich Hauptgruppenelement- $\pi$ -Aren-Komplexe im Vergleich zu den

analogen Übergangsmetallkoordinationsverbindungen durch eine signifikant schwächere Element-Ligand-Wechselwirkung aus. Bei Hauptgruppenelementen ist lediglich eine vergleichsweise schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung möglich, bei der die Aromaten als  $\pi$ -Donatoren fungieren. Fragmente mit p-Block-Elementen können das koordinierende Element nur in niedriger Oxidationsstufe enthalten, da anderenfalls Redoxreaktionen unter Abbau des Aromaten in Konkurrenz treten (siehe auch Konzept nach Pearson<sup>[17, 18]</sup>). Im Bereich der p-Block-Elemente gelingt die Herstellung sogenannter kationischer Aren-Komplexe außerdem oft nur unter Mitwirkung starker, nicht oxidierender Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$ . Der Vorgang kann als **Azidifizierung** des koordinierenden Zentrums mittels einer „Hilfssäure“ bezeichnet werden.

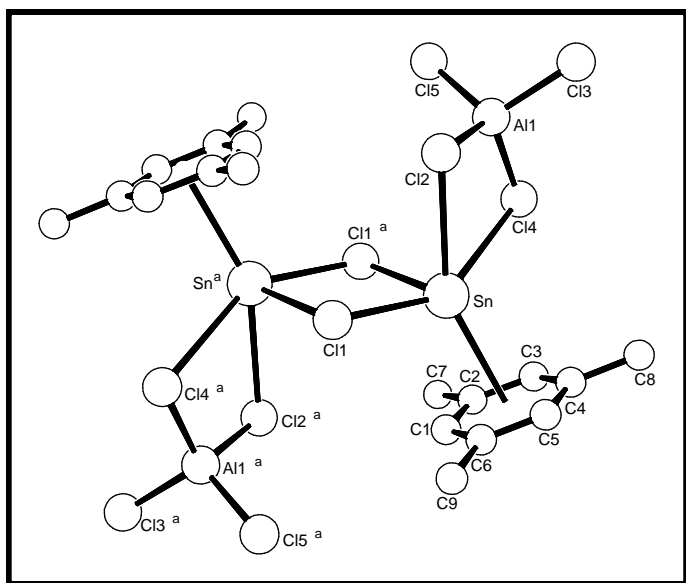
#### 1.2.1.1 $\pi$ -Aren-Komplexe des Zinns

Neben den  $\text{SbCl}_3$ -Aren-Komplexen<sup>[19, 20]</sup> des *Menshutkin*-Typs waren Verbindungen mit kationischen Sn(II)-haltigen Einheiten die ersten strukturell bestimmten Hauptgruppenelement- $\pi$ -Aren-Komplexe. Amma et al.<sup>[21]</sup> beschrieben Mitte der Siebziger Jahre zwei Typen: **Typ A**  $[\text{ArenSnCl}][\text{AlCl}_4]$  (Aren = Benzen, p-Xylen) und **Typ B**  $[\text{ArenSn}][\text{AlCl}_4]_2$  (Aren = Benzen; sowie ein Molekül Kristallbenzol) (Abb. 8). Diese Verbindungen lassen sich formal aus den unsolvatisierten Tetrachloroaluminaten  $[\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  und  $\text{Sn}[\text{AlCl}_4]_2$  ableiten.



**Abbildung 8:** Koordinationsfiguren der Zinn(II)-zentren in den Komplexen Typ A und B

Aufbauend auf diesen Arbeiten stellte Frank <sup>[22]</sup> eine Reihe isostruktureller Ketten-Koordinationspolymere des Typs  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2\}_\infty$  mit Aren = Toluol und Mesitylen her. Zentrale Elemente der inversionssymmetrischen Kettenbausteine dieser Verbindungen sind annähernd unverzerrte gleichseitige  $[\text{SnCl}]_2$ -Vierringe. Die Zinnatome sind mit jeweils einem Aromaten und über zwei Chloratome mit einer Tetrachloroaluminat-Einheit verbunden. Der Kettenaufbau erfolgt dann über ein drittes Chloratom des Tetrachloroaluminat-Anions zu einem Metallzentrum der benachbarten Baueinheit (Abb. 9).

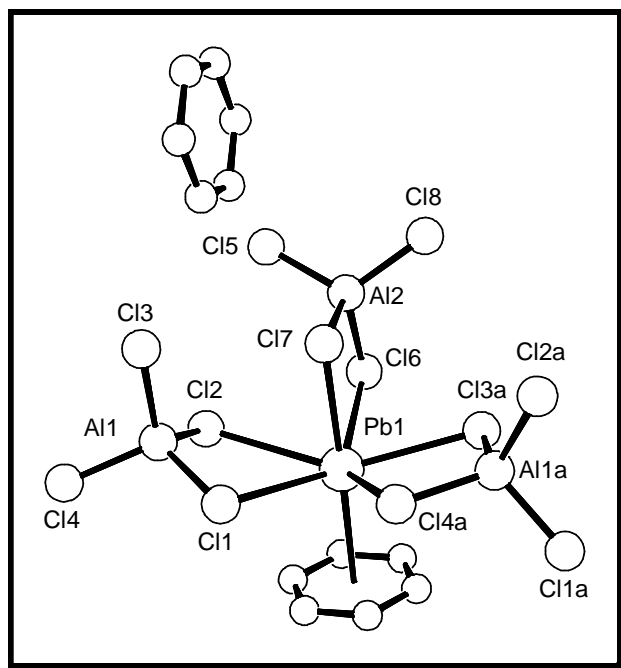


**Abbildung 9:** Struktur eines Kettengliedes von  $\{[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2\}_\infty$  (**30**) ( $a = -x, -y, -z$ )

Den bislang einzigen Bis(aren)-Komplex des Zinns veröffentlichten Schmidbauer et al.<sup>[23]</sup> 1989. Das Dimere  $[(C_6H_6)_2SnCl(AlCl_4)]_2$  weist ebenfalls einen zentralen  $[SnCl]_2$ -Vierring auf, der von zwei Tetrachloroaluminateinheiten überspannt wird. Die Benzen-Liganden koordinieren jeweils in  $\eta^6$ -ähnlichem Modus.

### 1.2.1.2 $\pi$ -Aren-Komplexe des Bleis

Obwohl sich schon viele Arbeitsgruppen mit Blei(II)-Koordinationsverbindungen<sup>[24]</sup> beschäftigt haben, sind seit den ersten Arbeiten von Amma et al. über das Koordinationspolymer „ $\{[(C_6H_6)Pb(AlCl_4)_2]C_6H_6\}_\infty$ “<sup>[25]</sup> (**32**) (Abb. 10) nur zwei weitere Bleikomplexe mit monocyclischen Arenen<sup>[26, 27]</sup> veröffentlicht worden. Bei den bisherigen Ergebnissen handelt es sich um Einzelerkenntnisse, anhand derer keine systematische Studie der Blei-Aren-Wechselwirkungen möglich ist.

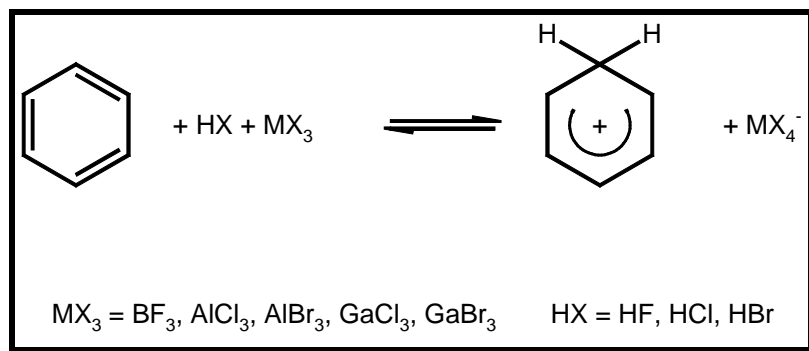


**Abbildung 10** : Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\{[(C_6H_6)Pb(AlCl_4)_2]C_6H_6\}_\infty$  (**32**)<sup>[25]</sup>  
( $a = x+0.5, -y+0.5, z+0.5$ )

## 1.3 $\sigma$ -Aren-Komplexe

### 1.3.1 Proton-Additionskomplexe

Seit langem ist bekannt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe mit Lewis-Säuren, wie z. B.  $\text{AlCl}_3$ , bei Anwesenheit von Halogenwasserstoffen flüssige oder feste Verbindungen<sup>[28, 29]</sup> bilden, deren augenfälligste Eigenschaft eine intensive gelbe bis rote Farbe ist. Zur Klärung von Struktur und Zusammensetzung solcher Verbindungen wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Der in Abbildung 11 angegebene formale Bildungsweg und prinzipielle Aufbau wurde von V. Gold und E. L. Tye<sup>[30]</sup> postuliert und später mit Hilfe von NMR-<sup>[31]</sup>, IR-<sup>[32]</sup> und UV-spektroskopischen Untersuchungen<sup>[33]</sup> bestätigt.



**Abbildung 11** : Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von Aren-Proton-Additionskomplexen

Eine vollständige strukturanalytische Aufklärung gelang bis vor kurzem nur an Verbindungen mit N-substituierten Arenen, bei denen die Stickstoffatome eine wichtige Rolle bei der Delokalisierung der positiven Ladung übernehmen und somit zur Stabilisierung beitragen. Als Beispiel für solche Protonadditionskomplexe sollen hier die Verbindungen **4a** und **4b** (Abb. 12) dienen, die bei der Protonierung des

Tripyrrolidinobenzens<sup>[34]</sup> entstehen. Leider konnten weder bei diesem Beispiel noch bei dem Komplex des N,N',N''-Triphenyl-1,2,5-triaminobenzens<sup>[35]</sup> die H-Atom-Positionen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

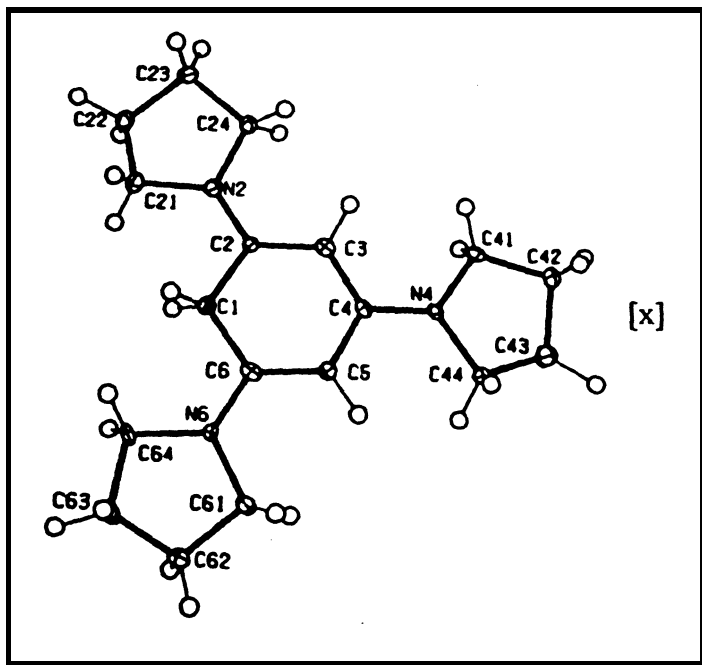


Abbildung 12: Struktur von  $[(N(CH_2)_4)_3C_6H_3H][X]^{[34]}$  ( $[X] = [Br]$  (4a) oder  $[ClO_4]$  (4b))

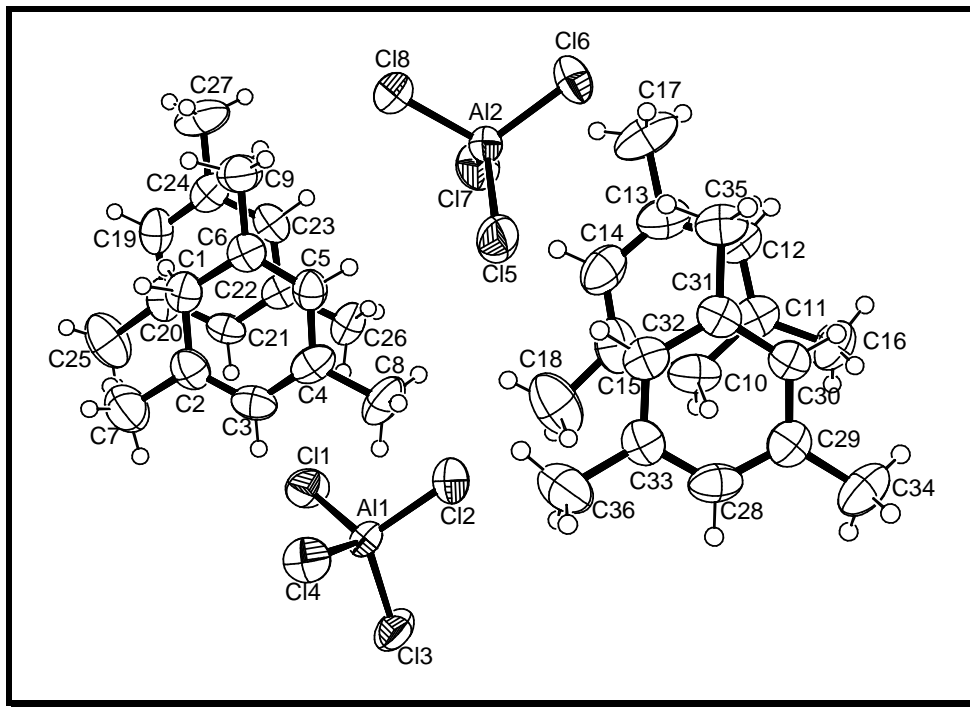
Ein Aren-Proton-Additionskomplex ohne stabilisierende Heteroatome wurde erstmals 1994 von G. Korrell<sup>[11]</sup> synthetisiert und vollständig charakterisiert. Durch Reaktionen von Aren/ $AlCl_3$ -Gemischen mit gasförmigem Chlorwasserstoff gelang die Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten kristallinen Verbindungen.

Verbindung	
2,4,6-Trimethyl-1H-benzeniumtetrachloroaluminat—1,3,5-Trimethylbenzen (1/1)	7
2,4,6-Trimethyl-1H-benzeniumheptachlorodialuminat—1,3,5-Trimethylbenzen(1/1)	8
Pentamethyl-1H-benzeniumtetrachloroaluminat	9

Tabelle 1: Kristalline Protonadditionskomplexe nach G. Korrell<sup>[11]</sup>



Die Verbindung 2,4,6-Trimethyl-1H-benzeniumtetrachloroaluminat—1,3,5-Trimethylbenzen (1/1)<sup>1</sup> (7) konnte einkristallstrukturanalytisch bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Die Positionen der Protonen konnten relativ genau bestimmt werden. Damit sind erstmals Vergleichsmöglichkeiten mit Erkenntnissen aus theoretischen Betrachtungen über diese Verbindungsklasse<sup>[36]</sup> gegeben.



**Abbildung 13:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung 7

<sup>1</sup> **Bemerkung zur verwendeten Nomenklatur:**

Da Proton-Additionsverbindungen zur Klasse der Carbokationen mit dreibändigem Kohlenstoff gehören, liegt die auch in der Literatur oft verwendete Bezeichnung „Areniumionen“ nahe. Die vollständige Bezeichnung ergibt sich dann in Verbindung mit dem Gegenion. Eine weitere, besonders in neuerer Literatur verwendete Nomenklatur, nach der die cyclischen Verbindungen als Cyclohexadienylumionen bezeichnet werden, soll im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung finden.

## 1.4 Aspekte der molekularen Selbstorganisation — „Wie kristallisieren Moleküle und Koordinationspolymere ? “

Die langjährige intensive Auseinandersetzung mit Festkörperstrukturen führte zur Erkenntnis, daß eine auf das lokale Geschehen beschränkte Betrachtungsweise der Bindungsverhältnisse und Wechselwirkungen weder eine hinreichende Beschreibung noch eine ausreichende Erklärung für den spezifischen Aufbau von Festkörpern liefern kann. Eine globalere Betrachtungsweise, die alle möglichen attraktiven Kräfte einbezieht, wurde in den letzten Jahren von einigen Arbeitskreisen<sup>[37, 38]</sup> erarbeitet. Ein tieferes Verständnis der Zusammenhänge dokumentieren vor allem J.-M. Lehn et. al.<sup>[39]</sup> mit der Einführung der Begriffe „molekulare Selbstorganisation“ und „molekulare Erkennung“. Als grundlegende Kräfte, die zur Selbstorganisation führen, sind folgende Arten von Wechselwirkungen zu nennen:

- Coulombwechselwirkungen (ungerichtet, stark)
- Ausbildung von Wasserstoffbrücken (gerichtet)
- Möglichkeiten zum  $\pi$ - oder  $\sigma$ - Ladungstransfer
- van der Waals-Wechselwirkungen (ungerichtet, schwach)

abnehmende  
Gitterenthalpie-  
beiträge<sup>[40, 41, 42]</sup>

Für die Vorhersage potentieller Kristallstrukturen ist die kooperative Wirkung wenigstens zweier dieser Wechselwirkungsarten zu berücksichtigen. Im speziellen Fall der  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Komplexe von Arenen sollten für Fragen zur Festkörperorganisation sogar alle vier von Bedeutung sein.

## 2 Problemstellung

In dieser Arbeit sind die Ergebnisse von Untersuchungen an den Systemen des Typs **PbCl<sub>2</sub> / AlCl<sub>3</sub> / Aren** bzw. **HCl / AlCl<sub>3</sub> / Aren** beschrieben.

Ziel der Untersuchungen am erstgenannten System war es, für die Systematik der Hauptgruppenelement-Aromat- $\pi$ -Komplexe den bislang fehlenden Bereich der Blei-Aren- $\pi$ -Komplexe in synthesechemischer, struktureller und NMR-spektroskopischer Hinsicht zu erschließen.

Anhand ausgewählter Beispiele des zweiten genannten Systems sollten vor allem unter Verwendung von Tetramethylbenzenen als Arenkomponente Untersuchungen zur Bildung von Proton-Additionsverbindungen ( $\sigma$ -Komplexe) und ihrer Stabilität in fester Phase, Schmelze und Lösung durchgeführt und gegebenenfalls die exemplarische strukturelle Charakterisierung mit Beugungsmethoden versucht werden.

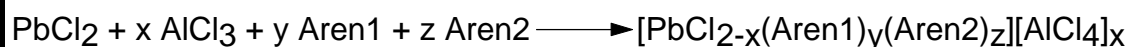
## 3 Eigene Ergebnisse

### 3.1 $\pi$ -Aren-Komplexe des Bleis(II)

#### 3.1.1 Synthese und Eigenschaften

Zur Herstellung aller nachfolgend beschriebenen Blei(II)- $\pi$ -Aren-Komplexe wurde eine Methode benutzt, die bereits bei der Synthese vergleichbarer  $\text{Bi}^{\text{III-}}$ <sup>[43]</sup>,  $\text{Hg}^{\text{I-}}$ <sup>[44]</sup>,  $\text{Tl}^{\text{I-}}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{Sn}^{\text{II-}}$ <sup>[22]</sup> Verbindungen zur Anwendung kam. Dabei werden Gemenge aus Metallhalogeniden ( $\text{TlCl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ) und den Lewis-Säuren  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  in trockenen, flüssigen Arenen aufgelöst. Wie die meisten anderen der genannten Metallhalogenide besitzt auch  $\text{PbCl}_2$  keine nennenswerte Löslichkeit in den Arenen. Bei der Herstellung von Komplexen fester Arene wie Pentamethylbenzen dient Toluol als Lösungsmittel. Die Neigung bzw. Fähigkeit von Toluol zur Kokristallisation ermöglicht außerdem häufig erst die Bildung fester kristalliner Phasen. Diese lassen sich aus den Lösungen nach Reinigung durch Einengen oder durch Temperaturerniedrigung erhalten. Alle Produkte sind hydrolyseempfindlich und begrenzt vakuumstabil, wobei diese Eigenschaften jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Ein allgemeines Reaktionsschema zeigt Abbildung 14. Einen Überblick über die Umsetzungen und die daraus isolierten Verbindungen gibt Tabelle 2.



**Abbildung 14:** Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von Blei(II)- $\pi$ -Aren-Komplexen

Edukte <sup>2</sup>	Stöchiometrie	Bemerkungen
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Toluen	1:1 in 5ml	grünliche Lösung, Zersetzung innerhalb von Minuten, extrem lichtempfindlich
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Toluen	1:2 in 5ml	grünliche Lösung, Zersetzung innerhalb von Minuten, extrem lichtempfindlich
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /o-Xylen	1:1 in 5ml	blaßgelbe Lösung, blaßgelbe Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /o-Xylen	1:2 in 5ml	blaßgelbe Lösung, blaßgelbe Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /m-Xylen	1:1 in 5ml	hellgelbe Lösung, kristallines Material extrem licht- und hydrolyseempfindlich
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /m-Xylen	1:2 in 5ml	hellgelbe Lösung, kristallines Material extrem licht- und hydrolyseempfindlich
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /p-Xylen	1:1 in 5ml	gelbe Lösung, hellgelbe Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /p-Xylen	1:2 in 5ml	gelbe Lösung, hellgelbe Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,3-TMB	1:1 in 5ml	intensiv gelbe Lösung, gelbe Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,3-TMB	1:2 in 5ml	intensiv gelbe Lösung, Bildung von rotem Öl innerhalb von wenigen Stunden
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,4-TMB	1:1 in 5ml	orange Lösung, Bildung von rotem Öl innerhalb von wenigen Stunden
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,4-TMB	1:2 in 5ml	orange Lösung, Bildung von rotem Öl innerhalb von wenigen Stunden
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,3,5-T <sub>3</sub> MB	1:1 in 5ml	orangerote Lösung, orange Kristalle

<sup>2</sup> 1,3,5-T<sub>3</sub>MB = 1,3,5-Trimethylbenzen / Mesitylen  
 1,2,3-T<sub>3</sub>MB = 1,2,3-Trimethylbenzen / Hemimellitihin  
 1,2,4-T<sub>3</sub>MB = 1,2,4-Trimethylbenzen / Pseudocumol  
 HMB = Hexamethylbenzen  
 1,2,3,5-T<sub>4</sub>MB = 1,2,3,5-Tetramethylbenzen / Isoduren  
 1,2,4,5-T<sub>4</sub>MB = 1,2,4,5-Tetramethylbenzen / Duren  
 PMB = Pentamethylbenzen

Edukte	Stöchiometrie	Bemerkungen
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,3,5-T <sub>3</sub> MB	1:2 in 5 ml	orangerote Lösung, orange Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,3,5-T <sub>4</sub> MB	1:1 in 5 ml	Farbänderung von Orange nach Rot, Bildung von rotem Öl innerhalb von wenigen Stunden
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,3,5-T <sub>4</sub> MB	1:2 in 5 ml	Farbänderung von Orange nach Rot, Bildung von rotem Öl innerhalb von wenigen Stunden
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,4,5-T <sub>4</sub> MB	1:1:2 in 5 ml Toluol	Aufschmelzen der pulvrigen Edukte durch Erhitzen, Rotfärbung, Aufnahme der Schmelze in 5 ml Toluol, rote Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /1,2,4,5-T <sub>4</sub> MB	1:2:2 in 5 ml Toluol	tiefrotes Öl
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /PMB	1:1:1 in 5 ml Toluol	Aufschmelzen der pulvrigen Edukte durch Erhitzen, Rotfärbung, Aufnahme der Schmelze in 5 ml Toluol, tiefrote Kristalle
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /PMB	1:2:1 in 5 ml Toluol	tiefrotes Öl
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /HMB	1:1:1 in 5 ml Toluol	langsame Reaktion, unvollständige Umsetzung bei RT, fast farblos
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /HMB	1:2:1 in 5 ml Toluol	langsame Reaktion, unvollständige Umsetzung bei RT, fast farblos
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Naphthalin	1:1:2 in 5 ml Toluol	Zersetzung, schwarz
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Naphthalin	1:1:1 in 5 ml Toluol	Zersetzung, schwarz
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Cumol	1:1 in 5 ml	schwache Gelbfärbung der Lösung
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Cumol	1:2 in 5 ml	schwache Gelbfärbung der Lösung
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Biphenyl	1:2:2 ohne LM	rasche Zersetzung, Farbänderung von Gelb über Rot nach Schwarz
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Biphenyl	1:1:2 ohne LM	rasche Zersetzung, Farbänderung von Gelb über Rot nach Schwarz
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Naphthalin	1:1:2 ohne LM	Zersetzung, schwarz
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Naphthalin	1:1:1 ohne LM	Zersetzung, schwarz
PbCl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> /HMB	1:1:1 ohne LM	Gelbfärbung der Schmelze, heterogener Feststoff

**Tabelle 2:** Umsetzungen von PbCl<sub>2</sub> und AlCl<sub>3</sub> in wechselnden Stöchiometrien und in verschiedenen Arenen

Bei allen Umsetzungen wird die Bildung gelber bis tiefroter Reaktionsprodukte beobachtet, die häufig von einer roten öligen Substanz begleitet sind. Aus den Reaktionsgemischen der in Tabelle 2 aufgeführten Umsetzungen konnten die in

Tabelle 3 verzeichneten Verbindungen kristallisiert, elementaranalytisch charakterisiert und erfolgreich einer Einkristallstrukturanalyse zugeführt werden.

Verbindung	Raumgruppe	Nummer
$\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$	Pbca	11
$\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/2 \text{ C}_7\text{H}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	12
$\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{ C}_7\text{H}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	13
$[\text{Pb}(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$	C2/c	14
$[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$	C2/c	15
$\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})_2][\mu\text{-AlCl}_4]_2\}_\infty$	P2 <sub>1</sub> /n	16

**Tabelle 3:** Die strukturanalytisch charakterisierten Blei(II)-Verbindungen

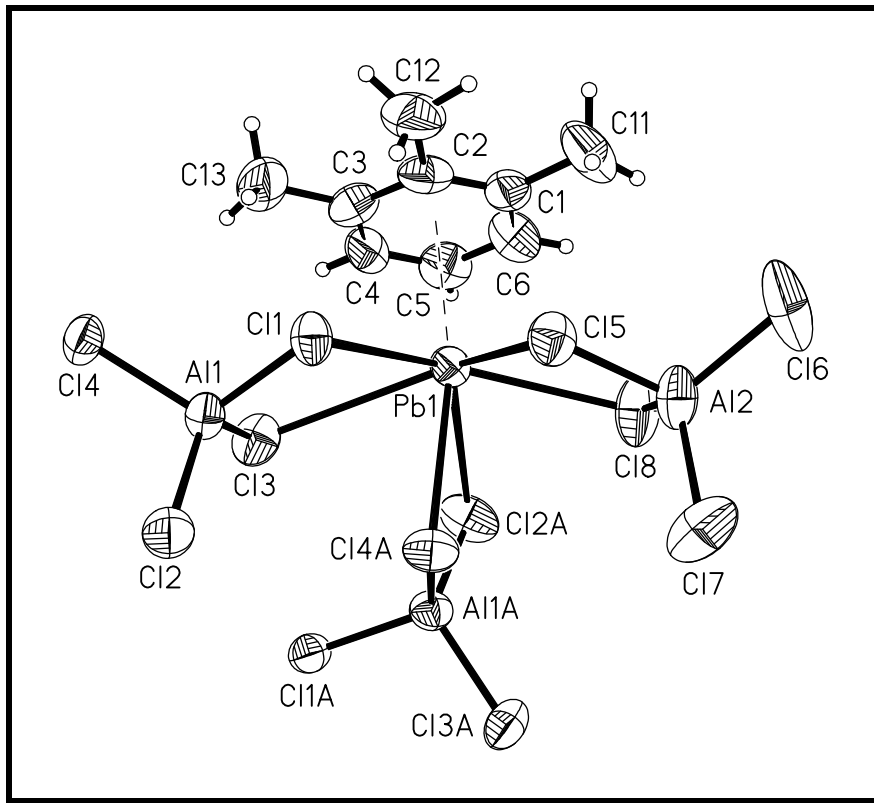
Die Verbindungen **11** - **15** können formal als Komplexe des  $\text{Pb}^{2+}$ -Ions und die Verbindung **16** kann formal als Komplex des  $[\text{PbCl}]^+$ -Ions aufgefaßt werden. Beim Vergleich der entsprechenden Einträge von Tabelle 2 und 3 fällt auf, daß die Zusammensetzung der kristallisierten Produkte in vielen Fällen nicht mit dem eingesetzten Molverhältnis der Edukte übereinstimmt. So lassen sich zum Beispiel aus o-Xylen, in dem  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  im Molverhältnis 1:1 gelöst werden, stets nur Kristalle des Bis(tetrachloroaluminato)komplexes **14** isolieren, wobei außerdem wieder  $\text{PbCl}_2$  ausfällt. Näher wird auf die Verhältnisse in Lösung im Zusammenhang mit Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Kapitel 3.1.6 eingegangen.

### 3.1.2 Die Aren-Komplexe des $\text{Pb}^{2+}$ -Ions im Überblick

Die in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen **11** - **15** sowie  $\{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty (\text{C}_6\text{H}_6)^{[25]}$  (**32**) stellen Aren-Addukte des  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2$  dar. Da es sich beim  $[\text{AlCl}_4]^-$  um ein schwach koordinierendes Anion handelt, können diese als Komplexe des  $\text{Pb}^{2+}$ -Kations verstanden werden. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen, die Ortskoordinaten, die  $U_{ij}$ - und  $U_{\text{eq}}$ -Werte sowie die Abstände und Winkel, die nicht in diesem Kapitel diskutiert werden, sind im Anhang tabellarisch aufgeführt.

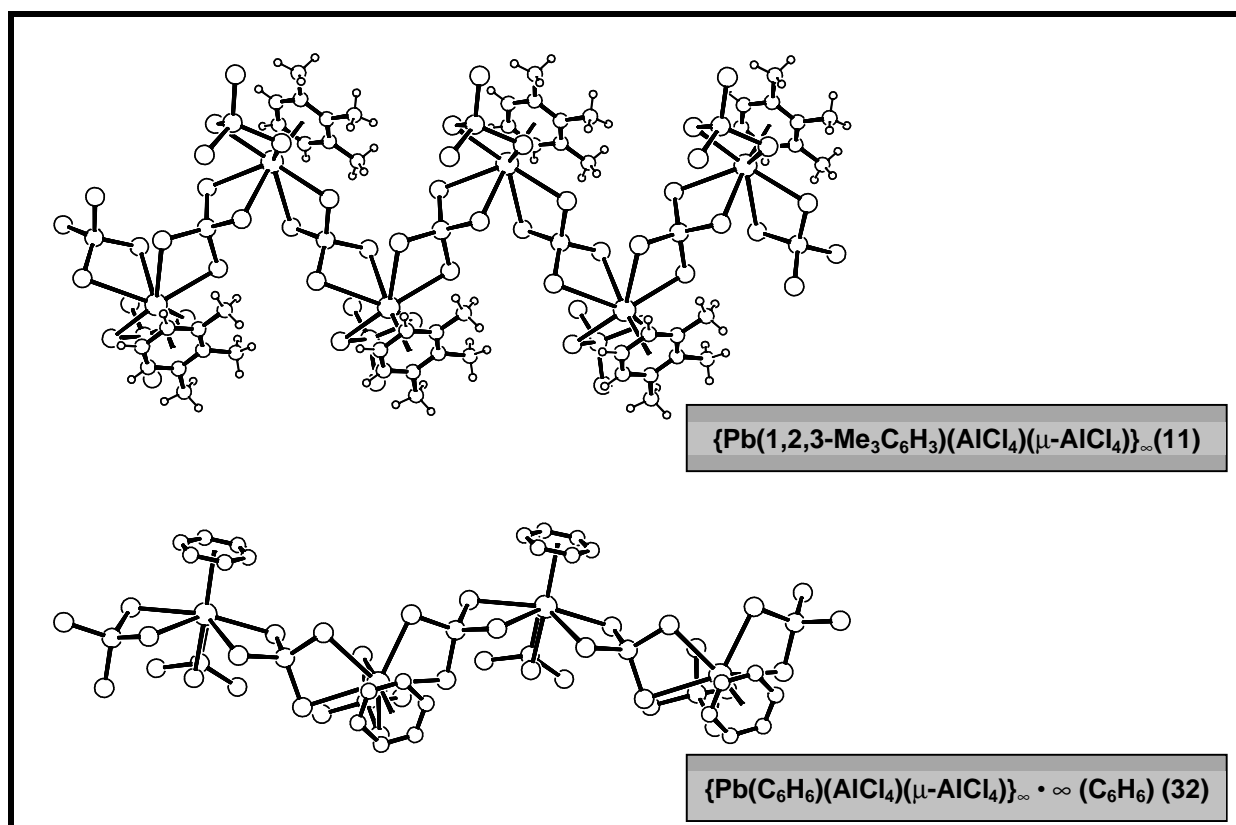
Komplex **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Elementarzelle mit den Kantenlängen  $a = 11.365(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.307(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.707(2) \text{ \AA}$  hat einen monoklinen Winkel von  $110.14(1)^\circ$ . Wie bereits die Elementaranalyse vermuten ließ, konnte eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung bei der Umsetzung von trockenem Blei(II)-chlorid mit mehrfach sublimiertem Aluminium(III)-chlorid in 1,2,3-Trimethylbenzen erhalten werden (**11**). catena-Poly{[(tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ )( $\eta^6$ -1,2,3-trimethylbenzen)blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}''$ ;  $\kappa^2\text{Cl}''', \text{Cl}''''$ ]} (**11**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Die Elementarzelle besitzt die Maße  $a = 9.885(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.912(3) \text{ \AA}$  und  $c = 28.896(6) \text{ \AA}$ .





**Abbildung 15:** Koordination des Bleizentrums in  $\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$  (**11**)  
(A:  $x+0.5, -y+0.5, -z$ )

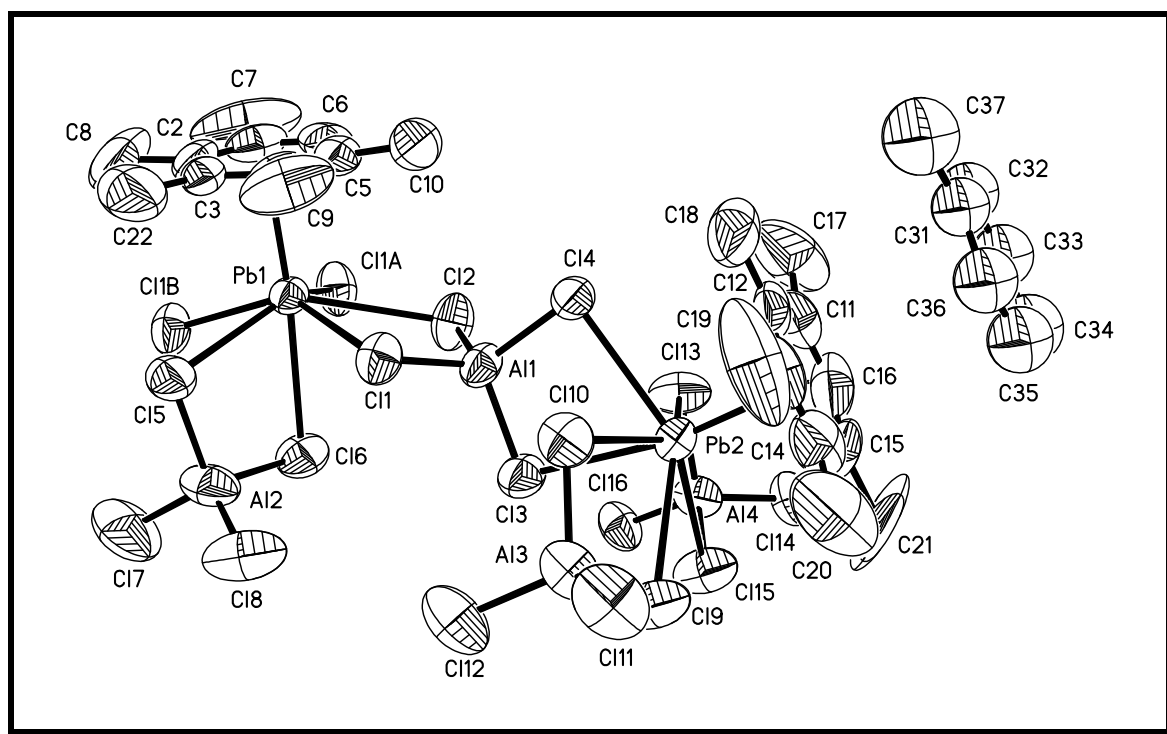
Abbildung 15 zeigt die Koordinationsfigur des zentralen Bleiatoms in **11**. Das Schweratom ist mit insgesamt drei Tetrachloroaluminat-Einheiten jeweils über zwei Chloratome verbunden. Infolge der Wechselwirkungen der Chloratome mit dem Bleizentrum sind die entsprechenden Al-Cl-Bindungslängen erwartungsgemäß verlängert ( $\text{Al-Cl} > 2.12 \text{ \AA}$ ) und die entsprechenden Cl-Al-Cl-Winkel ( $\text{Cl-Al-Cl} > 110^\circ$ ) aufgeweitet. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre des Bleis durch **einen** Arenliganden.



**Abbildung 16:** Vergleich von Ausschnitten der Kettenpolymere  $\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$  (**11**) und  $\{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty (\text{C}_6\text{H}_6)$  (**32**)

Im Gegensatz zur eher gestreckten Kette des Polymers  $\{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty (\text{C}_6\text{H}_6)$  (**32**) ist die unendliche Kette von  $\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$  (**11**) stark gefaltet (Abb. 16). Die Abstände benachbarter Bleizentren sind mit 7.84 Å in **11** und 7.62 Å in **32** sehr ähnlich. Die „Kettenwinkel“ Pb-Pb-Pb (78.2° (**11**) bzw. 130.4° (**32**)) und die Abstände der jeweils übernächsten Schweratome (9.88 Å (**11**) bzw. 13.83 Å (**32**)) verdeutlichen die unterschiedliche Kompression der Ketten in Aufbaurichtung.

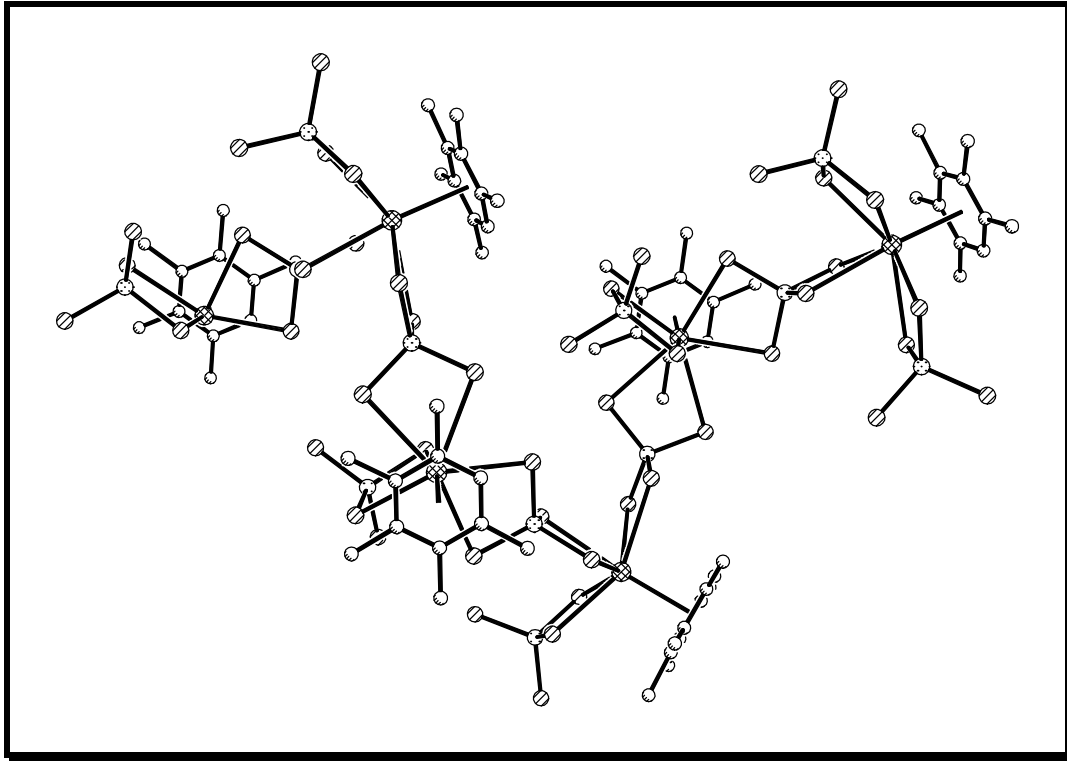
Kettenpolymere mit einem komplizierteren Aufbau stellen die Verbindungen  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/2 \text{C}_7\text{H}_8$  (**12**) und  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{C}_7\text{H}_8$  (**13**) dar. Die isotypen Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem monoklinen Winkel von  $111.27(3)^\circ$  (**12**) bzw.  $111.08(3)^\circ$  (**13**). Die Elementarzellen besitzen mit  $a = 18.699(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.324(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.168(4) \text{ \AA}$  (**12**) bzw.  $a = 18.891(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.128(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.917(4) \text{ \AA}$  (**13**) sehr ähnliche Abmessungen. Wie bereits aufgrund der Elementaranalysen erwartet, liegt pro asymmetrischer Einheit der Kristallstruktur zusätzlich ein halbes Toluolmolekül vor.



**Abbildung 17:** Abbildung der vollständigen Koordinationsfiguren an den beiden Bleizentren der Verbindung **13** (Ausschnitt aus der unendlichen Kette)

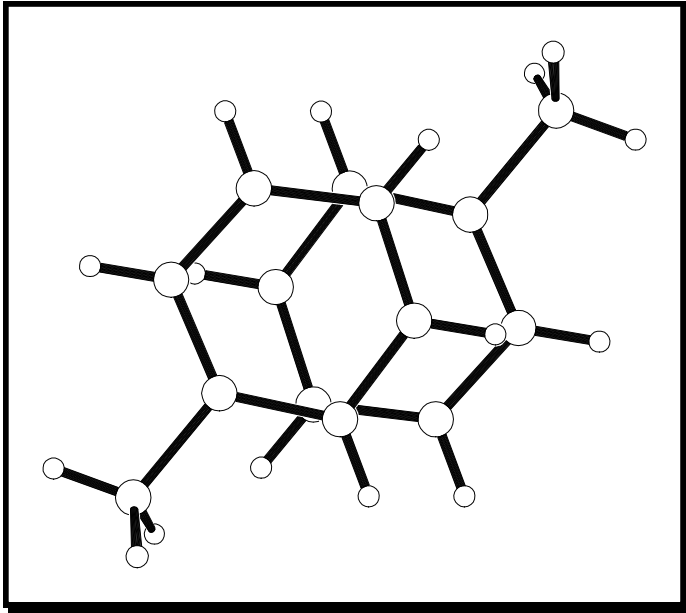
In Abbildung 17 ist die schraubenartig geförmte, unendliche Kette des Komplexes **13** abgebildet. Von der von **12** unterscheidet sie sich nur hinsichtlich der Koordination unterschiedlicher Arene an den Bleizentren. Während in  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$

$\text{AlCl}_4\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_{\infty} \cdot \infty/2 \text{C}_7\text{H}_8$  (**12**) die Positionen an den Schweratomen alternierend von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen und Pentamethylbenzen besetzt sind, bindet in  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_{\infty} \cdot \infty/4 \text{C}_7\text{H}_8$  (**13**) jedes Bleiatom ein Molekül Pentamethylbenzen.



**Abbildung 18** : Ausschnitt aus der unendlichen Kette von Verbindung **13** (Verbindung **12** analog)

Zusätzlich zu den fest gebundenen Arenen an den Bleizentren kristallisieren zwei Moleküle Toluol pro Elementarzelle planparallel (Ebenenabstand 3.867 Å) zur Ebene des Arenliganden am Bleizentrum  $\text{Pb}2$  und fehlgeordnet auf Inversionszentren (Abb. 19) mit.



**Abbildung 19:** Fehlordnungsmodell des kokristallisierten Toluolenmoleküls; die Verfeinerung erfolgte unter Verwendung angemessener statistischer Beschränkungen („restraints“); Besetzungsfaktor jeweils 0.5.

Aufgrund ihrer Lage kann den Toluolenmolekülen die Funktion eines Packungsvermittlers zwischen den einzelnen Ketten zugesprochen werden. Sie sorgen in Bereichen, für die sonst nur ein eingeschränkter Zusammenhalt der Ketten durch van der Waals-Kräfte zwischen Kettenatomen gewährleistet wäre, für zusätzliche Anziehung.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Kettenpolymeren sind die Verbindungen  $[\text{Pb}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)_2(\text{AlCl}_4)_2]^{[27]}$  (**14**) und  $[\text{Pb}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)_2(\text{AlCl}_4)_2]$  (**15**) **monomere** Bis(aren)bis(tetrachloroaluminato)blei(II)-Komplexe<sup>3</sup>. Die Verbindungen kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die monomeren Einheiten beider Verbindungen besitzen C<sub>2</sub>-Symmetrie. Bei monoklinen Winkeln von 92.97(3)° (**14**) und 111.39(3)° (**15**) sowie Elementarzellenabmessungen von  $a = 17.266(3)$  Å,

<sup>3</sup> In dieser Dissertation wird ausschließlich die Nomenklatur für Komplexe verwendet.

Eine Bezeichnung für diese Verbindungen, die dem ionischen Charakter der einzelnen Fragmente gerecht wird, wäre Bis(aren)blei(II)-bis(tetrachloroaluminat).

$b = 10.329(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.060(3) \text{ \AA}$  (**14**) und  $a = 16.780(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.592(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.983(4) \text{ \AA}$  (**15**) kann trotz ähnlicher Lage der Komplexe in den Elementarzellen nicht mehr von Isotypie gesprochen werden. Für beide Verbindungen bestätigen die Strukturanalysen die anhand der Elementaranalytik vorgeschlagenen Zusammensetzungen.

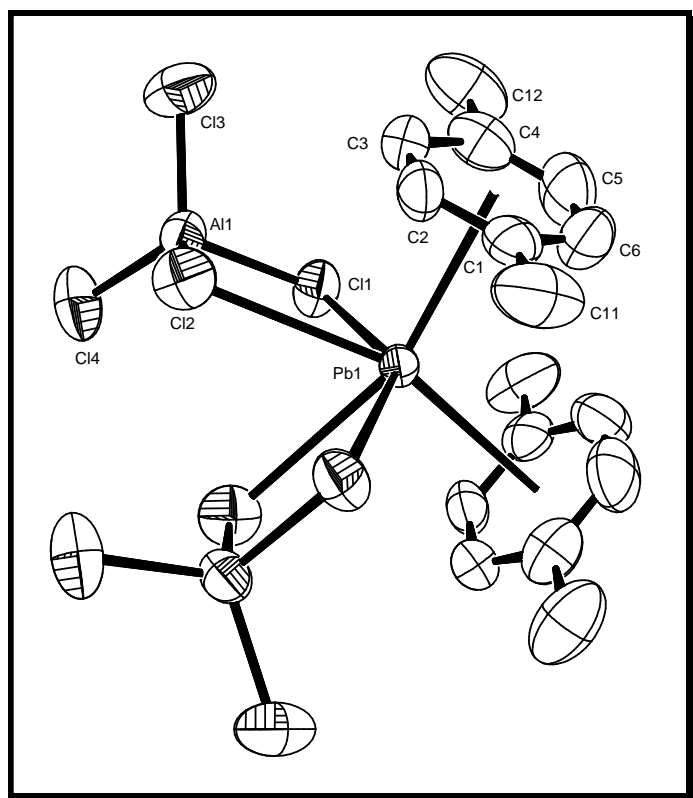
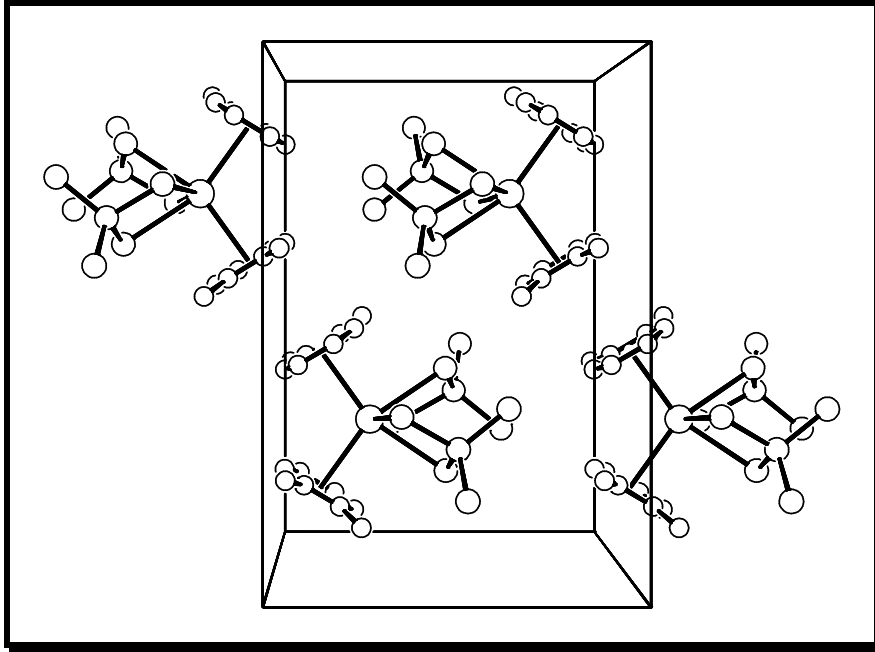


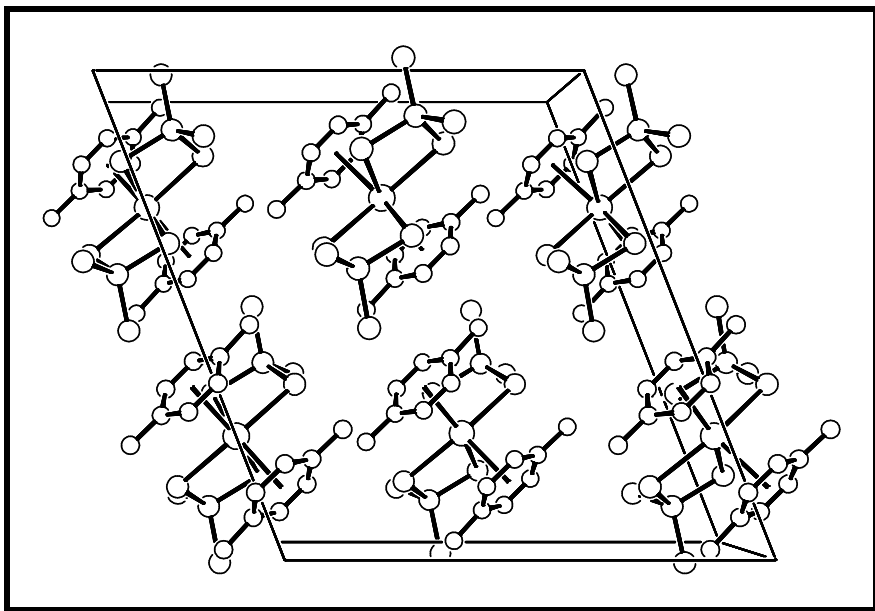
Abbildung 20:  $[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$  (**15**)

Die Abstände zwischen benachbarten Bleizentren betragen mindestens  $8.861 \text{ \AA}$  (**14**) bzw.  $9.664 \text{ \AA}$  (**15**). Die kleinsten Abstände zwischen Bleiatomen und nicht direkt benachbarten Aluminiumatomen betragen  $6.650 \text{ \AA}$  (**14**) bzw.  $9.952 \text{ \AA}$  (**15**). Diese Abstände bestätigen noch einmal, daß die Verbindungen **14** und **15** die ersten strukturanalytisch abgesicherten monomeren, einkernigen  $\pi$ -Arenkomplexe eines Elementes der Gruppe 14 des PSE sind. Bei Betrachtung des Festkörperstrukturtypus in Blickrichtung  $[100]$  (Abb. 21) zeigt sich, daß die engsten

intermolekularen Kontakte der monomeren Blei(II)-verbindungen über die koordinierten Arene zustandekommen.



**Abbildung 21:** Zur Packung der Moleküle im Festkörper von **14**, Blick entlang [100].



**Abbildung 22:** Zur Packung der Moleküle im Festkörper von **15**, Blick entlang [010].

Anhand der Abbildungen 21 und 22 erkennt man sehr gut, daß zwischen den isolierten Molekülen Freiräume im Festkörper existieren. Raumerfüllungsanalysen (**Platon**)<sup>[46]</sup> zeigten jedoch, daß keine Lücke groß genug für ein weiteres Arenmolekül ist. Auch weist das Fehlen nennenswerter Restelektronendichten darauf hin, daß keine andersartige Spezies (z.B. Schutzgas) eingebaut sein kann.

### 3.1.3 Neubestimmung eines Standardeinfachbindungsabstands für Pb<sup>II</sup>-Cl-Bindungen

Auf den ersten Blick scheinen die Strukturen der Aren-Addukte des Pb[AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> sehr unterschiedlich zu sein. Das Ensemble reicht von stark gewinkelten Kettenpolymeren (**11**) über geschraubte (**12** und **13**) und gestreckte Ketten (**32**) bis hin zu monomeren Bis(aren)-komplexen (**14** und **15**). Betrachtet man die Strukturen und insbesondere die Koordinationsfiguren der zentralen Bleiatome aber etwas genauer, erkennt man, daß diese einen erstaunlich ähnlichen Aufbau besitzen. Es war deshalb naheliegend, den Versuch einer Quantifizierung der Bindungsverhältnisse anhand der Betrachtung empirischer Bindungsordnungen zu unternehmen. Die dafür notwendige Neubestimmung eines Standardeinfachbindungsabstands für Pb<sup>II</sup>-Cl-Bindungen ist im folgenden beschrieben.

Zahlreiche Arbeiten im Bereich der Festkörper- bzw. Kristallchemie haben gezeigt, daß die Charakterisierung der Stärke der Bindung zwischen zwei Partnern anhand empirischer Bindungsordnungen nach I.D. Brown<sup>[47, 48]</sup> besonders anschaulich erfolgen kann. Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in geeigneter Weise die Stärke (Ordnung) der Blei-Aren-Bindungen zu dokumentieren. Aufgrund der komplexen Bindungsverhältnisse ist dies durch den direkten Vergleich der



entsprechenden Bindungslängen aber nicht möglich, so daß der nachfolgend beschriebene Ansatz zur Bestimmung einer „Blei-Aren-Bindungsordnung“ benutzt wird. Im Konzept der empirischen Bindungsordnungen wird die Valenz **V** eines Schweratoms seiner Oxidationszahl gleichgesetzt. **V** wird dann als Summe aller Bindungsordnungen (oder Bindungswalenzen) zwischen dem Zentralatom und allen Atomen in seiner Umgebung verstanden, so daß gilt:

$$V = \sum s_{ij} = \sum [\exp(r_0 - r_{ij})/b] \quad (\text{Gl.1})$$

mit  $s_{ij} = [\exp(r_0 - r_{ij})/b] \equiv$  Bindungswalenz einer bestimmten Bindung

$r_0 \equiv$  Bindungsordnungsparameter

$\equiv$  empirischer Standard-einfachbindungsabstand

$r_{ij} \equiv$  Bindungsabstand zwischen den Atomen *i* und *j*

$b = 0.37 \text{ \AA} \equiv$  „universelle Konstante“

Die Bindungswalenz  $s_{ij}$  einer Bindung zwischen den Atomen *i* und *j* ist somit abhängig von  $r_0$ . Der Wert des Bindungsordnungsparameters  $r_0$  muß möglichst zuverlässig bestimmt werden, da das Ergebnis der Bindungsordnungsrechnungen vor allem im Bereich von Bindungsordnungen  $> 0.5$  stark von der Qualität der  $r_0$ -**Werte** abhängt. Die  $r_0$ -Ermittlung kann empirisch oder an einer geeigneten Verbindung in der Gasphase experimentell bestimmt werden<sup>[49]</sup>. Eine empirische Bestimmung von  $r_0(\text{Pb-Aren})$  ist aufgrund der vielfältigen Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome, wie schon erwähnt, nicht möglich. Durch den Ansatz, daß die Summe der Bindungswalenzen der Blei-Aren Bindungen  $[\sum s(\text{Pb-aren})]$  durch die Summe  $2 \cdot \sum s(\text{Pb-Cl})$  berechnet wird, kann dieses Problem für Blei(II)-Verbindungen mit ausschließlich Pb-C und Pb-Cl Kontakten umgangen werden.

Ein empirisch bestimmter  $r_0(\text{Pb-Cl})$ -Wert wurde 1997 von Breese und O'Keefe<sup>[50]</sup> veröffentlicht. Als Ergebnis ihres leider nicht bis ins Detail beschriebenen Verfahrens gaben sie  $2.53 \text{ \AA}$  an. Die genaue Betrachtung der eigenen Untersuchungsergebnisse zeigen aber, daß dieser Wert signifikant zu groß ist und zu einer massiven Überschätzung der Stärke von Pb-Cl Bindungen führt ( $\sum s_{ij} \gg$  **Oxidationszahl !!!**). Der hohe Wert von Breese und O'Keefe läßt sich zum einen auf eine nicht ausreichend kritische Auswahl der Vergleichsverbindungen zurückführen, da in den verwendeten Datenbanken eine gewisse Zahl an eher ungenau bestimmten Strukturen verzeichnet ist, die das Ergebnis erheblich verfälschen können. Zu noch stärkerer Verfälschung kann es andererseits kommen, wenn schwache, aber signifikante Kontakte zwischen  $2.9 \text{ \AA}$  und  $3.5 \text{ \AA}$  unberücksichtigt bleiben. Unter sorgfältiger Auswahl der zugrundezulegenden Strukturdaten erfolgte eine Neubestimmung von  $r_0(\text{Pb-Cl})$ .

Löst man Gleichung (Gl.1) nach  $r_0$  auf, so erhält man :

$$r_0 = b \ln[V/\sum \exp(-r_{ij}/b)] \quad (\text{Gl.2})$$

Durch Einsetzen der Konstanten für Pb(II)-verbindungen ( $b = 0.37$  und  $V = 2$ ) erhält man folgende Gleichung (Gl.3) :

$$r_0(x) = 0.37 \cdot \ln[2/\sum \exp(-r_{ij}/0.37)] \quad (\text{Gl.3})$$

Ermittelt man nun aus den Ortskoordinaten geeigneter Vergleichsverbindungen Sätze mit allen Pb-Cl Abständen (Grenze mindestens  $3.1 \text{ \AA}$ ), so liefern diese über

Gleichung Gl.3 eine der Zahl der betrachteten Bleizentren entsprechende Zahl von  $r_0(\mathbf{x})(\mathbf{Pb-Cl})$ -Werten. Durch Bildung des arithmetischen Mittels (Gl. 4) über alle  $r_0(\mathbf{x})(\mathbf{Pb-Cl})$ -Werte erhält man schließlich einen  $r_0(\mathbf{Pb-Cl})$ -Wert, der von Breese und O'Keeffe's Wert deutlich abweicht.

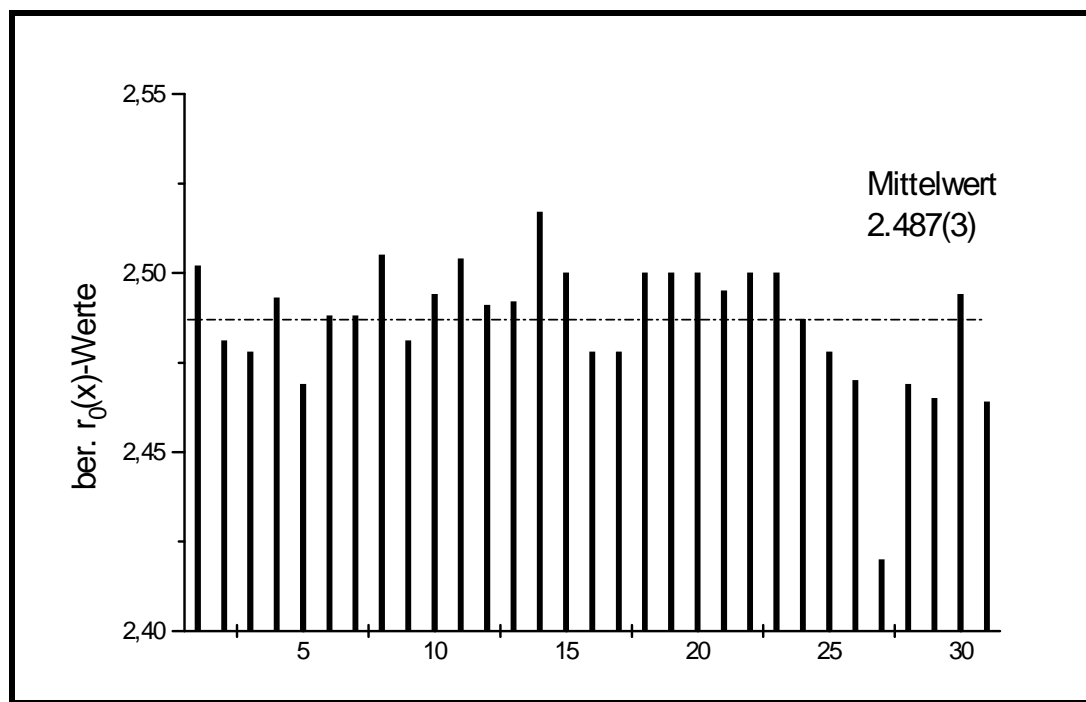
$$r_0 = 1/n \sum r_0(\mathbf{x}) \quad (\text{Gl.4})$$

Anhand der nachfolgenden Tabelle 4 sind die Quellen der Strukturparameter für die Neubestimmung von  $r_0(\mathbf{Pb-Cl})$  ersichtlich.

Verbindung	Raumgruppe	Literatur	ber. $r_0(\mathbf{x})$ -Wert (Å)
TIPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	[51]	Pb1/Pb2 : 2.502/2.481
Cs <sub>4</sub> PbCl <sub>6</sub>	B2/b	[52]	Pb1 : 2.478
PbCl <sub>2</sub>	Pnma	[53]	Pb1 : 2.493
Pb((Mo <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> )Cl <sub>6</sub> )	Pn $\bar{3}$	[54]	Pb1 : 2.469
PbCl <sub>2</sub>	Pnma	[55]	Pb1 : 2.488
Pb <sub>2</sub> (PdCl <sub>6</sub> )	P2/c	[56]	Pb1 : 2.488
NH <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	P2/c	[57]	Pb1/Pb2 : 2.505/2.473
NH <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	P2/c	[58]	Pb1/Pb2 : 2.511/2.481
(Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> )(Pb <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> )	C2/c	[59]	Pb1/Pb2 : 2.494/2.504

Verbindung	Raumgruppe	Literatur	ber. $r_0(x)$ -Wert (Å)
$\text{Pb}_2\text{Cl}_6[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]$	Pbcm	[60]	Pb1/Pb2/Pb3: 2.491/2.492/2.517
$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2$ $[\text{Pb}_2\text{Cl}_9]$	$P2_1$	[61]	Pb1 : 2.487
$[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Pb}_2\text{Cl}_9]\text{Cl} \cdot 3$ $\text{H}_2\text{O}$	$P2_1$	[62]	Pb1/Pb2 : 2.478/2.478
$[\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_6[\text{PbCl}_6]$	$P\bar{1}$	[63]	Pb1 : 2.478
$[\text{NH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)]_2[\text{PbCl}_4]$	Pnma	[64]	Pb1 : 2.470
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{Pm}\bar{3}m$	[65]	Pb1: 2.420
$\text{NH}_3(\text{CH}_3)_4\text{NH}_3\text{PbCl}_4$	$P2_1/c$	[66]	Pb1 : 2.469
$[(\text{mpH})][\text{PbCl}_3]$	$P2_12_12_1$	[67]	Pb1 : 2.495
$[\text{Co}\{\text{trans}-(R,S)$ $(\text{meen})_2\}(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Pb}_2\text{Cl}_5]$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	[68]	Pb1/Pb2 : 2.494/2.465
$\text{PPh}_4\text{PbCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$P\bar{1}$	[69]	Pb1 : 2.464

**Tabelle 4:** Zur  $r_0(\text{Pb-Cl})$ -Neubestimmung verwendete Strukturen von Blei(II)-Verbindungen / Raumgruppen / Literaturverweise / berechnete  $r_0(x)$ -Werte



**Abbildung 23:** Graphische Darstellung aller berechneten  $r_0(x)(\text{Pb-Cl})$ -Werte und des daraus gebildeten Mittelwerts

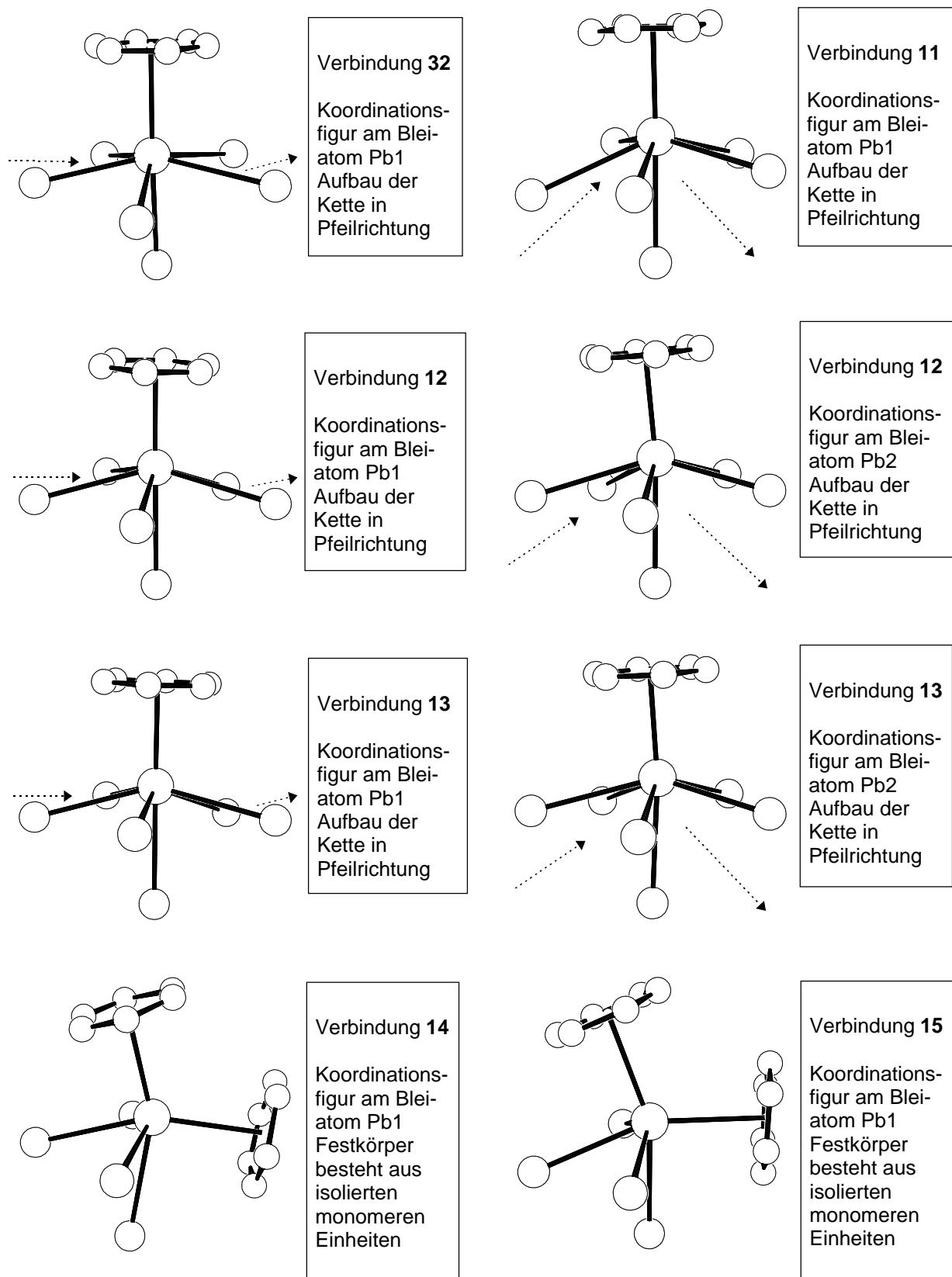
Die statistische Auswertung der in Abbildung 23 graphisch aufgetragenen  $r_0(\mathbf{x})(\text{Pb-Cl})$  liefert schließlich für den Standardeinfachbindungsabstand  $r_0 = \underline{2.487(3)} \text{ \AA}$  ( $^4\sigma_d = 0.0179$ ). Für die Diskussion der Bindungsverhältnisse wird nun im folgenden mit diesem Wert die Stärke (Ordnung) der Blei-Chlor- und damit der Blei-Aren-Bindungen berechnet.

#### **3.1.4 Die Koordinationschemie der Komplexe des $\text{Pb}^{2+}$ -Ions in vertiefender Betrachtung**

Bereits zu Beginn des Abschnitts 3.1.3 wurde kurz auf die Ähnlichkeit der Koordinationsfiguren der zentralen Bleiatome in den Aren-Solvaten des  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2$  hingewiesen. Abbildung 24 soll diesen Sachverhalt noch einmal direkt verdeutlichen.

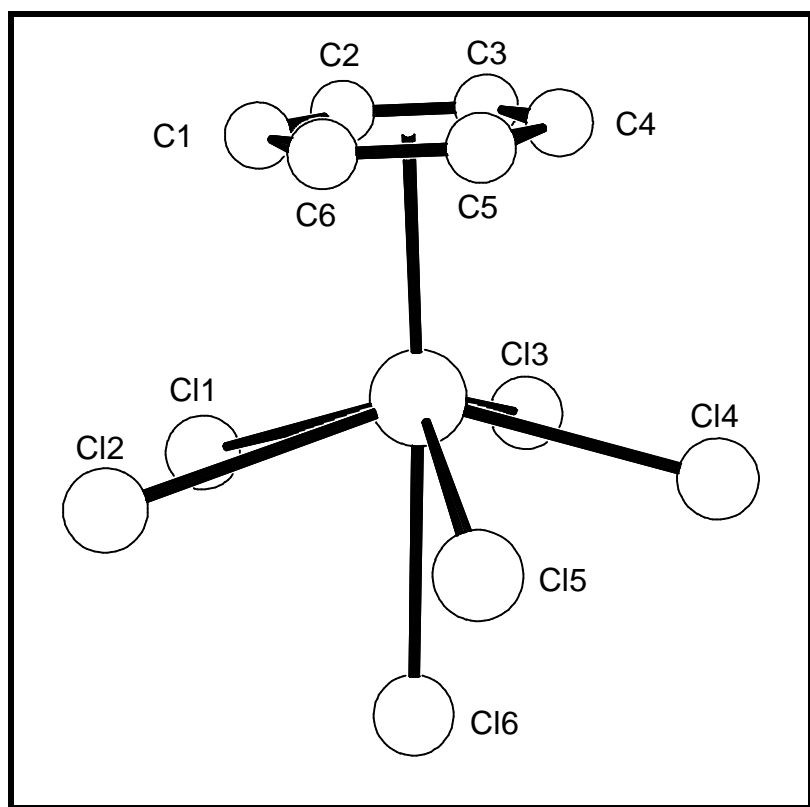
---

$^4\sigma_d = \text{Varianz}$



**Abbildung 24:** Vergleichende Darstellung aller Koordinationsfiguren der zentralen  $Pb^{2+}$ -Kationen

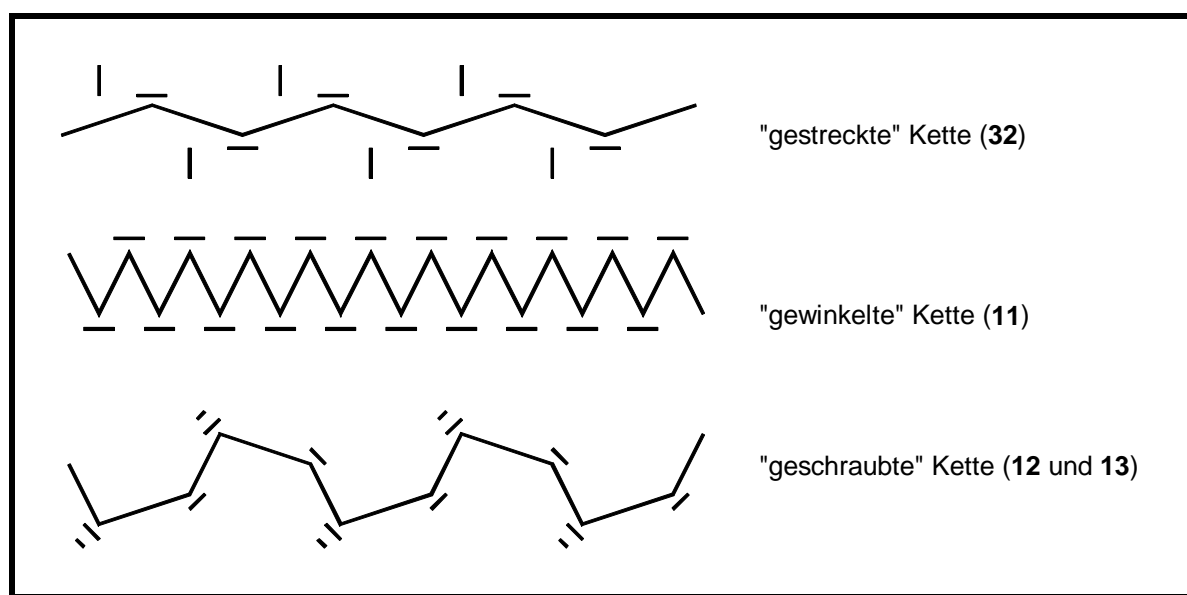
Alle zentralen Bleikationen der Verbindungen **11**, **12**, **13** und **32** besitzen grundsätzlich die gleiche Koordinationsfigur. Jedes ist jeweils von einem Aren und drei zweizähligen Tetrachloroaluminat-Liganden umgeben; daraus resultiert eine verzerrte Siebenerkoordination (verzerrte pentagonale Bipyramide) (Abb. 25). Die Koordinationsfiguren der monomeren Verbindungen **14** und **15** sind auf dieses Koordinationsmuster zurückzuführen, wenn eine  $\text{AlCl}_4^-$ -Einheit an einer äquatorialen Kante (C11/C12 oder C13/C14) durch ein weiteres Aren ersetzt wird.



**Abbildung 25:** Codierungsschema (weicht zur besseren Vergleichbarkeit der Bindungslängen und Winkel von den ursprünglichen Benennungsschemata der Verbindungen ab)

Die Verknüpfung der einzelnen Zentralionen zu unendlichen Ketten findet über  $\text{AlCl}_4^-$ -Einheiten in verbrückender Funktion statt. Konkret erfolgt sie über die Chloratompaaire Cl1 und Cl2 einerseits und über die Paare Cl3 und Cl4 bzw. Cl5 und Cl6 andererseits in einer äquatorial-äquatorialen bzw. in einer äquatorial-axialen

Weise. Bei ausschließlich äquatorial-äquatorialer Verknüpfung der Bleizentren resultieren die „gestreckten“ Ketten im Festkörper von  $\{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty (\text{C}_6\text{H}_6)$  (**32**) (Kettenwinkel  $130.4^\circ$ ). Die stark gewinkelten Ketten von  $\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$  (**11**) (Kettenwinkel  $78.2^\circ$ ) sind das Ergebnis äquatorial-axialer Verknüpfung. Die schraubenartigen Polymere von  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/2 \text{C}_7\text{H}_8$  (**12**) Kettenwinkel  $84.4^\circ$  und  $115.0^\circ$ , Torsionswinkel  $101.3^\circ$ ) und  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{C}_7\text{H}_8$  (**13**) Kettenwinkel  $84.6^\circ$  und  $115.0^\circ$ , Torsionswinkel  $103.9^\circ$ ) resultieren aus der Alternanz beider Verknüpfungsarten.



**Abbildung 26:** Prinzipskizzen der drei unterschiedlichen Baumuster der Kettenpolymere; „Kristallaren“ im oberen und unteren Teilbild ist durch zusätzliche Balken symbolisiert

Da jeweils eine  $\text{AlCl}_4^-$ -Einheit benachbarte Bleizentren  $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}':\kappa^2\text{Cl}'', \text{Cl}'''$ -verbrückend verknüpft, sind die Pb-Pb-Abstände in allen Ketten annähernd gleich groß ( $7.84 \text{ \AA}$  (**11**);  $7.62 \text{ \AA}$  (**32**);  $7.77 \text{ \AA}$  (**12**)). Die verknüpfungsmusterabhängigen Abstände übernächster Bleizentren unterscheiden sich dagegen dramatisch. Sie



reichen von sehr kurzen 9.88 Å im Komplex **11** bis zum großen Abstand von 13.83 Å in **32**. Einhergehend mit dieser Längenvarianz wird eine unterschiedliche Menge „freien“ Arens als Packungsvermittler in den Festkörperverband eingebaut, in **32** ein Benzenmolekül, in **12** und **13** ein halbes Toluolmolekül pro Bleizentrum, während **11** kein kokristallisiertes Aren enthält.

Die wesentlichen Strukturparameter in Zusammenhang mit der Bleikoordination sind für alle betrachteten Verbindungen in den Tabellen 5, 6 und 7 zusammengefaßt. Die Abstände in Tabelle 5 verdeutlichen noch einmal die Ähnlichkeit aller Koordinationsfiguren.

Atom1	Atom2	32	11	12	13	14/15
Pb1 Pb2	Cl1	3.084(8)	2.923(2)	3.186(3) 3.086(2)	3.199(2) 3.075(2)	3.077(1) / 2.931(2)
Pb1 Pb2	Cl2	3.021(8)	3.020(2)	3.097(3) 3.086(2)	3.092(2) 3.078(2)	2.969(1) / 3.145(2)
Pb1 Pb2	Cl3	3.111(8)	3.048(2)	2.961(2) 3.011(3)	2.962(2) 3.037(3)	-
Pb1 Pb2	Cl4	3.218(9)	3.315(3)	2.987(2) 2.941(2)	3.014(2) 2.994(2)	-
Pb1 Pb2	Cl5	2.952(8)	3.290(3)	3.180(3) 3.193(3)	3.172(3) 3.188(2)	2.969(1) / 2.931(2)
Pb1 Pb2	Cl6	2.854(8)	3.042(2)	3.162(3) 3.263(3)	3.174(3) 3.275(3)	3.077(1) / 3.145(2)
Pb1 Pb2	C1	3.12(4)	2.938(8)	2.987(5) 3.020(6)	2.975(5) 2.992(6)	3.309(5) / 3.175(8)
Pb1 Pb2	C2	3.13(4)	2.992(8)	3.001(5) 3.022(7)	2.994(5) 3.010(6)	3.216(5) / 3.031(8)
Pb1 Pb2	C3	3.11(4)	3.036(7)	2.972(6) 2.975(7)	2.968(5) 2.975(6)	3.083(6) / 3.079(8)
Pb1 Pb2	C4	3.09(4)	2.984(7)	2.971(5) 2.927(7)	2.925(5) 2.920(6)	3.067(5) / 3.255(9)
Pb1 Pb2	C5	3.08(4)	2.921(7)	2.953(5) 2.925(7)	2.908(5) 2.900(7)	3.176(6) / 3.292(11)
Pb1 Pb2	C6	3.10(4)	2.897(7)	2.944(6) 2.969(7)	2.991(6) 2.936(6)	3.291(6) / 3.268(11)
Pb1 Pb2	Center	2.77(4)	2.613(3)	2.623(5) 2.625(5)	2.600(3) 2.606(4)	2.874(3) / 2.868(4)
Pb1 Pb2	Lot	2.77	2.610(3)	2.623(5) 2.623(4)	2.598(3) 2.603(4)	2.859(3) / 2.851(4)

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungsabstände der arensolvatisierten  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2$ ; Angaben in Å

Atom1	Atom2	Atom3	32	11	12	13
Center	Pb1 Pb2	Cl1	101.09	107.97	103.43 109.69	104.22 110.75
Center	Pb1 Pb2	Cl2	101.50	104.06	105.08 99.68	104.56 100.46
Center	Pb1 Pb2	Cl3	98.34	98.97	109.74 109.71	109.84 109.00
Center	Pb1 Pb2	Cl4	99.24	98.77	100.88 105.83	101.78 106.25
Center	Pb1 Pb2	Cl5	107.56	113.19	102.44 102.30	103.29 102.40
Center	Pb1 Pb2	Cl6	177.81	168.96	171.79 168.62	172.45 169.04

**Tabelle 6:** Ausgewählte Winkel in den Verbindungen **11 - 13** und **32** (Center: Schwerpunkt der Atome C1-C6); Angaben in Grad

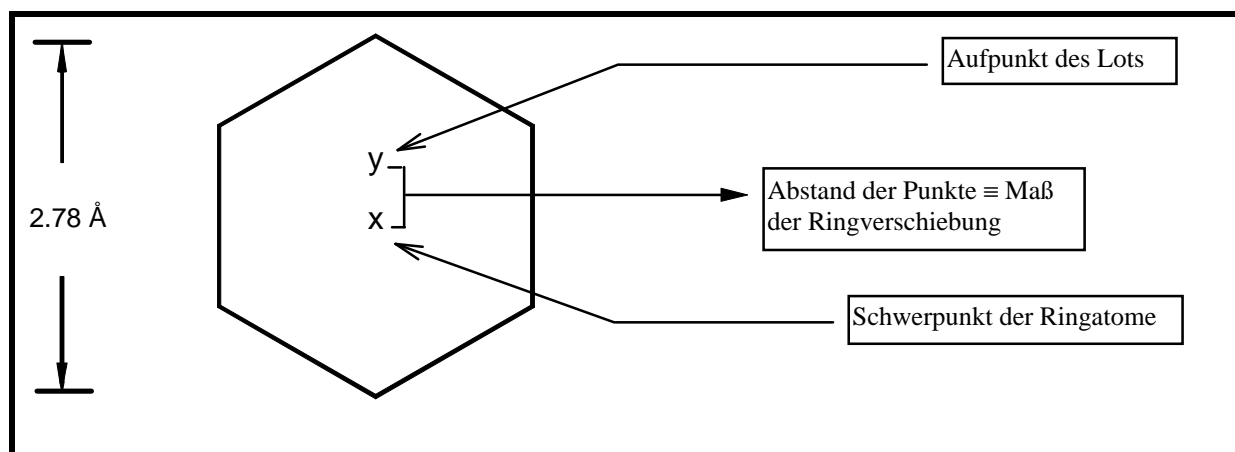
Atom1	Atom2	Atom3	14	15
Center1	Pb1	Center2	108.3	110.50
Center1	Pb1	Cl1	91.79	101.41
Center1	Pb1	Cl2	103.96	92.36
Center1	Pb1	Cl5	99.50	100.50
Center1	Pb1	Cl6	158.33	156.33

**Tabelle 7:** Ausgewählte Winkel in den Verbindungen **14** und **15**; Angaben in Grad

Die relativ große Variationsbreite der Winkel in Tabelle 6 zeigt dagegen auf den ersten Blick, daß diese strukturellen Parameter Ausdruck der höchst variablen Verknüpfung des Grundbausteins in den unterschiedlichen Festkörperverbänden sind. Trotz grundsätzlich gleicher Bausteine gelingt offensichtlich die Anpassung an die benachbarten Kettenstränge vor allem durch die Variation von Bindungswinkeln

sehr gut. Der Zusammenhalt zwischen den Strängen wird neben den van der Waals-Wechselwirkungen unter Beteiligung der Chloratome auch durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen unter Einbeziehung der kokristallisierten Arenmoleküle gewährleistet. Der einzige Winkel, der kaum Strukturabhängigkeit zeigt, ist der stumpfe Winkel zwischen dem Zentrum des Arenliganden und dem Chloratom Cl6. An Bleiatomen, die äquatorial-äquatorial verknüpft sind, ist er mit mindestens  $172^\circ$  signifikant größer als an äquatorial-axial verknüpften Bleiatomen (Center-Pb-Cl6 jeweils kleiner als  $169^\circ$ ).

Um die in den Tabellen 5 - 7 aufgeführten Abstände und Winkel sinnvoll vergleichen und interpretieren zu können, wird im folgenden auf die Bindungsordnungssumme der Pb-Cl-Bindungen, die Bindungsordnung der Pb-Aren-Wechselwirkung sowie die Schiefen der Arenkoordination vertiefend eingegangen. Als geeignetes einparametrisches Beschreibungsmerkmal für die Asymmetrie der Arenkoordination dient seit langem die sogenannte Ringverschiebung (engl. ring slippage). Unter der Ringverschiebung versteht man den Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Sechsrings, gebildet aus den Atomen C1 - C6, und dem Aufpunkt des Lots, gefällt vom Bleiatom auf die Ringebene. Alternativ kann die „Schiefe“ der Arenkoordination auch durch den Winkel zwischen den Verbindungslinien dieser beiden Punkte mit dem Bleiatom beschrieben werden.

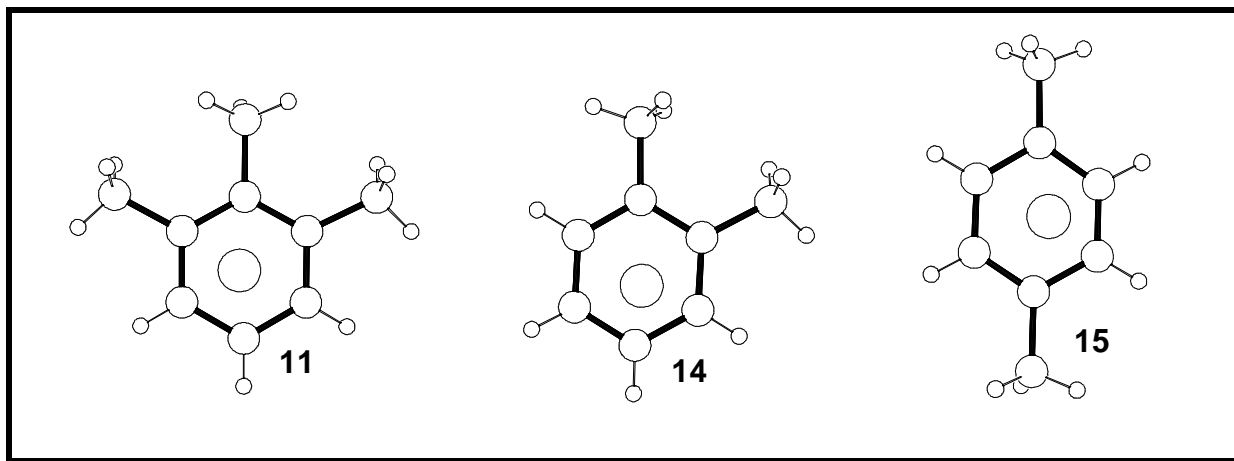


**Abbildung 27:** Zur Definition der Ringverschiebung; zum Vergleich ist der Abstand gegenüberliegender Eckpunkte im Sechseck eingezeichnet

Verbindung	Aren	$IP_1^{[70]5}$ [eV]	$\Sigma s(\text{Pb-Cl})$	$s(\text{Pb-aren})$	Ringverschiebung [Å]
32	$\text{C}_6\text{H}_6$	9.24	1.41	0.59	0
11	1,2,3- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$	8.48	1.20	0.80	0.15
12 Pb1	1,2,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$	8.03	1.19	0.81	0
12 Pb2	$\text{Me}_5\text{C}_6\text{H}$	7.92	1.20	0.80	0.10
13 Pb1	$\text{Me}_5\text{C}_6\text{H}$	7.92	1.17	0.83	0.10
13 Pb2	$\text{Me}_5\text{C}_6\text{H}$	7.92	1.18	0.82	0.13
15	1,2- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$	8.56	0.95	0.525	0.29
16	1,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$	8.44	0.94	0.53	0.31

**Tabelle 8:** Bindungsordnung und Ringverschiebung als einfache charakterisierende Größen der Bleikoordination

<sup>5</sup> Alle angegebenen „ersten Ionisationspotentiale“ beruhen auf Photoionisations-Untersuchungen der entsprechenden Arene.

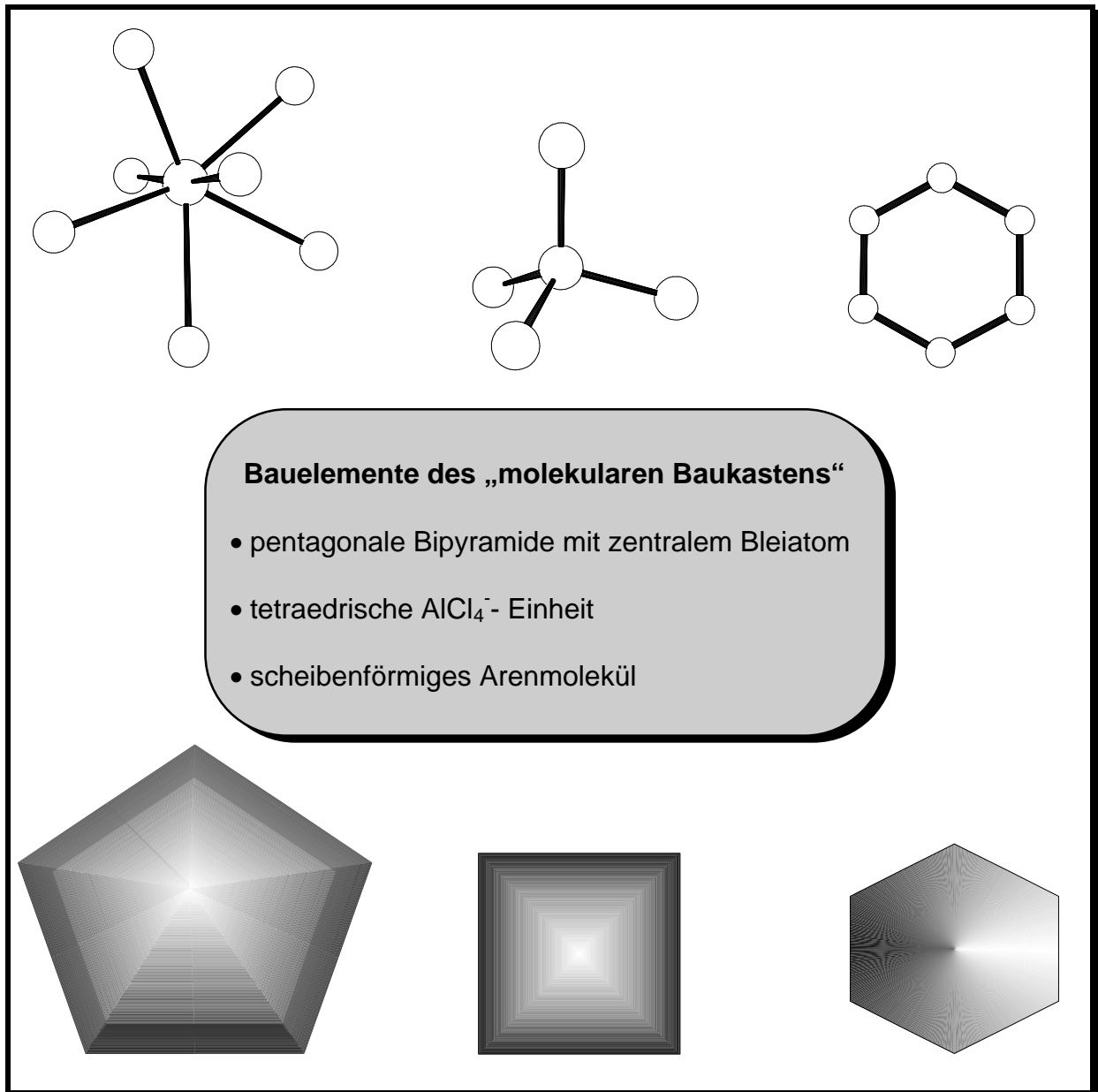


**Abbildung 28:** Projektion des Bleiatoms auf die beste Ebene der Ringkohlenstoffatome

Betrachtet man die Ringverschiebungen der einzelnen Verbindungen genauer (siehe auch Abb. 28), so gewinnt man den Eindruck, daß bei einer Ringverschiebung kleiner  $0.2 \text{ \AA}$  noch von einer  $\eta^6$ -ähnlichen Koordination gesprochen werden kann. Bei den monomeren Komplexen **14** und **15** könnte dagegen auch von einer  $\eta^3$ -ähnlichen Koordination gesprochen werden, da in der Projektion auf die Ringebene das Bleiatom schon einen deutlichen Abstand vom Schwerpunkt des Rings aufweist. Auch wenn sich die Zahlenwerte für die stärker basischen Arene 1,2,3-Trimethylbenzen bis Pentamethylbenzen *nicht signifikant* unterscheiden, wird bei der Betrachtung der Blei-Aren-Bindungsordnung in Tabelle 8 deutlich, daß die Metall-Aren-Bindung mit zunehmender Basizität des Arens stärker wird.

#### *3.1.4.1 Bauprinzip der Festkörperverbände — Ein molekularer Baukasten*

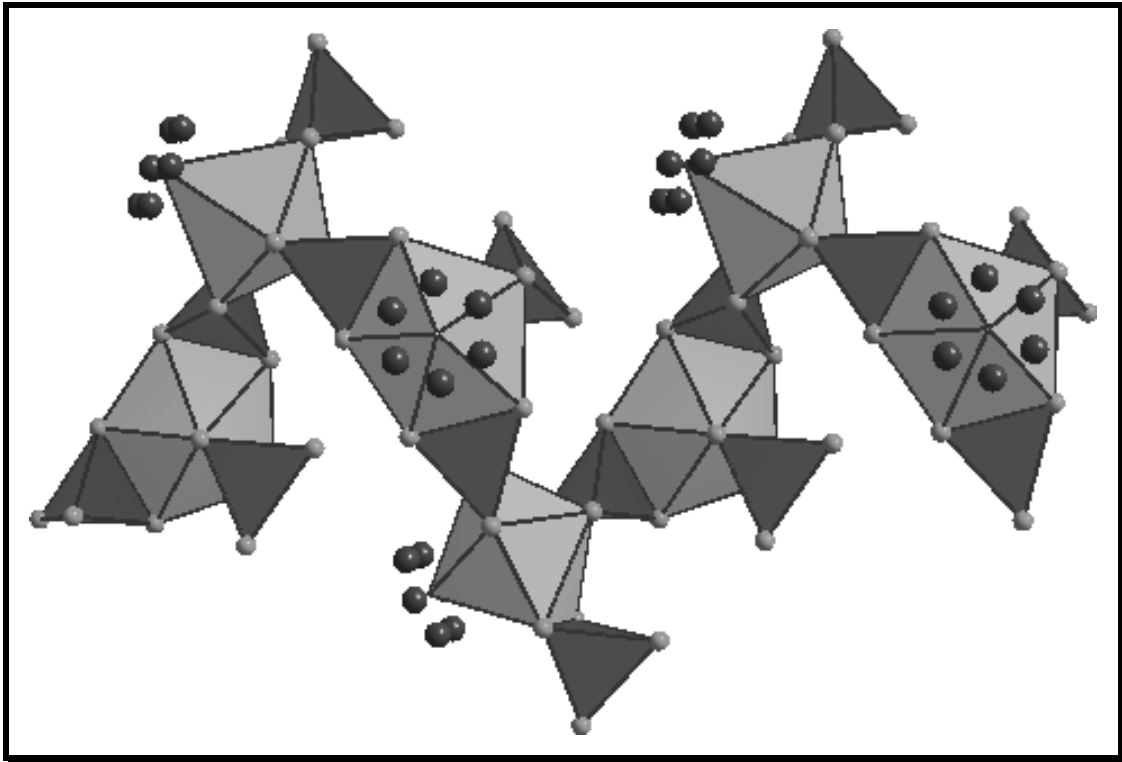
Aufbauend auf der Erkenntnis, daß die Koordinationsfiguren aller Bleizentren der Verbindungen **11** - **15** und **32** in guter Näherung als pentagonale Bipyramiden und die aller Aluminiumzentren als Tetraeder beschrieben werden können, läßt sich in einer stärker abstrahierenden Betrachtung, die die Arene als scheibenförmige Bausteine einbezieht, ein molekularer Baukasten mit drei unterschiedlichen Bausteinen (Abb. 29) zusammenstellen. Durch Verknüpfung der Bausteine über bestimmte Ecken, Kanten und Flächen können die Strukturen der oben aufgeführten Verbindungen modellartig nachgebaut und beschrieben werden.



**Abbildung 29:** Die Bauelemente des „molekularen Baukastens“

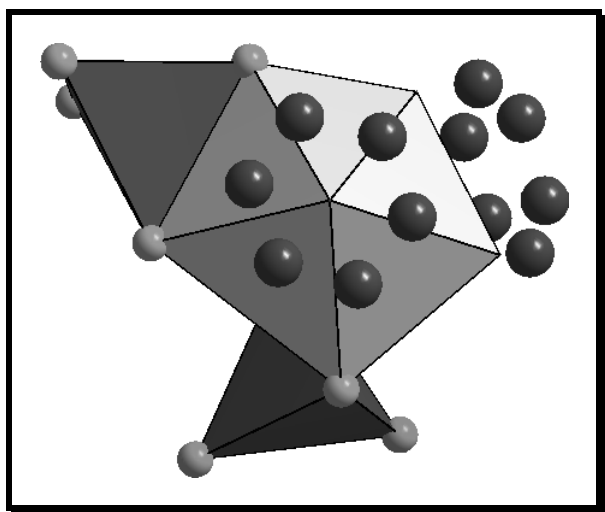
Durch Kantenverknüpfung der tetraedrischen Bausteine mit der pentagonalen Bipyramide kann das tragende, anorganische Gerüst aufgebaut werden. Der scheibenförmige Baustein koordiniert dann über die letzte freie Ecke in axialer Position. In Abbildung 30 ist das Baukastenmodell des Kettenpolymers  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/2 \text{ C}_7\text{H}_8$  (12) dargestellt.





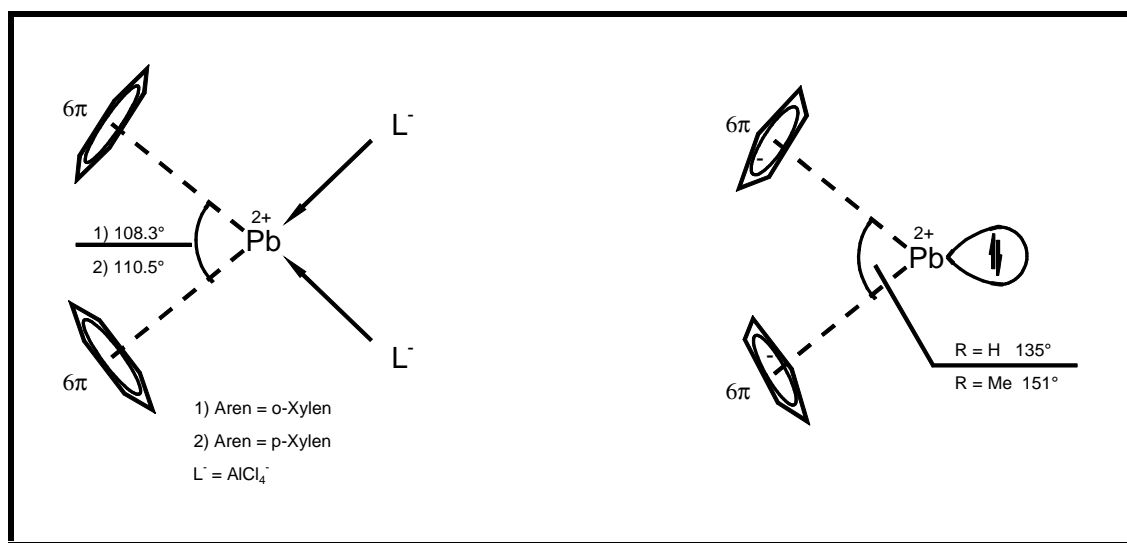
**Abbildung 30:** Polyederdarstellung der Verbindung **12**; wegen der besseren Übersichtlichkeit der Darstellung werden die Arenmoleküle nicht als Scheiben, sondern als „offene“ Sechskugelfiguren dargestellt.

Ersetzt man, wie oben beschrieben, an einer pentagonalen Bipyramide ein Tetraeder über einer äquatorialen Kante durch ein Aren, so erhält man das Modell der monomeren Bis(aren)bis(tetrachloroaluminato)blei(II)-komplexe  $[\text{Pb}(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$  (**14**) und  $[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$  (**15**) (Abb. 31).



**Abbildung 31:** Polyederdarstellung der monomeren Bis(aren)bis(tetrachloroaluminato)blei(II)-komplexe **14** und **15**

Das zentrale  $\text{Pb}^{2+}$ -Kation ist in diesem Verbindungstyp von zwei koordinierenden Xylenen sowie zwei zweizähligen Tetrachloroaluminat-Einheiten umgeben. Die räumliche Anordnung der Arenliganden erinnert an die Anordnung der  $\text{Cp}^-$ -Liganden in den seit langem bekannten Plumbocenen<sup>[71, 72, 73]</sup>. Allerdings beträgt der Winkel am Bleizentrum zwischen den beiden Ringmittelpunkten (C1-C6) lediglich  $108.3^\circ$  (**14**) bzw.  $110.5^\circ$  (**15**) und ist somit signifikant kleiner als die entsprechenden Winkel in Plumbocen<sup>[72]</sup> ( $135^\circ$ ) und Decamethylplumbocen<sup>[73]</sup> ( $151^\circ$ ) (Abb. 32).

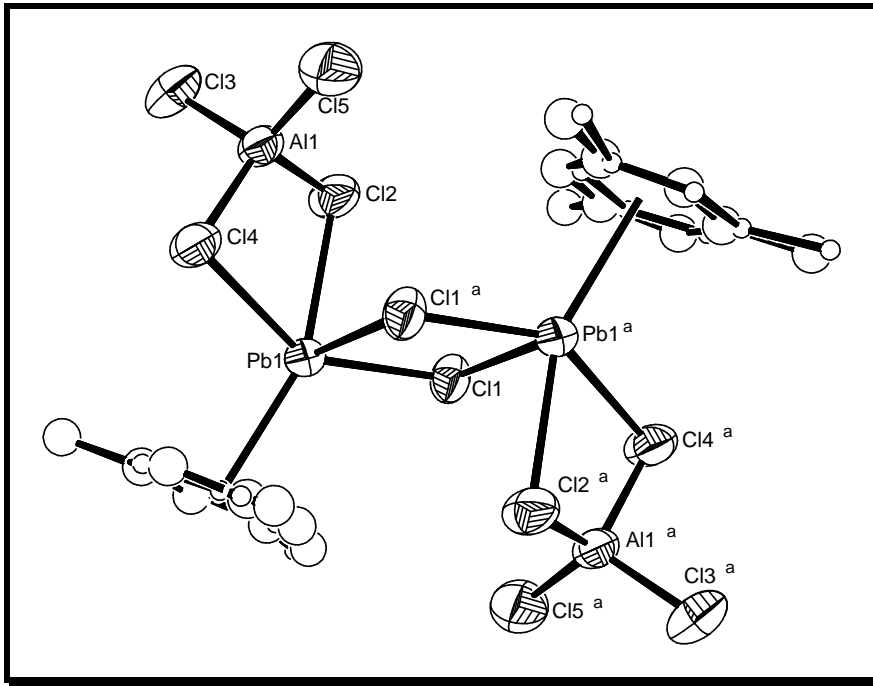


**Abbildung 32:** Der Aufbau von Bis(aren)bis(tetrachloroaluminato)blei(II)-Komplexen und monomeren Plumbocenen im Vergleich

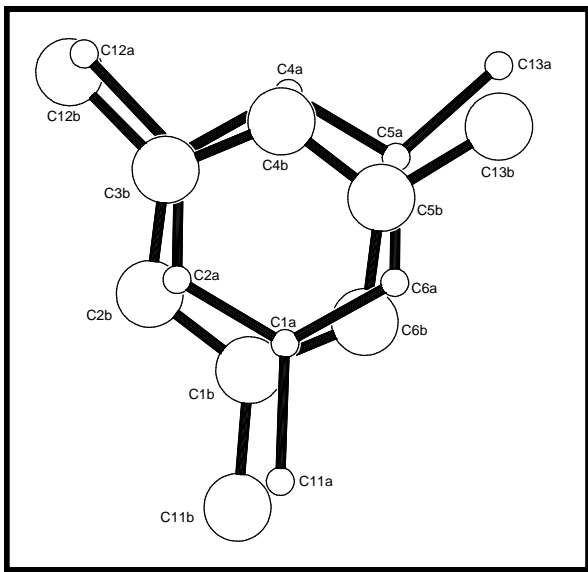
Das einsame Elektronenpaar des Blei(II)-zentrums besitzt in den Plumbocenen einen hohen p-Charakter und ist deshalb stereochemisch aktiv und strukturbestimmend. Bei den Bis(aren)bis(tetrachloroaluminato)blei(II)-komplexen **14** und **15** mit zwei Arenmolekülen und zwei „zusätzlichen“ Tetrachloroaluminat-Einheiten kann der Orbitalsatz des  $Pb^{2+}$ -Ions in drei Raumrichtungen gleichermaßen gut in Wechselwirkung treten, was wiederum dazu führt, daß für das einsame Elektronenpaar annähernd s-Charakter gegeben ist. Eine rein phänomenologische Betrachtungsweise des Einflusses zunehmenden p-Charakters des einsamen Elektronenpaares auf die äußere Gestalt (Anordnung) divalenter Bleiverbindungen führt zu der von Glusker<sup>[74]</sup> et al. 1998 vorgeschlagenen Einteilung solcher Verbindungen in holo- und hemidirigierte Typen. Unter holodirigiert verstehen die Autoren diejenigen Verbindungen, deren Koordinationssphären vollständig ausgefüllt sind (-> einsames Elektronenpaar besitzt ausschließlich s-Charakter). Unter dem Begriff hemidirigierte Verbindungen werden solche mit einer deutlichen Koordinationslücke zusammengefaßt (-> zunehmender p-Charakter des einsamen Elektronenpaares führt zu zunehmendem Raumbedarf). Holodirigierte Verbindungen des divalenten Bleis sollen sich unter anderem durch stärkeren Ladungstransfer (charge transfer) und damit durch intensivere Farbe auszeichnen. In dieser (sehr vereinfachten und nicht unumstrittenen) Systematik geben die Plumbocene und die Bis(aren)bis(tetrachloroaluminato)blei(II)-komplexe ein Schulbeispiel eines holodirigierten / hemidirigierten Paares ab.

### 3.1.5 Die Struktur des dimeren Blei- $\pi$ -Aren-Komplexes $\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})]_2[\mu\text{-AlCl}_4]_2\}_\infty$ (16)

Einen völlig anderen Aufbau als die zuvor diskutierten Verbindungen zeigt der Komplex catena-Poly{bis- $\mu$ -chloro-bis[( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzen)blei]-bis( $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl},\text{Cl}':\kappa\text{Cl}''$ )} (16). Verbindung 16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Kristalldaten, Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung, die Ortskoordinaten, die  $U_{ij}$ - und  $U_{eq}$ -Werte sowie Abstände und Winkel, die nicht in diesem Kapitel diskutiert werden, sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. Erst im Verlauf der durchgeführten Strukturverfeinerung wurde anhand einiger extremer Bindungslängen und anisotroper Auslenkungsparameter erkannt, daß die vorliegenden Kristalle verzwillingt waren. Eine genaue Analyse des Beugungsmusters zeigte jedoch, daß Elementarzelle und Raumgruppe ganz sicher richtig gewählt sind. Eine „Zwillingsverfeinerung“ unter der Annahme der Additivität der Reflexintensivitäten zweier Individuen konnte auf Basis der vorhandenen Daten nicht etabliert werden. Eine Verfeinerung eines Fehlordnungsmodells mit Teillagen für alle Atome gelang ebenfalls nicht (hohe Parameterkorrelationen bei der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme). In der dieser Diskussion zugrundeliegenden Verfeinerung wurde das anorganische Gerüst deshalb ohne Berücksichtigung eventueller Teillagen mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Das 1,3,5-Trimethylbenzen wurde als starres Molekül mit zwei Teillagen in einem Fehlordnungsmodell (a: 40.87%; b: 59.13%) behandelt. Direkt ersichtlich sind die Verfeinerungsergebnisse in Abbildung 33 und 34.

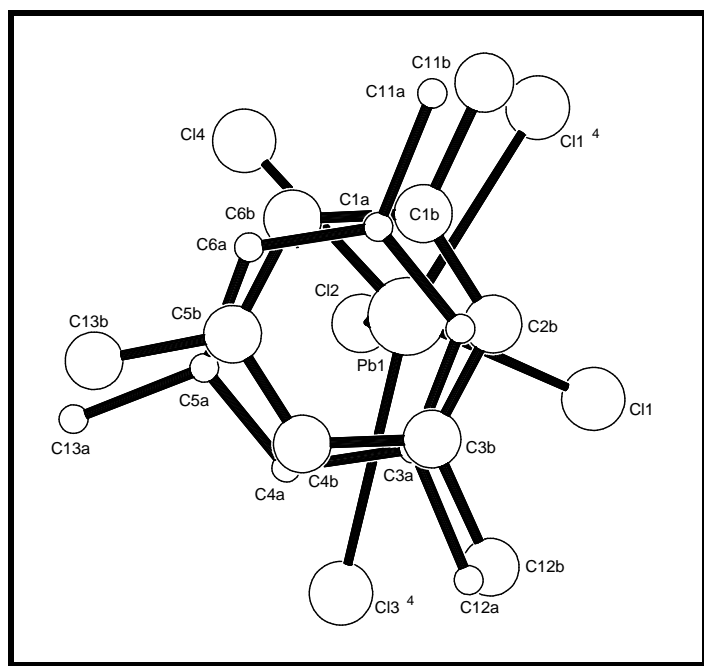


**Abbildung 33:** Eine Wiederholungseinheit im Koordinationspolymer  $\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})]_2[\mu\text{-AlCl}_4]_2\}_\infty$  (**16**) (a: -x, -y, -z)



**Abbildung 34:** Teillagen des 1,3,5-Trimethylbensens im verfeinerten Strukturmodell (a: 40.87%; b: 59.13%)

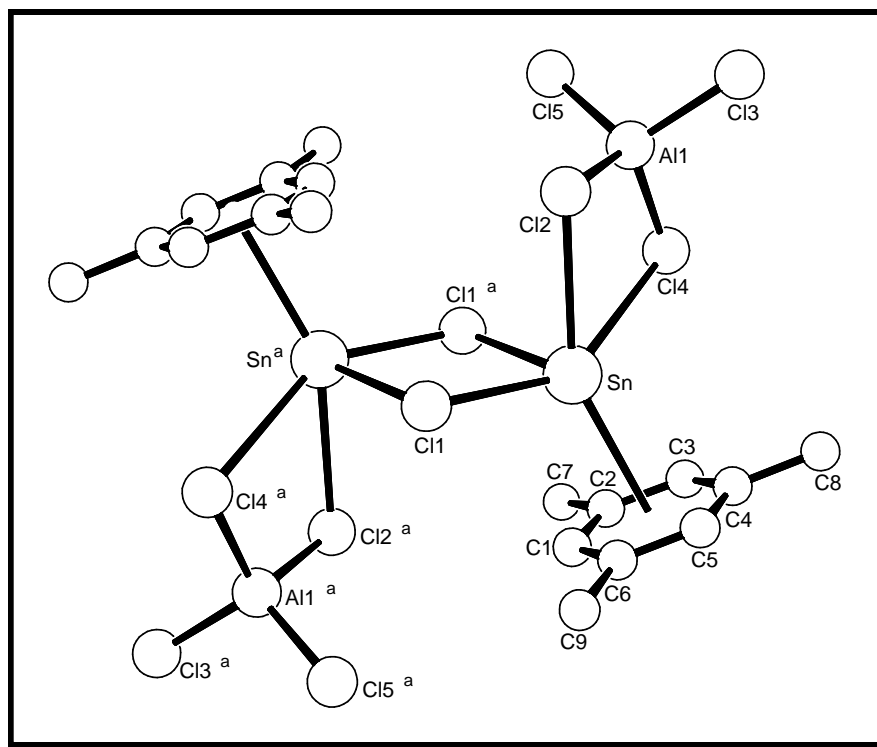
Die zentralen Baueinheiten der Glieder der unendlichen Kette von **16** sind  $[\text{PbCl}]_2$ -Vierringe, die über jeweils zwei  $\kappa^2\text{Cl},\text{Cl}':\kappa\text{Cl}''$ -verbrückende Tetrachloroaluminat-Einheiten in Richtung der Pb-Pb-Verbindungsline verknüpft sind. Die Vierringe selbst bestehen aus zwei  $[\text{PbCl}]^+$ -Einheiten, die quasi „Kopf-Schwanz-dimerisiert“ sind. Die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren sind relativ schwach ( $s(\text{Pb-Cl}) = 0.22$ ), so daß bereits im Ring von primären und sekundären Bindungen gesprochen werden kann. Die primäre Pb-Cl-Bindung (Pb1-Cl1) nimmt mit einer Bindungsordnung von 0.71 einen fast dreimal so großen Anteil der Bindungskraft in Anspruch. Betrachtet man die gesamte lokale Bindungssituation am Bleiatom, so wird deutlich, daß das Pb-Zentrum von insgesamt fünf koordinierenden Chloratomen und einem Arenliganden umgeben ist. Das Pb-Atom und vier dieser Chloratome befinden sich annähernd in einer Ebene, ober- bzw. unterhalb dieser Ebene befindet sich das fünfte Chloratom bzw. der 1,3,5-Trimethylbenzenligand. Die resultierende Koordinationsfigur erinnert mehr an die im vorigen Kapitel für die arensolvatisierten  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2$ -Einheiten beschriebene pentagonale Bipyramide als an ein Oktaeder (siehe Abb. 35).



**Abbildung 35:** Koordinationsfigur des Bleiatoms in Verbindung **16**; Blickrichtung senkrecht zur Ebene des Arensechsrings (a, b = Teillagen des Fehlordnungsmodells) (<sup>4</sup>: -x, -y, -z)

Für das vollständige Bild einer verzerrten pentagonalen Bipyramide fehlt allerdings ein Ligand in äquatorialer Position, so daß für diese Stelle ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar angenommen werden muß. Einen weiteren Hinweis für die Aktivität eines einsamen Elektronenpaares an dieser Stelle liefert die Koordination des Arenmoleküls. Abweichend von den bei Verbindungen **11** - **15** und **32** gefundenen Verhältnissen wird eine recht große Ringverschiebung gefunden, die rein geometrisch gesehen nicht mehr mit einer Bezeichnung als  $\eta^6$ -ähnliche Koordination vereinbar ist. Die Ringverschiebung entspricht für die Teillagen a des Fehlordnungsmodells 0.71 Å und für die Lage b 0.40 Å. Ringverschiebungen können in unterschiedlichen Fällen primär durch elektronische oder sterische Einflüsse begründet sein. Da aber in den Verbindungen  $\{[\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)]\}_\infty \cdot \infty/2 \text{ C}_7\text{H}_8$  (**12**) und  $\{[\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{ C}_7\text{H}_8$  (**13**) sterisch aufwendigere Arenliganden, deren Molekülschwerpunkt z. T. erheblich neben dem Zentrum ihres Sechsrings liegt, in

guter Näherung  $\eta^6$ -koordiniert sind, scheinen sterische Effekte für die Schiefe der Arenkoordination nicht entscheidend zu sein. Die Annahme eines stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaares erklärt dagegen für **16** plausibel, daß gerade die Ringkohlenstoffatome des 1,3,5-Trimethylbensens, die sich in räumlicher Nähe zur Koordinationslücke am Bleiatom befinden und für die deshalb ein abstoßender Einfluß anzunehmen ist, am weitesten vom Pb-Atom entfernt sind. Die Ringverschiebung ist in diesem Sinne also als indirekter Effekt einer „Ringverkipfung“ anzusehen.



**Abbildung 36:** Ein Kettenglied der quasiisotypen Vergleichsverbindung  $\{[\text{Sn}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})_2[\mu\text{-AlCl}_4]_2]_\infty$  (**30**) (a:  $-x, -y, -z$ )

Dies steht im Einklang mit der Diskussion, die für die auf den ersten Blick isotype Zinn(II)-Verbindung  $\{[\text{Sn}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})_2[\mu\text{-AlCl}_4]_2]_\infty$  <sup>[22]</sup> (**30**) (Abb. 36) geführt wurde. Verbindung **30** zeichnet sich im Gegensatz zu **16** durch annähernd ausgeglichene Sn-Cl Bindungsabstände im zentralen Vierring aus. Einhergehend

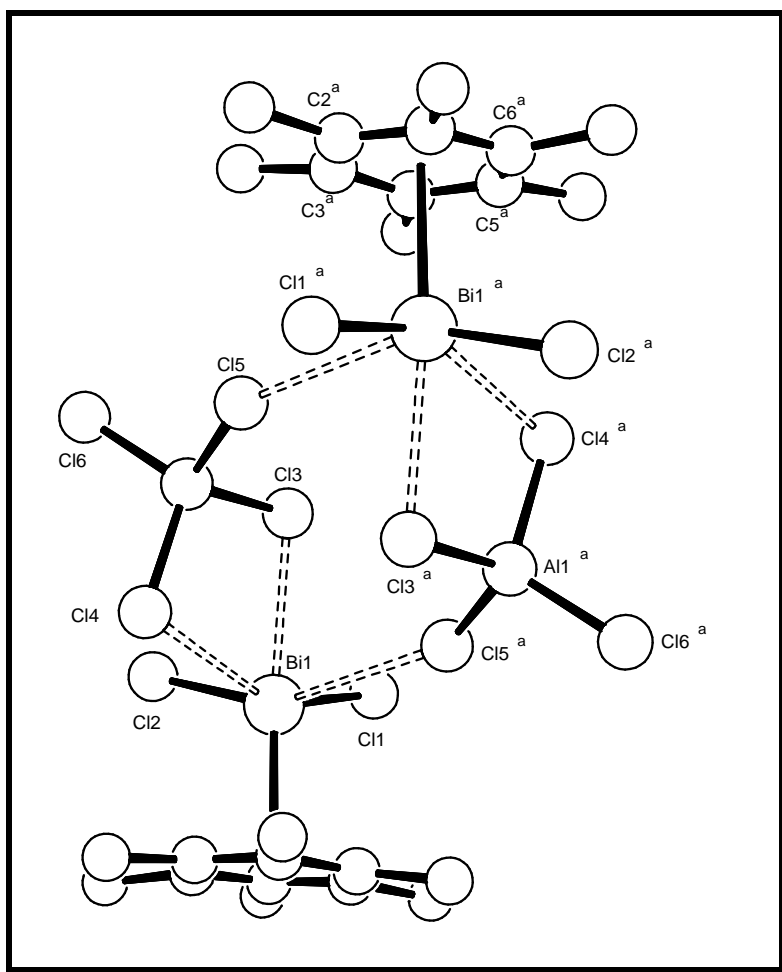


damit erfolgt die Koordination der Tetrachloroaluminat-Einheit in **30** dann zwangsläufig wesentlich unsymmetrischer als in **16**. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kettengliedern. Diese sind in **16** erheblich schwächer als in der analogen Zinn(II)-Verbindung. Die verknüpfende Pb-Cl<sub>3</sub>-Wechselwirkung ist bei einem Pb-Cl-Abstand von 3.50 Å ( $s(\text{Pb-Cl}) = 0.06$ ) nur knapp halb so stark wie die entsprechende Sn-Cl<sub>3</sub> Wechselwirkung mit 3.228 Å ( $s(\text{Sn-Cl}) = 0.13$ ). Diese Unterschiede könnten einerseits an der stärkeren Polarisierbarkeit der Bleiatome und damit der Stärkung der primären Wechselwirkungen unter gleichzeitiger Abschwächung der sekundären Wechselwirkungen liegen, oder andererseits im unterschiedlich starken stereochemischen Einfluß des einsamen Elektronenpaars begründet sein.

Atom1	Atom2	Abstand in 30 [Å] (M = Sn)	Abstand in 16 [Å] (M = Pb)
M	Cl1	2.644(2)	2.612(4)
M	Cl1A	2.656(1)	3.048(5)
M	Cl2	2.990(2)	2.902(4)
M	Cl4	3.205(2)	2.972(4)
M	Cl3	3.228(2)	3.502(5)
M	C1	2.896(6)	2.94(2)/2.98(2)
M	C2	2.996(6)	2.81(2)/2.84(2)
M	C3	3.131(6)	2.94(2)/2.94(2)
M	C4	3.187(6)	3.24(2)/3.14(2)
M	C5	3.136(6)	3.42(2)/3.24(2)
M	C6	3.007(6)	3.31(2)/3.14(2)
M	Center	2.731(6)	2.79(2)/2.71(2)
M	Lot	2.711(6)	2.70(2)/2.68(2)

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen der quasiisotypen Verbindungen **13** und **30**

Die Gestalt und der Umfang der Koordinationslücken (Cl-M-Cl-Winkel ca. 120°) wie auch die Verzerrungen der Koordinationspolyeder der Zentralatome in **16** und **30** sind sich derart ähnlich, daß die Annahme eines stark unterschiedlichen räumlichen Einflusses des einsamen Elektronenpaares eher unangemessen erscheint. Die höhere Polarisierbarkeit der Pb<sup>2+</sup>-Ionen erlaubt eine höhere Flexibilität der Länge der Bindungen im Koordinationspolyeder und kann daher eher für die beobachteten Unterschiede beim Verbindungspaar **13** / **30** verantwortlich gemacht werden.



**Abbildung 37:** Dimere Einheit der Vergleichsverbindung  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]_2$  (**31**) (a: -x, -y, -z)

Eine weitere Verbindung mit vergleichbarer lokaler Bindungssituation ist die Bismut(III)-verbindung  $\{[(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]\}_2$  (**31**) (Abb. 37). Das Bismut(III)-zentrum ist ebenfalls von fünf Chloratomen und einem Arenliganden umgeben. Die Koordinationsfigur entspricht aber nicht mehr einer  $\psi$ -pentagonalen Bipyramide, sondern einem leicht verzerrten Oktaeder. Dies scheint auf den ersten Blick ein eindeutiges Anzeichen für das Fehlen eines stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaares zu sein. Die genaue Analyse der Bindungswinkel und -längen zeigt aber, daß auch in **31** eine „lone-pair“-Aktivität die Gestalt der Koordinationsfigur mitbestimmt. Offensichtlich wird dies vor allem bei den Abständen Bi-Cl4 und Bi-Cl5, welche mit 3.263 Å und 3.369 Å stark aufgeweitet sind, sowie bei der relativ

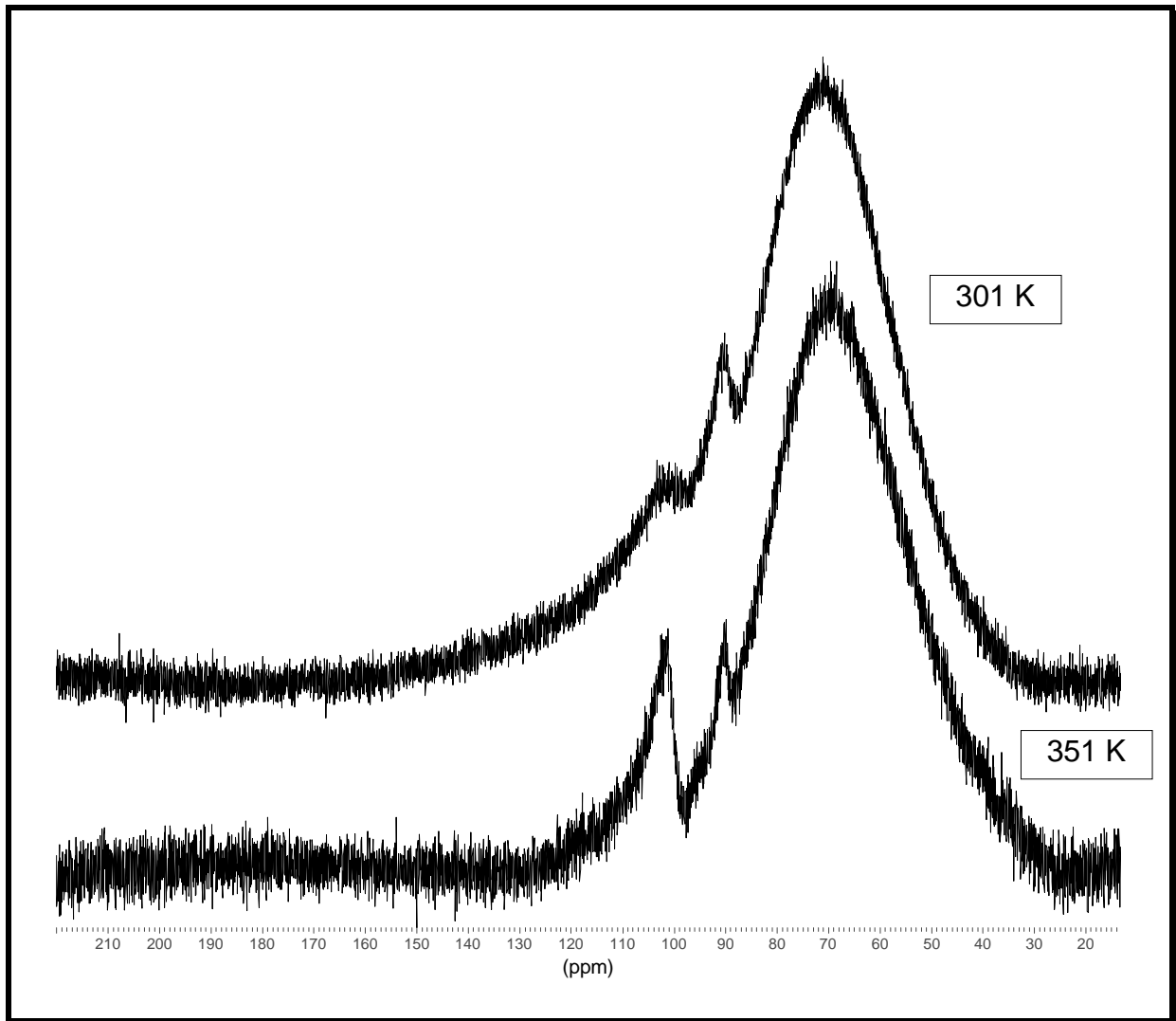
geringen, aber signifikanten Ringverkipfung von  $10^\circ$ . In guter Übereinstimmung mit Untersuchungen an weiteren Bi(III)-Verbindungen läßt sich feststellen, daß die räumliche Ausdehnung des einsamen Elektronenpaars deutlich geringer ist als dies für Sn(II) und Pb(II)-Verbindungen mit ähnlichen lokalen Bindungssituationen erwartet werden kann. Dies geht einher mit der geringeren Polarisierbarkeit von Bi(III)-Ionen.

### 3.1.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Alle hergestellten Blei(II)-komplexe sind in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme der jeweils zur Herstellung verwendeten flüssigen Arene nicht oder nur unter Zersetzung löslich. Selbst in den „Stammarenen“ können nur sehr verdünnte Lösungen erhalten werden, so daß der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Substanzen in Lösung prinzipielle Grenzen gesetzt sind. Schneller Austausch von gebundenem Aren und Molekülen der Lösungsmittelmajorität führen bei den gegebenen Konzentrationsverhältnissen dazu, daß bis hinab zur Schmelztemperatur des verwendeten Arens die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrometrischen Daten mit denen der reinen Aromaten identisch sind. Spezifische Informationen über die Verbindungen in Lösung sollten dagegen in jedem Fall über  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zu gewinnen sein. Da die Löslichkeit der Produkte für alle anderen Eduktkombinationen nicht hinreichend war, konnten leider nur im System mit p-Xylen als Edukt/Lösungsmittel aussagekräftige Spektren erhalten werden. Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse haben insoweit exemplarischen Charakter.

#### 3.1.6.1 $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Abbildung 38 zeigt vergleichend das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$  (**15**) in  $d_{10}$ -p-Xylen bei zwei unterschiedlichen Meßtemperaturen (301 K/351 K). Deutlich erkennt man einen sehr breiten und dominanten Peak bei  $\delta_{\text{Al}} = 68.5$ .



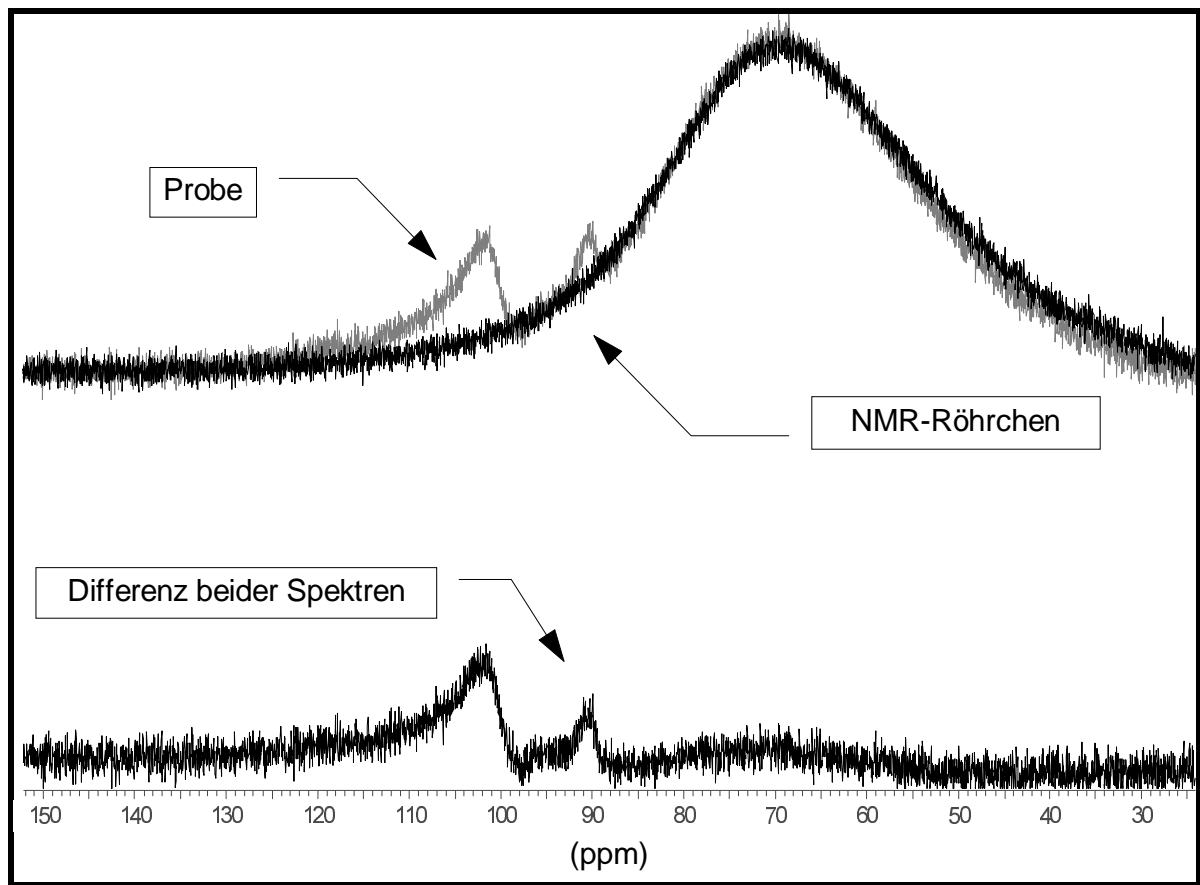
**Abbildung 38:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren bei 301 K und 351 K im Vergleich

Auf seiner Flanke erheben sich bei  $\delta_{\text{Al}} \approx 90$  und  $\approx 101$  kleinere Signale, deren Halbwertsbreiten eine sichtbar unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen (Tab. 10). Der große Peak bei  $\delta_{\text{Al}} = 68.5$  ist typisch für die im Glas des NMR-Röhrchens vorhandenen tetraedrisch mit Sauerstoffatomen umgebenen Aluminiumzentren<sup>[11, 75]</sup>. Durch Differenzbildung mit den Spektren p-xylengefüllter NMR-Röhrchen bei den betreffenden Meßtemperaturen können die produktspezifischen Resonanzen klar herausgearbeitet werden. Außerdem wird die Abschätzung der Halbwertsbreiten der Signale möglich. Auch anhand des Differenzspektrums bei 351 K ist nicht sicher entscheidbar, ob womöglich ein drittes,

sehr kleines Signal bei  $\delta_{Al} \approx 95$  vorliegt. Deshalb wird es bei den folgenden Betrachtungen außer acht gelassen.

$\delta_{Al}$	301 K	351 K
$\approx 90$	310	220
$\approx 101$	600	420

**Tabelle 10:** Halbwertsbreiten [Hz] der Signale in Abhängigkeit von der Temperatur



**Abbildung 39:** Produktspektrum durch Differenzenbildung (351K)

Die beiden Resonanzsignale bei  $\delta_{Al} \approx 90$  und  $\approx 101$  liegen im typischen Bereich für Aluminiumzentren, die tetraedrisch von Chloratomen umgeben sind. Prinzipiell müssen deshalb die Spezies  $[AlCl_4]^-$ ,  $[Al_2Cl_7]^-$  und  $Al_2Cl_6$  (Tab. 11) diskutiert werden.

	$\delta_{\text{Al}}$	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
$[\text{AlCl}_4]^-$ <sup>[75]</sup>	100 -104	3 - 100
$[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$	-?-	-?-
$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ <sup>[77]</sup>	91	300

**Tabelle 11:** Vergleich der  $\delta_{\text{Al}}$ -Werte und der  $\Delta\nu_{1/2}$ -Werte der Spezies in Lösung

Vergleicht man die Befunde mit Literaturangaben fällt vor allem auf, daß das Spektrenbild hinsichtlich der relativen Lage der beiden Signale ( $\Delta\delta_{\text{Al}} = 11$ ) wie auch der Halbwertsbreiten (siehe Tabelle 10) dem  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum gleicht, das Gray und Maciel<sup>[76]</sup> für Schmelzen von n-Butylpyridiniumchlorid/ $\text{AlCl}_3$  im Molverhältnis 1:1,4 bei 349 K publiziert haben. Es liegt deshalb nahe, die Interpretation der Autoren, daß ein Austauschgleichgewicht von  $[\text{AlCl}_4]^-$  und  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  ( $\Delta\delta_{\text{Al}} = 13.1$ ;  $\Delta\nu_{1/2}([\text{AlCl}_4]^-) = 270$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2}([\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-) = \text{k. A.}$ <sup>6</sup>) vorliegt, zu übernehmen. Sorgfältige schwingungsspektroskopische Untersuchungen<sup>[127]</sup> belegen jedoch, daß in vergleichbaren Systemen wahrscheinlich  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und nicht  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  neben dem Tetrachloroaluminat-anion vorliegt. Desweiteren scheint eine **Tiefeldverschiebung** für das  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ion um  $\Delta\delta_{\text{Al}} = 13$  im Bezug zur  $\text{AlCl}_4^-$ -Resonanz nicht wahrscheinlich, da sie nicht anschaulich erklärt werden kann und allen Erfahrungswerten<sup>[75]</sup> (siehe auch Abschnitt 3.2.3.1.2) widerspricht.

Ein konsistentes Bild ergibt sich erst, wenn man annimmt, daß alle drei Spezies in der Probe vorhanden sind. Das Signal bei  $\delta_{\text{Al}} \approx 90$  und einer Halbwertsbreite von 310 Hz (bei 301 K) steht dann im Einklang mit den Literaturdaten<sup>[77, 127]</sup> für die  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ -Spezies. Die Größe des Signals bestätigt, daß  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  nur in minderen Mengen in der

<sup>6</sup> keine Angabe konkreter  $\Delta\nu_{1/2}$ -Werte; die Autoren beschreiben das Signal des  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anions aber als signifikant breiter als das Signal des  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions.

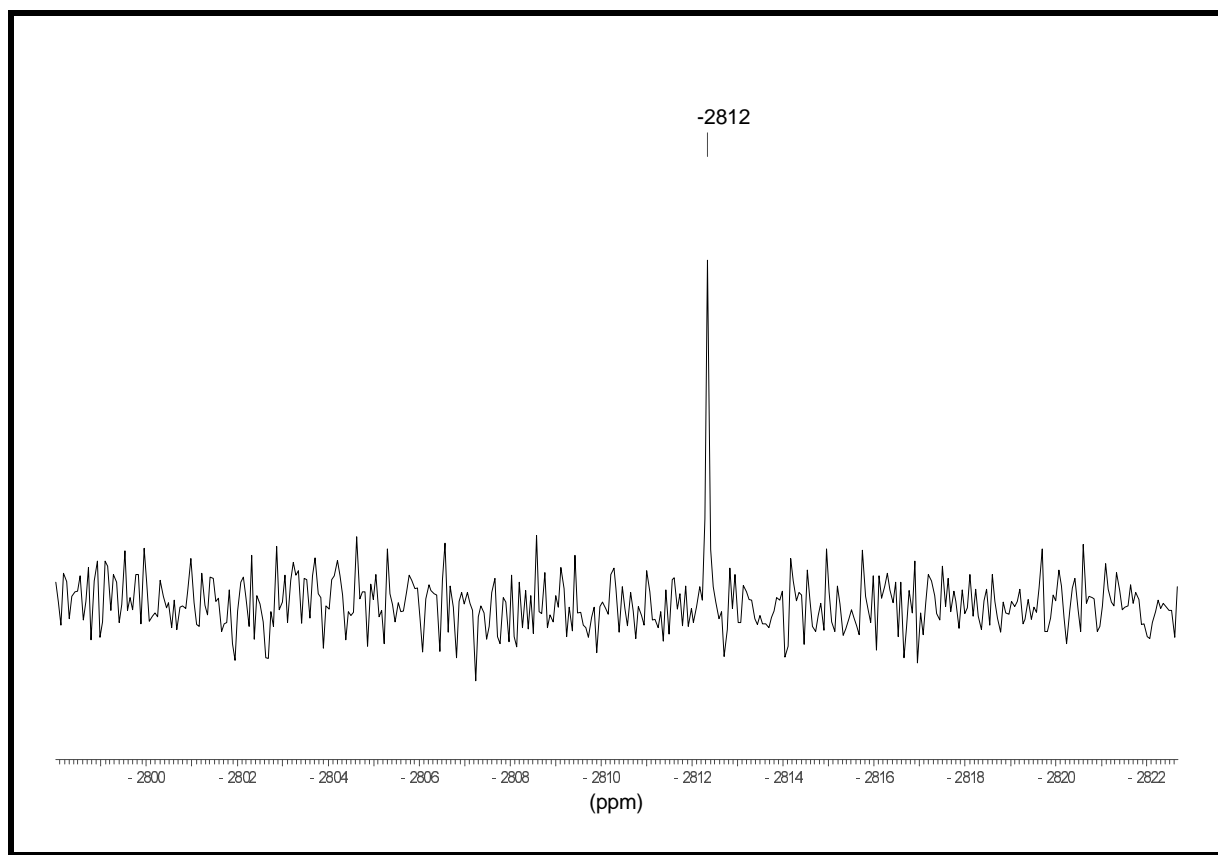


Probe vorliegt. Das Signal bei  $\delta_{\text{Al}} \approx 101$  ergibt sich dann als austauschgeprägte Resonanz der beiden Spezies  $[\text{AlCl}_4]^-$  und  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ , wobei das Tetrachloroaluminat-anion Hauptbestandteil ist. Ein Austausch zwischen  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit den beiden Anionen kann zwar nicht ausgeschlossen werden, doch ergibt sich aus den Untersuchungen kein zwingender Grund für die Annahme eines solchen Austauschprozesses.

Letzte Zweifel an dieser Interpretation, die im Einklang mit allen literaturbekannten Ergebnissen<sup>[75, 76, 77, 127]</sup> steht, werden sich erst dann ausräumen lassen, wenn zuverlässige  $\delta_{\text{Al}}$ -Werte für eine Probe bestimmt worden sind, die ausschließlich  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  enthält.

### 3.1.6.2 <sup>207</sup>Pb-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im Vergleich zum <sup>27</sup>Al-Kern besitzt ein <sup>207</sup>Pb-Kern eine wesentlich geringere relative Empfindlichkeit. Da die verfügbare Produktkonzentration in Lösung bereits für die Aufnahme von <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren problematisch gering war, verwundert es nicht, daß lediglich im Falle der am besten löslichen Blei(II)-verbindung  $[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$  (**15**) bei sehr langer Meßzeit ein aussagekräftiges <sup>207</sup>Pb-NMR-Spektrum registriert werden konnte. Im Bereich von  $\delta_{\text{Pb}} = -6000$  bis  $+6000$  wurde dabei lediglich ein Signal bei  $\delta_{\text{Pb}} = -2812$  detektiert.



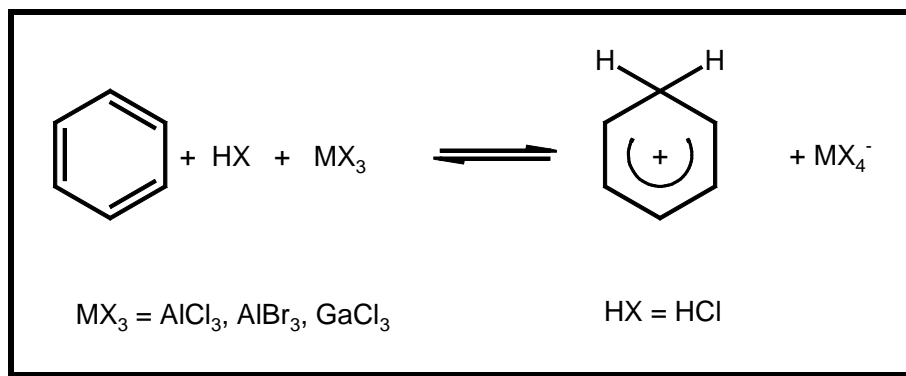
**Abbildung 40:** Ausschnitt aus einem  $^{207}\text{Pb}$ -Spektrum bei 301K, 12s Delay, 4000 scans

Abbildung 40 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums und verdeutlicht die kleine Halbwertsbreite des Signals von 2 Hz. Wir interpretieren dies als Beleg, daß nur eine Pb(II)-haltige Spezies in der Lösung vorhanden ist. Eine Einordnung des  $\delta_{\text{Pb}}$ -Werts fällt in Ermangelung einer hinreichenden Zahl von Vergleichsdaten schwer. Ganz pauschal läßt sich jedoch feststellen, daß der  $\delta_{\text{Pb}}$ -Wert im typischen Bereich für hochsolvatisierte  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen liegt, wie sie in Lösungen von Blei(II)-salzen mit schwach koordinierenden Anionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln vorliegen ( $\delta_{\text{Pb}} = -4000$  bis  $-1000$ ).<sup>[78]</sup> Inwieweit  $[\text{AlCl}_4]^-$  in Lösung als an Bleiatome koordinierte Spezies vorliegt, bleibt auch bei zusammenfassender Betrachtung der Ergebnisse von  $^{207}\text{Pb}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie unklar.

## 3.2 Aren-Proton-Additionsverbindungen

### 3.2.1 Synthese und Eigenschaften

Die in dieser Arbeit behandelten Aren-Proton-Additionskomplexe wurden durch Vermengen der entsprechenden Arene mit den Trihalogeniden des Aluminiums oder Galliums und anschließendem Einkondensieren von Chlorwasserstoff bei  $-196^{\circ}\text{C}$  hergestellt (Schema 1).



**Schema 1:** Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung der Aren-Proton-Additionsverbindungen

Im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts „**Aren-Proton-Additionsverbindungen**“ wurden die in Tabelle 12 aufgeführten Systeme untersucht.

<b>Edukte<sup>7</sup></b>	<b>Stöchiometrie</b>	<b>Bemerkungen</b>
AlCl <sub>3</sub> /HCl/Toluen	1:1 in 5ml	gelbliche Lösung, Zersetzung innerhalb von Minuten (grün), extrem lichtempfindlich
AlCl <sub>3</sub> /HCl/Toluen	1:1:1	gelbliche Lösung, Zersetzung innerhalb von Minuten (grün), extrem lichtempfindlich
AlCl <sub>3</sub> /HCl/p-Xylen	1:1:1	gelborange Lösung, extrem hydrolyseempfindlich
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,3,5-T <sub>3</sub> MB	1:1:2	gelbe bis orange Substanz, kristallin, wachsartig
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,3,5-T <sub>3</sub> MB	2:1:2	orangerote, wachsartige Kristalle
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,3,5-T <sub>3</sub> EB	1:1:2	rote Flüssigkeit, hydrolyseempfindlich
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,3,5-T <sub>3</sub> <sup>i</sup> PB	1:1:1	intensiv gelber, wachsartiger Feststoff
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,3,5-T <sub>3</sub> <sup>t</sup> BB	1:1:1	Mehrphasengemisch, inhomogen: 1) tiefrotes Öl, 2) hellroter Feststoff, Zersetzung in dunkelgrünen Feststoff
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,3,5-T <sub>3</sub> <sup>t</sup> BB	2:1:1	Mehrphasengemisch, inhomogen: 1) gelb-oranges Öl, 2) oranger Feststoff, Zersetzung in grünen Feststoff
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,2,3,5-T <sub>4</sub> MB	1:1:1	rotes Öl
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,2,3,5-T <sub>4</sub> MB	2:1:ÜS	rotes Öl
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,2,4,5-T <sub>4</sub> MB	1:1:1	rote weiche Kristalle, nach Erwärmen begleitet von rotem viskosem Öl, Zunahme mit der Zeit -> keine Kristallisationsneigung
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,2,4,5-T <sub>4</sub> MB	1:1:2	rote weiche Kristalle, nach Erwärmen begleitet von rotem viskosem Öl, Zunahme mit der Zeit -> keine Kristallisationsneigung
AlCl <sub>3</sub> /HCl/1,2,4,5-T <sub>4</sub> MB	2:1:1	rotes hochviskoses Öl
AlCl <sub>3</sub> /HCl/PMB	1:1:1	oranger, wachsartiger Feststoff
AlCl <sub>3</sub> /HCl/HMB	1:1:1	unvollständige Umsetzung, bei Erwärmung sofortige Zersetzung

<sup>7</sup>  
 1,3,5-T<sub>3</sub>MB = 1,3,5-Trimethylbenzen / Mesitylen  
 1,3,5-T<sub>3</sub>EB = 1,3,5-Triethylbenzen  
 1,3,5-T<sub>3</sub><sup>i</sup>PB = 1,3,5-Triisopropylbenzen  
 1,3,5-T<sub>3</sub><sup>t</sup>BB = 1,3,5-Tri- tert.butylbenzen  
 ÜS = im Überschuß

1,2,3,5-T<sub>4</sub>MB = 1,2,3,5-Tetramethylbenzen / Isoduren  
 1,2,4,5-T<sub>4</sub>MB = 1,2,4,5-Tetramethylbenzen / Duren  
 PMB = Pentamethylbenzen  
 HMB = Hexamethylbenzen

Edukte	Stöchiometrie	Bemerkungen
$\text{AlCl}_3/\text{HCl}/1,3,5\text{-T}_3\text{MB}$ /Benzen	1:1:2:ÜS	dunkelrote Flüssigkeit
$\text{AlCl}_3/\text{HCl}/1,2,3,5\text{-T}_4\text{MB}$ /Benzen	1:1:1:ÜS	rotes Öl
$\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{PMB}$ /Benzen	1:1:1:ÜS	orange Kristalle, niedriger Schmelzpunkt ( $0^\circ \text{C}$ ), nach Aufschmelzen keine erneute Kristallisation
$\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{PMB}$ /Toluen	1:1:1:ÜS	orange Kristalle, niedriger Schmelzpunkt ( $0^\circ \text{C}$ ), nach Aufschmelzen keine erneute Kristallisation
$\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{PMB}/1,2,3\text{-T}_3\text{MB}$	1:1:1:ÜS	orange Flüssigkeit, kaum Kristallisationsneigung
$\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{HMB}$ /Benzen	1:1:1:ÜS	unvollständige Umsetzung, bei Erhitzen sofortige Zersetzung
$\text{GaCl}_3/\text{HCl}/1,3,5\text{-T}_3\text{MB}$	1:1:2	orangerote Flüssigkeit
$\text{GaCl}_3/\text{HCl}/1,3,5\text{-T}_3\text{MB}$	1:1:ÜS	orangerote Flüssigkeit
$\text{GaCl}_3/\text{HCl}/1,2,4,5\text{-T}_4\text{MB}$	1:1:1	orangerote Flüssigkeit
$\text{GaCl}_3/\text{HCl}/1,3,5\text{-T}_3\text{MB}$ /Benzen	1:1:ÜS:ÜS	dunkelrote Flüssigkeit
1,3,5-TMB/ $\text{AlBr}_3/\text{HCl}$	1:1:1	dunkelrote Flüssigkeit, geringe Kristallisationsneigung, extrem hydrolyseempfindlich

**Tabelle 12:** Kurzbeschreibung der Ergebnisse von Untersuchungen an Systemen des Typs  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Aren}$

Der Schwerpunkt der Arbeiten sollte bei der Isolierung und Charakterisierung kristalliner Phasen liegen. Aufbauend auf den Untersuchungen von J. F. Norris und J. N. Ingraham<sup>[29]</sup> sowie G. Korrell<sup>[11]</sup> wurden gezielt folgende Drei- bzw. Vierkomponentensysteme bei definierten Zusammensetzungen untersucht. Im einzelnen wurden dazu durchgeführt

- ◆ die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:1:1 (**20**)
- ◆ die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:1:2 (**21**)

- ◆ die Umsetzung von 1,2,3,5-Tetramethylbenzen mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:1:1 (**22**)
- ◆ die Umsetzung von Pentamethylbenzen mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:1:1 in Benzen (**23**)
- ◆ die Umsetzung von Pentamethylbenzen mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:1:1 in Toluol (**24**)
- ◆ die Umsetzung von Pentamethylbenzen mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:1:1 in 1,3,5-Trimethylbenzen (**25**)

Die Synthese erfolgte stets als „lösungsmittelfreie“ Eintopfreaktion. Das Fortschreiten der Umsetzung war gut anhand deutlicher Farb- und Konsistenzänderungen zu verfolgen. Alle hergestellten Aren-Proton-Additionsverbindungen zeigen ähnliche Eigenschaften. Die bemerkenswerteste ist ihre intensive Farbe, die in den beobachteten Fällen von Gelb über Orange bis hin zu einem intensiven Rot variiert. Die Substanzen sind pulvrig, wachsartig, flüssig oder grobkristallin. Sehr ähnlich ist auch das Verhalten an Luft, wo zunächst Gasentwicklung verbunden mit typischem  $\text{HCl}$ -Geruch wahrzunehmen ist und anschließend vollständige Zersetzung zu einem weißen Rückstand erfolgt. Der Zerfall läuft aber bei den einzelnen Verbindungen unterschiedlich schnell ab und kann von einigen Sekunden bis zu mehreren Minuten dauern. Außer durch die Hydrolyseempfindlichkeit (besonders ausgeprägt bei Verbindungen aus Aluminiumbromid) zeichnen sich alle Produkte durch eine hohe Vakuumstabilität aus. Aufgrund dieser Eigenschaften konnten aus keinem der oben genannten Reaktionsgemische geeignete Einkristalle für kristallstrukturanalytische Untersuchungen isoliert werden, obwohl die Bildung von kristallinem Material z. B. bei den Verbindungen **20**, **21**, **23** - **25** in geschlossenen Gefäßen zu beobachten war.

Gründe für das Scheitern der Versuche, geeignete Kristalle durch miniaturisierte Ziehverfahren im geschlossenen Röhrchen<sup>[11, 79]</sup> herzustellen, wurden im Verlauf von spektroskopischen und differentialthermoanalytischen Untersuchungen gefunden und werden in den entsprechenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

An Substanzproben der Systeme HCl/AlCl<sub>3</sub>/Duren bzw. Isoduren wurden <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen der Schmelzen vorgenommen. An Proben des Systems HCl/AlCl<sub>3</sub>/Duren wurden <sup>1</sup>H- und <sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen der Lösungen in flüssigem SO<sub>2</sub> durchgeführt. Differentialthermoanalytische Untersuchungen lieferten zusätzliche Daten zur Stabilität der Verbindung **20** und deuteten auf sehr komplizierte Phasenverhältnisse hin.

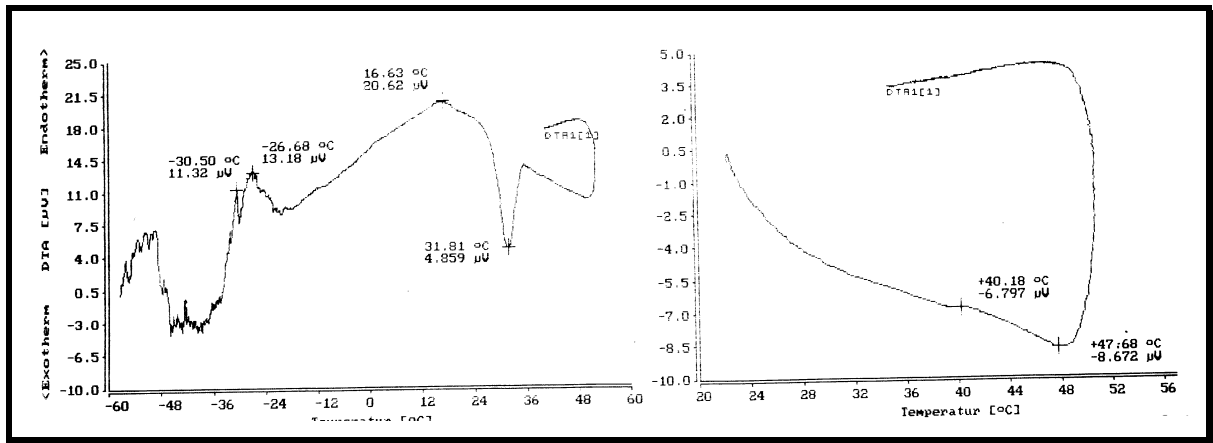
### **3.2.2 Umsetzungen von 1,2,4,5-Tetramethylbenzen, AlCl<sub>3</sub> und HCl im Molverhältnis 1:1:1 (20)**

Durch Umsetzung von 1:1-Gemengen aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzen und AlCl<sub>3</sub> mit stöchiometrischen Mengen HCl erhält man eine homogene, intensiv orange Schmelze **20**. Aus dieser kristallisieren bei -8° C in einem ersten Versuch wachsartige Kristalle aus. Diese Kristalle schmelzen oberhalb von 20 °C und ergeben im Gegensatz zur frischen Substanz dabei ein hellrotes Öl. Aus diesem lassen sich durch Ausfrieren bei -8 °C erneut orange Kristalle – aber in erheblich geringerer Menge – erzeugen. Bei weiteren Schmelzvorgängen verliert die Substanz dann zunehmend ihre Kristallisationsneigung. Weitere Versuche, Kristalle durch Temperaturniedrigung zu erhalten, schlagen fehl, da das rote Öl bei tiefen Temperaturen (-80 °C) nun zu einem Glas erstarrt.

## DTA-Untersuchungen

Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von  $-50\text{ °C}$  bis  $+50\text{ °C}$  mit Aufheizraten von  $2\text{ K/min}$  (Abb. 41). Der Bereich unter  $-36\text{ °C}$  zeigt einen typischen für Einpendeleffekte des Meßsystems charakteristischen Verlauf. Zwischen  $-36\text{ °C}$  und  $16.6\text{ °C}$  steigt die Basislinie stetig an, um dann bis  $50\text{ °C}$  abzufallen. Dieser Verlauf korrespondiert mit dem Heizbetrieb des Ofens ab  $17\text{ °C}$ . Da mit Hilfe der Differentialthermoanalyse nur qualitative Aussagen getroffen werden sollten, spielt der Verlauf der Basislinie in diesem Fall keine entscheidende Rolle. Man erkennt zwei endotherme Effekte bei  $-30.5\text{ °C}$  und  $-26.7\text{ °C}$ , die einem Übergang von Tieftemperaturphasen in Hochtemperaturphasen entsprechen. Mit diesen Effekten einher gehen die anfangs schon beschriebenen Veränderungen des Erscheinungsbildes der Substanz. Bei  $31.8\text{ °C}$  tritt ein starker exothermer Effekt auf. Dies muß im Zusammenhang mit der Umwandlung der Probe von orangen, wachsartigen Kristallen zum hochviskosen, roten Öl gesehen werden. Bei erneuter Erwärmung und allen folgenden Untersuchungen des roten Öls sind keinerlei thermische Effekte im Bereich von  $20\text{ °C}$  -  $60\text{ °C}$  detektierbar. Die beobachtete Reaktion ist somit offensichtlich irreversibel.





**Abbildung 41:** DTA-Kurven des ersten und zweiten Heizvorganges bei der Untersuchung von 20

Da bei den gegebenen thermischen Eigenschaften des Durenium-tetrachloroaluminats nicht mit einem erfolgreichen Abschluß von Einkristallpräparationsversuchen zu rechnen war, mußte leider auf weitere Kristallzuchtversuche verzichtet werden.

### 3.2.3 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Systemen des Typs HCl/AlCl<sub>3</sub>/Tetramethylbenzen

Es existieren viele Publikationen, in denen Ergebnisse von NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Charakterisierung von Arenium-Ionen präsentiert werden. Unter den Autoren ist in erster Linie G. A. Olah<sup>[80 - 85]</sup> zu nennen. Die Präparation der  $\sigma$ -Aren-Komplexe im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen erfolgt ganz allgemein durch Protonierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit starken Säuren. Auf einfache Weise können die Carbenium-Ionen beispielsweise in den sogenannten supersauren Systemen HSO<sub>3</sub>F/SbF<sub>5</sub> (magische Säure) oder HF/SbF<sub>5</sub> hergestellt und direkt in Lösung NMR-spektroskopisch über einen großen Temperaturbereich untersucht werden. Für Arenium-Salze, die in Substanz vorliegen, besteht die Möglichkeit, diese in flüssigem Schwefeldioxid zu lösen. SO<sub>2</sub> weist in der Regel ein gutes Solvatationsvermögen sowohl für Salze als auch für Molekülverbindungen auf und ist ein hinreichend schwaches Nukleophil<sup>[86]</sup>. Alternativ können ungelöste Arenium-Salze aufgeschmolzen und als homogene Schmelze Hochtemperatur-NMR-Experimenten zugeführt werden.

#### 3.2.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen in flüssigem SO<sub>2</sub>

Substanzproben von HCl, AlCl<sub>3</sub> und Duren im Molverhältnis 1:1:1 wurden um die bei Kristallzuchtversuchen üblichen thermischen Belastungen nachzustellen aufgeschmolzen und mindestens 15 Minuten bei ca. 50 °C belassen. Anschließend wurden sie bei tiefen Temperaturen in einem NMR-Röhrchen in flüssigem

Schwefeldioxid gelöst. Da sich die Lösungen bei Erwärmung auf Raumtemperatur rasch schwarz färbten, mußten von der Präparation bis zur Messung die Bedingungen einer geschlossenen Kühlkette aufrecht erhalten werden. Die Proben wurden zuerst bei 233 K temperiert und untersucht, anschließend wurden sie in 10 K-Schritten erwärmt, bei den entsprechenden Temperaturen jeweils 5 Minuten belassen und abermals dem NMR-Experiment unterworfen.

#### 3.2.3.1.1 $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Den größten Informationsgehalt aller bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der durenhaltigen Probe in flüssigem  $\text{SO}_2$  besitzt das in Abbildung 42 abgebildete Spektrum bei 263 K. Es sind drei deutlich separierte Signalgruppen zu erkennen. Die Signale zwischen  $\delta_{\text{H}} = 1.5$  und 3.2 können den Protonenresonanzen der Methylgruppen zugeschrieben werden. Die Signale um  $\delta_{\text{H}} = 5$  entsprechen Protonen an  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die Signale um  $\delta_{\text{H}} = 7$  „aromatischen“ Protonen. Die Breite der Signale deutet auf das Vorliegen langsamer Austauschprozesse hin. Eine Zuordnung einzelner Signale gelingt erwartungsgemäß nicht. Unter der Annahme, daß ein Produktgemisch aus protonierten und unprotonierten Tetramethylbenzenen vorliegt, die zum Teil durch Isomerisierung aus Duren bzw. Durenium-Ionen entstanden sind, kann jedoch ein Linien-Erwartungsspektrum (Abb. 43) konstruiert werden, dessen Umhüllende weitgehend mit dem Spektrenbild übereinstimmt.

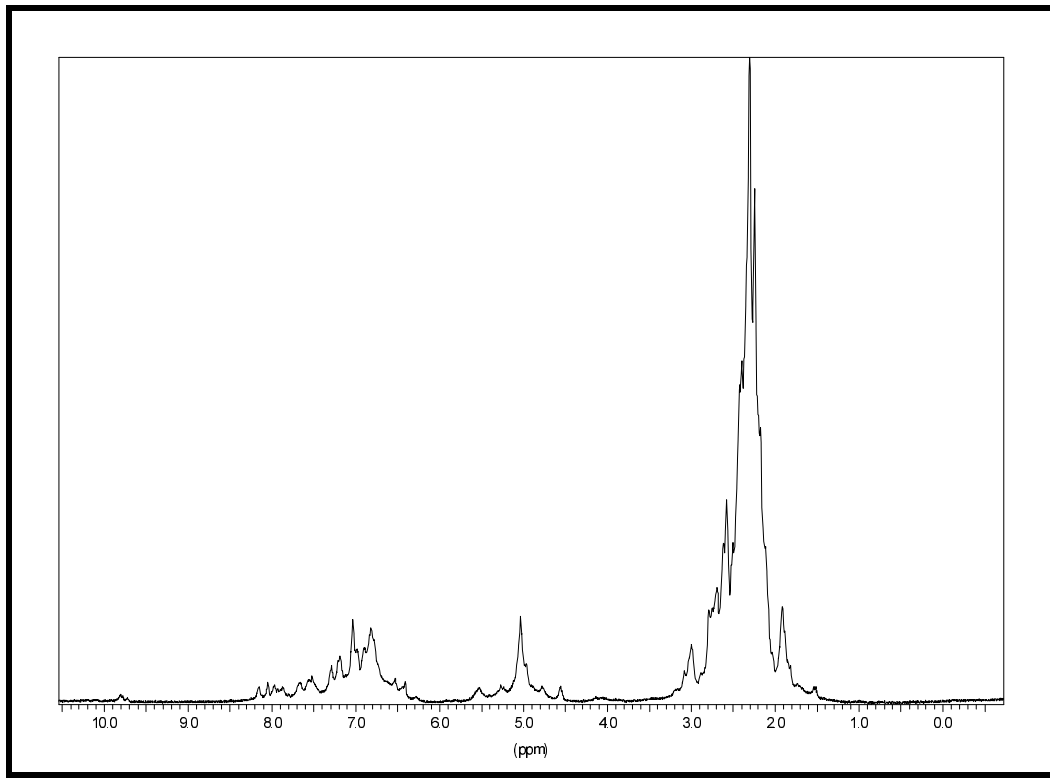


Abbildung 42:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$ /Duren-Probe in flüssigem  $\text{SO}_2$  bei 263 K

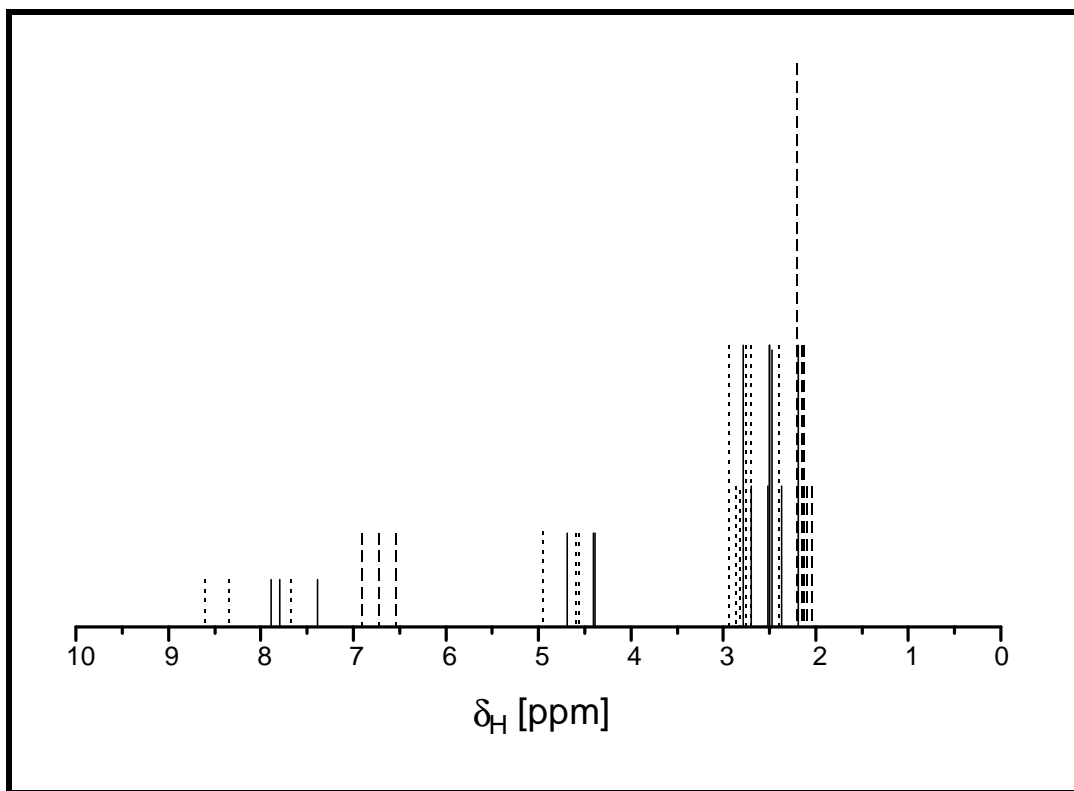


Abbildung 43: Linien-Erwartungsspektrum eines Isomerengemischs aus protonierten und unprotonierten Tetramethylbenzenen aufbauend auf Literaturdaten. Die Höhen der Signale entsprechen der Anzahl der entsprechenden Protonen: gestrichelt  $\equiv$  unprotonierte Tetramethylbenzene<sup>[88]</sup>, durchgezogener Strich  $\equiv$  protonierte Tetramethylbenzene in  $\text{SO}_2$  fl.<sup>[82, 85]</sup>, gepunktet  $\equiv$  protonierte Tetramethylbenzene in  $\text{HF}/\text{BF}_3$ <sup>[92]</sup> bzw.  $\text{HF}/\text{SbF}_5$ <sup>[87]</sup>. Die Höhe der Linien entspricht der Anzahl der Protonen.

Gewisse Abweichungen von den Literaturdaten<sup>[82, 85, 87]</sup> müssen vor allem im Bereich der  $sp^3$ -hybridisierten und der aromatischen Kohlenstoffzentren toleriert werden. Dieser Sachverhalt muß sicherlich im Zusammenhang mit den Austauschprozessen zwischen protonierten und unprotonierten Tetramethylbenzenen gesehen werden. Desweiteren weichen auch Literaturdaten für dieselbe Verbindung bis zu  $\Delta\delta_H = 1$  voneinander ab.

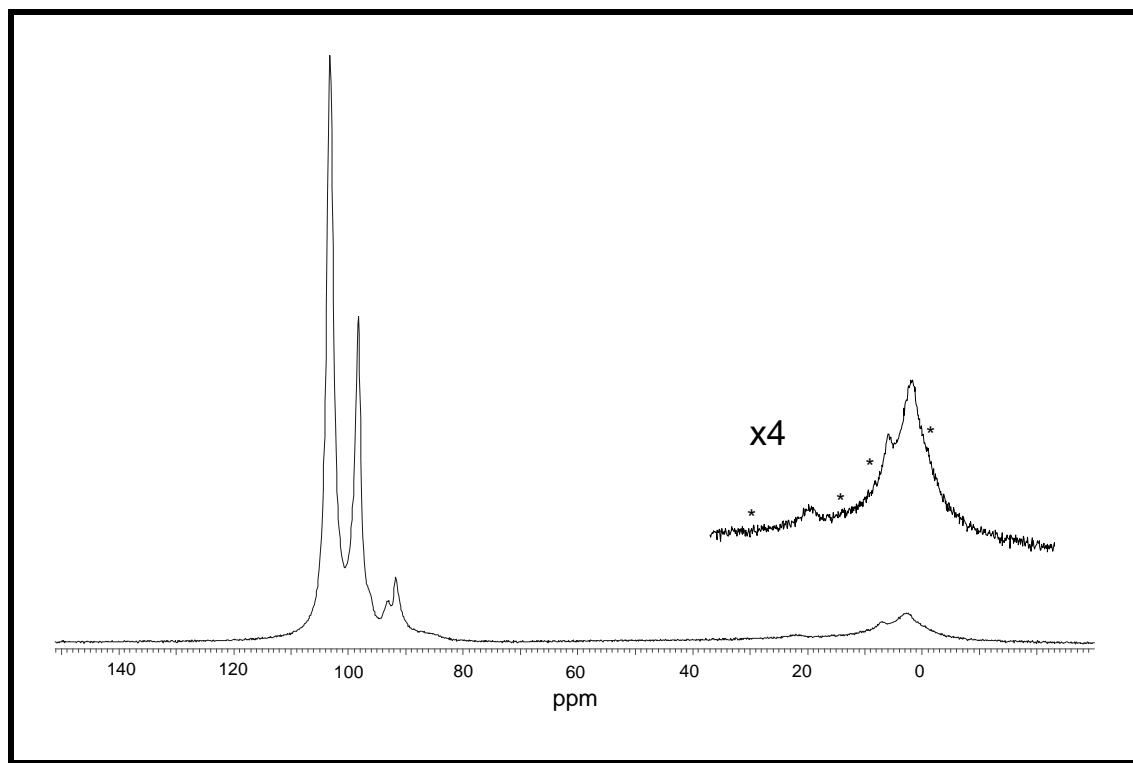
Die Untersuchungen belegen, daß anstelle des für Kristallzuchtversuche notwendigen einheitlichen Materials ein vielphasiges Produktgemisch vorliegt. Der Befund erklärt direkt das veränderte Verhalten zeitweise thermisch belasteter Substanzproben als Ergebnis von Isomerisierungsprozessen.

#### 3.2.3.1.2 $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie

Ein bei 233 K gemessenes  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes scharfes Signal bei  $\delta_{\text{Al}} = 103.4$ , das dem  $\text{AlCl}_4^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Die Halbwertsbreite beträgt  $\Delta\nu_{1/2} = 37$  Hz. Vergleicht man diese mit den Halbwertsbreiten der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signale der Tetrachloroaluminateinheit [ $\Delta\nu_{1/2} = 14$  Hz] des 2,4,6-Trimethyl-1H-benzenium-tetrachloroaluminat-1,3,5-Trimethylbenzols<sup>[11]</sup> **7** in  $\text{SO}_2$ -Lösung, so zeigt sich, daß in Lösungen der untersuchten Probe diese Einheiten wesentlich stärker verzerrt sein müssen, besonders im Hinblick darauf, daß für das „freie“  $\text{AlCl}_4^-$ -Anion<sup>[126]</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur eine Halbwertsbreite von 3.9 Hz gefunden wird. Ein relativ stark verzerrtes Tetrachloroaluminatanion konnte bei den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von  $\{[(1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ti}][\text{AlCl}_4]\}_2$ <sup>[45]</sup> nachgewiesen werden. Das entsprechende Signal weist eine Halbwertsbreite von 85 Hz auf. Einen Eindruck vom Grad der Verzerrung, die ein  $\text{AlCl}_4^-$ -Anion durch

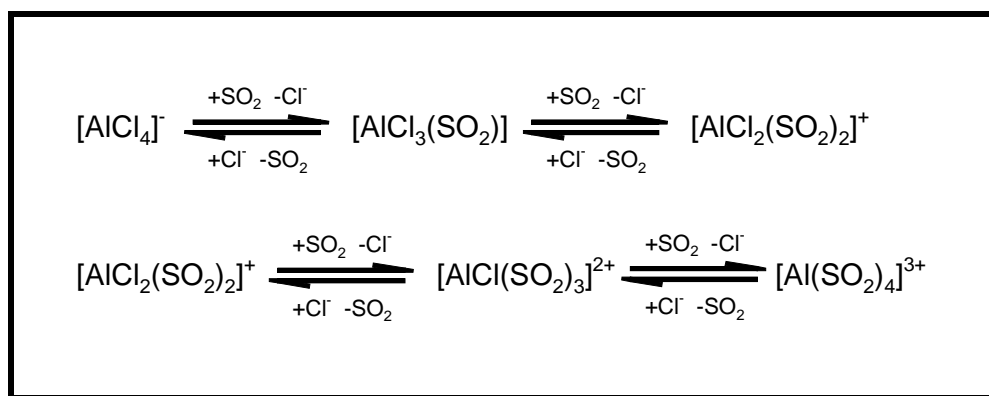
Ionenpaarbildung erleiden könnte, gibt die Festkörperstruktur von Verbindung **7**. Das  $\text{AlCl}_4^-$ -Anion dieser Verbindung besitzt Cl-Al-Cl-Winkel von  $108.39(9)^\circ$  bis  $110.73(8)^\circ$  und Al-Cl-Abstände von  $2.09 \text{ \AA}$  bis  $2.11 \text{ \AA}$ . Das stärker verzerrte Anion des Bis(1,2,4-trimethylbenzen)thallium(I)-tetrachloroaluminats besitzt Cl-Al-Cl-Winkel von  $108.1(1)^\circ$  bis  $111.2(1)^\circ$  sowie Al-Cl-Bindungsängen zwischen  $2.106(2) \text{ \AA}$  und  $2.144(2) \text{ \AA}$ . Entsprechend der daraus indirekt ablesbaren Abweichungen von der idealen  $T_d$ -Symmetrie müssen für die untersuchten Anionen Verzerrungen angenommen werden.

Bei zunehmender Erwärmung der Probe erhält man neue Signale zwischen  $\delta_{\text{Al}} = 95$  und  $\delta_{\text{Al}} = 103$  bzw.  $\delta_{\text{Al}} = -2$  und  $\delta_{\text{Al}} = 25$  (Abb. 44). Während der erste Bereich typisch für Spezies mit tetraedrisch koordiniertem Aluminium ist, werden im zweiten Bereich oktaedrisch koordinierte Zentren detektiert.



**Abbildung 44:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **20** bei 263 K

Im ersten Bereich erkennt man vier relativ schmale Signale bei  $\delta_{\text{Al}} = 103.1$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 47$  Hz),  $\delta_{\text{Al}} = 98.2$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 46$  Hz),  $\delta_{\text{Al}} = 92.9$  und  $91.7$  und eine Schulter bei  $\delta_{\text{Al}} = 96.3$ . Im zweiten Bereich erkennt man ein flaches, sehr breites Signal bei  $\delta_{\text{Al}} = 22$  und breite Signale bei  $\delta_{\text{Al}} = 7.2$  und  $2.2$ . Die Asymmetrie der breiten Signale deutet allerdings darauf hin, daß eine Überlagerung von weiteren Resonanzen vorliegt. Alle diese können auf die Solvolysenprodukte des Tetrachloroaluminat-Anions in flüssigem Schwefeldioxid zurückgeführt werden. Ersetzt man ausgehend vom  $\text{AlCl}_4^-$ -Anion die Chlorid-Ionen gemäß der Gleichgewichtsreaktionen in Schema 2 sukzessive durch  $\text{SO}_2$ , erhält man die solvatisierten Spezies.

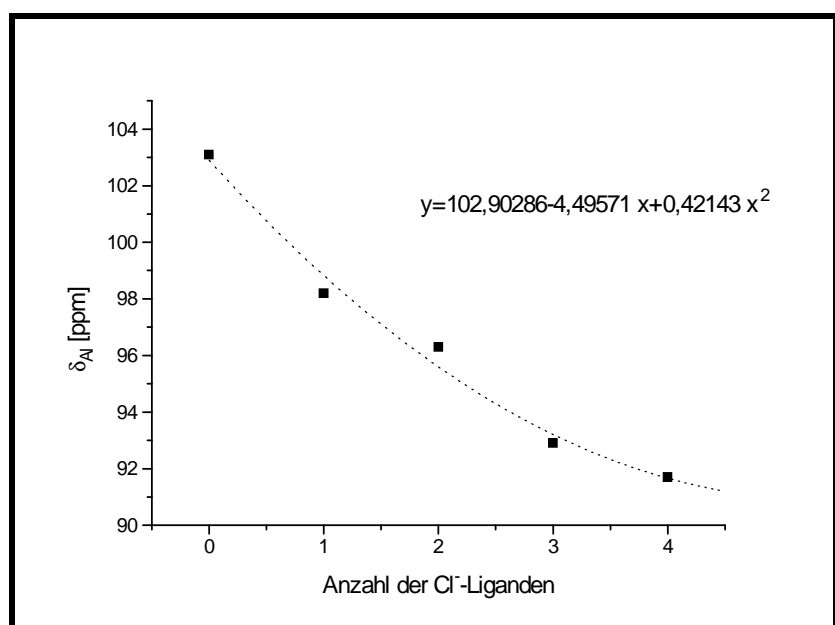


**Schema 2:** Solvolyse des  $\text{AlCl}_4^-$ -Anions in  $\text{SO}_2$  (fl.)

Gemäß der Untersuchung von Akitt et al.<sup>[75]</sup> hat das Tetrachloroaluminat-Ion in Nitromethan ein Signal bei  $\delta_{\text{Al}} = 102.4$  und das durch Nitromethan koordinierte  $\text{AlCl}_3$  ein Signal bei  $\delta_{\text{Al}} = 100$ . Die Produkte der weiteren Solvolyse zeigen eine stetige Hochfeldverschiebung der zugehörigen Signale (siehe Abb. 45 bzw. Tab.13).

Substanz	D = SO <sub>2</sub>	D = MeNO <sub>2</sub>	D = MeCN	D = Monoglyme
[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	103.1	102.4	102.6	104
[AlCl <sub>3</sub> D]	98.2	100.3	-	90
[AlCl <sub>2</sub> D <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	96.3	96.05	-	-
[AlClD <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	92.9	88.9	-	-
[AlD <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	91.7	80.4	-	-

**Tabelle 13:** Vergleich der  $\delta_{Al}$ -Werte des [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions und seiner tetraedrisch koordinierten Solvolyseprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften

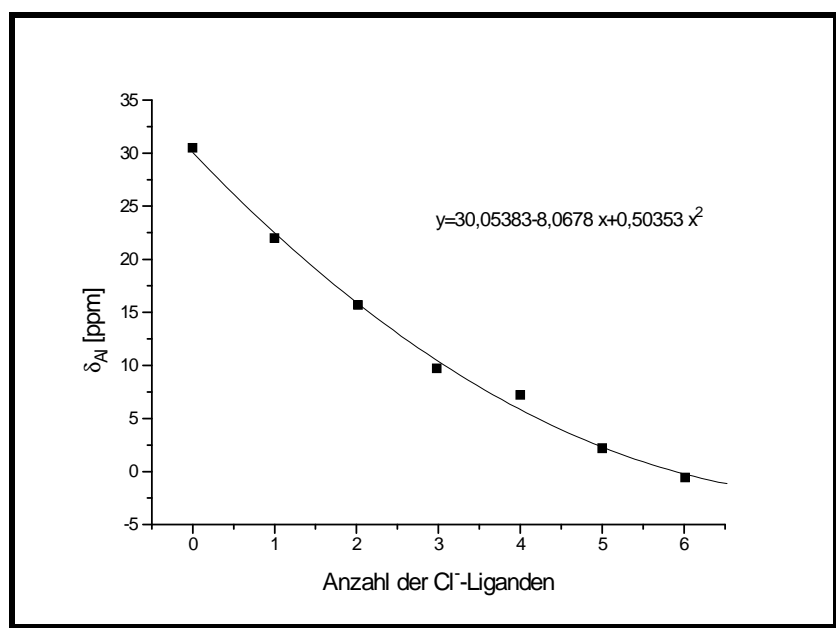


**Abbildung 45:** Verschiebung der Signallagen tetraedrischer Spezies im <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum in Abhängigkeit vom Solvolysegrad

Dieser Befund deckt sich auch mit den Angaben von Tarasov<sup>[89]</sup> et al. und Wehrli et al.<sup>[90]</sup> bzw. Nöth<sup>[91]</sup> et al. zur Solvolyse des AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ions in Acetonitril bzw. in Monoglyme, deren Angaben teilweise aber recht lückenhaft sind. Die formal durch die Solvolyse aus den AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionen freigesetzten Chlorid-Ionen können im Prinzip mit verbleibenden Anionen penta- bzw. hexakoordinierte Spezies bilden. Signale im Bereich zwischen  $\delta_{Al} = 45$  und  $\delta_{Al} = 70$ , die typisch für Verbindungen mit



pentakoordiniertem Aluminium<sup>[75]</sup> sind, werden aber in den Spektren nicht gefunden. Signale von Verbindungen mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium sind dagegen im Bereich zwischen  $\delta_{\text{Al}} = 0$  und  $\delta_{\text{Al}} = 30$  deutlich zu erkennen. Drei Signale bei  $\delta_{\text{Al}} = 2.2$ , 7.2 und 22 treten dabei signifikant hervor. Durch Extra- bzw. Interpolation können auf Basis dieser drei Signale, die einer pentasolvatisierten, einer tetrasolvatisierten und einer monosolvatisierten Spezies entsprechen, die Signalerwartungslagen der fehlenden Komplexe abgeschätzt werden (Abb. 46). Mit Hilfe dieser Erwartungslagen lassen sich im oben abgebildeten <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum Andeutungen entsprechender Signale im Spektrum erkennen. Die entsprechenden  $\delta_{\text{Al}}$ -Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt und mit einem Stern gekennzeichnet.



**Abbildung 46:** Verschiebung der Signallagen oktaedrischer Spezies im <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum in Abhängigkeit vom Solvolysegrad

Substanz	D = SO <sub>2</sub>	D = MeCN	D = MeNO <sub>2</sub>	D = Monoglyme
[AlCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	30.5*	7.4	-	-
[AlCl <sub>5</sub> D] <sup>2-</sup>	22	2.8	-	-
[AlCl <sub>4</sub> D <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	15.4*	-1.2	-	-
[AlCl <sub>3</sub> D <sub>3</sub> ]	9.5*	-7.5/-6.2	-	-
[AlCl <sub>2</sub> D <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	7.2	-14.3/-12.3	-	-
[AlClD <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	2.2	-21.6	-	25.5
[AlD <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	-0.5*	-32.6	-12.8	-

**Tabelle 14:** Vergleich der  $\delta_{Al}$ -Werte des [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions und seiner oktaedrisch koordinierten Solvolyseprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ist bei  $T \leq 233$  K in flüssigem SO<sub>2</sub> offenbar weitgehend solvolysestabil. Man kann deshalb davon ausgehen, daß Arenium-tetrachloroaluminate in flüssigem Schwefeldioxid in diesem Temperaturbereich NMR-spektroskopisch untersucht werden können, ohne daß eventuelle Komplikationen in Zusammenhang mit der Veränderung des Gegenions in Erwägung gezogen werden müssen. Untersuchungen in diesem Lösungsmittel, die primär Informationen zu den protonierten Arenen liefern sollen, scheinen aber auch bei höheren Temperaturen durchaus durchführbar zu sein, da sich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 233K und 263K abgesehen von einer viskositätsbedingten Verbreiterung der Signale bei 233 K trotz nachgewiesener Anionen-Solvolyse nicht unterscheiden.

Bemerkenswert im Zusammenhang mit der oben beschriebenen SO<sub>2</sub>-Solvolyse des [AlCl]<sup>-</sup>-Ions ist, daß erstmals  $\delta_{Al}$ -Werte für alle im Zuge eines Solvolyseprozesses in aprotischen Donorlösungsmitteln zu erwartenden tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Spezies angegeben werden konnten.

#### 3.2.3.1.3 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:

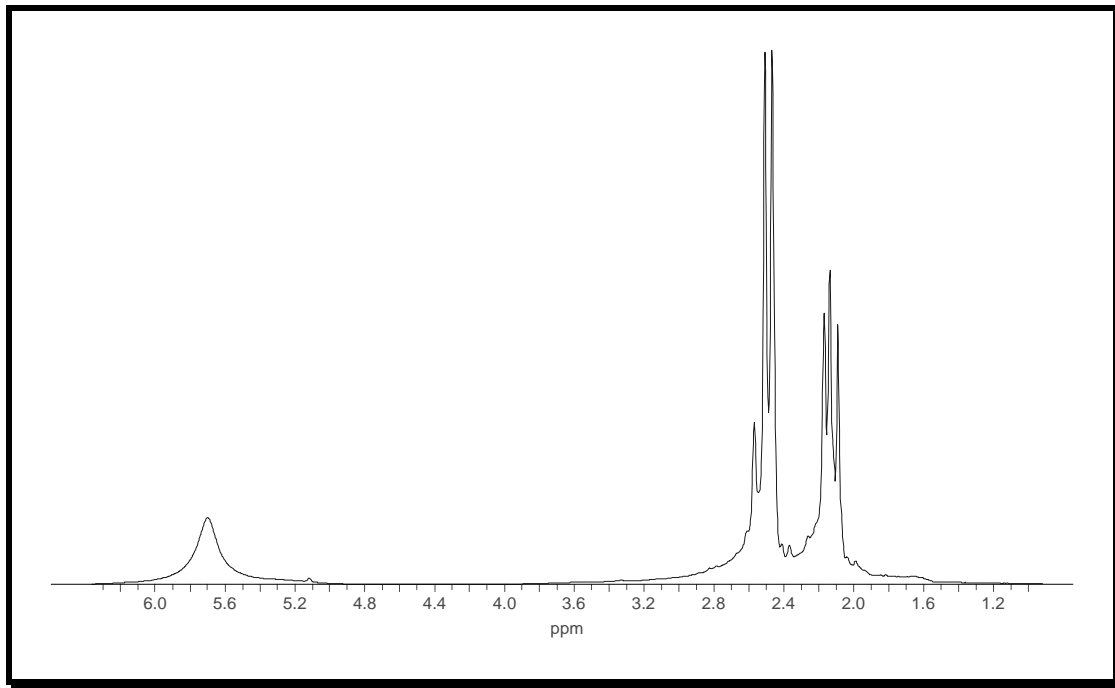
Aufgrund der geringen Langzeitstabilität der Lösungen dieser Proben in flüssigem Schwefeldioxid konnten keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten werden.

#### 3.2.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchung an Schmelzen

Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen an Schmelzen von Gemischen aus  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Duren bzw.  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Isoduren jeweils im Molverhältnis 1:1:1 wurden im Bereich von 316 K bis 358 K bzw. von 296 K bis 350 K durchgeführt. Die Substanzproben veränderten sich – im Einklang mit Beobachtungen bei präparativen Arbeiten sowie DTA-Untersuchungen, wenn über den Schmelzpunkt erwärmt wurde – im Verlauf der NMR-Experimente unter Bildung eines roten Öls. Bei den aus Isoduren hergestellten Proben konnte außerdem im Verlauf der NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine beginnende Zersetzung unter Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet werden.

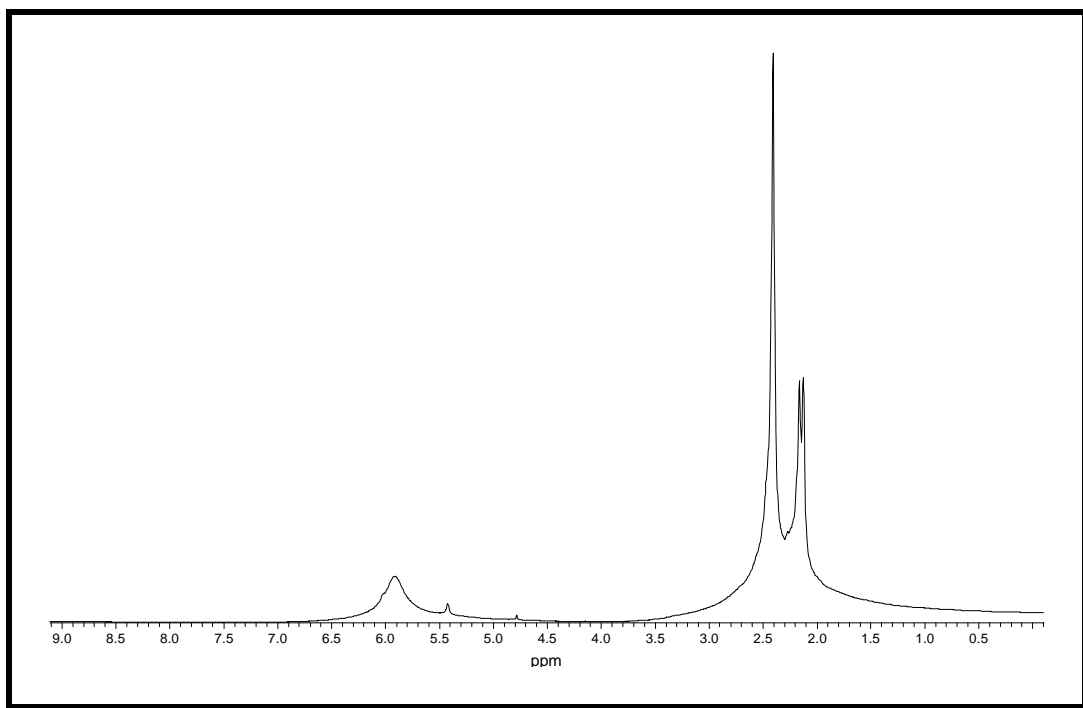
### 3.2.3.2.1 $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  der Schmelze von  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Duren im Molverhältnis 1:1:1 (im folgenden als „Durenprobe“ bezeichnet) zeigt bei 316 K zunächst nur zwei Signale mit sehr großer Linienbreite. Das sehr breite Signal zwischen  $\delta_{\text{H}} = 1.0$  und 3.2 ist auf die Protonen der Methylgruppen zurückzuführen. Die restlichen drei Protonen ergeben das Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 5.4$ , so daß ein schneller Austausch der H-Atome zwischen der protonierten und der unprotonierten Stelle des aromatischen Rings angenommen werden muß. Erwärmt man die Probe auf 328 K, nimmt ihre Viskosität deutlich ab und sie liefert ein detaillierteres Spektrum (Abb. 47). Deutlich sind Signale für Protonen von sechs verschiedenen Methylgruppen bei  $\delta_{\text{H}} = 2.09$ , 2.13, 2.17, 2.47, 2.50 und 2.57 sowie ein nach wie vor sehr breites Signal der ringnahen Protonen bei  $\delta_{\text{H}} = 5.7$  zu erkennen. Eine hinreichend genaue Bestimmung der Integrationsverhältnisse ist aufgrund von Signalüberlagerungen nicht möglich. Bei weiterem Erwärmen bis auf 358 K verändern sich Probe und Spektrum nicht mehr. Kühlt man wieder auf 316 K ab, nimmt die Probe selbst nach längerem Temperieren nicht wieder ihre ursprüngliche Zähigkeit an und das Spektrum entspricht weitgehend dem der höheren Temperaturen. Dies bestätigt die schon bei der Differentialthermoanalyse gemachten Beobachtungen, daß die an Durenproben bei Erwärmung ablaufenden Veränderungen irreversibel sind.



**Abbildung 47:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Schmelze aus HCl, AlCl<sub>3</sub> und Duren im Molverhältnis 1:1:1 bei 328 K

Spektren von Schmelzen von Substanzproben, die aus HCl, AlCl<sub>3</sub> und Isoduren im Molverhältnis 1:1:1 erzeugt wurden (im folgenden als „Isodurenprobe“ bezeichnet), zeigen ein ähnliches Bild (Abb. 48); lediglich im Bereich der Methylgruppensignale sind Unterschiede offensichtlich.



**Abbildung 48:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Schmelzen aus HCl, AlCl<sub>3</sub> und Isoduren im Molverhältnis 1:1:1 bei 325 K

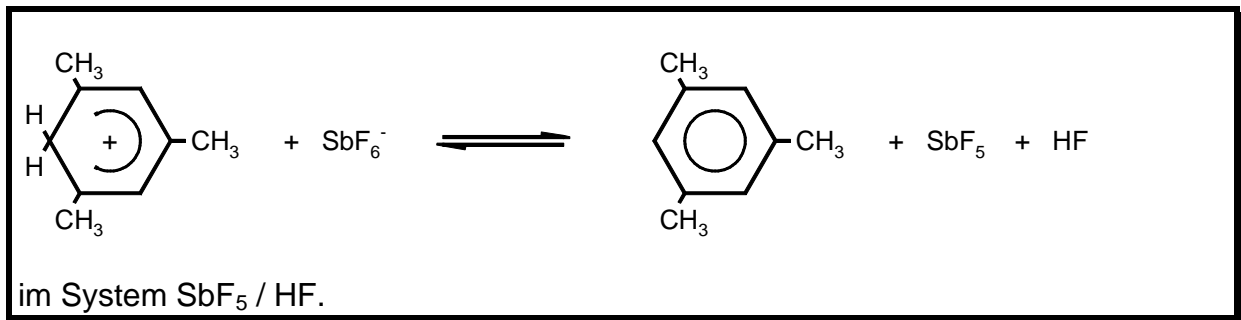
Verbindung	$\delta_{\text{H}}$	Lit.
1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2.20 (s, CH <sub>3</sub> ); 6.91 (s, Ringprotonen)	[88]
(1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	2.5 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.8 (s, CH <sub>3</sub> ); 4.7 (s, CH <sub>2</sub> ); 7.8 (s, Ringprotonen)	[83]
1,2,3,4-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2.13 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.19 (s, CH <sub>3</sub> ); 6.72 (s, Ringprotonen)	[88]
(1,2,3,4-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	2.2 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ); 4.4 (s, CH <sub>2</sub> ); 7.9 (s, Ringprotonen)	[83]
1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2.04 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.09 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.15 (s, CH <sub>3</sub> ); 6.54 (s, Ringprotonen)	[88]
(1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	2.2 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.5 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.7 (s, CH <sub>3</sub> ); 4.4 (s, CH <sub>3</sub> ); 7.4 (s, Ringprotonen)	[83]
HCl/AlCl <sub>3</sub> /1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (328 K)	2.09 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.14 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.17 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.47 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.50 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.57 (s, CH <sub>3</sub> ); 5.7 (s, b, Ringprotonen)	diese Arbeit
HCl/AlCl <sub>3</sub> /1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (325 K)	2.12 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.16 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.40 (s, CH <sub>3</sub> ); 5.9 (s, b, Ringprotonen)	diese Arbeit

**Tabelle 15:** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten

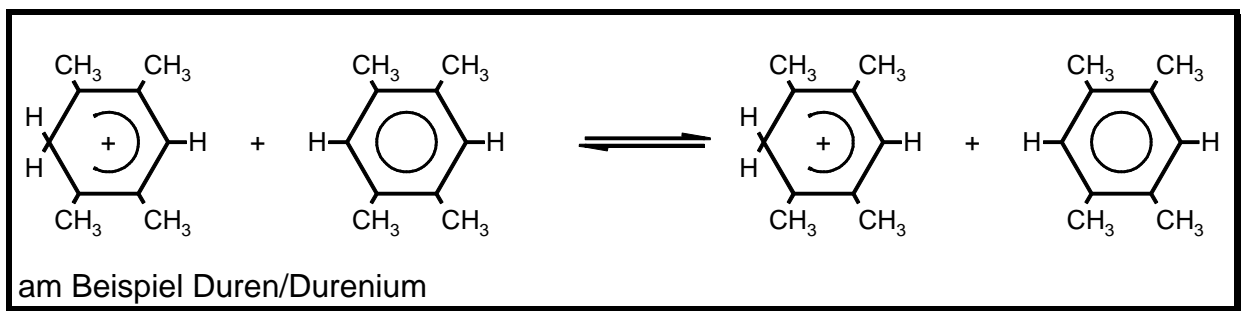
Die großen Signalbreiten und die chemischen Verschiebungen der Signale beider Substanzproben deuten auf Austauschprozesse hin, wie sie schon bei früheren Untersuchungen <sup>[9, 11]</sup> unter den angegebenen Bedingungen (erhöhte Temperatur und hohe Produktkonzentration) beobachtet wurden.

Im Zusammenhang mit der „Moleküldynamik“ von Areniumionen werden folgende vier Austauschprozesse diskutiert:

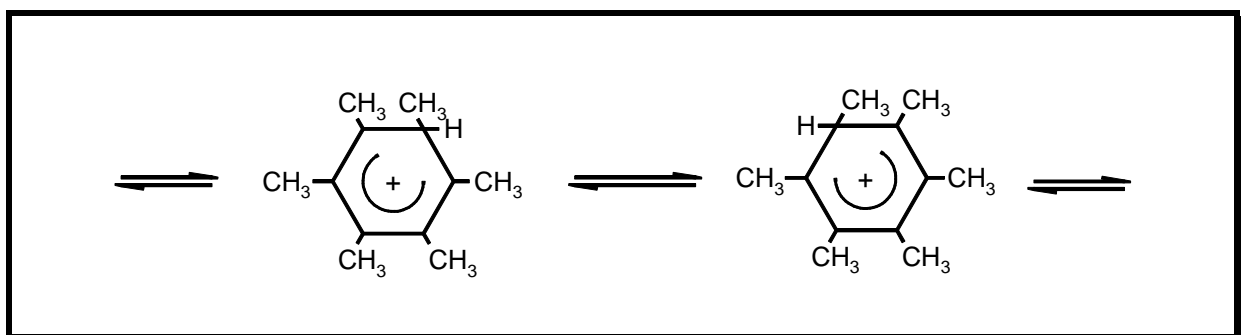
1) Austausch mit dem Lösungsmittel;  $AH^+ + S^- \rightleftharpoons A + HS$ ; zum Beispiel:



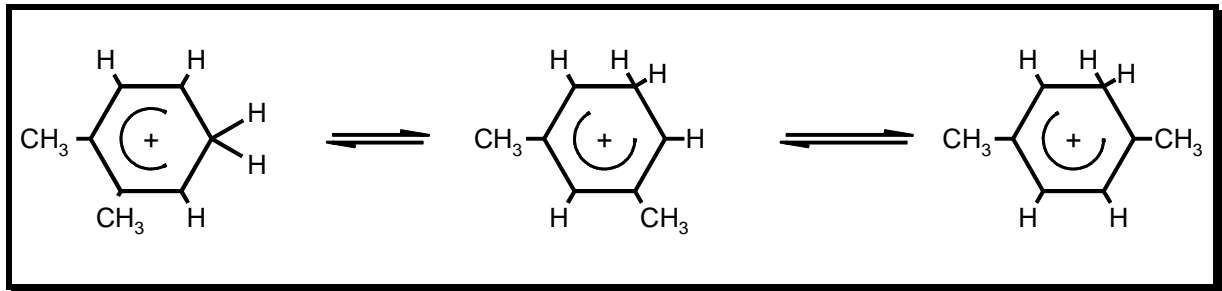
2) Intermolekularer Austausch zwischen dem Aromaten und seiner konjugierten Säure;  $A + AH^+ \rightleftharpoons AH^+ + A$  z.B.: Mesitylenium/Mesitylen<sup>[11]</sup>



3) Intramolekularer Austausch zwischen Positionen gleicher Protonenaffinität innerhalb eines Arenium-Ions: z.B.: Hexamethyl-1H-benzenium<sup>[9]</sup>



4) Isomerisierung: z.B.: Xylene in  $\text{BF}_3/\text{HF}$ <sup>[93]</sup>

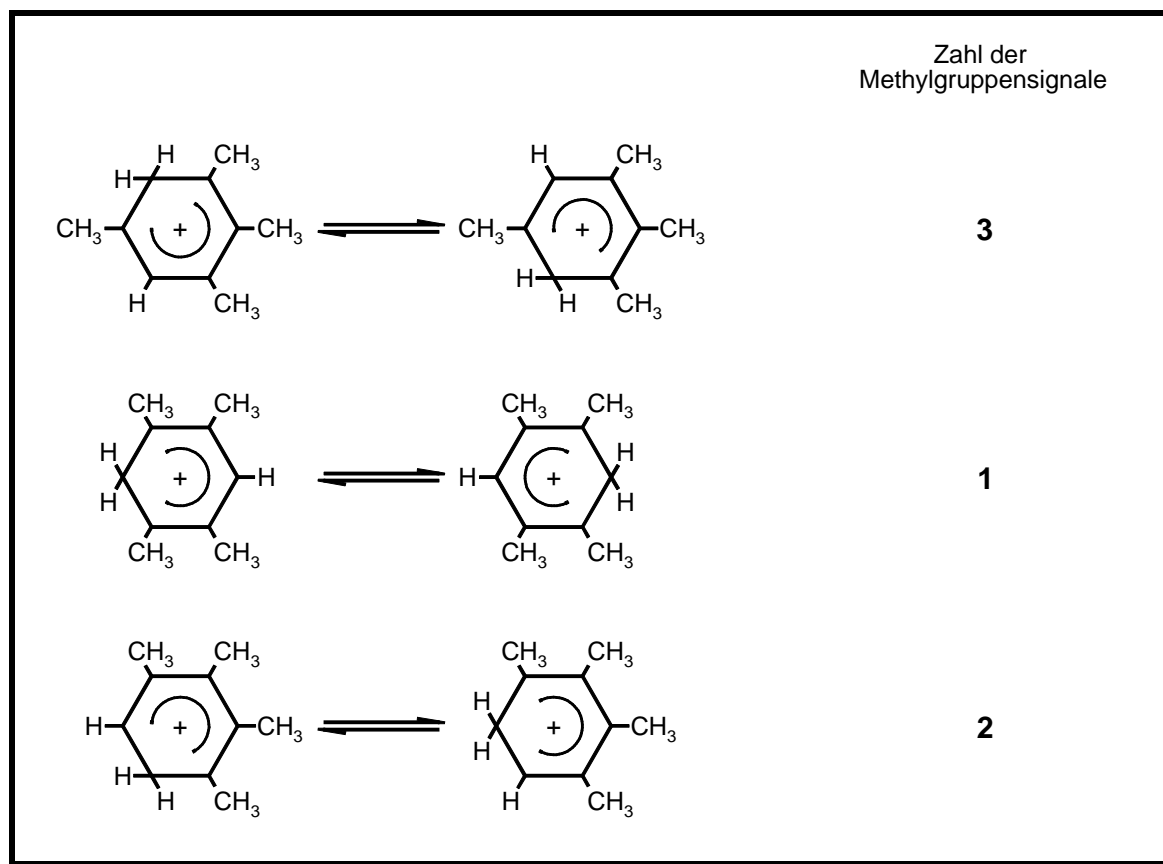


Dieser Prozeß wurde ebenfalls in Systemen mit Tetramethylbenzenen<sup>[94]</sup> beobachtet. Mit  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  als „Isomerisierungskatalysator“ soll für Methylbenzole bei Temperaturen in der Nähe von 100 °C das Isomerisierungsgleichgewicht in weniger als einer halben Stunde erreicht werden.<sup>[93]</sup>

Da kein Lösungsmittel verwendet wurde, sind Prozesse gemäß 1) auszuschließen. Die Prozesse des Typs 2) und 3) sind Protonenaustauschprozesse an den sechsgliedrigen Grundkörpern, deren Methylgruppensubstitutionsmuster dabei nicht verändert werden. Im Gegensatz dazu werden durch Prozesse des Typs 4) die Kohlenstoffskelette isomerisiert.

Aufgrund der Verwandtschaft der Spektren von Durenprobe und Isodurenprobe muß eingedenk der Tatsache, daß unterschiedliche Edukte eingesetzt worden sind, von einer Isomerisierung eines Teils des eingesetzten Arens hin zu einer Gleichgewichtsmischung aller protonierten Tetramethylbenzene mit möglichen Anteilen unprotonierter Tetramethylbenzene ausgegangen werden. Während die Durenprobe sich schon merklich auf die Gleichgewichtsmischung zu entwickelt hat, scheint die Isodurenprobe weniger stark verändert.





**Abbildung 49:** Zum Austauschgleichgewicht der protonierten Tetramethylbenzene

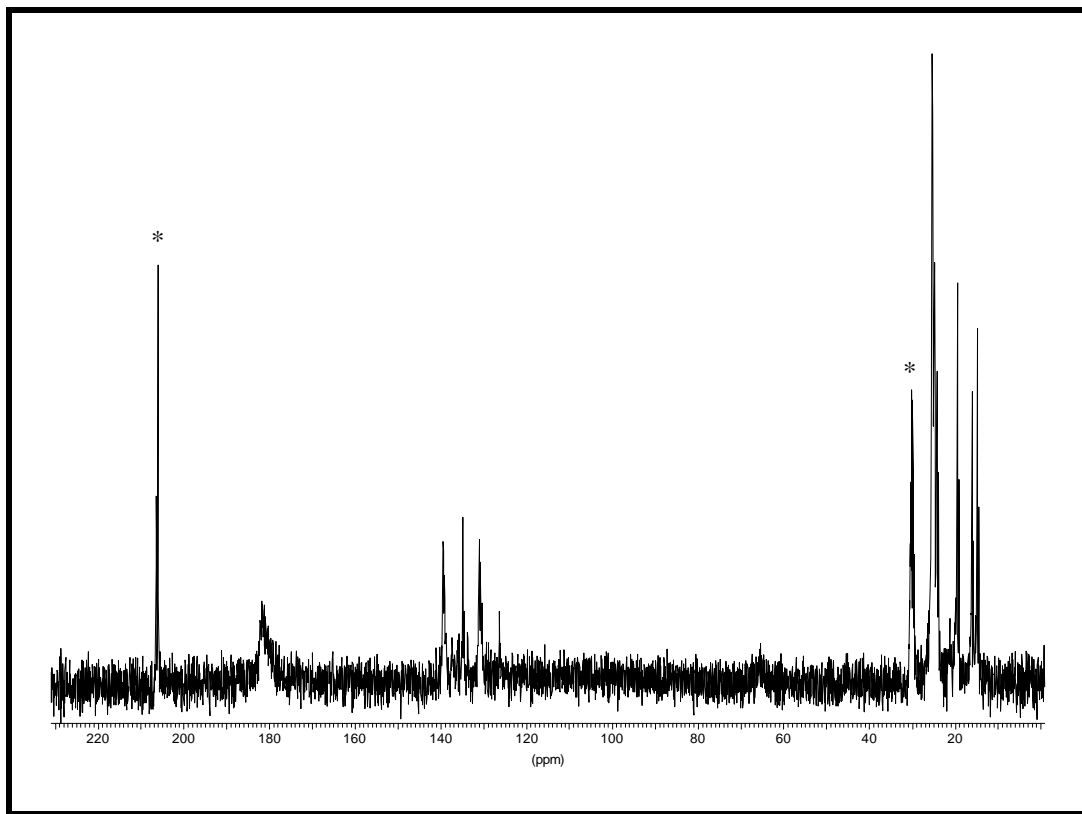
Unter der Annahme der in Abbildung 49 gezeigten Austauschgleichgewichte im Isomerengemisch kann durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen mit den Literaturwerten für protonierte und unprotonierte Tetramethylbenzene (siehe Tab.15) folgende Zuordnung getroffen werden:

Die Signale bei  $\delta_{\text{H}} = 2.13$ ,  $2.17$  und  $2.50$  entsprechen den drei unterschiedlichen Methylgruppen des austauschbehafteten Isodurenium-Ions, die Signale bei  $\delta_{\text{H}} = 2.09$  und  $2.47$  entsprechen den zwei unterschiedlichen Methylgruppen des austauschbehafteten Prehnitenium-Ions und das kleinere Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 2.57$  den Methylgruppen des austauschbehafteten Durenium-Ions. Das Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 5.7$  (Durenprobe) bzw.  $\delta_{\text{H}} = 5.9$  (Isodurenprobe) steht dann für die Resonanz aller im Austausch begriffenen ringnahen Protonen. Die Tieffeldverschiebung dieser

Signallagen kann durch die Neigung zur Ionenpaarbildung in Schmelzen, welche von der Viskosität der Probe abhängig ist, erklärt werden.

### 3.2.3.2.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:

Im protonenentkoppelten Spektrum (Abb. 50) der Durenprobe erkennt man außer den Signalen des  $\text{D}_6$ -Acetons (in abgeschmolzener Kapillare) bei  $\delta_{\text{C}} = 206.0$  und  $30.14$  breite Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 181.8$  und  $65.3$ , vier Signale im Bereich zwischen  $\delta_{\text{C}} = 126$  und  $139$  (drei davon größer als das vierte) sowie Signale von sechs chemisch unterschiedlichen Methylgruppen um  $\delta_{\text{C}} = 20$  (vier größere und zwei kleinere Signale). Eine Zuordnung der Methylgruppensignale gelingt mit Hilfe von Literaturdaten des protonierten Durens und des protonierten Isodurens.

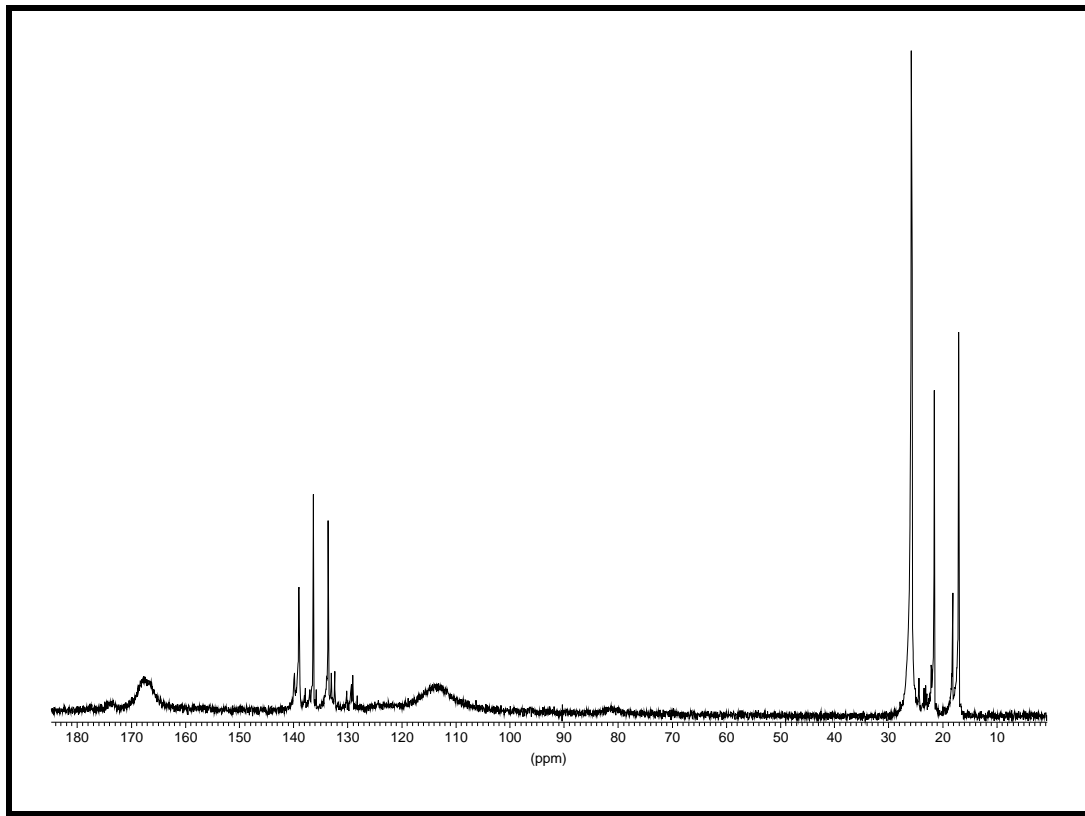


**Abbildung 50:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Schmelze einer Durenprobe bei 348 K. \*  $\text{D}_6$ -Aceton

Die Signale mit  $\delta_c = 14.8, 24.7, 25.3$  lassen sich dem protonierten Isoduren und die mit  $\delta_c = 16.0$  und  $19.4$  dem protonierten Prehniten zuordnen. Das Signal bei  $\delta_c = 24.1$  entspricht den Methylgruppen des protonierten Durens. Signale weiterer Methylgruppen, die unklaren Ursprungs sind, deuten sich an. Das Auftreten von im wesentlichen sechs Signalen für Methylgruppen deckt sich mit den Ergebnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen. Die Signale der Methylkohlenstoffatome spalten im protonengekoppelten Spektrum erwartungsgemäß jeweils zum Quartett auf.

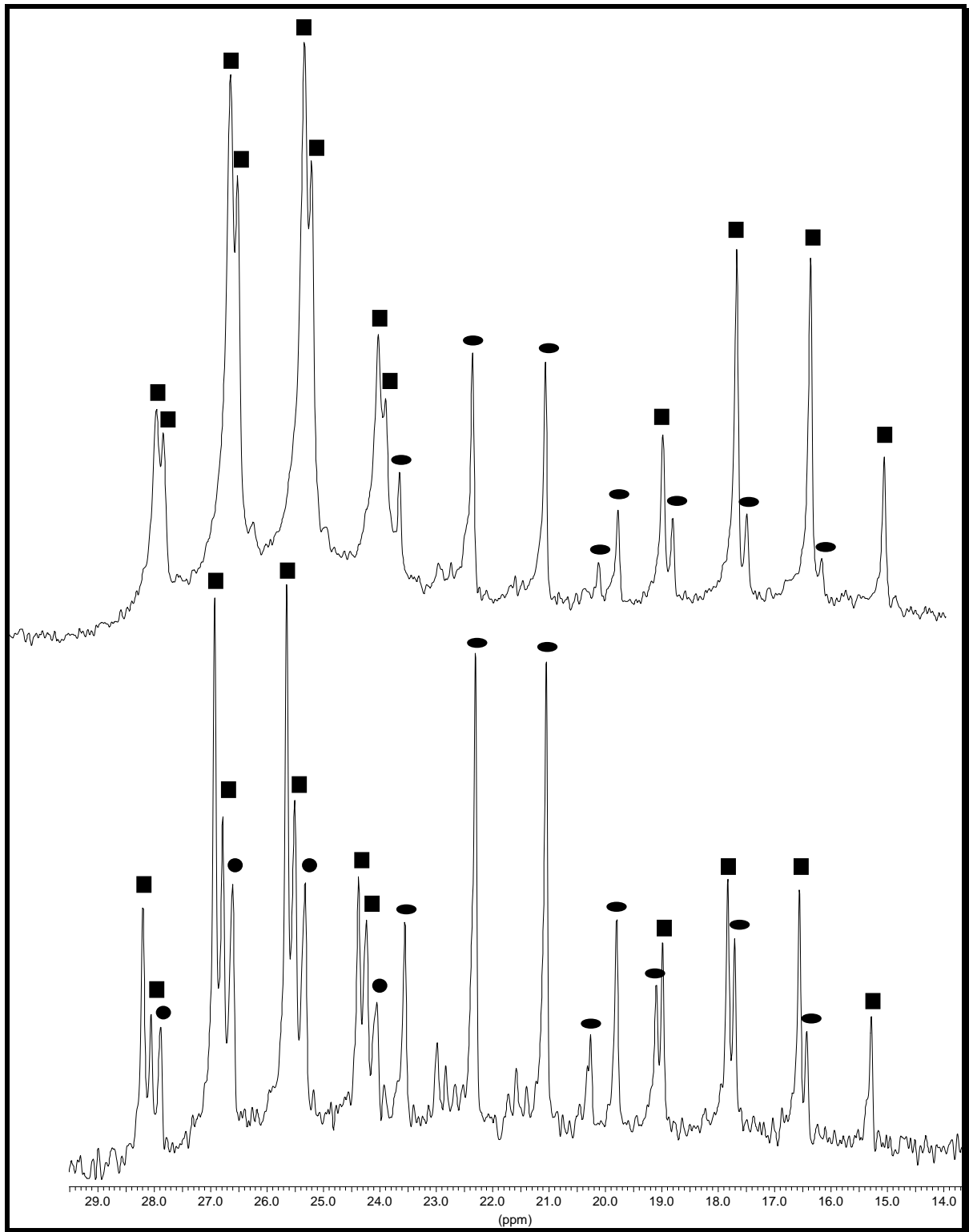
Verbindung	$\delta_c$	Lit.
1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	19.2 (s, CH <sub>3</sub> ); 131.2 (s, Ring); 133.8 (s, methyl. Ring)	[95]
(1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	17.15 (s, CH <sub>3</sub> ); 23.08 (s, CH <sub>3</sub> ); 57.90 (s, CH <sub>2</sub> ); 142.36 (s, Ring); 175.32 (s, Ring); 194.25 (s, Ring)	[85]
1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	14.6 (s, CH <sub>3</sub> ); 20.3 (s, CH <sub>3</sub> ); 20.9 (s, CH <sub>3</sub> ); 128.9 (s, Ring); 131.6 (s, methyl. Ring); 134.3 (s, methyl. Ring); 136.0 (s, methyl. Ring)	[95]
(1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	13.6 (s, CH <sub>3</sub> ); 23.8 (s, CH <sub>3</sub> ); 24.4 (s, CH <sub>3</sub> ); 26.8 (s, CH <sub>3</sub> ); 53.90 (s, CH <sub>2</sub> ); 135.1 (s, Ring); 141.1 (s, Ring); 190.1 (s, Ring); 190.4 (s, Ring); 192.7 (s, Ring);	[81]
1,2,3,4-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	15.5 (s, CH <sub>3</sub> ); 20.6 (s, CH <sub>3</sub> ); 127.3 (s, Ring); 133.5 (s, methyl. Ring); 134.4 (s, methyl. Ring)	[95]
HCl/AlCl <sub>3</sub> /1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (348 K)	14.8 (s, CH <sub>3</sub> ); 16.0 (s, CH <sub>3</sub> ); 19.4 (s, CH <sub>3</sub> ); 24.1 (s, CH <sub>3</sub> ); 24.7 (s, CH <sub>3</sub> ); 25.3 (s, CH <sub>3</sub> ); 65.3 (s, b, CH <sub>2</sub> ); 131.1 (s, Ring), 134.8 (s, Ring), 139.4 (s, Ring), 181.6 (s, b, Ring)	diese Arbeit
HCl/AlCl <sub>3</sub> /1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (325 K)	17.04 (s, CH <sub>3</sub> ); 18.15 (s, CH <sub>3</sub> ); 21.55 (s, CH <sub>3</sub> ); 25.60 (s, CH <sub>3</sub> ); 25.76 (s, CH <sub>3</sub> ); 81.03 (s, b, CH <sub>2</sub> ); 113.16; (b) 129.01 (s, Ring); 133.56 (s, Ring); 136.32 (s, Ring); 139.87 (s, Ring); 167.68 (s, b, Ring); 174.43 (s, b, Ring)	diese Arbeit
HCl/AlCl <sub>3</sub> /1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (350 K)	17.19 (s, CH <sub>3</sub> ); 18.34 (s, CH <sub>3</sub> ); 21.67 (s, CH <sub>3</sub> ); 25.44 (s, CH <sub>3</sub> ); 25.60 (s, CH <sub>3</sub> ); 25.76 (s, CH <sub>3</sub> ); 81.03 (s, b, CH <sub>2</sub> ); 110.9; (b) 122.2 (s, Ring); 133.75 (s, Ring); 136.74 (s, Ring); 139.87 (s, Ring); 162.2 (s, b, Ring); 171.6 (s, b, Ring); 176.2 (s, b, Ring); 180.6 (s, b, Ring)	diese Arbeit

**Tabelle 16:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten einiger Vergleichsverbindungen



**Abbildung 51:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Schmelze einer Isodurenprobe bei 325 K.

Deutlich zeigt sich am  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 51) einer Substanzprobe aus HCl,  $\text{AlCl}_3$  und Isoduren im Molverhältnis 1:1:1 bei 325 K eine enge Verwandtschaft mit dem entsprechenden Spektrum der Durenprobe, wie sie bereits für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachtet worden war. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Schmelze einer Isodurenprobe bei 325 K sind aber neben vier austauschverbreiterten Signalen bei  $\delta_{\text{C}} = 81.03, 113.16, 167.68$  und  $174.43$ , vier relativ scharfe Signale um  $\delta_{\text{C}} = 135$  und fünf Signale um  $\delta_{\text{C}} = 22$  von fünf verschiedenen Methylgruppen zu detektieren. Bei Erwärmung der Probe auf 350 K verändern sich die relativen Intensitäten dieser fünf Signale und ein sechstes Signal bei  $\delta_{\text{C}} = 25.44$  ist zweifelsfrei detektierbar. Parallel dazu verändern sich auch Gestalt, Lage und Anzahl der verbreiterten Signale (siehe Tabelle 15). In Abbildung 52 sind die entsprechenden Ausschnitte vergleichend dargestellt.



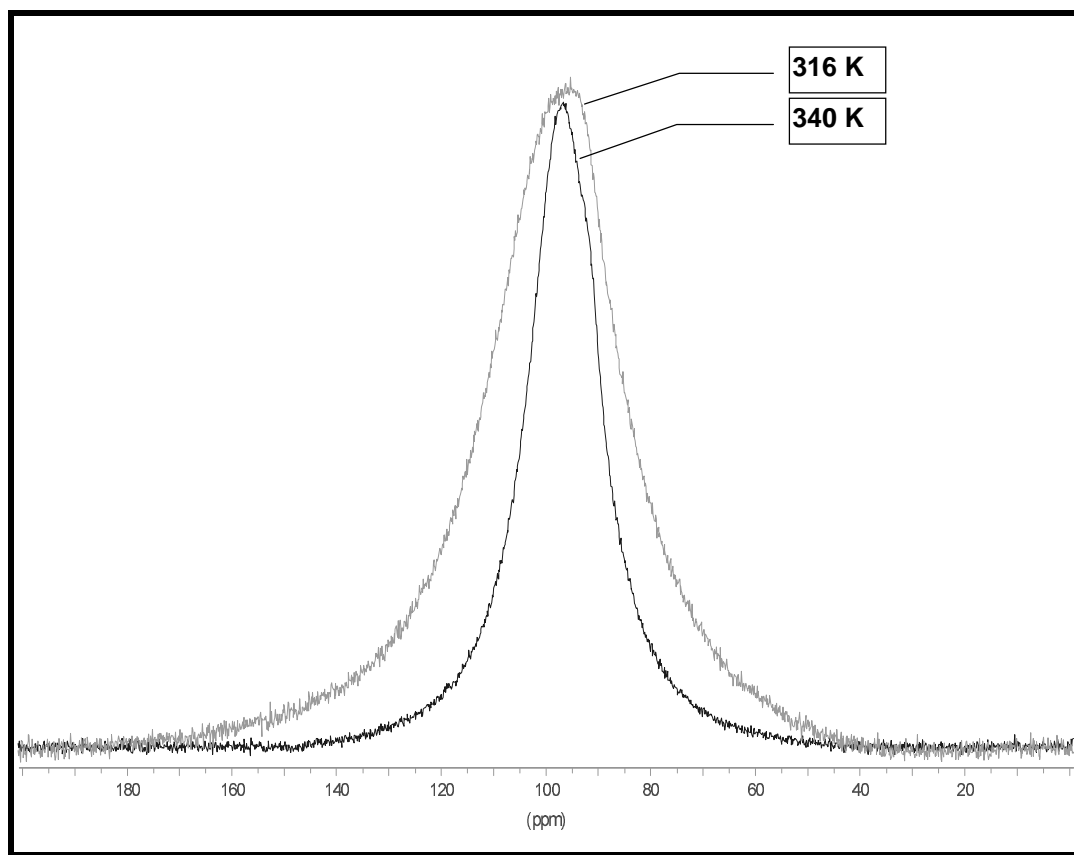
**Abbildung 52:** Vergleich der Signallagen einer „Isodurenprobe“ bei 325 K (oberes Teilbild) und 350 K (unteres Teilbild). ■ Signale der Methylgruppen des Isodureniums; ● Signale der Methylgruppen des Prehniteniums; ● Signale der Methylgruppen des Dureniums, die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen liegen mit 124 -127 Hz im typischen Bereich für  $\text{CH}_3$ -Gruppen

Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen gelingt auch für die Isodurenproben die Zuordnung aller Methylgruppensignale zu den Isomeren der protonierten Tetramethylbenzene (siehe Signalcodierung in Abbildung 52). Diese Befunde belegen, daß sowohl in der Isodurenprobe als auch in der Durenprobe ein Gemisch mit Isodurenium-Ionen als dominierendem protonierten Aren sowie größeren Mengen an Prehnitenium-Ionen und relativ kleinen Anteilen von Durenium-Ionen vorliegen muß, wie dies schon durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen belegt wurde. Da erst ab 350 K in der Isodurenprobe deutliche Mengen von Durenium-Ionen durch Isomerisierung gebildet werden, kann das Durenium-Ion als thermodynamisch ungünstige Spezies erkannt werden.

Die eindeutige Zuordnung aller weiteren Signale der diskutierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gelingt dagegen vor dem Hintergrund einer Vielfalt denkbarer Austauschprozesse zwischen unterschiedlichen Spezies mit unterschiedlichen, temperaturabhängigen Mengenanteilen sowie schwer abschätzbaren Austauschgeschwindigkeiten erwartungsgemäß nicht.

### 3.2.3.2.3 $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie

Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum (316 K) der Durenprobe ist nur das Signal des Tetrachloroaluminat-Anions<sup>[75]</sup> bei  $\delta_{\text{Al}} = 97.1$  zu erkennen. Das Signal besitzt mit  $\Delta\nu_{1/2} = 1500$  Hz eine sehr große Halbwertsbreite. Diese kann durch Beimengungen von  $\text{AlCl}_3$  in der Probe erklärt werden.<sup>[75, 76]</sup> Erwärmt man die Probe, verschmälert sich das Signal zunehmend. So beträgt die Halbwertsbreite des Signals der Messungen bei 340 K „nur noch“ 900 Hz. Diese Verschmälerung ist auf den dynamischen Ausgleich der Verzerrungen des Tetrachloroaluminates zurückzuführen. In Abbildung 53 sind die beiden Signale vergleichend abgebildet.



**Abbildung 53:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren bei a) 316 K und b) 340 K

### 3.2.4 Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen an Proton-Additionsverbindungen

Einen Eindruck über die Breite der Synthesversuche zur Herstellung von Proton-Additionsverbindungen hat Tabelle 12 vermittelt. Aus den Beobachtungen während der Präparation und den Untersuchungen lassen sich über diese Klasse von Verbindungen folgende Aussagen treffen:

- Nur Methylbenzene, die mindestens 3 Methylgruppen tragen und somit eine ausreichende Protonenaffinität (Basizität des Arens) besitzen, sind zur Synthese hinreichend stabiler Verbindungen geeignet.
- Verbindungen, die unter Verwendung von  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  hergestellt werden, sind besonders instabil. Kristalle solcher Verbindungen konnten selbst mit aufwendiger Gerätetechnik bisher nicht isoliert werden. Die Entwicklung problemangepaßter Methoden (Kühlung!) zur Kristallpräparation ist für weitere, erfolgreiche Untersuchungen notwendig.
- Die rasche Isomerisierung der Tetramethylbenzenium-Ionen läßt sich anhand von temperaturabhängigen NMR-Spektren der Schmelzen nachweisen. Aufgrund dieser Isomerisierung können in den Systemen Tetramethylbenzen/ $\text{AlCl}_3$ / $\text{HCl}$  nur Produktgemische hergestellt werden. Die Trennung dieser Gemische wird durch das vergleichbare physikalische Verhalten verhindert. Die Beobachtungen zeigen, daß vermutlich auch in den Systemen mit Trimethylbenzenen die Isomerisierung die Isolierung reiner Spezies verhindert. Einzig das System Mesitylen/ $\text{AlCl}_3$ / $\text{HCl}$  2:1:1 besitzt ausreichende thermodynamische Stabilität. Mit Hilfe einer Miniaturzonenschmelzanlage konnten bereits früher Einkristalle erzeugt, röntgenographisch untersucht und charakterisiert werden.



- Die Reaktivität der festen aromatischen Kohlenwasserstoffe Pentamethylbenzen und Hexamethylbenzen ist stark herabgesetzt. Durch Zugabe von Benzen oder Toluol kann kristallines Material erhalten werden. Das Problem mangelnder Phasenreinheit sowie der niedrige Schmelzpunkt der Kristalle verhinderte bis jetzt jedoch eine strukturanalytische Charakterisierung.

### **3.2.5 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat—1,2,3,5-Tetramethylbenzen (1/1) (17): ein reaktives Intermediat der Friedel-Crafts-Cyclisierung von Isoduren**

#### *3.2.5.1 Präparative und mechanistische Aspekte*

Beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in Suspensionen aus Aluminiumtrichlorid und Isoduren entsteht eine intensiv rote Flüssigkeit (Tabelle 12, Abschnitt 3.2.1). Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Substanz wurden schon im Abschnitt 3.2.3 ausführlich diskutiert. Bei Lagerung in einem Schliffgefäß bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht verändert sich eine Probe im Laufe der Zeit unter Farbvertiefung. Wie übrigens zuerst bei einer Reaktion von Isoduren, Aluminiumtrichlorid und Blei(II)-chlorid beobachtet wurde, bilden sich nach mehreren Tagen in der Flüssigkeit erste dunkelrote Kriställchen. Dieser Vorgang kann durch Temperieren bei milden 35 - 40 °C erheblich beschleunigt werden. Die Annahme partieller Hydrolyse im Zuge der Bildungsreaktion liegt nahe, da in geschlossenen Glasrohren befindliche identische Substanzproben auch nach Monaten das rote kristalline Material nicht ausscheiden. Die dunkelroten Kristalle werden durch Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse als [(1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium)] [hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat]— (1,2,3,5-Tetramethylbenzen) (1/1) (17) d.h. als Additionsverbindung aus je einem Äquivalent eines Anthraceniumsalses und eines Arenmoleküls charakterisiert.

Die Bildung von Anthracenen durch Selbstkondensation von methylierten Aromaten ist schon seit langem in der Literatur beschrieben. Obwohl sich schon viele Autoren<sup>[96 - 99]</sup> um eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus bemüht haben, ist bis

zum heutigen Tag kein detailliertes Bild der Elementarschritte bekannt. Die hier vorliegende Kondensation zweier, höchstwahrscheinlich im Zuge der langsamen Hydrolyse aus Arenium-Ionen freigesetzter Isodurenmoleküle (1,2,3,5-Tetramethylbenzen) zum 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion unter der Wirkung von  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lässt sich in die folgenden denkbaren Teilschritte zerlegen.

### 1. Schritt :

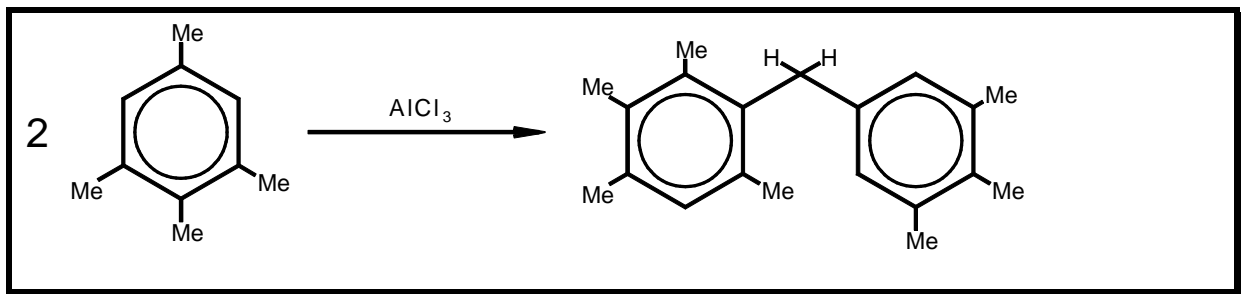
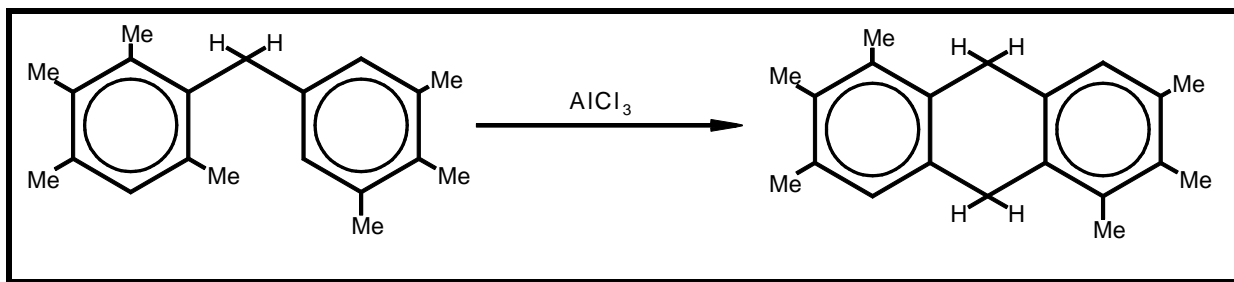


Abbildung 54: Bildung eines Diarylmethans

Analog den von L. Ross und C. Barclay<sup>[96]</sup> beschriebenen Reaktionen erhält man im ersten Schritt aus zwei Isodurenmolekülen über die zumindest formale Addition eines aus Isoduren generierten Carbeniumions an den zweiten Aromaten in Anwesenheit von Aluminium(III)-chlorid ein Diarylmethan (Abb. 54). Die Reaktion läuft bevorzugt ab, wenn der aromatische Ring Alkylgruppen in *para* und/oder *ortho* Positionen trägt.

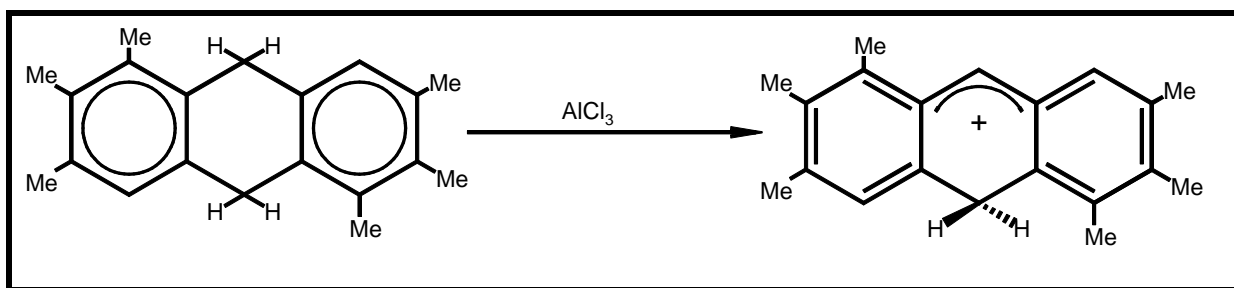
## 2. Schritt



**Abbildung 55:** Bildung des Dihydrohexamethylantracens

Im 2. Schritt<sup>[97]</sup> wird durch intramolekularen Ringschluß das Dihydrohexamethylantracen (Abb. 55) gebildet, welches in einem dritten Schritt unter einer letzten Hydridabstraktion zum 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion (Abb. 56) weiterreagiert.

## 3. Schritt



**Abbildung 56:** Bildung des 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Intermediates

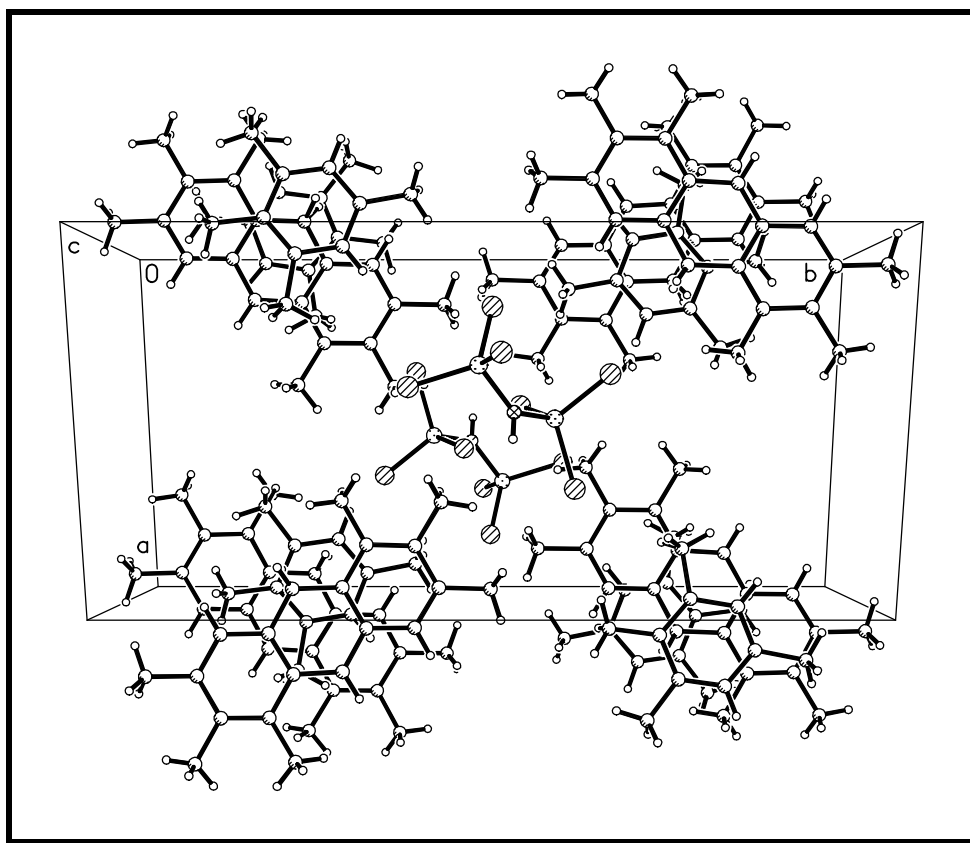
Ringschlußreaktionen dieser Art unterbleiben nach Literaturangaben<sup>[98, 99]</sup> dann, wenn mit „absolut trockenem“  $\text{AlCl}_3$  gearbeitet wird. Auch wenn die Rolle „katalytischer“ Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  nicht ohne weiteres angegeben werden kann, muß man davon ausgehen, daß die langsame Hydrolyse der Probe auch in diesem Fall eine entscheidende Rolle spielt. Eine abschließende Protonabspaltung zum 1,2,3,5,6,7-Hexamethylantracen findet im gegebenen aciden Reaktionsmedium nicht statt.

Beim 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion handelt es sich somit um die letzte reaktive Zwischenstufe der Friedel-Crafts-Cyclisierung zum Anthracenderivat (Wheland-Intermediat).

### 3.2.5.2 Strukturelle Betrachtungen zu **17**

Kristalle von **17** sind empfindlich hinsichtlich weiterer Hydrolyse und zersetzen sich rasch zu einem weißen Pulver. Mit Hilfe einer speziell konstruierten, geschlossenen Einrichtung gelang es, einen Kristall unter Inertgasbedingungen in ein Markrohr einzubringen. Der auf diese Weise vor Hydrolyse geschützte Kristall konnte anschließend einkristallstrukturanalytisch untersucht werden. Die Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung, die Ortskoordinaten, die  $U_{ij}$ - und  $U_{eq}$ -Werte sowie die Abstände und Winkel, die nicht in diesem Kapitel diskutiert werden, sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. Die Ergebnisse der strukturanalytischen Untersuchungen bei RT und  $-30^\circ\text{C}$  unterscheiden sich hinsichtlich der Auslenkungsparameter der Atome und der daraus resultierenden scheinbaren Bindungslängenunterschiede. Aufgrund der realistischeren Strukturparameter wird die Tieftemperaturuntersuchung als Grundlage der Diskussion dienen.

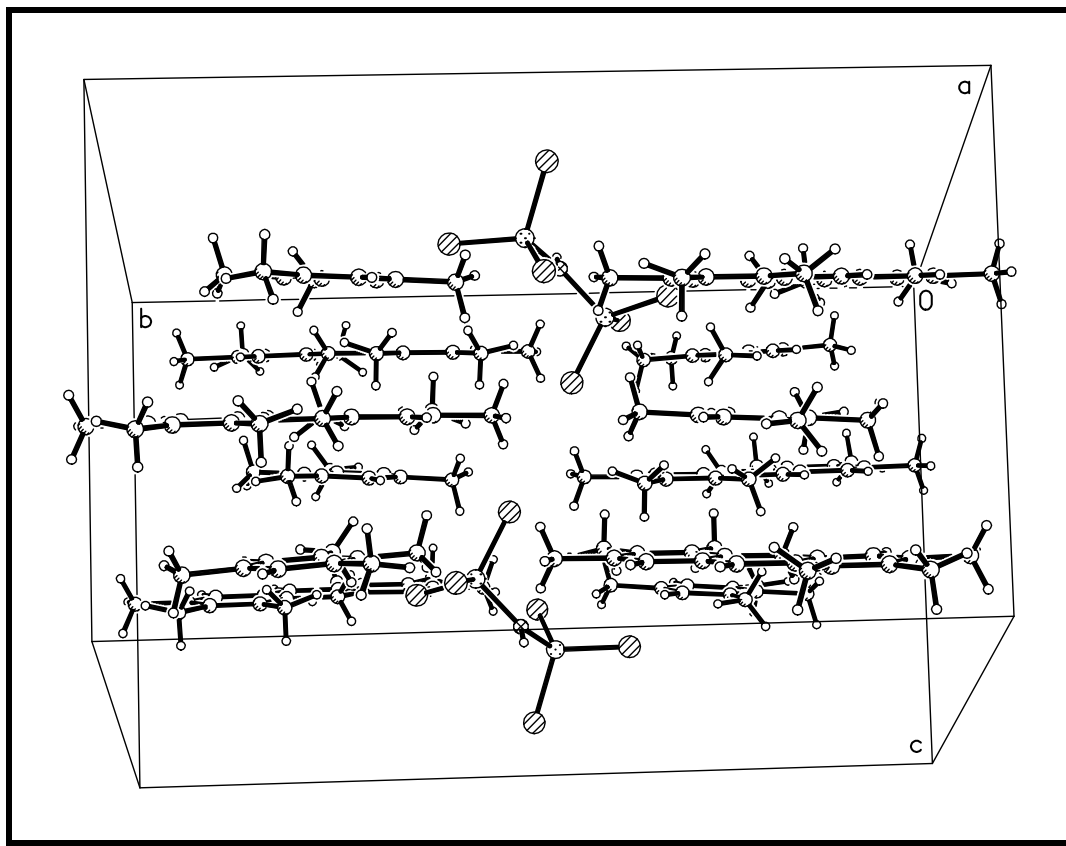
Der Festkörper von Verbindung **17** (Abb. 57) besteht aus klar separierten Stapeln, die aus alternierend aufeinandergefügt 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ionen und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen-Molekülen aufgebaut sind. In den tetragonalen Lücken zwischen den Stapeln liegen O—H···Cl verbrückte Dimere aus zwei Hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat-Ionen ( $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]^-$ ). Der Aufbau von **17** erinnert an den Aufbau von 2,4,6-Trimethyl-1H-benzeniumtetrachloroaluminat-1,3,5-Trimethylbenzol (**7**). Der Festkörper von **7** enthält entsprechende Stapel aus Mesitylenium-Ionen und Mesitylenmolekülen sowie kaum verzerrte Tetrachloroaluminat-Anionen in den trigonalen Lücken zwischen den Stapeln.



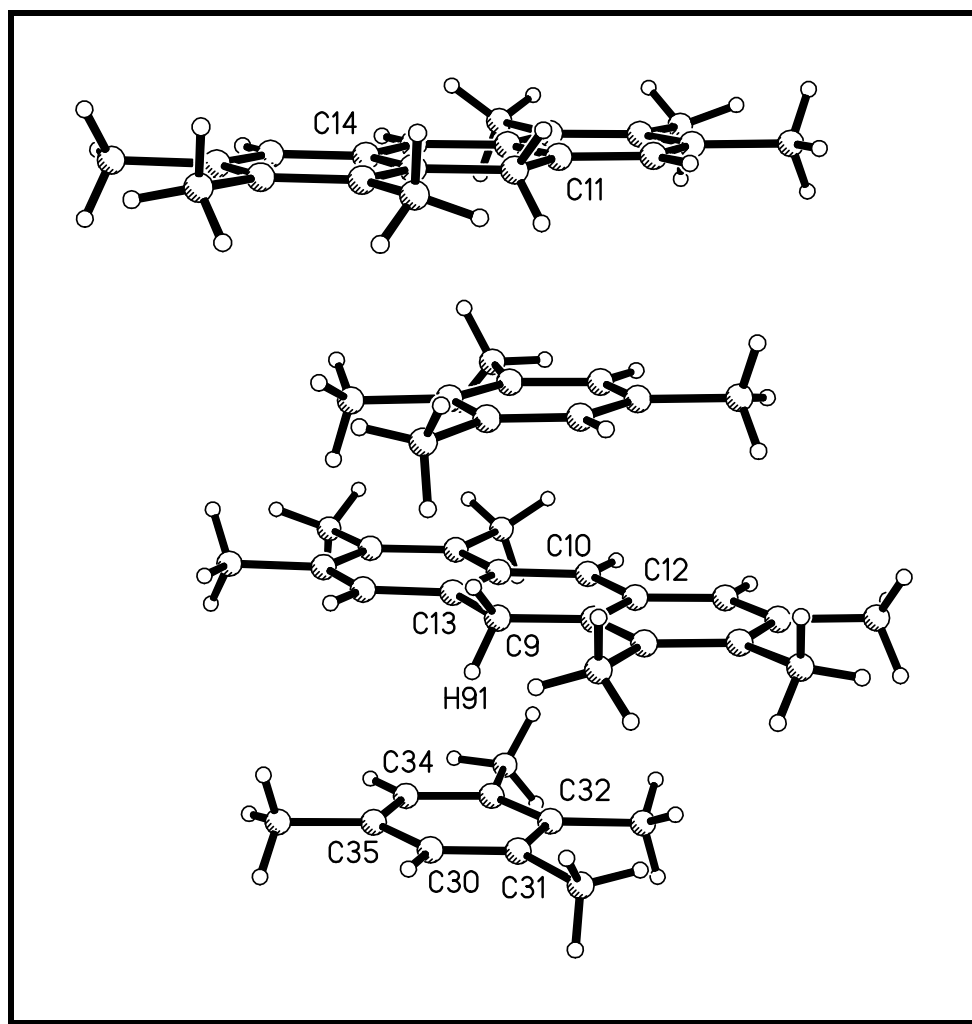
**Abbildung 57:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **17**, Blickrichtung  $[0\ 0\ 1]$

Bei Betrachtung der Abbildungen 57 bis 58 erkennt man eine propellerartige Anordnung der  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}^-$ - und  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}^+$ -Einheiten im Stapel. Der Drehwinkel zwischen

den Längsachsen (gedachte Verbindung zwischen den Mittelpunkten der Bindungen C2—C3 sowie C6—C7) zweier aufeinanderfolgender Anthracenium-Ionen beträgt  $118.1^\circ$ , der Drehwinkel zwischen den Vorzugsrichtungen (Verbindungsline in Verlängerung der Atome C32—C35) zweier entsprechender Isodurenmoleküle  $161.2^\circ$ . Zwischen benachbarten Anthracenium-Ionen und Isodurenmolekülen beträgt dieser Winkel  $129.8^\circ$ . Für eine vollständige Beschreibung der Projektion des Stapelaufbaus in Stapelrichtung muß noch die Verschiebung der Schwerpunkte der Anthracenium-Ionen um  $1.87 \text{ \AA}$  und die der Isodurenmoleküle von  $1.13 \text{ \AA}$  genannt werden.



**Abbildung 58:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur entlang Blickrichtung  $[1\ 0\ 0]$

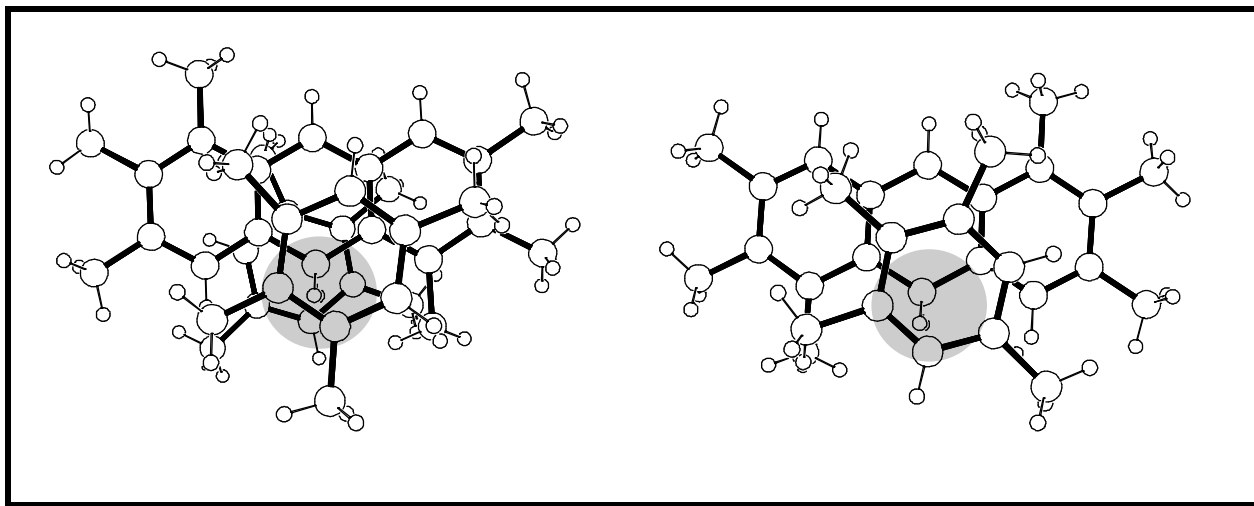


**Abbildung 59** : Stapel mit alternierender Abfolge von 1,2,3,5-Tetramethylbenzenmolekülen und 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ionen

Die Abstände zwischen den Ebenen der  $[C_{20}H_{23}]^+$ -Ionen und der  $C_{10}H_{14}$ -Moleküle (berechnet wurde jeweils der Abstand der besten Ebene durch die fünf  $sp^2$ -Kohlenstoffatome des mittleren Rings des Anthracenium-Ions zum Zentrum der benachbarten 1,2,3,5-Tetramethylbenzenmoleküle) liegen mit 3.481 Å (Bezugspunkt: beste Ebene durch die Atome C30 - C35) und 3.522 Å (Bezugspunkt: beste Ebene durch die Atome C30a - C35a (a: x, 0.5-y, -0.5+z)) im zu erwartenden Bereich, wenn nur  $\pi$ - $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen als attraktive Kräfte angenommen werden<sup>[11]</sup>. Die Ebenenabstände in **7** liegen bei etwas größerer Varianz in der gleichen Größenordnung (3.528 Å und 3.496 Å bzw. 3.344 Å und 3.502 Å) in den kristallographisch unterschiedlichen Stapeln vor. Der Winkel zwischen den Ebenen,



die durch die Atome C30 - C35 bzw. C10 - C14 von **17** aufgespannt werden beträgt  $2.8^\circ$  (7:  $1.5^\circ$  bzw.  $6.2^\circ$ ).



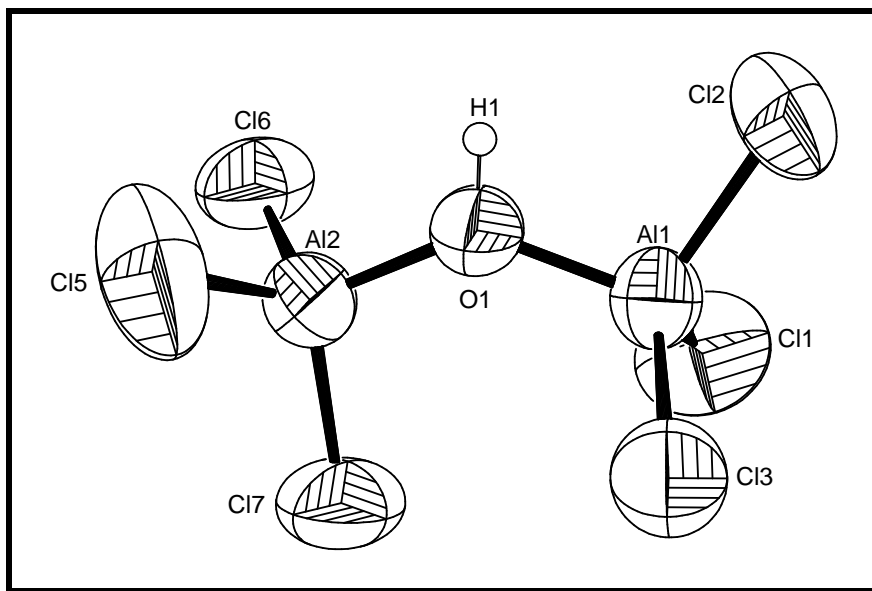
**Abbildung 60** : Blick entlang der Stapel aus 1,2,3,5-Tetramethylbenzen-Molekülen und 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ionen im Festkörper von **17**

Die Lage der Wasserstoffatome H91 und H92 (Abb. 60) relativ zu jeweils zwei Kohlenstoffatomen der Ringe der benachbarten Isodurenmoleküle erinnert an das Koordinationsmuster von  $\eta^2$ -Olefin-Komplexen. Die zugehörigen, vergleichsweise kurzen Abstände der Protonen zur entsprechenden Mitte der C-C-Kante von  $2.818 \text{ \AA}$  für H91 und  $2.828 \text{ \AA}$  für H92 lassen eine schwache attraktive Wasserstoff- $\pi$ -System-Wechselwirkung<sup>[100]</sup> vermuten („nicht klassische Wasserstoffbrückenbindung“). Dies drückt sich auch in den relativ kurzen Abständen von H91 ( $2.799 \text{ \AA}$ ) und H92 ( $2.817 \text{ \AA}$ ) zu den besten Ebenen der Atome (C30 - C35 bzw. C30a - C35a) der 1,2,3,5-Tetramethylbenzenmoleküle aus. Da die Abstände der Wasserstoffatome zu den Schwerpunkten der 1,2,3,5-Tetramethylbenzene mit  $2.963 \text{ \AA}$  (H91) und  $3.046 \text{ \AA}$  (H92) deutlich größer sind, ist klar, daß nicht die eigentlich günstigste räumliche Anordnung verifiziert ist, was als zusätzliches indirektes Argument für das Vorhandensein der genannten Wasserstoff- $\pi$ -System-Wechselwirkung gewertet werden kann.

### 3.2.5.3 Beschreibung der Einzelbausteine

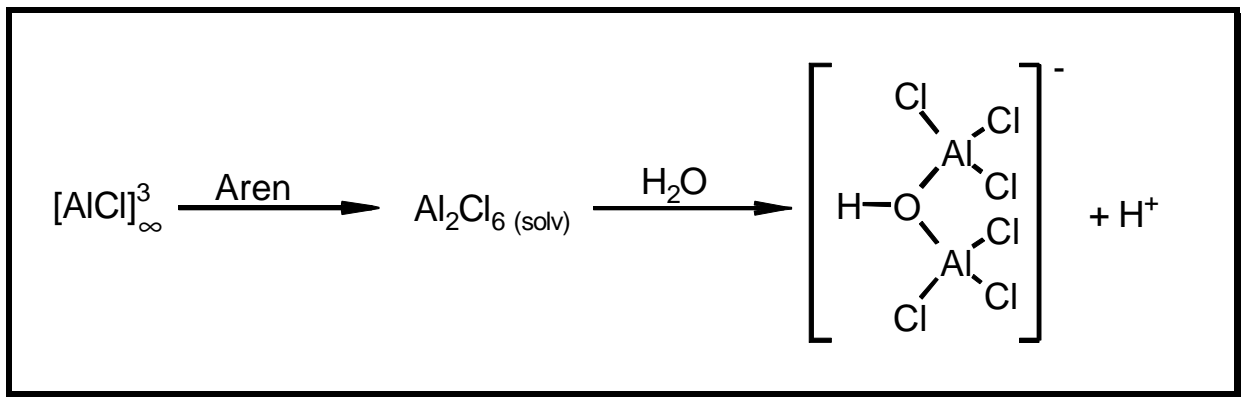
In den folgenden drei Abschnitten werden die Einzelbausteine des Festkörpers eingehender beschrieben und ausführlich diskutiert.

#### 3.2.5.3.1 Das $[Al_2Cl_6(\mu-OH)]^-$ - Anion



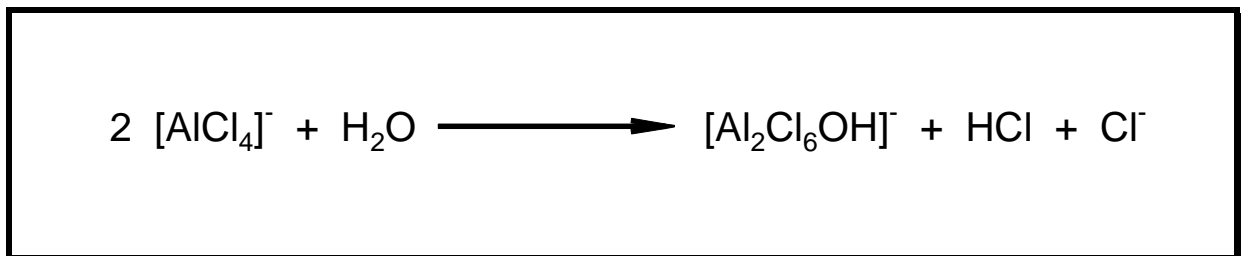
**Abbildung 61:** Codierung der Atome im Hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat-Ion

Das  $[Al_2Cl_6(\mu-OH)]^-$ -Anion stellt das formale erste Hydrolyseprodukt des  $Al_2Cl_6$ -Moleküls dar. Aluminium(III)-chlorid löst sich in aromatischen Lösungsmitteln unter Bildung des dimeren  $Al_2Cl_6$ .<sup>[101, 102]</sup> Dieses Dialuminiumhexachlorid kann dann zum Hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat-Ion hydrolysieren (Abb. 62), wenn eine aufnehmende Spezies für das formal freigesetzte  $H^+$ -Ion verfügbar ist.



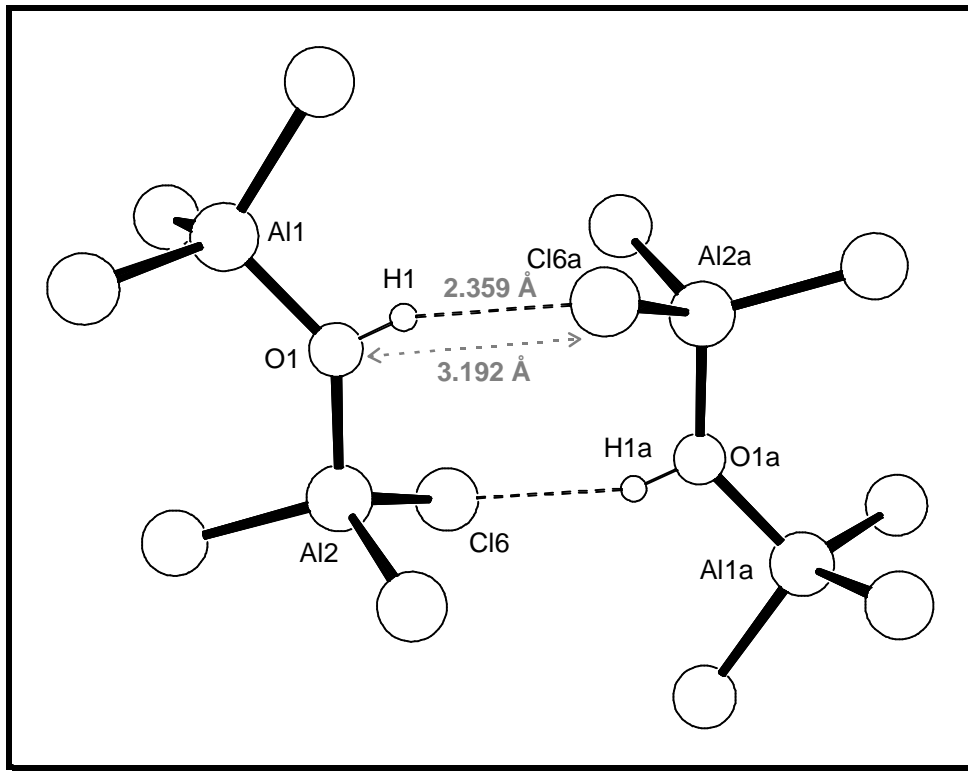
**Abbildung 62:** Reaktionsgleichung des formalen 1. Hydrolyseschrittes von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

Ein wahrscheinlicher Bildungsweg, der die gegebenen Bedingungen berücksichtigt, ist in Abbildung 63 darstellt. Das Hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat-Anion kann hier als Produkt der partiellen Hydrolyse des Tetrachloroaluminat-Anions verstanden werden.



**Abbildung 63:** Partielle Hydrolyse des Tetrachloroaluminat-Ions

Eine strukturanalytische Charakterisierung des  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OH})]^{-}$ -Anions wurde bisher noch nicht in der Literatur erwähnt. Das Anion besitzt einen dem  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^{-}$ -Ion analogen Aufbau. Formal wird hierbei das zentrale Chloridion durch ein Hydroxid-Ion ersetzt. Bei genauer Betrachtung der in den verzerrt tetragonalen Lücken liegenden Anionen erkennt man, daß sich diese über Wasserstoffbrücken zu Paaren zusammenfügen (Abb. 64).



**Abbildung 64** : Muster der gegenseitigen Stabilisierung zweier Hexachloro- $\mu$ -hydroxoaluminat-Anionen über Wasserstoffbrücken

Zur Beschreibung der Vernetzung von Baueinheiten über Wasserstoffbrücken haben M.C. Etter<sup>[103]</sup> et. al. das sogenannte graphentheoretische Analyseverfahren (Graph Set Theory) entwickelt. Dieser Ansatz wurde dann unter anderem von J. Bernstein und R. E. Davis<sup>[104, 105, 106]</sup> verallgemeinert. Der Sinn dieser graphentheoretischen Aufarbeitung intermolekularer und in Ausnahmefällen auch intramolekularer Kontakte liegt darin, von der Beschreibung isolierter Moleküle zu einer möglichst einfachen und übersichtlichen modellartigen Erfassung komplexer mehrdimensionaler Netzwerke im Festkörper zu kommen. Mit Hilfe von vier Grundmustern [*intermolekulare Kette (C)* und *Ring (R)* sowie *intramolekulare H-Brücken (S)* und *andere finite Muster (D)*] lassen sich alle denkbaren Netzwerke aus Molekülen beschreiben. Die Spezifikation eines Musters wird erweitert durch die Zahl **d** der Wasserstoffbrückendon(at)oren (von Ausnahmefällen abgesehen tragen diese das kovalent gebundene Wasserstoffatom) als tiefer gestelltem Index sowie durch die

Zahl **a** der H-Brücken-Akzeptoren als hoch gestelltem Index. Zusätzlich wird dahinter die Zahl **n** der Atome im Muster ( $\equiv$  Grad des Musters) in Klammern angegeben, so daß ein Graphensatz die Form  $\mathbf{G}_d^a(\mathbf{n})$  besitzt. **G** steht dabei vertretend für eines der möglichen Grundmuster **C**, **R**, **S** oder **D**. Für das im Festkörper von **17** vorliegende Dimere  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{OH})]_2^{2-}$  ergibt die graphentheoretische Analyse  $\mathbf{R}_2^2(\mathbf{8})$ .

Die in Tabelle 17 aufgeführten Winkel zeigen deutlich, daß die Koordinationsfiguren beider Aluminiumatome signifikant von der idealen  $\bar{4}3m$ -( $T_d$ )-Symmetrie abweichen.

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel (°)
Cl1	Al1	Cl2	111.82(8)
Cl1	Al1	Cl3	113.24(9)
Cl1	Al1	O1	108.48(13)
Cl2	Al1	Cl3	111.62(9)
Cl2	Al1	O1	103.03(12)
Cl3	Al1	O1	108.03(11)
Cl5	Al2	Cl6	109.51(11)
Cl5	Al2	Cl7	114.50(11)
Cl5	Al2	O1	108.02(13)
Cl6	Al2	Cl7	110.46(9)
Cl6	Al2	O1	106.12(13)
Cl7	Al2	O1	107.85(13)

**Tabelle 17:** Ausgewählte Winkel (°) im  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OH})]^-$ - Anion der Verbindung **17**

Die Al-Cl-Bindungslängen (Tab. 18) variieren in Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen im Dimeren und seiner Einbindung in den Festkörper zwischen 2.092(2) Å und 2.130(2) Å. Die Abstände zwischen Al1 und Cl2 sowie

zwischen Al2 und Cl6 sind signifikant länger als die restlichen Al-Cl-Bindungen. Dies steht im Einklang mit den Wasserstoffbrückenbindungen des Chloratoms Cl6 im Dimeren und den schwachen Kontakten des Chloratoms Cl2 zu den Aromaten. Außerdem muß eine schwache, aber attraktive Wechselwirkung zwischen dem Chloratom Cl2 und dem Wasserstoffatom der Hydroxogruppe (Cl2-H1: 2.831 Å) in Erwägung gezogen werden, die sich verlängernd auf die Al-Cl-Bindung auswirkt. Weitere Indizien für diese Wechselwirkung sind der sehr kleine Cl2-Al1-O1 Winkel von nur 103.03(12)° sowie die aufgeweiteten Winkel zwischen Cl2 und Cl3 bzw. Cl2 und Cl4.

Atom1	Atom2	Abstände (Å)	korr. Abstände (Å)
Al1	Cl1	2.096(2)	2.123
Al1	Cl2	2.128(2)	2.149
Al1	Cl3	2.103(2)	2.129
Al1	O1	1.798(3)	1.811
Al2	Cl5	2.104(2)	2.132
Al2	Cl6	2.130(2)	2.151
Al2	Cl7	2.092(2)	2.118
Al2	O1	1.794(3)	1.806

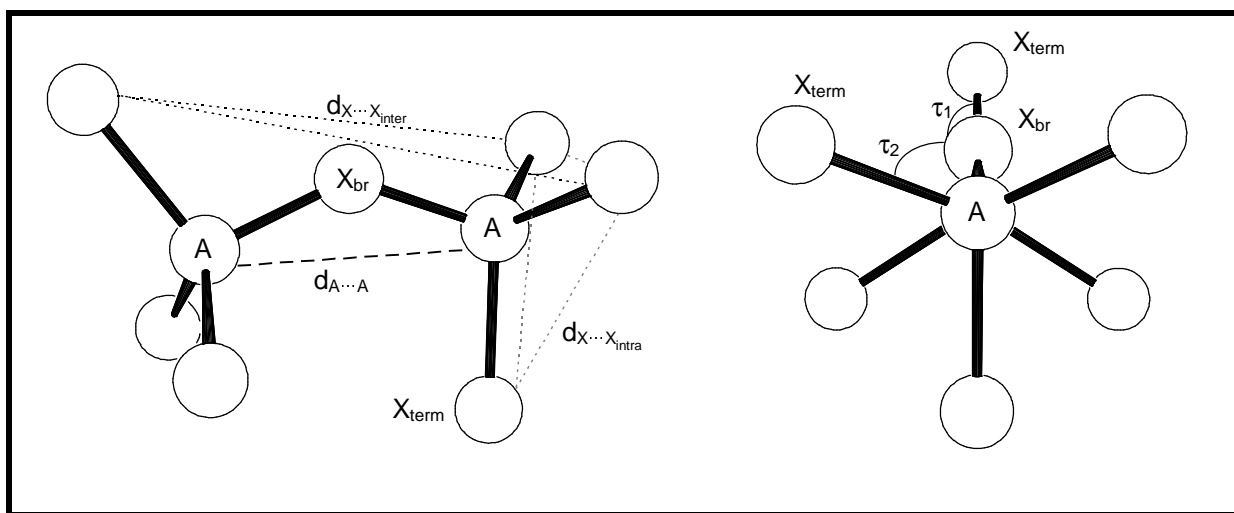
**Tabelle 18:** Ausgewählte Abstände im  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OH})]^-$  Anion der Verbindung **17**

Die Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen und dem zentralen Sauerstoffatom sowie der O-H Abstand sind vergleichbar mit entsprechenden Abständen in verwandten Verbindungen. Die Auslenkung des Wasserstoffatoms aus der Ebene, die durch Al1, Al2 und O1 aufgespannt wird, beträgt nur 0.056 Å, so daß

im Rahmen der Standardabweichungen die Koordinationsfigur an O1 als planar bezeichnet werden kann.

Verbindung	Sym.	A-X-A [°]	$\tau_1$ [°]	$\tau_2$ [°]	$d_{A...A}$	$d_{A...X_b}$	$d_{A...X_{term}}$	$d_{X...X_{intra}}$	$d_{X...X_{inter}}$	Lit.
$Al_2Cl_6(OH)$	$\sim C_s$	135.5	64	-57.7	3.228	1.798	2.109	3.495	3.954 3.969 3.993 3.997	
$C_3H_8$	$C_{2v}$	112.2	0	0	2.536	1.526	1.091	1.764	2.595 (2x)	[107]
$Ga_3Cl_7$	$\sim C_2$	109.0	30.5	-34.4	3.748	2.303	2.143	3.591	3.705 3.780 3.869	[108]
$(C_6H_6)Pd_2$ $(Al_2Cl_7)$	$\sim C_2$	115.6	1.3	-3.2	3.829	2.262	2.099	3.517	3.873 3.931	[109]
$Te_4(Al_2Cl_7)_2$	$C_1$	110.8	13.5	-53.1	3.690	2.232	2.107	3.515	3.691 3.708	[110]
$K(Al_2Br_7)$	$C_1$	109.3	12.7	-59.5	3.91	2.399	2.281	3.79	3.94 4.02	[111]
$NH_4(Al_2Br_7)$	$C_2$	107.7	31.0	-30.3	3.93	2.431	2.266	3.79	3.94 4.03 4.09	[112]
$K(Ga_2Cl_7)$	$C_2$	108.7	29.2	-34.7	3.742	2.304	2.141	3.615	3.733 3.794 3.937	[113]

**Tabelle 19:** Geometrie verschiedener  $A_2X_7$ -Anordnungen, zur Bezeichnung der Symbole vgl. Abb. 65, Angabe der Abstände in Å.

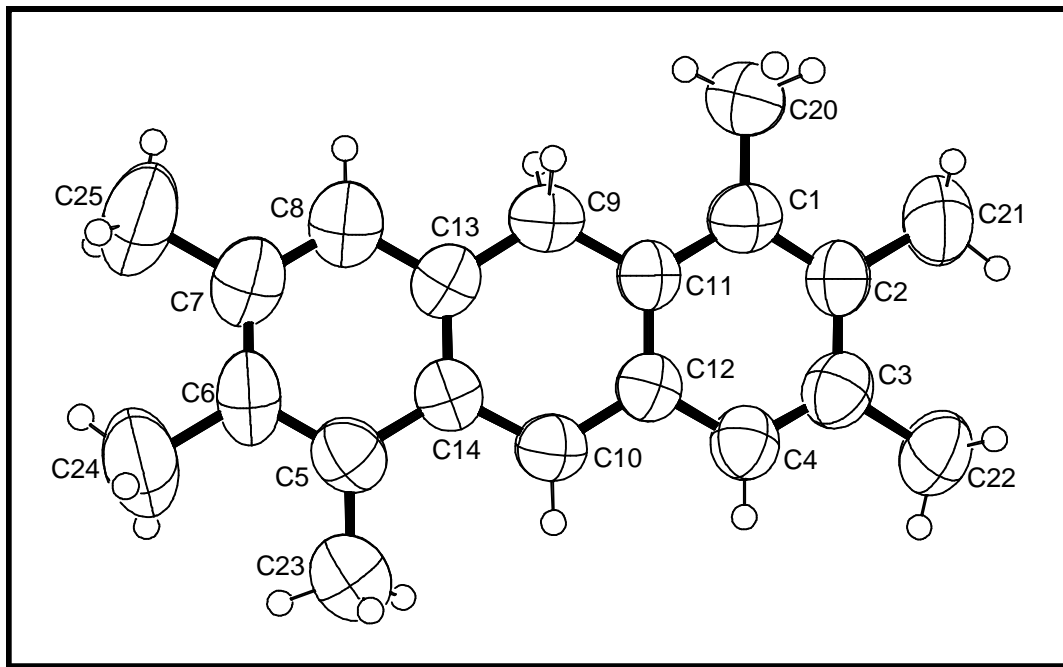


**Abbildung 65:** Bezeichnung der Abstände, Winkel und stereochemischen Angaben für  $A_2X_7$ -Anordnungen in Tab. 19 (Blickrichtung auf die A-A Achse links, entlang der A-A Achse rechts) (Die Winkel  $\tau_1$  und  $\tau_2$  entsprechen den Winkeln zwischen der Ebene  $A_1/A_2/X_{br}$  und den Ebenen durch  $A_1/A_2/X_{term}$  bzw.  $A_2/A_1/X_{term}$ )<sup>[108]</sup>

Zum besseren Verständnis der Konformation des  $[Al_2Cl_6(\mu-OH)]^-$ -Anions führt der Vergleich mit den in Tabelle 19 aufgeführten Daten. Alle Vergleichsspezies besitzen unabhängig von ihrer Konformation (ekliptisch, gauche, gestaffelt) im Gegensatz zum Anion von **17** einen kleinen Brückenwinkel von etwa  $109^\circ$ . Das Anion der Verbindung **17** besitzt als einziges annähernd eine gestaffelte Konformation (Torsionswinkeln:  $64^\circ$  und  $-57.7^\circ$ ). Die gestaffelte Anordnung wird erst dadurch möglich, daß sich die terminalen Chloratome bei dem gegebenen stumpfen Al-O-Al-Brückenwinkel hinreichend ausweichen können.



## 3.2.5.3.2 Das 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion



**Abbildung 66:** Codierung der Kohlenstoffatome im 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion.

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. 20) sind die verfeinerten und die schwingungskorrigierten<sup>[114]</sup> C-C-Bindungslängen des protonierten Anthracens aus Verbindung **17** im Vergleich mit berechneten Werten des protonierten Grundkörpers aufgeführt. Die kalkulierten Bindungslängen beruhen auf einer Geometrie-Optimierung auf MBPT(2)/6-31G\* Basis<sup>8[115]</sup>. Bei der Optimierung des unsubstituierten Anthracenium-Ions wurde  $C_{2v}$ -Symmetrie zugrunde gelegt.

<sup>8</sup> MBPT(2) bedeutet **M**any **B**ody **P**erturbation **T**heory und beruht auf den Algorithmen nach Møller und Plesset

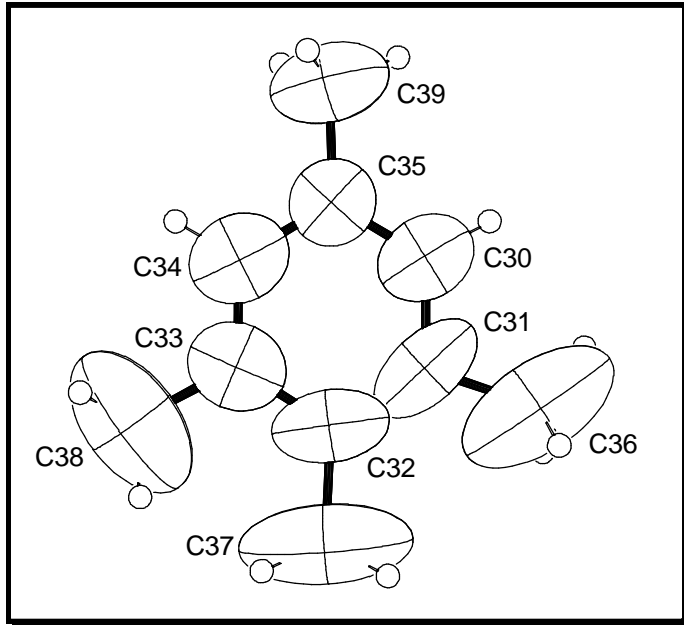
Atom1	Atom2	Abstände (Å)	ber. Abstände <sup>[115]</sup> (Å)	korr. Abstände (Å)
C1	C2	1.422(5)	1.395	1.429
C2	C3	1.407(6)	1.406	1.417
C3	C4	1.367(6)	1.380	1.372
C5	C6	1.407(6)	1.380	1.413
C6	C7	1.411(6)	1.406	1.421
C7	C8	1.384(6)	1.395	1.390
C1	C11	1.428(5)	1.393	1.433
C9	C11	1.466(4)	1.496	1.472
C4	C12	1.411(5)	1.420	1.406
C10	C12	1.438(5)	1.404	1.444
C11	C12	1.392(5)	1.406	1.402
C8	C13	1.408(5)	1.393	1.413
C9	C13	1.475(4)	1.496	1.483
C5	C14	1.428(5)	1.420	1.433
C10	C14	1.434(5)	1.404	1.440
C13	C14	1.400(5)	1.424	1.410
C1	C20	1.491(4)	-	1.501
C2	C21	1.510(4)	-	1.516
C3	C22	1.516(4)	-	1.523
C5	C23	1.495(4)	-	1.505
C6	C24	1.516(4)	-	1.522
C7	C25	1.512(4)	-	1.519

**Tabelle 20:** Ausgewählte Abstände im 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ion der Verbindung **17** im Vergleich mit schwingungskorrigierten Werten und theoretisch berechneten Strukturparametern

Die Aufhebung des aromatischen Charakters als Folge der Protonierung am mittleren Ring zeigt erwartungsgemäß deutliche Auswirkungen auf die C-C-Bindungslängen. Die Abstände von den Nachbaratomen zum vierfachkoordinierten Kohlenstoffatom sind mit 1.466(4) Å und 1.475(4) Å deutlich aufgeweitet. Einen merklichen Einfluß auf die Bindungslängen hat außerdem das Substitutionsmuster. Der sterische Anspruch der Methylgruppen bedingt aufgeweitete Abstände zwischen substituierten Ringatomen und verkürzte Bindungen zwischen unsubstituierten Atomen. Dies kann auch als Hauptargument für die wenigen nennenswerten Abweichungen zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Werten herangezogen werden. Eine interessante und oft gestellte Frage betrifft die Planarität bzw. Nichtplanarität protonierter Aromaten. Die Auslenkung des Kohlenstoffatoms des protonierten Zentrums (C9) aus der besten Ebene der Atome C10 - C14 ist mit 0.01 Å denkbar gering. Dies ist durchaus mit den Auslenkungen der entsprechenden C-Atome der Mesitylenium-Ionen in **7** vergleichbar (C1: 0.01 Å und C10: 0.06 Å). Sehr viel deutlichere Abweichungen von der Planarität (Bezugsebene: restliche fünf Ringatome) zeigen die vierfachkoordinierten C-Atome im Heptamethylcyclohexadienylum-Ion<sup>[10]</sup> mit 0.073 Å und im 1-Phenylhexamethylcyclohexadienylum-Ion<sup>[116]</sup> mit 0.105 Å.

Die aufgeführten Daten spiegeln in eindrucksvoller Weise die Änderung der Koordinationszahl und der Bindungsordnungen am Atom C9 als Folge der Protonierung eines aromatischen Systems wider.

## 3.2.5.3.3 Das 1,2,3,5-Tetramethylbenzen-Molekül



**Abbildung 67:** Codierung der Kohlenstoffatome im 1,2,3,5-Tetramethylbenzenmolekül in 17

Das in Arenium-Ion/Aren-Stapeln vorliegende 1,2,3,5-Tetramethylbenzen-Molekül zeigt keine signifikanten Unterschiede seiner Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu den berechneten Werten im freien Zustand. Der Aromat ist vollkommen planar. Die C-C Abstände liegen im Ring zwischen 1.363(4) Å und 1.407(5) Å und betragen zwischen Ring-C-Atomen und Methylgruppen-C-Atomen zwischen 1.496(5) Å und 1.509(5) Å. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet und verfeinert. Eine Analyse der Molekülbewegung im „Modell des starren Körpers“ (nach Schomaker und Trueblood<sup>[114]</sup>) zeigt, daß das Aren erheblichen translatorischen Bewegungen in allen Raumrichtungen und Librationsbewegungen um seinen Schwerpunkt unterworfen ist.

Atom1	Atom2	ber. Abstände [Å]	Abstände [Å]	korr. Abstände [Å]
C30	C31	1.3916	1.367(5)	1.389
C31	C32	1.3938	1.399(5)	1.422
C32	C33	1.4012	1.407(5)	1.430
C33	C34	1.3896	1.389(5)	1.422
C34	C35	1.3887	1.363(4)	1.390
C35	C30	1.3855	1.372(4)	1.400
C31	C36	1.5129	1.509(5)	1.537
C32	C37	1.5155	1.496(5)	1.520
C33	C38	1.5153	1.500(5)	1.527
C35	C39	1.5118	1.505(4)	1.535

**Tabelle 21:** Ausgewählte Abstände im 1,2,3,5-Tetramethylbenzen im Vergleich mit berechneten (HF 6-31G\*)<sup>[117]</sup>

Die Aufweitung der Bindungslängen zwischen den Ringatomen C32 und C33 sowie C33 und C34 ist auf den sterischen Anspruch der drei benachbarten Methylgruppen zurückzuführen.

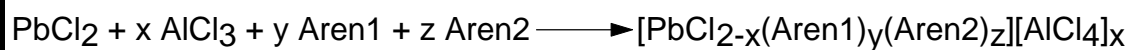
## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen an den Systemen **PbCl<sub>2</sub> / AlCl<sub>3</sub> / Aren** und **HCl / AlCl<sub>3</sub> / Aren** beschrieben. Dem unterschiedlichen Charakter der formal aus den Teilsystemen PbCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub> und HCl/AlCl<sub>3</sub> zur Verfügung gestellten kationischen Spezies Pb<sup>2+</sup> bzw. [PbCl]<sup>+</sup> und H<sup>+</sup> entsprechen die isolierten und strukturell charakterisierten Produkte:

- \* π-Aren-Komplexe des weichen, voluminösen Pb<sup>2+</sup>-Ions bzw. dimeren [PbCl]<sup>+</sup>-Ions
- \* σ-Komplexe (Proton-Additionsverbindungen) des Arens mit dem harten H<sup>+</sup>-Ions

### 4.1 π-Aren-Komplexe des Bleis(II)

Durch Umsetzung von Blei(II)-chlorid und Aluminium(III)-chlorid mit einer Reihe von Methylbenzenen gemäß der folgenden Gleichung gelang die Synthese der kristallinen Blei(II)-verbindungen **11 - 16** (Tab. 22).

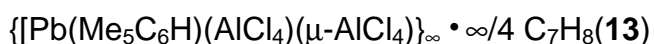
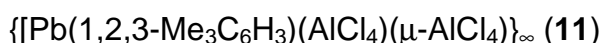


Verbindung	Raumgruppe	Nummer
$\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$	Pbca	<b>11</b>
$\{[\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)]\}_\infty \cdot \infty/2 \text{ C}_7\text{H}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	<b>12</b>
$\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{ C}_7\text{H}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	<b>13</b>
$[\text{Pb}(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$	C2/c	<b>14</b>
$[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$	C2/c	<b>15</b>
$\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})_2[\mu\text{-AlCl}_4]_2]\}_\infty$	P2 <sub>1</sub> /n	<b>16</b>

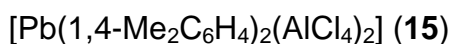
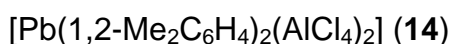
**Tabelle 22:** Die strukturanalytisch charakterisierten, kristallinen Blei(II)-komplexe

**11 - 15** können formal als Komplexe des  $\text{Pb}^{2+}$ -Ions bezeichnet werden, während **16** formal als Komplex des  $[\text{PbCl}]^+$ -Ions aufgefaßt werden kann. Neben dieser Einteilung der Verbindungen **11 - 16** und der bekannten Verbindung **32** in arensolvatisierte  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2^-$  und  $[\text{PbCl}][\text{AlCl}_4]^-$  Addukte lassen sich die Strukturen der kristallinen Blei(II)-komplexe mit monocyclischen Methylbenzenen auch folgenden strukturellen Grundmustern (Abb. 68) zuordnen:

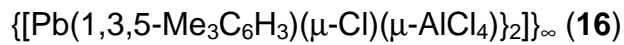
- Muster Ia: vielkernige, kettenförmige *Mono(aren)*-Komplexe des  $\text{Pb}^{2+}$  Kations:



- Muster Ib: einkernige *Bis(aren)*-Komplexe des  $\text{Pb}^{2+}$  Kations:

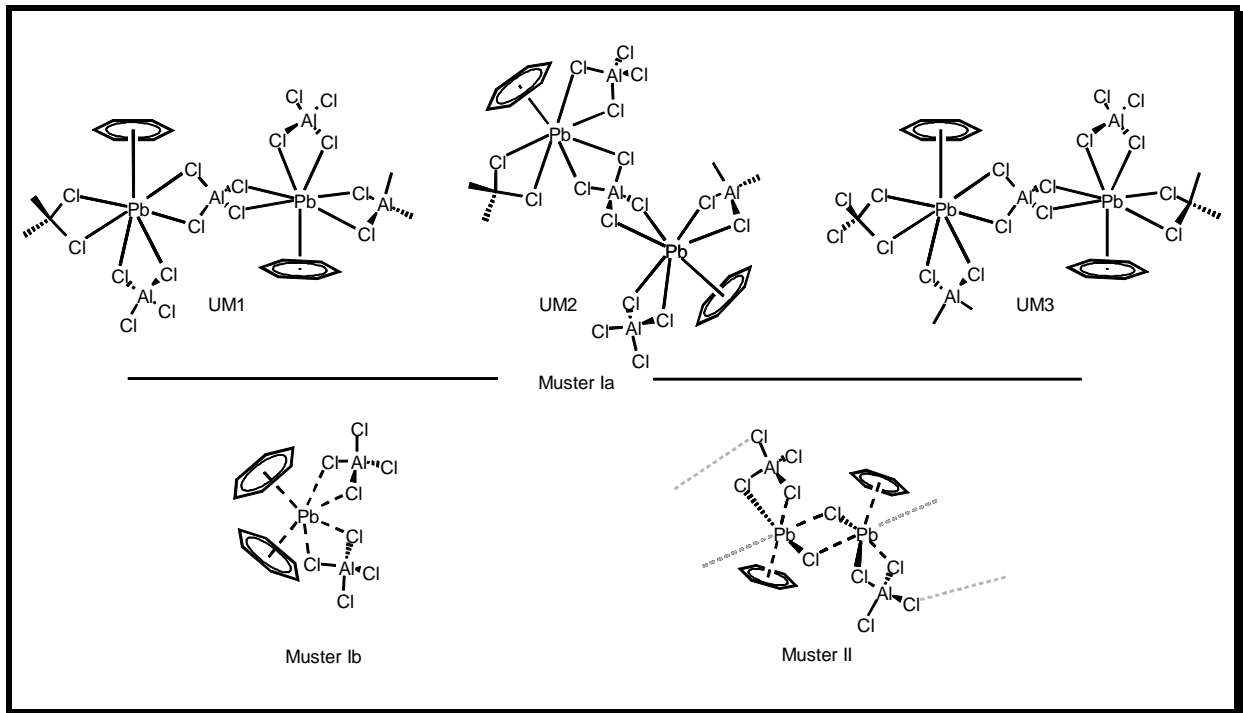


- Muster II: Kettenpolymere des dimeren, arensolvatisierten  $[\text{PbCl}]^+$  Kations:



Die Kettenpolymere des Typs Ia weisen weitere strukturelle Untermuster (UM) auf:

- \* UM1: gestreckte Kette (bei **32**)
- \* UM2: gewinkelte Kette (bei **11**)
- \* UM3: geschraubte Ketten (bei **12** und **13**)

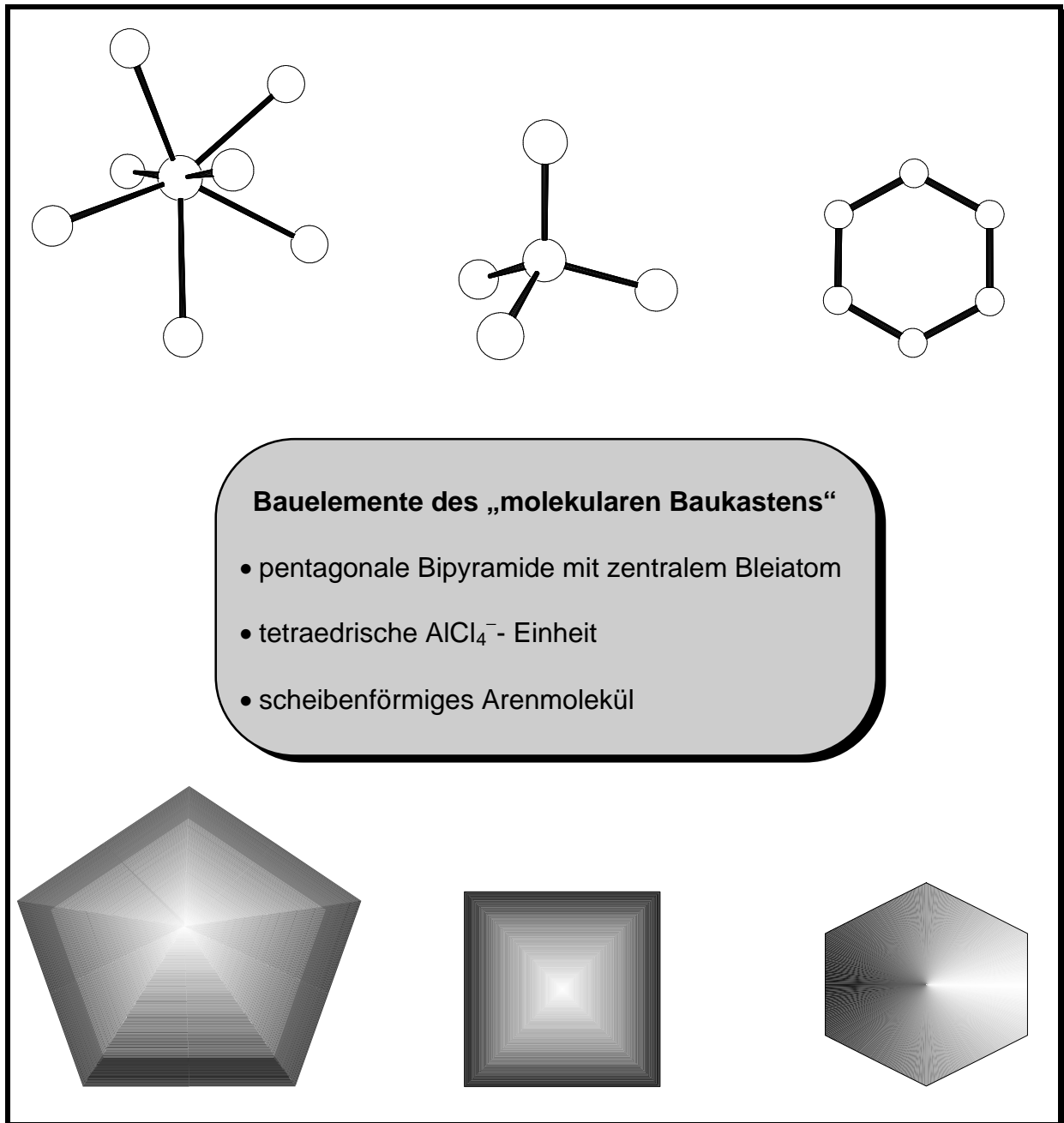


**Abbildung 68:** Schematische Darstellung der strukturellen Grundmuster

Aufbauend auf der Erkenntnis, daß die Koordinationsfiguren aller Bleizentren der Verbindungen **11** - **15** sowie **32** in guter Näherung als pentagonale Bipyramiden und die aller Aluminiumzentren als Tetraeder beschrieben werden können, läßt sich in einer stärker abstrahierenden Betrachtung, die die Arene als scheibenförmige



Bausteine einbezieht, ein molekularer Baukasten mit drei unterschiedlichen Bausteinen zusammenstellen (Abb. 69).



**Abbildung 69:** Die Bauelemente des „molekularen Baukastens“

Durch Verknüpfung der Bausteine über bestimmte Ecken, Kanten und Flächen können die Strukturen der oben aufgeführten Verbindungen des formalen  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2^-$ -Adduktes modellartig nachgebaut und anschaulich beschrieben werden.

Um die Stärke (Ordnung) der Blei-Chlor- und Blei-Aren-Bindungen in anschaulicher Weise beschreiben zu können, wurde erstmals ein verlässlicher Standardeinfachbindungsabstand nach I. D. Brown<sup>[47, 48]</sup> für die  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-Cl}$ -Bindung auf Basis ausgewählter Literaturdaten bestimmt ( $r_0(\text{Pb-Cl}) = 2.487(3) \text{ \AA}$ ). Die unter Verwendung von  $r_0$  indirekt mögliche Abschätzung der Bindungsordnung der Blei-Aren-Wechselwirkung zeigt, daß das  $\text{Pb}^{2+}$ -Ion über die Hälfte seiner Bindungskraft für die Interaktion mit aromatischen Systemen zur Verfügung stellen kann.

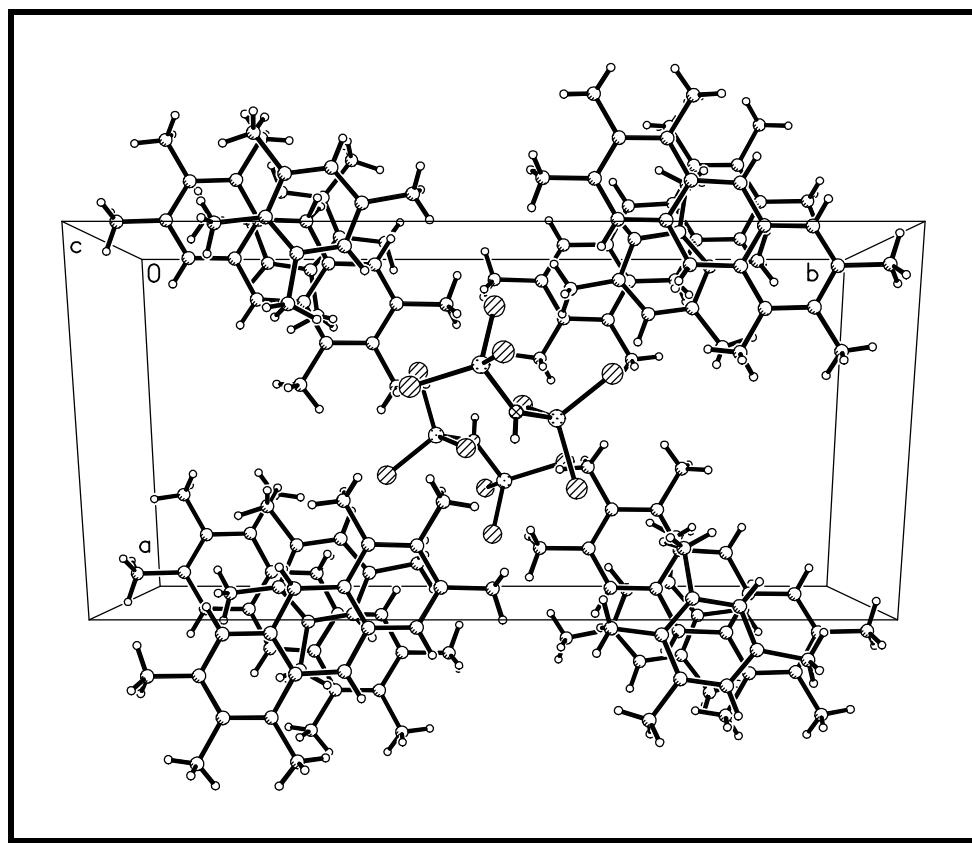
## 4.2 Proton-Additionsverbindungen

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an aus  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Duren bzw.  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Isoduren jeweils im Molverhältnis 1:1:1 hergestellten Schmelzen belegen eine schnelle Isomerisierung der protonierten Arene schon bei Temperaturen von weniger als  $50^\circ\text{C}$ . Das resultierende Gleichgewichtsgemisch *aller drei* protonierter Tetramethylbenzene weist einen schnellen Austausch *aller* ringnahen Wasserstoffatome auf.

Die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung einer Substanzprobe aus  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Duren, die in flüssigem  $\text{SO}_2$  gelöst wurde, belegt die Solvolyse des Tetrachloroaluminat-Anions bei  $T > 233 \text{ K}$ . Erstmals können  $\delta_{\text{Al}}$ -Werte für alle im Zuge eines solchen Solvolyseprozesses in aprotischen Donorlösungsmitteln zu erwartenden tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Spezies angegeben werden.

Durch partielle Hydrolyse einer aus  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Isoduren hergestellten Substanzprobe konnte kristallines Material erhalten werden. Die dunkelroten Kristalle von [(1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium)] [hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat]—(1,2,3,5-Tetramethylbenzen) (1/1) (**17**) werden durch Elementaranalyse und

Einkristallstrukturanalyse als Additionsverbindung aus je einem Äquivalent eines Anthraceniumsalses und eines Arenmoleküls charakterisiert. Der Festkörper von Verbindung **17** (Abb. 70) besteht aus klar separierten Stapeln, die aus alternierend aufeinandergefügt 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-Ionen und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen-Molekülen bestehen. In den tetragonalen Lücken zwischen den Stapeln liegen O—H...Cl verbrückte Dimere aus zwei Hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat-Ionen ( $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]$ ). Die graphentheoretische Analyse für das Dimere  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{OH})]_2^{2-}$  ergibt  $R_2^2(8)$ .



**Abbildung 70:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **17**, Blickrichtung [0 0 1]

Die Aufhebung des aromatischen Charakters als Folge der Protonierung am mittleren Ring des Anthracenmoleküls hat keine Auswirkung auf die Planarität des Kohlenstoffgerüsts, zeigt aber erwartungsgemäß deutliche Auswirkungen auf die C-C-Bindungslängen. Die Abstände von den Nachbaratomen zum

vierfachkoordinierten Kohlenstoffatom sind mit 1.466(4) Å und 1.475(4) Å deutlich aufgeweitet. Einen merklichen Einfluß auf die Bindungslängen hat außerdem das Substitutionsmuster. Der sterische Anspruch der Methylgruppen bedingt aufgeweitete Abstände zwischen substituierten Ringatomen und verkürzte zwischen unsubstituierten. Dies kann auch als Hauptargument für die wenigen nennenswerten Abweichungen zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten (Geometrie-Optimierung auf MBPT(2)/6-31G\* Basis<sup>9[115]</sup>) Werten herangezogen werden. Die kurzen Abstände der Wasserstoffatome am vierfachkoordinierten C-Atom des protonierten Anthracenmoleküls zu bestimmten Kohlenstoffatomen benachbarter Isodurenmoleküle lassen auf eine schwache attraktive C-H- $\pi$ -System-Wechselwirkung innerhalb des Arenium/Aren-Stapels schließen.

---

<sup>9</sup> MBPT(2) bedeutet **M**any **B**ody **P**erturbation **T**heory und beruht auf den Algorithmen nach Møller und Plesset

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte

Sämtliche Untersuchungen wurden unter Inertgasbedingungen (über Phosphorpentoxid und Molsieb getrockneter und desoxygenierter Stickstoff der Lieferqualität 4.6 oder Argon der Lieferqualität 4.6) in einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur<sup>[118, 119]</sup> durchgeführt. Die Glasgeräte wurden mehrfach ausgeheizt, evakuiert und mit Inertgas geflutet.

Die Herstellung der Protonadditionsverbindungen gelang in speziellen Reaktionsgefäßen mit Gaseinleitungsrohr, über das mit Hilfe geeichter Gasmäuse genau definierte Mengen Chlorwasserstoff zugegeben wurden.

Für die kristallstrukturanalytischen Untersuchungen wurden geeignete Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und mit Hilfe einer speziell angefertigten Kristallabfüllanlage in Glaskapillaren eingebracht, die anschließend abgeschmolzen wurden.

Für die analytischen und spektroskopischen Untersuchungen wurden folgende Geräte genutzt:

<b>Röntgenstrukturanalyse:</b>	Stoe IPDS, Siemens P4
<b>Elementaranalyse:</b>	Elementaranalyzer 240 der Firma Perkin Elmer
<b>Differentialthermoanalyse:</b>	Linseis L62
<b><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie:</b>	Bruker WP 200 ( 200.06 MHz )

	Bruker AMX 400 ( 400.13 MHz )
<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 400 ( 100.62 MHz )
<sup>27</sup> Al-NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 400 ( 104.26 MHz )
	Bruker WP 200 ( 52.18 MHz )
<sup>207</sup> Pb-NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 400 ( 83.62 MHz )

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in der  $\delta$ -Skala (ppm). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung der Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, b = breit.

## 5.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Alle Edukte und Lösungsmittel wurden in *p.a.* Qualität von den gängigen Firmen (Aldrich, Fluka, Janssen, und Merck) bezogen und folgendermaßen getrocknet und gereinigt.

*Flüssige Arene:* Die flüssigen Arene wurden mehrere Tage über Lithiumaluminiumhydrid oder Natrium-Kalium-Legierung refluxiert und anschließend auf Molekularsieb destilliert.

*Feste Arene (bei RT):* Zur Reinigung wurden diese mehrfach sublimiert und unter Inertgas aufbewahrt. Vor jeder Umsetzung wurden sie erneut sublimiert.

*Blei(II)-chlorid:* Das Metallsalz wurde mehrere Tage bei erhöhter Temperatur (ca. 180 °C) am Hochvakuum getrocknet und unter Inertgas gelagert.

*Aluminium(III)-chlorid:* Zur Reinigung wurden ca. 500 mg Proben mehrfach sublimiert und unter Inertgas aufbewahrt. Vor jeder Umsetzung wurde erneut sublimiert.

*Schwefeldioxid:* Das bei der spektroskopischen Untersuchung der Arenium-Ionen verwendete Schwefeldioxid wurde einer Druckdose (Reinheit 99.98%) entnommen und zum Trocknen über Phosphorpentoxid geleitet.

*Chlorwasserstoff:* Chlorwasserstoff wurde einer 1L Druckflasche (Reinheit 99.8%) entnommen und zum Trocknen über Phosphorpentoxid geleitet.

## 5.3 Synthesevorschriften

### 5.3.1 Synthesevorschriften zur Herstellung der Blei(II)- $\pi$ -Aren-Komplexe

#### 5.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Blei(II)- $\pi$ -Aren-Komplexe

Zur Herstellung der Blei- $\pi$ -Aren-Komplexe werden Blei(II)-chlorid und Aluminium(III)-chlorid in ein Schlenkrohr eingewogen. Flüssige Arene werden zu diesem durch ständiges Rühren homogenisierten Gemenge zupipettiert. Bei Raumtemperatur feste Arene werden in das Gemenge eingewogen, abschließend wird dann Toluol hinzugegeben. Die resultierenden Lösungen — mit einigen Restmengen von festen Edukten — werden längere Zeit bei RT gerührt. Meist nimmt die Niederschlagsmenge im Verlauf der Reaktion wieder zu. Mit Hilfe geeigneter Inertgasfritten werden dann die noch vorhandenen festen Bestandteile von den klaren blaßgelben bis intensiv dunkelroten Lösungen abgetrennt. Aus diesen Lösungen wird in Abhängigkeit vom Aren bei Raumtemperatur oder bei „Kühlschranktemperatur“ kristallines Material erhalten.

5.3.1.2 Herstellung von *catena-Poly*{[(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl')  
( $\eta^6$ -1,2,3-trimethylbenzen) blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl': $\kappa^2$ Cl''Cl'''} (11)

<b>Einwaage:</b>	Blei(II)-chlorid	289 mg (1.04 mmol)
	Aluminium(III)-chlorid	279 mg (2.09 mmol)
	1,2,3-Trimethylbenzen	im Überschuß (5 ml)

Die Metallsalze werden in ein Schliffgefäß eingewogen und mindestens 20 Minuten durch Rühren innig vermengt. Das 1,2,3-Trimethylbenzen wird einpipettiert, wobei das Gemenge sofort eine gelbe Farbe annimmt. Im Verlauf von ungefähr einer Stunde färbt sich die Lösung unter ständigem Rühren orange. Eine leichte Trübung der Lösung ist festzustellen und die entsprechenden Schwebeteilchen werden abfiltriert. Innerhalb von zwei Tagen wachsen bei 8°C orange Kristalle aus.

<b>Summenformel:</b>	$C_9H_{12}Al_2Cl_8Pb$
<b>Molmasse:</b>	$664.97 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Formel:</b>	$\{Pb(1,2,3-Me_3C_6H_3)_2(AlCl_4)(\mu-AlCl_4)\}_\infty$
<b>Ausbeute:</b>	16% (106 mg; basierend auf $PbCl_2$ )

**Elementaranalyse:**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
Berechnet	16.26	1.8
Gefunden	15.61	1.42



5.3.1.3 Herstellung von catena-Poly{[ $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl': $\kappa^2$ Cl'',Cl'''-bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl') (2 $\eta^6$ -pentamethylbenzen) (1 $\eta^6$ -1,2,4,5-tetramethylbenzen) diblei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl': $\kappa^2$ Cl'',Cl'''} — Toluol (2/1) (12)

<b>Einwaage:</b>	Blei(II)-chlorid	256 mg (0.92 mmol)
	Aluminium(III)-chlorid	120 mg (0.90 mmol)
	1,2,4,5-Tetramethylbenzen	137 mg (1.02mmol)
	Toluol	5 ml

Die Metallsalze und das 1,2,4,5-Tetramethylbenzen werden nacheinander in ein Schliffgefäß eingewogen und mindestens 20 Minuten durch Rühren vermengt. Eine schwache Gelbfärbung, wahrscheinlich auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen, ist zu beobachten. Bei Erwärmung auf 60°C entsteht eine tiefrote Schmelze. Zu dieser werden 5 ml Toluol zugegeben. Neben einer roten Lösung sind sowohl Reste von Blei(II)-chlorid als auch ein viskoses tiefrotes Öl begleitende Bestandteile der Probe. Vollständige Auflösung der Edukte konnte auch durch kräftiges Rühren und weiteres gelindes Erwärmen (ca. 55°C) nicht erreicht werden. Nach ungefähr zwei Stunden werden die nicht gelösten Edukte und das viskose Öl von der Lösung abfiltriert. Im Laufe von einer Woche bei Raumtemperatur fallen unter Lichtausschluß tiefrote Kristalle aus. Die Entstehung von Pentamethylbenzen aus dem eingesetzten 1,2,4,5-Tetramethylbenzen kann als Ergebnis von Methylgruppenaustauschprozessen im Lewis-sauren Medium angesehen werden.

**Summenformel:**  $C_{24.5}H_{34}Al_4Cl_{16}Pb_2$

**Molmasse:** 1418.09  $g\ mol^{-1}$

**Formel:**  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/2 \text{ C}_7\text{H}_8$

**Ausbeute:** 8% (110 mg; basierend auf  $\text{PbCl}_2$ )

**Elementaranalyse:**

	C (%)	H (%)
Berechnet	20.75	2.41
Gefunden	20.34	2.21

5.3.1.4 Herstellung von *catena-Poly*[[ $(\eta^6\text{-pentamethyl-benzen})(\text{tetrachloroaluminato-}\kappa^2\text{Cl,Cl}')\text{blei-}\mu\text{-tetrachloroaluminato-}\kappa^2\text{Cl,Cl':}\kappa^2\text{Cl'',Cl'''}\text{]]}$  — Toluol (4/1) (13)

<b>Einwaage:</b>	Blei(II)-chlorid	508 mg (1.82 mmol)
	Aluminium(III)-chlorid	242 mg (1.81 mmol)
	Pentamethylbenzen	549 mg (3.70 mmol)
	Toluol	5 ml

Die Umsetzung erfolgt analog zur vorher beschriebenen Reaktion mit  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen (12).

**Summenformel:**  $\text{C}_{25.50}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{Cl}_{16}\text{Pb}_2$

**Molmasse:**  $1432.04 \text{ g mol}^{-1}$

**Formel:**  $\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{ C}_7\text{H}_8$

**Ausbeute:** 9% (240 mg; basierend auf  $\text{PbCl}_2$ )

**Elementaranalyse:**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
Berechnet	21.38	2.5
Gefunden	21.1	2.3

**5.3.1.5 Herstellung von Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl') bis(o-xylen)blei (14)**

<b>Einwaage:</b>	Blei(II)-chlorid	380 mg (1.37 mmol)
	Aluminium(III)-chlorid	179 mg (1.36 mmol)
	o-Xylen	im Überschuß (5ml)

Blei(II)-chlorid und Aluminiumtrichlorid werden durch Rühren gründlich durchmischt. Zu dem Gemenge werden 5 ml o-Xylen gegeben. Eine sofortige Gelbfärbung zeigt den unverzüglichen Beginn der Reaktion an. Im Verlauf von zwei Stunden verblaßt die gelbe Farbe unter Ausscheidung von Blei(II)-chlorid. Überstehende Reste der Metallsalze werden von der nun blaßgelben Lösung abfiltriert. Im Laufe mehrerer Tage kristallisieren bei 5°C in absoluter Dunkelheit blaßgelbe Kristalle.

<b>Summenformel:</b>	$C_{16}H_{20}Al_2Cl_8Pb$
<b>Molmasse:</b>	$757,07 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Formel:</b>	$[Pb(1,2-Me_2C_6H_4)_2(AlCl_4)_2]$
<b>Ausbeute:</b>	23% (240 mg; basierend auf $PbCl_2$ )

**Elementaranalyse:**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
Berechnet	25.38	2.66
Gefunden	25.50	2.69

**5.3.1.6 Herstellung von Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl') bis(p-xylen)blei (15)**

<b>Einwaage:</b>	Blei(II)-chlorid	549 mg (1.97 mmol)
	Aluminium(III)-chlorid	261 mg (1.96 mmol)
	p-Xylen	im Überschuß (5 ml)

Die Umsetzung verläuft analog zur Reaktion mit o-Xylen (**14**). Die Farbe von **15** ist jedoch intensiver als bei der analogen Spezies **14**. Dies gilt sowohl für Lösungen von **15** in p-Xylen (hellgelb) als auch für die Kristalle (gelb).

<b>Summenformel:</b>	$C_{16}H_{20}Al_2Cl_8Pb$
<b>Molmasse:</b>	$757.07 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Formel:</b>	$[Pb(1,4-Me_2C_6H_4)_2(AlCl_4)_2]$
<b>Ausbeute:</b>	20% (200 mg; basierend auf $PbCl_2$ )

**Elementaranalyse:**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
Berechnet	25.38	2.66
Gefunden*	21.45	1.98

\*Die Kristalle waren immer mit einer Schicht Blei(II)-chlorid bedeckt. Das relative C/H-Verhältnis von ca. 10/1 wird aber annähernd eingehalten.

5.3.1.7 Herstellung von *catena-Poly{bis- $\mu$ -chloro-bis[( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzen)blei]-bis( $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl': $\kappa$ Cl'')}* (**16**)

<b>Einwaage:</b>	Blei(II)-chlorid	333 mg (1.20 mmol)
	Aluminium(III)-chlorid	159 mg (1.19 mmol)
	1,3,5-Trimethylbenzen	im Überschuß (5 ml)

Durch Zugabe von 5 ml 1,3,5-Trimethylbenzen zu dem durch Rühren innig vermischte Gemenge der Metallsalze entsteht eine intensiv zitronengelbe Flüssigkeit. Diese wird bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Geringe Mengen überstehender Edukte werden nach ca. 2 Stunden entfernt. Nach einigen Tagen der Lagerung in Dunkelheit bei Raumtemperatur entstehen einige gelborange Kristalle.

**Summenformel:**  $C_{18}H_{24}Al_2Cl_{10}Pb_2$

**Molmasse:**  $1063.27 \text{ g mol}^{-1}$

**Formel:**  $\{[Pb(1,3,5-Me_3C_6H_3)(\mu-Cl)(\mu-AlCl_4)]_2\}_\infty$

**Elementaranalyse:**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
Berechnet	20.33	2.26
Gefunden	19.7	2.2

5.3.1.8 <sup>27</sup>Al- und <sup>207</sup>Pb- NMR-Untersuchungen an Substanzproben von PbCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> und p-Xylen im Molverhältnis 1:2:Überschuß

Die Konzentrationen der Rohproduktlösungen sind so gering, daß diese nach folgender Methode aufgearbeitet werden müssen. Durch Einengen der Umsetzungen mit p-Xylen (gelbe Lösung der Produkte in überschüssigem p-Xylen) an mildem Vakuum ( $2 \cdot 10^{-1}$ ) erhält man einen öligen gelbbraunen Rückstand. Nimmt man diesen in trockenem d<sub>10</sub>-p-Xylen auf, so erhält man wieder eine gelbe Lösung, deren Konzentration ca. 30 mg/ml beträgt. Diese Lösung in deuteriertem Xylen ist noch instabiler als das Rohprodukt und zersetzt sich in kurzer Zeit bei Raumtemperatur zu einem schwarzgrünen Niederschlag, dessen Zusammensetzung ungeklärt bleibt. Bei tiefen Temperaturen (ab  $-8^{\circ}\text{C}$ ) ist die Probe aber einige Tage haltbar. Die Eichung der Messung erfolgt extern mit Hilfe einer gesättigten Aluminium(III)-chlorid bzw. Blei(II)-nitratlösung in Deuterowasser.

<sup>27</sup>Al-NMR (351 K)  $\delta_{\text{Al}} = 101$  (b,s), 90 (b,s)

<sup>207</sup>Pb-NMR (RT)  $\delta_{\text{Pb}} = 2812$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{Hz}$ , s)

### 5.3.2 Synthesevorschrift zur Herstellung der Aren-Proton-Additionsverbindungen

#### 5.3.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Aren-Proton-Additionsverbindungen

Zur Herstellung der kationischen Aren-Komplexe werden definierte Mengen Aluminiumtrichlorid und Aren in einem problemangepaßten Glasgefäß vorgelegt und durch 20-minütiges Rühren bei Raumtemperatur homogenisiert. Chlorwasserstoff wird mittels Gasmaus abgemessen, auf ca. 10 Portionen verteilt und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff in den Reaktionsansatz einkondensiert. Nach jedem Kondensationsschritt wird der Ansatz auf ca. 30°C aufgetaut. Die fortschreitende Reaktion läßt sich gut an den deutlichen Farb- und Konsistenzänderungen des Ansatzes verfolgen.

#### 5.3.2.2 Herstellung von [(1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium)] [hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat]—(1,2,3,5-Tetramethylbenzen) (1/1) (17)

<b>Einwaage:</b>	Aluminiumtrichlorid	268 mg (2.01 mmol)
	Chlorwasserstoff	2 mmol (Gasmaus)
	1,2,3,5-Tetramethylbenzen	im Überschuß (5 ml)

Durch 20-minütiges Vermengen von Aluminiumtrichlorid und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen (Isoduren) erhält man eine gelblich-weiße Suspension [ die Färbung der Suspension beruht auf winzigen Feuchtigkeitsmengen, die noch im

1,2,4,5-Tetramethylbenzol enthalten sind ]. Durch HCl-Zugabe ( in ca. 10 Portionen ) verfärbt sich diese rasch von gelb nach tieforangerot. Die Probe wird in einem Schliffgefäß in einem regelbaren Ölbad bei ca. 35°C temperiert. Nach einigen Tagen läßt sich die Bildung erster dunkelroter Kriställchen beobachten.

**Summenformel:**  $C_{30}H_{38}Al_2Cl_6O$

**Molmasse:**  $681.29 \text{ g mol}^{-1}$

**Formel:**  $[(1,2,3,5,6,7\text{-Me}_6\text{C}_{14}\text{H}_5)(1,2,3,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)] [\text{Al}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OH})]$

**Elementaranalyse:**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
Berechnet	52.89	5.6
Gefunden	51.95	5.5

### 5.3.2.3 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von Substanzproben aus HCl, $\text{AlCl}_3$ und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen in flüssigem $\text{SO}_2$

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$ -Aceton, 263 K)  $\delta_{\text{H}} = 2.3$  (b,  $\text{CH}_3$ ), 4.8 (b), 6.8 (b)

**$^{27}\text{Al-NMR}$**  (233 K)  $\delta_{\text{Al}} = 103.4$  (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 37$  Hz,  $\text{AlCl}_4^-$ )  
 (263 K)  $\delta_{\text{Al}} = 103.1$  (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 47$  Hz,  $[\text{AlCl}_4^-]$ ), 98.2 (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 46$  Hz,  $[\text{AlCl}_3(\text{SO}_2)]$ ), 96.3 (s,  $[\text{AlCl}_2(\text{SO}_2)_2]^+$ ), 92.9 (s,  $[\text{AlCl}(\text{SO}_2)_3]^{2+}$ ), 91.7 (s,  $[\text{Al}(\text{SO}_2)_4]^{3+}$ ), 30.5\* (s, b,  $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ ), 22 (s, b,  $[\text{AlCl}_5(\text{SO}_2)]^{2-}$ ), 15.4\* (s, b,  $[\text{AlCl}_4(\text{SO}_2)_2]^-$ ), 9.5 \*(s, b,  $[\text{AlCl}_3(\text{SO}_2)_3]$ ), 7.2 (s, b,  $[\text{AlCl}_2(\text{SO}_2)_4]^+$ ), 2.2 (s, b,  $[\text{AlCl}(\text{SO}_2)_5]^{2+}$ ), -0.5\* (s, b,  $[\text{Al}(\text{SO}_2)_6]^{3+}$ );



\* = mit Hilfe von Signalerwartungslagen ermittelt

*5.3.2.4 Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Schmelzen aus HCl, AlCl<sub>3</sub> und 1,2,4,5-Tetramethylbenzen im Molverhältnis 1:1:1*

**<sup>1</sup>H-NMR** (d<sub>6</sub>-Aceton, 316 K)  $\delta_{\text{H}}$  1,0-3,2 (s,b, 12H, CH<sub>3</sub>), 5.4 (s, b, 3H, Ringproton)  
(328 K)  $\delta_{\text{H}}$  = 2.09 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 2.14 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 2.17 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ),  
2.47 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 2.50 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 2.57 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 5.7 ( s, b,  
3H, Ringproton )

**<sup>13</sup>C-NMR** (d<sub>6</sub>-Aceton, 348 K)  $\delta_{\text{C}}$  = 14.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125 Hz, CH<sub>3</sub>); 16.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125  
Hz, CH<sub>3</sub>); 19.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126 Hz, CH<sub>3</sub>); 24.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128 Hz, CH<sub>3</sub>);  
24.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128 Hz, CH<sub>3</sub>); 25.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128 Hz, CH<sub>3</sub>); 65.3 (s, b,  
CH<sub>2</sub>); 131.1 (s, Ring), 134.8 (s, Ring), 139.4 (s, Ring), 181.6 (s, b,  
Ring)

**<sup>27</sup>Al-NMR** (316 K)  $\delta_{\text{Al}}$  = 97.1 ( s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 1500 Hz, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> )

5.3.2.5 *Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Schmelzen aus HCl, AlCl<sub>3</sub> und 1,2,3,5-Tetramethylbenzen im Molverhältnis 1:1:1*

**<sup>1</sup>H-NMR** (325 K)  $\delta_{\text{H}} = 2.12$  (s, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, CH<sub>3</sub>), 5.9 (s, b, Ringprotonen)

**<sup>13</sup>C-NMR** (325K)  $\delta_{\text{C}} = 17.04$  (q,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, CH<sub>3</sub>); 18.15 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz, CH<sub>3</sub>); 21.55 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz, CH<sub>3</sub>); 25.60 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz, CH<sub>3</sub>); 25.76 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz, CH<sub>3</sub>); 81.03 (s, b, CH<sub>2</sub>); 113.16; (b) 129.01 (s, Ring); 133.56 (s, Ring); 136.32 (s, Ring); 139.75 (s, Ring); 167.7 (s, b, Ring); 174.4 (s, b, Ring)

**<sup>13</sup>C-NMR** (350K)  $\delta_{\text{C}} = 17.19$  (q,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, CH<sub>3</sub>); 18.34 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz, CH<sub>3</sub>); 21.67 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz, CH<sub>3</sub>); 25.44 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, CH<sub>3</sub>); 25.60 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, CH<sub>3</sub>); 25.76 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, CH<sub>3</sub>); 81.03 (s, b, CH<sub>2</sub>); 110.9; (b) 122.2 (s, Ring); 133.75 (s, Ring); 136.74 (s, Ring); 139.87 (s, Ring); 162.2 (s, b, Ring); 171.6 (s, b, Ring); 176.2 (s, b, Ring); 180.6 (s, b, Ring)

## 6 Literatur

- [1] R. Taylor in *Electrophilic Aromatic Substitution*, John Wiley & Sons **1990**.
- [2] G. A. Olah in *Friedel-Crafts and Related Reactions, Volume 1-4*, Wiley Interscience **1963-1965**.
- [3] H. Bayer, W. Walter in *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1991**.
- [4] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 900.
- [5] Ch. Elschenbroich, A. Salzer in *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1990**.
- [6] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217.
- [7] O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **1958**, 12, 1146.
- [8] A. Deeg, M. Mootz, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 571.
- [9] D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. Mac Lean in *Carbonium Ions*, Volume II, Chapter 20; edited by G. A. Olah, P. und R. Schleyer; Wiley Interscience **1970**.
- [10] N. C. Baenzinger, A. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6602.
- [11] G. Korrel, *Promotionsschrift*, Universität Kaiserslautern **1995**.
- [12] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 506, 293
- [13] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893.  
b) G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1990**, 9, 1813.
- [14] W. C. Zeise, *Pogg. Ann. Phys.* **1827**, 9, 632; *Pogg. Ann. Phys.* **1837**, 40, 234.
- [15] a) E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 250.  
b) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, B10, 665.  
c) E. O. Fischer, H. O. Stahl, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1805.  
d) E. O. Fischer, F. Röhscheid, *Z. Naturforsch.* **1962**, B17, 483.  
e) E. O. Fischer, A. Wirtzmüller, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1725.  
f) E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 307.  
g) E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P18.
- [16] F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6230.
- [17] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [18] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- [19] R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Cryst*, **1969**, B25, 753.
- [20] R. Hulme, D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1976**, 802.
- [21] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 751.
- [22] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 585, 121.
- [23] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigermann, G. Müller, *Organometallics* **1989**, 8, 1567.

- [24] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 265.
- [25] A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2429.
- [26] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 41.
- [27] W. Frank, F. - G. Wittmer, *Chem. Ber.* **1997**, 120, 1731.
- [28] G. G. Gustavson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1841; *J. Prakt. Chem.* **1903**, 68 209; **1905**, 72, 1928.
- [29] J. F. Norris, J. N. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1298.
- [30] V. Gold, E. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2172, 2181, 2184.
- [31] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2034.
- [32] H. -H. Perkampus, E. Baumgarten, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1964**, 68, 70.
- [33] A. A. Verrijn Stuart, E. L. Mackor, *J. Chem. Physics* **1957**, 27, 826.
- [34] F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 882.
- [35] D. T. Glatzhofer, M. A. Kahn, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 2128.
- [36] Persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Chem. Elmar Gerwalin.
- [37] M. Kaupp, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1061.
- [38] Hans Bock in *Akademie der Wissenschaften und der Literatur*, Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse, Jahrgang **1995**, Franz Steiner Verlag, Stuttgart.
- [39] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1347.
- [40] G. R. Desiraju in *Material Science Monographs 54*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- [41] G. R. Desiraju in *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [42] A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4622.
- [43] W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 68.
- [44] W. Frank, B. Dincher, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 828.
- [45] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 293.
- [46] A. L. Spek, PLATON92, Utrecht, **1992**.
- [47] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1985**, 41, 244.
- [48] G. H. Rao, I. D. Brown, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1998**, 54, 221.
- [49] M. Hargittai in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction*, Part B, Structural Information on Selected Classes of Compounds, eds. I. Hargittai and M. Hargittai, VCH, New York, **1988**.

- [50] N. E. Breese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* **1991**, B47, 192.
- [51] H. Keller, *Z. Naturforsch.* **1976**, B31, 885.
- [52] V. V. Petrov, A. V. Bogdanova, M. A. Vagina, V. E. Zavodnik, E. I. Gladyshevskii, V. K. Pecharskii, I. R. Mokraya, *Z. Kristall.* **1990**, 193, 217.
- [53] M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G. J. Dirksen, J. Schoonman, *Solid State Ion.* **1986**; 20, 295.
- [54] H. L. Keller, S. Boeschen, *Z. Kristall.* **1992**, 200, 305.
- [55] Y. Z. Nozik, L. E. Fykin, L. A. Muradyan, *Kristallografiya* **1976**, 21, 76.
- [56] M. Duchateau, H. L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1231.
- [57] H. Keller, *Z. Naturforsch.* **1976**, 885.
- [58] F. Ras, D. Ijdo, G. C. Verschoor, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 259.
- [59] P. Mauersberger, H. J. Haupt, F. Huber, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 295.
- [60] I. Löfving, *Acta Scand. Chem.* **1976**, A30, 715.
- [61] A. Aquilino, M. Cannas, A. Christini, G. Marongui; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 347.
- [62] H. J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 442, 31.
- [63] M. Geselle, H. Fuess, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 242.
- [64] A. Meresse, A. Daoud, *Acta Cryst.* **1989**, C45, 194.
- [65] O. Knop, R. E. Wasylishen, M. A. White, T. S. Cameron, M. J. M. Van Oort, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 412.
- [66] C. Courseille, N. B. Chanh, Th. Maris, A. Daoud, Y. Abid, M. Laguerre, *Phys. Stat. Sol.* **1994**, A 143, 203.
- [67] A. B. Corradi, S. Bruni, F. Cariati, A. M. Ferrari, A. Sacconi, F. Sandrolini, P. Sgarabotto, *Inorg. Chem. Acta* **1997**, 254, 137.
- [68] J. Cai, L. Myrczek, I. Bernal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 611.
- [69] W. Czado, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 925.
- [70] Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition **1977**, E-74, CRC-Press, Cleveland - Ohio.
- [71] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 286, 146.
- [72] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 97.
- [73] J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925.
- [74] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1853.
- [75] J. W. Akitt in *Progr. in NMR Spectrosc.*, Volume 21, Pergamon Press **1989**.
- [76] J. L. Gray, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7147.
- [77] D. E. O'Reilly, C. P. Poole, R. F. Belt, H. Scott, *J. Polymer Sci.* **1964**.
- [78] B. Wrackmeyer, K. Horchler in *Annual reports on NMR Spectroscopy*, Volume 22.

- [79] K.-Th. Wilke, J. Bohm in „*Kristallzüchtung*“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1973**.
- [80] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2034.
- [81] G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina, P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4051.
- [82] G. A. Olah, K. Laali, G. Adler, R. J. Spear, R. H. Schlosberg, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1306.
- [83] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1103.
- [84] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6299.
- [85] G. A. Olah, G. Liang, S. P. Jindal, *J. Org. Chem.* **1975**, Vol. 40, 22, 3259.
- [86] N. Tokura, *Synthesis* **1971**, 639.
- [87] C. Mac Lean, E. L. Mackor, *Disc. Faraday Soc.* **1981**, 103, 7147.
- [88] W. W. Simons in *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*, Heyden&Son Ltd., Spectrum House, London **1978**.
- [89] V. P. Tarasov, S. P. Petrosyants, G. A. Kirakosyan, Y. A. Buslaev, *Koord. Khim.* **1980**, 6, 35.
- [90] F. W. Wehrli, S. Wehrli, *J. Magn. Reson.* **1981**, 44, 197.
- [91] H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37B, 29.
- [92] T. Birchall, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1962**, 42, 502.
- [93] D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2013.
- [94] Van Steenis, J. und H. I. Waterman, *Rec. Trav. Chim.* **1948**, 67, 638.
- [95] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun in <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [96] L. Ross and C. Barklay in *Friedel-Crafts and related Reactions*, Volume II, Part 2, Interscience, Wiley & Sons, Ltd, **1964**.
- [97] A. T. Balabany, C. D. Nenitzecu in *Friedel-Crafts and related Reactions*, Volume II, Part 2, Interscience, Wiley & Sons, Ltd, **1964**.
- [98] C. D. Nenitzecu, I. P. Cantuiari, *Ber.* **1932**, 65, 1449.
- [99] C. D. Nenitzecu, D. A. Isacescu, *Ber.* **1933**, 66, 1100.
- [100] H. - G. Wussow, *Dissertation*, Universität Düsseldorf **1980**.
- [101] F. Nagy, O. Dobis, G. Litvan, I. Telcs, *Avta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1959**, 21, 397.
- [102] F. Fairbrother, N. Scott, H. Prophet, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1164.
- [103] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120.
- [104] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689.
- [105] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 137, 357.
- [106] J. -M. Lehn in *Supramolecular Chemistry*, Cap. 9, VCH, Weinheim **1995**.
- [107] D. R. Lide (jr.), *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1514.

- [108] W. Frank, W. Hönle, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1.
- [109] G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Imirzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 289.
- [110] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 357.
- [111] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Øye, J. Krogh- Moe, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 1541.
- [112] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Øye, J. Krogh- Moe, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 2177.
- [113] D. Mascherpa-Corral, P. Vitse, A. Potier, J. Dariet, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 247.
- [114] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **1968**, B24, 63.
- [115] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 639.
- [116] G. I. Borodkin, Sh. M. Nagi, I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, *Zh. Strukt. Khim.* (Engl. Transl.) **1984**, 25, 440.
- [117] Persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Chem. Björn Gelhausen.
- [118] D. F. Shriver, M. A. Drezdon in „*The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*“, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, New York **1986**.
- [119] a) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3112.  
b) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 3112.
- [120] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structures Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [121] G.M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Ver. 4.22, Siemens X-ray Analytical Instruments Inc., Madison (Wisconsin), **1991**.
- [122] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [123] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III for Windows, Version 1.02
- [124] Klaus Brandenburg, Diamond Version 2.0, Crystal Impact GbR, 1996-1998.
- [125] STOE & Cie GmbH, X-RED STOE Data Reduction Program, Version 1.07, Darmstadt, Germany, **1996**.
- [126] J. Wilinski, R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2233.
- [127] P. Reich, D. Müller, M. Feist, G. Blumenthal, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 344.

## 7 Anhang

Verbindung	systematischer Name	Nr.
$\{\text{Pb}(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty$	catena-Poly{[(tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ )( $\eta^6$ -1,2,3-trimethylbenzen)blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ : $\kappa^2\text{Cl}'', \text{Cl}'''$ }	11
$\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\text{Pb}(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/2 \text{ C}_7\text{H}_8$	catena-Poly{[ $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ : $\kappa^2\text{Cl}'', \text{Cl}'''$ -bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ )( $2\eta^6$ -pentamethylbenzen)( $1\eta^6$ -1,2,4,5-tetramethylbenzen) diblei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ : $\kappa^2\text{Cl}'', \text{Cl}'''$ } — Toluol (2/1)	12
$\{\text{Pb}(\text{Me}_5\text{C}_6\text{H})(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)\}_\infty \cdot \infty/4 \text{ C}_7\text{H}_8$	catena-Poly{[( $\eta^6$ -pentamethylbenzen)(tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ )blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ : $\kappa^2\text{Cl}'', \text{Cl}'''$ } — Toluol (4/1)	13
$[\text{Pb}(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$	Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ )bis(o-xylen)blei	14
$[\text{Pb}(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{AlCl}_4)_2]$	Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ )bis(p-xylen)blei	15
$\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})_2[\mu\text{-AlCl}_4]_2]\}_\infty$	catena-Poly{bis- $\mu$ -chloro-bis[( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzen)blei]-bis( $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2\text{Cl}, \text{Cl}'$ : $\kappa^2\text{Cl}'$ )}	16
$[(1,2,3,5,6,7\text{-Me}_6\text{C}_{14}\text{H}_5)(1,2,3,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)] [\text{Al}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OH})]$	[(1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium)] [hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat]— (1,2,3,5-Tetramethylbenzen) (1/1)	17

Die Lösung des Phasenproblems gelang bei allen Strukturen unter Angabe der entsprechenden Raumgruppe mittels Direkter Methoden.<sup>[120]</sup> Die Verfeinerung<sup>[121, 122]</sup> aller Strukturmodelle erfolgte unter Minimierung der Fehler-Quadratsummen über mehrere Zyklen ohne Dämpfung. Abweichungen von dieser allgemeinen Vorgehensweise sind bei den entsprechenden Strukturen vermerkt. Alle in dieser Arbeit abgebildeten Darstellungen von Strukturen und von Ausschnitten aus deren



Festkörperverbänden wurden mit Hilfe von kristallographischen Grafikhilfsprogrammen<sup>[121, 124, 125]</sup> erzeugt.

### Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung der Komplexe **11 - 17**

	(11)	(12)	(13)
<b>empirische Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Pb	C <sub>24.50</sub> H <sub>34</sub> Al <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> Pb <sub>2</sub>	C <sub>25.50</sub> H <sub>34</sub> Al <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> Pb <sub>2</sub>
<b>Molmasse [g mol<sup>-1</sup>]</b>	664.94	1418.02	1432.04
<b>Kristallsystem</b>	orthorombisch	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a</b>	9.885(2)	18.891(4)	18.699(4)
<b>b</b>	14.912(3)	15.128(3)	15.324(3)
<b>c</b>	28.896(6)	18.917(4)	19.167(4)
<b>β</b>		111.08(3)	111.27(3)
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	4259.4(15)	5044.3(17)	5118.3(18)
<b>Z</b>	8	4	4
<b>Meßtemperatur [K]</b>	293(2)	293(2)	293(2)
<b>Kristallform</b>	taflig 0.4x0.35x0.1	taflig 0.4x0.3x0.2	isometrisch 0.3x0.3x0.2
<b>Kristallfarbe</b>	gelborange	rot-orange	rot-orange
<b>ρ<sub>ber.</sub> [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	2.074	1.867	1.858
<b>F(000)</b>	2480	2676	2708
<b>Meßgerät</b>	Siemens P4 MoK <sub>α</sub>	Stoe IPDS MoK <sub>α</sub>	Stoe IPDS MoK <sub>α</sub>
<b>gemessene Reflexe</b>	7752	66203	36856
<b>Meßbereich</b>	2.50 < θ < 30.04	5.11 < θ < 25.25	5.11 < θ < 25.25
<b>unabh. Reflexe</b>	6139	8646	9188
<b>beob. Reflexe</b>	2549	5504	4422
<b>Korrekturen</b>	LP, Absorption	LP, Absorption	LP, Absorption
<b>verfeinerte Reflexe</b>	6139	8646	9188
<b>Parameter</b>	194	426	435
<b>Restraints</b>	5	61	64
<b>R<sub>1</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>))<sup>10</sup></b>	0.0610	0.0366	0.0371
<b>wR<sub>2</sub>(all data)<sup>11</sup></b>	0.0521	0.0835	0.0505
<b>Wichtungsschema<sup>12</sup></b>	0.085/0.0	0.03 / 0.00	0.00 / 0.00
<b>GOOF (GOOF<sub>restrain</sub>)<sup>13</sup></b>	0.921 (0.921)	1.057 (1.053)	0.831 (0.829)
<b>max. shift/su</b>	0.096	0.073	0.075
<b>Δρ<sub>max.</sub> / Δρ<sub>min.</sub> [eÅ<sup>-3</sup>]</b>	0.759 / -0.724	0.703 / -0.834	0.583 / -0.706
<b>Seite</b>	V	XI	XX

<sup>10</sup>  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o$

<sup>11</sup>  $wR_2 = [ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2] ]^{1/2}$

<sup>12</sup>  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

<sup>13</sup>  $Goof = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

Fortsetzung

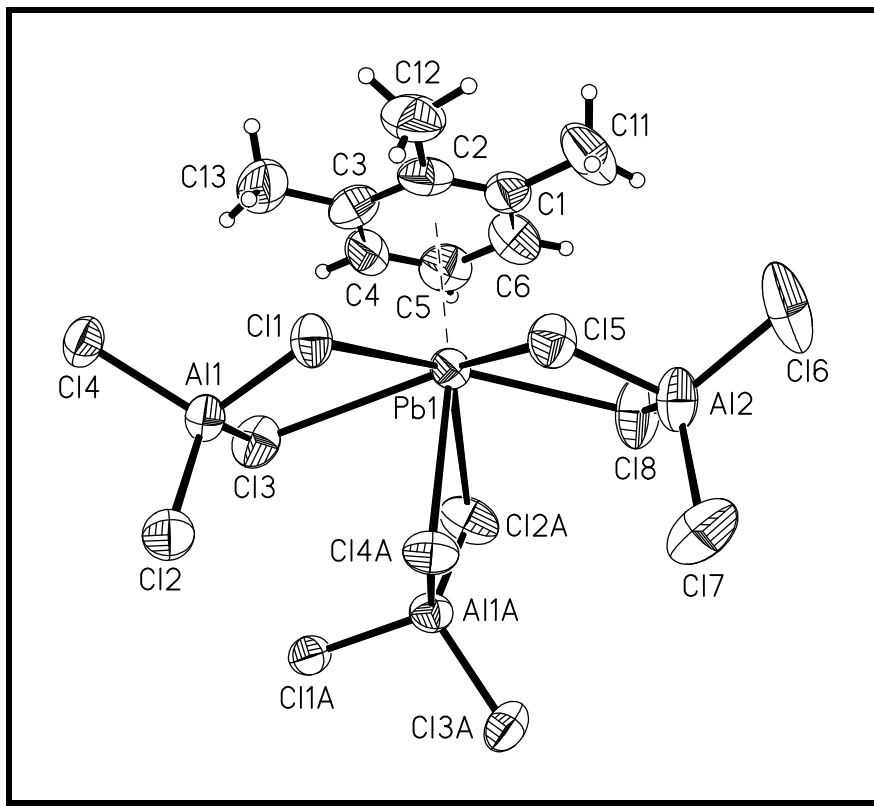
	(14)	(15)
<b>empirische Formel</b>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Pb	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Pb
<b>Molmasse [g mol<sup>-1</sup>]</b>	757.07	757.07
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2/c	C2/c
<b>a</b>	17.266(3)	16.780(3)
<b>b</b>	10.329(2)	9.592(2)
<b>c</b>	15.060(3)	17.983(4)
<b>β</b>	92.97(3)	111.39(3)
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	2682.2(9)	2695.1(10)
<b>Z</b>	4	4
<b>Meßtemperatur [K]</b>	293(2)	293(2)
<b>Kristallform</b>	isometrisch 0.5x0.4x0.35	isometrisch 0.5x0.4x0.4
<b>Kristallfarbe</b>	gelblich	gelblich
<b>ρ<sub>ber.</sub> [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	1.875	1.866
<b>F(000)</b>	1440	1440
<b>Meßgerät</b>	Stoe IPDS MoK <sub>α</sub>	Siemens P4 MoK <sub>α</sub>
<b>gemessene Reflexe</b>	9257	2890
<b>Meßbereich</b>	2.30 < θ < 24.09	2.56 < θ < 26.01
<b>unabh. Reflexe</b>	2050	2329
<b>beob. Reflexe</b>	1973	1411
<b>Korrekturen</b>	LP, Absorption	LP, Absorption
<b>verfeinerte Reflexe</b>	2035	2329
<b>Parameter</b>	132	125
<b>Restraints</b>	6	5
<b>R<sub>1</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>))</b>	0.0260	0.0486
<b>wR<sub>2</sub>(all data)</b>	0.0671	0.0943
<b>Wichtungsschema</b>	0.0332 / 3.5279	0.025 / 0.00
<b>GOOF (GOOF<sub>restrain</sub>)</b>	1.112 (1.115)	1.044 (1.044)
<b>max. shift/su</b>	0.098	0.008
<b>Δρ<sub>max.</sub> / Δρ<sub>min.</sub> [eÅ<sup>-3</sup>]</b>	0.817 / -0.612	0.855 / -0.791
<b>Seite</b>	XXXIV	XXIIX

Fortsetzung

	(16)	(17)
<b>empirische Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> AlCl <sub>5</sub> Pb	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O
<b>Molmasse [g mol<sup>-1</sup>]</b>	531.61	681.26
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a</b>	9.480(1)	11.767(2)
<b>b</b>	12.732(2)	23.063(5)
<b>c</b>	13.936(2)	14.100(3)
<b>β</b>	95.953(11)	110.75(3)
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1673.0(4)	3578.3(12)
<b>Z</b>	4	4
<b>Meßtemperatur [K]</b>	293(2)	243(2)
<b>Kristallform</b>	isometrisch 0.2x0.2x0.2	nadelig 0.9x0.3x0.2
<b>Kristallfarbe</b>	gelborange	tiefrot
<b>ρ<sub>ber.</sub> [Mg/m<sup>3</sup>]</b>	2.111	1.265
<b>F(000)</b>	984	1416
<b>Meßgerät</b>	Stoe IPDS MoK <sub>α</sub>	Stoe IPDS MoK <sub>α</sub>
<b>gemessene Reflexe</b>	8276	25953
<b>Meßbereich</b>	2.17 < θ < 26.54	5.12 < θ < 25.10
<b>unabh. Reflexe</b>	2493	5945
<b>beob. Reflexe</b>	1795	2791
<b>Korrekturen</b>	LP, Absorption	LP, Absorption
<b>verfeinerte Reflexe</b>	2493	5945
<b>Parameter</b>	121	375
<b>Restraints</b>	19	30
<b>R<sub>1</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>))</b>	0.0699	0.0612
<b>wR<sub>2</sub>(all data)</b>	0.1624	0.1582
<b>Wichtungsschema</b>	0.085 / 0.00	0.055 / 0.80
<b>GOOF (GOOF<sub>restrain</sub>)</b>	1.074 (1.070)	1.094 (1.106)
<b>max. shift/su</b>	0.020	0.033
<b>Δρ<sub>max.</sub> / Δρ<sub>min.</sub> [eÅ<sup>-3</sup>]</b>	1.325 / -1.644*	0.362 / -0.200
<b>Seite</b>	XXXVIII	XLIII

\* alle nennenswerten Restelektronendichtemaxima sind in unmittelbarer Nähe der Pb-Lagen lokalisiert.

Ergebnisse der Strukturbestimmung von catena-Poly{(tetrachloroaluminato)-(η<sup>6</sup>-1,2,3-trimethylbenzen)(μ-tetrachloroaluminato-κCl,κCl':κCl'',κCl''')blei} (**11**)



$\{[\text{Pb}(\eta^6\text{-1,2,3-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{AlCl}_4)(\mu\text{-AlCl}_4)]\}_\infty$  (**11**)

## Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [Å]

Atom	x/a	y/b	z/c	<sup>14</sup> U <sub>(eq)</sub>
<b>Pb1</b>	0.03407(3)	0.819673(19)	0.401069(10)	0.04150(9)
<b>Al1</b>	0.2593(2)	0.76670(16)	0.51220(8)	0.0444(6)
<b>Cl1</b>	0.28927(19)	0.73422(13)	0.44061(6)	0.0473(5)
<b>Cl2</b>	0.2377(2)	0.64621(15)	0.55017(8)	0.0711(7)
<b>Cl3</b>	0.0934(2)	0.85821(14)	0.51221(7)	0.0600(6)
<b>Cl4</b>	0.42939(19)	0.83503(13)	0.54151(7)	0.0521(6)
<b>Al2</b>	-0.0825(3)	0.65467(17)	0.30901(9)	0.0616(8)
<b>Cl5</b>	0.1132(2)	0.66930(14)	0.34208(7)	0.0546(6)
<b>Cl6</b>	-0.0593(3)	0.65604(19)	0.23741(8)	0.1172(11)
<b>Cl7</b>	-0.1741(3)	0.53766(18)	0.33437(11)	0.0986(10)
<b>Cl8</b>	-0.1879(2)	0.77218(16)	0.33355(8)	0.0782(8)
<b>C1</b>	0.1453(9)	0.9232(6)	0.3234(3)	0.053(2)
<b>C11</b>	0.1499(9)	0.8854(6)	0.2756(3)	0.095(4)
<b>H111</b>	0.0606	0.8860	0.2626	0.133
<b>H112</b>	0.1828	0.8249	0.2768	0.133
<b>H113</b>	0.2091	0.9211	0.2568	0.133
<b>C2</b>	0.2558(9)	0.9204(6)	0.3534(3)	0.056(2)
<b>C12</b>	0.3822(8)	0.8754(6)	0.3382(3)	0.082(3)
<b>H121</b>	0.3793	0.8660	0.3054	0.115
<b>H122</b>	0.3906	0.8187	0.3536	0.115
<b>H123</b>	0.4585	0.9125	0.3458	0.115
<b>C3</b>	0.2534(8)	0.9619(5)	0.3965(3)	0.054(2)

$${}^{14}U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b><sup>5</sup>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C13</b>	0.3714(8)	0.9684(6)	0.4287(3)	0.079(3)
<b>H131</b>	0.3422	0.9935	0.4577	0.110
<b>H132</b>	0.4395	1.0062	0.4153	0.110
<b>H133</b>	0.4081	0.9097	0.4339	0.110
<b>C4</b>	0.1367(9)	1.0072(5)	0.4096(3)	0.062(3)
<b>H41</b>	0.1333	1.0352	0.4383	0.081
<b>C5</b>	0.0242(9)	1.0113(5)	0.3803(3)	0.066(3)
<b>H51</b>	-0.0535	1.0416	0.3894	0.086
<b>C6</b>	0.0299(10)	0.9691(5)	0.3370(3)	0.073(3)
<b>H61</b>	-0.0442	0.9718	0.3172	0.095

U<sub>ij</sub>-Werte [Å<sup>2</sup>] des Temperaturfaktors

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<b>Pb1</b>	0.0464(2)	0.0398(1)	0.0383(1)	0.0007(2)	0.0004(2)	0.0006(2)
<b>Al1</b>	0.045(2)	0.045(2)	0.044(1)	-0.003(1)	-0.008(1)	-0.001(1)
<b>Cl1</b>	0.049(1)	0.048(1)	0.045(1)	-0.009(1)	-0.008(1)	0.009(1)
<b>Cl2</b>	0.081(2)	0.063(1)	0.069(2)	0.018(1)	-0.016(1)	-0.024(1)
<b>Cl3</b>	0.045(1)	0.066(1)	0.069(1)	-0.016(1)	0.003(1)	0.009(1)
<b>Cl4</b>	0.051(1)	0.046(1)	0.059(1)	0.002(1)	-0.017(1)	-0.008(1)
<b>Al2</b>	0.073(2)	0.055(2)	0.057(2)	-0.019(2)	-0.019(2)	0.007(1)
<b>Cl5</b>	0.055(1)	0.054(1)	0.054(1)	-0.012(1)	0.0001(11)	0.005(1)
<b>Cl6</b>	0.187(3)	0.114(2)	0.051(1)	-0.024(2)	-0.033(2)	0.028(2)
<b>Cl7</b>	0.080(2)	0.071(2)	0.145(3)	0.001(2)	-0.013(2)	-0.020(2)
<b>Cl8</b>	0.076(2)	0.077(2)	0.081(2)	-0.026(2)	-0.030(1)	0.025(2)
<b>C1</b>	0.064(7)	0.043(6)	0.052(6)	0.005(5)	0.003(5)	-0.012(5)
<b>C11</b>	0.152(11)	0.089(8)	0.043(6)	-0.004(6)	0.010(6)	-0.009(8)
<b>C2</b>	0.061(6)	0.045(6)	0.061(6)	-0.005(5)	0.025(6)	-0.005(5)
<b>C12</b>	0.070(7)	0.103(8)	0.074(7)	-0.005(7)	0.029(6)	-0.003(7)
<b>C3</b>	0.060(6)	0.029(4)	0.074(6)	0.000(5)	0.001(6)	-0.012(5)
<b>C13</b>	0.089(8)	0.063(6)	0.084(7)	0.016(6)	-0.020(7)	-0.028(6)
<b>C4</b>	0.100(8)	0.042(5)	0.044(6)	-0.011(5)	0.002(6)	-0.024(6)
<b>C5</b>	0.083(8)	0.040(5)	0.074(7)	-0.001(5)	0.008(7)	-0.002(5)
<b>C6</b>	0.092(8)	0.062(6)	0.063(6)	0.042(6)	-0.018(7)	0.006(7)

## Ausgewählte Abstände [Å]

Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb1	Cl1	3.048(2)
Pb1	Cl2	3.290(3)
Pb1	Cl3	3.315(3)
Pb1	Cl4	3.042(2)
Pb1	Cl5	2.923(2)
Pb1	Cl6	3.020(2)
Pb1	Center	2.613(3)
Pb1	Lot	2.610(3)
Pb1	C1	2.938(8)
Pb1	C2	2.992(8)
Pb1	C3	3.036(7)
Pb1	C4	2.984(7)
Pb1	C5	2.921(7)
Pb1	C6	2.897(7)
Al1	Cl1	2.145(3)
Al1	Cl2	2.116(3)
Al1	Cl3	2.133(3)
Al1	Cl4	2.141(3)

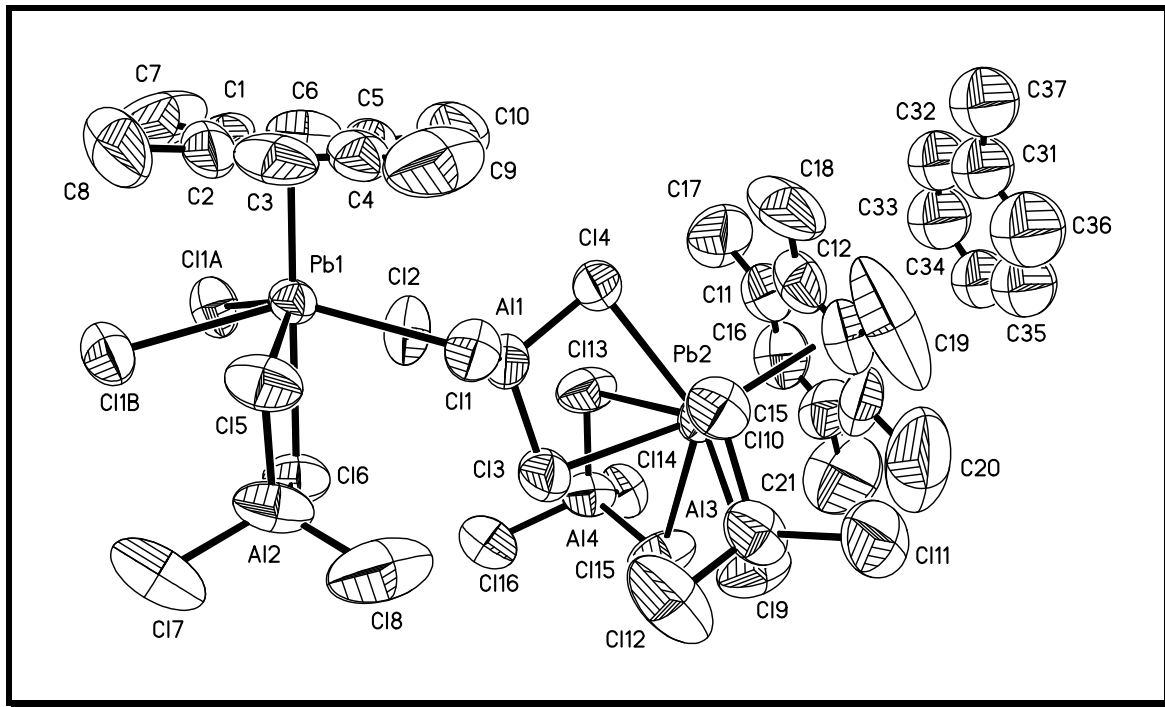
Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Al2	Cl5	2.169(3)
Al2	Cl6	2.082(3)
Al2	Cl7	2.098(4)
Al2	Cl8	2.158(3)
C1	C6	1.387(11)
C1	C2	1.396(7)
C1	C11	1.490(10)
C2	C3	1.391(7)
C2	C12	1.485(10)
C3	C4	1.388(7)
C3	C13	1.495(10)
C4	C5	1.400(7)
C5	C6	1.402(7)



## Ausgewählte Winkel [°]

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl1	Pb1	Cl5	71.12(5)
Cl1	Pb1	Cl4	76.03(5)
Cl1	Pb1	Cl8	138.18(6)
Cl5	Pb1	Cl8	68.77(6)
Cl5	Pb1	Cl4	80.00(5)
Cl8	Pb1	Cl4	85.81(7)
Cl1	Al1	Cl2	108.79(13)
Cl1	Al1	Cl3	104.53(12)
Cl1	Al1	Cl4	112.36(13)
Cl2	Al1	Cl3	117.76(14)
Cl2	Al1	Cl4	106.15(13)
Cl3	Al1	Cl4	107.40(13)
Cl5	Al2	Cl6	109.80(17)
Cl5	Al2	Cl7	108.35(15)
Cl5	Al2	Cl8	101.77(13)
Cl6	Al2	Cl7	113.75(16)
Cl6	Al2	Cl8	111.82(15)
Cl7	Al2	Cl8	110.62(16)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von catena-Poly{[μ-tetrachloroaluminato-κ<sup>2</sup>Cl,Cl':κ<sup>2</sup>Cl'',Cl''']-bis(tetrachloroaluminato-κ<sup>2</sup>Cl,Cl') (2η<sup>6</sup>-pentamethylbenzen) (1η<sup>6</sup>-1,2,4,5-tetramethylbenzen)dibleij-μ-tetrachloroaluminato-κ<sup>2</sup>Cl,Cl':κ<sup>2</sup>Cl'',Cl'''} —  
Toluen (2/1) (12)



{[Pb(Me<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H)(AlCl<sub>4</sub>)(μ-AlCl<sub>4</sub>)Pb(1,2,4,5-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(AlCl<sub>4</sub>)(μ-AlCl<sub>4</sub>)]<sub>∞</sub> · ∞/2 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (12)}

Die Bindungslängen zwischen den Ringkohlenstoffatomen (C<sub>Ring</sub>) und zwischen Ringatomen und Methylgruppenkohlenstoffatomen (C<sub>Methyl</sub>) der an die Bleizentren gebundener Arene wurden mit Hilfe von statistischen Einschränkungen (Restraints) zu chemisch sinnvollen Größen (C<sub>Ring</sub>-C<sub>Ring</sub> : 1.395 Å; C<sub>Ring</sub>-C<sub>Methyl</sub> : 1.54 Å) verfeinert.

Das über Inversionszentren liegende Toluenmolekül wurde isotrop modelliert und als vollständiges Molekül mit halber Atombesetzung bezüglich seiner Atomkoordinaten mit der „kleinsten Quadrate“-Verfeinerung hin zu seiner endgültigen Lage berechnet.

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [ $\text{\AA}$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
<b>Pb1</b>	0.103183(15)	0.764979(19)	0.455370(14)	0.08383(11)
<b>Pb2</b>	0.306881(15)	1.15264(2)	0.335921(17)	0.09310(12)
<b>Al1</b>	0.20624(13)	0.96170(18)	0.39545(14)	0.1043(7)
<b>Cl1</b>	0.25810(12)	0.84252(16)	0.45039(13)	0.1195(7)
<b>Cl2</b>	0.09051(11)	0.95192(17)	0.38519(16)	0.1308(8)
<b>Cl3</b>	0.21910(14)	0.97726(18)	0.28843(12)	0.1276(8)
<b>Cl4</b>	0.25391(13)	1.07773(16)	0.46039(12)	0.1173(7)
<b>Al2</b>	0.16358(19)	0.6140(3)	0.32809(16)	0.1421(11)
<b>Cl5</b>	0.19033(15)	0.60444(18)	0.44893(12)	0.1332(8)
<b>Cl6</b>	0.09382(13)	0.73114(18)	0.29670(11)	0.1229(7)
<b>Cl7</b>	0.1028(3)	0.5024(3)	0.2738(2)	0.2216(19)
<b>Cl8</b>	0.2647(2)	0.6342(4)	0.3083(2)	0.244(2)
<b>Al3</b>	0.45680(15)	0.9888(2)	0.3262(2)	0.1410(11)
<b>Cl9</b>	0.39016(15)	1.0800(2)	0.23957(16)	0.1616(12)
<b>Cl10</b>	0.41778(13)	1.01742(19)	0.41813(14)	0.1319(8)
<b>Cl11</b>	0.57258(15)	1.0159(3)	0.3604(2)	0.1983(16)
<b>Cl12</b>	0.4320(3)	0.8587(3)	0.2907(3)	0.247(2)
<b>Al4</b>	0.10766(13)	1.20398(19)	0.16788(13)	0.1052(7)
<b>Cl13</b>	0.13098(12)	1.1999(2)	0.28666(12)	0.1355(9)
<b>Cl14</b>	0.06693(12)	1.33128(16)	0.12348(14)	0.1217(7)
<b>Cl15</b>	0.21301(14)	1.1755(2)	0.15469(14)	0.1470(10)
<b>Cl16</b>	0.02055(14)	1.11497(17)	0.10526(14)	0.1299(7)
<b>C1</b>	0.0487(3)	0.7712(5)	0.5852(3)	0.158(6)

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C7</b>	-0.0345(4)	0.7661(8)	0.5742(8)	0.38(2)
<b>H71</b>	-0.0617	0.8113	0.5395	0.539
<b>H72</b>	-0.0405	0.7747	0.6220	0.539
<b>H73</b>	-0.0540	0.7092	0.5542	0.539
<b>C2</b>	0.0932(4)	0.6950(4)	0.5999(3)	0.161(6)
<b>C8</b>	0.0592(6)	0.6061(6)	0.6054(8)	0.360(19)
<b>H81</b>	0.0746	0.5635	0.5762	0.504
<b>H82</b>	0.0048	0.6107	0.5861	0.504
<b>H83</b>	0.0764	0.5877	0.6574	0.504
<b>C3</b>	0.1708(4)	0.7032(5)	0.6149(3)	0.154(4)
<b>H31</b>	0.2005	0.6524	0.6247	0.201
<b>C4</b>	0.2056(3)	0.7848(5)	0.6156(3)	0.122(3)
<b>C9</b>	0.2904(3)	0.7908(8)	0.6362(8)	0.307(14)
<b>H91</b>	0.3013	0.8254	0.5988	0.430
<b>H92</b>	0.3110	0.7325	0.6380	0.430
<b>H93</b>	0.3127	0.8185	0.6849	0.430
<b>C5</b>	0.1610(3)	0.8609(4)	0.6009(3)	0.112(3)
<b>C10</b>	0.1969(6)	0.9511(5)	0.6064(8)	0.230(8)
<b>H101</b>	0.1580	0.9953	0.5904	0.323
<b>H102</b>	0.2265	0.9530	0.5744	0.323
<b>H103</b>	0.2292	0.9622	0.6579	0.323
<b>C6</b>	0.0835(4)	0.8527(5)	0.5860(3)	0.140(4)
<b>H61</b>	0.0538	0.9035	0.5762	0.182

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C11</b>	0.3101(3)	1.3193(4)	0.4249(3)	0.134(3)
<b>C17</b>	0.2497(5)	1.3358(8)	0.4582(5)	0.213(7)
<b>H171</b>	0.2732	1.3522	0.5105	0.299
<b>H172</b>	0.2204	1.2829	0.4544	0.299
<b>H173</b>	0.2170	1.3826	0.4309	0.299
<b>C12</b>	0.3774(3)	1.2768(4)	0.4677(3)	0.143(4)
<b>C18</b>	0.3906(6)	1.2488(9)	0.5481(4)	0.249(10)
<b>H181</b>	0.3432	1.2317	0.5520	0.349
<b>H182</b>	0.4120	1.2971	0.5818	0.349
<b>H183</b>	0.4250	1.1996	0.5614	0.349
<b>C13</b>	0.4335(3)	1.2626(5)	0.4371(4)	0.157(5)
<b>C19</b>	0.5083(5)	1.2218(10)	0.4852(6)	0.39(2)
<b>H191</b>	0.5246	1.1813	0.4550	0.539
<b>H192</b>	0.5022	1.1906	0.5268	0.539
<b>H193</b>	0.5456	1.2675	0.5042	0.539
<b>C14</b>	0.4223(4)	1.2907(5)	0.3636(4)	0.165(5)
<b>C20</b>	0.4853(6)	1.2812(13)	0.3326(7)	0.43(3)
<b>H201</b>	0.5206	1.2371	0.3611	0.595
<b>H202</b>	0.5111	1.3367	0.3368	0.595
<b>H203</b>	0.4643	1.2638	0.2804	0.595
<b>C15</b>	0.3550(4)	1.3332(5)	0.3207(4)	0.170(5)

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C21</b>	0.3435(7)	1.3657(12)	0.2419(5)	0.296(11)
<b>H211</b>	0.2934	1.3907	0.2225	0.415
<b>H212</b>	0.3801	1.4105	0.2438	0.415
<b>H213</b>	0.3470	1.3186	0.2093	0.415
<b>C16</b>	0.2990(4)	1.3474(5)	0.3515(4)	0.155(4)
<b>H161</b>	0.2541	1.3757	0.3229	0.201
<b>C31</b>	0.5129(5)	1.4608(5)	0.5907(6)	0.168(8)
<b>C37</b>	0.5446(8)	1.4198(9)	0.6699(7)	0.200
<b>H371</b>	0.5080	1.4254	0.6940	0.280
<b>H372</b>	0.5905	1.4498	0.6995	0.280
<b>H373</b>	0.5553	1.3584	0.6658	0.280
<b>C32</b>	0.4412(5)	1.4998(8)	0.5680(7)	0.162(8)
<b>H32</b>	0.4129	1.5014	0.5993	0.227
<b>C33</b>	0.4145(7)	1.5364(10)	0.4954(7)	0.190(10)
<b>H33</b>	0.3669	1.5628	0.4786	0.266
<b>C34</b>	0.4549(9)	1.5356(12)	0.4464(7)	0.158(11)
<b>H34</b>	0.4356	1.5605	0.3983	0.222
<b>C35</b>	0.5261(9)	1.4952(14)	0.4741(9)	0.194(11)
<b>H35</b>	0.5544	1.4936	0.4427	0.271
<b>C36</b>	0.5573(7)	1.4569(11)	0.5458(9)	0.24(2)
<b>H36</b>	0.6050	1.4305	0.5626	0.341

U<sub>ij</sub>-Werte [Å<sup>2</sup>] des Temperaturfaktors

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<b>Pb1</b>	0.0895(2)	0.0872(2)	0.0666(1)	-0.0011(1)	0.0181(1)	-0.0064(1)
<b>Pb2</b>	0.0803(2)	0.1060(3)	0.0921(2)	0.0167(1)	0.0299(1)	0.0031(1)
<b>Al1</b>	0.093(1)	0.113(2)	0.097(2)	0.016(1)	0.023(1)	-0.017(1)
<b>Cl1</b>	0.102(1)	0.128(2)	0.118(2)	0.025(1)	0.027(1)	0.004(1)
<b>Cl2</b>	0.093(1)	0.115(2)	0.173(2)	0.034(1)	0.033(1)	-0.007(1)
<b>Cl3</b>	0.137(2)	0.144(2)	0.090(1)	-0.001(1)	0.026(1)	-0.034(1)
<b>Cl4</b>	0.129(2)	0.129(2)	0.092(1)	0.003(1)	0.036(1)	-0.033(1)
<b>Al2</b>	0.145(2)	0.177(3)	0.084(2)	-0.023(2)	0.017(2)	0.045(2)
<b>Cl5</b>	0.164(2)	0.127(2)	0.086(1)	0.007(1)	0.018(1)	0.044(1)
<b>Cl6</b>	0.130(2)	0.153(2)	0.072(1)	0.007(1)	0.019(1)	0.023(1)
<b>Cl7</b>	0.249(4)	0.192(4)	0.167(3)	-0.081(3)	0.005(3)	0.031(3)
<b>Cl8</b>	0.167(3)	0.435(8)	0.135(2)	0.007(3)	0.061(2)	0.087(4)
<b>Al3</b>	0.090(2)	0.156(3)	0.146(3)	-0.026(2)	0.005(2)	0.025(2)
<b>Cl9</b>	0.132(2)	0.238(4)	0.123(2)	0.029(2)	0.055(2)	0.066(2)
<b>Cl10</b>	0.108(2)	0.148(2)	0.112(2)	0.015(1)	0.006(1)	0.022(1)
<b>Cl11</b>	0.094(2)	0.251(4)	0.232(4)	-0.055(3)	0.037(2)	0.016(2)
<b>Cl12</b>	0.219(4)	0.184(4)	0.267(5)	-0.088(4)	0.002(3)	0.007(3)
<b>Al4</b>	0.093(1)	0.130(2)	0.083(1)	0.009(1)	0.020(1)	0.033(1)
<b>Cl13</b>	0.093(1)	0.225(3)	0.085(1)	0.007(2)	0.027(1)	0.030(2)
<b>Cl14</b>	0.098(1)	0.112(2)	0.133(2)	0.0005(13)	0.014(1)	0.011(1)
<b>Cl15</b>	0.121(1)	0.222(3)	0.108(2)	0.041(1)	0.054(1)	0.068(2)
<b>Cl16</b>	0.143(2)	0.104(2)	0.119(2)	-0.003(1)	0.018(1)	0.022(1)

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>C1</b>	0.130(8)	0.275(18)	0.072(5)	-0.011(8)	0.038(5)	-0.07(1)
<b>C7</b>	0.152(12)	0.88(6)	0.152(13)	-0.09(2)	0.093(11)	-0.16(2)
<b>C2</b>	0.217(13)	0.164(12)	0.066(5)	0.013(6)	0.009(7)	-0.092(10)
<b>C8</b>	0.65(4)	0.24(2)	0.127(11)	0.014(11)	0.062(17)	-0.28(3)
<b>C3</b>	0.244(14)	0.128(10)	0.065(5)	0.018(5)	0.022(7)	0.044(9)
<b>C4</b>	0.117(6)	0.155(10)	0.075(5)	-0.006(5)	0.012(4)	-0.002(6)
<b>C9</b>	0.112(9)	0.66(4)	0.118(10)	-0.001(16)	0.008(7)	-0.010(15)
<b>C5</b>	0.137(7)	0.112(8)	0.080(5)	-0.011(4)	0.032(5)	-0.025(6)
<b>C10</b>	0.39(2)	0.150(13)	0.161(11)	-0.033(9)	0.116(14)	-0.098(14)
<b>C6</b>	0.154(9)	0.175(11)	0.085(6)	-0.011(6)	0.035(6)	0.046(8)
<b>C11</b>	0.141(8)	0.098(8)	0.154(9)	-0.008(6)	0.043(7)	-0.005(6)
<b>C17</b>	0.226(14)	0.197(15)	0.283(19)	-0.081(12)	0.171(15)	-0.012(11)
<b>C12</b>	0.168(10)	0.088(8)	0.147(9)	-0.001(6)	0.026(8)	-0.036(7)
<b>C18</b>	0.37(3)	0.221(17)	0.094(8)	0.007(9)	0.010(12)	-0.104(16)
<b>C13</b>	0.110(7)	0.117(9)	0.212(14)	-0.007(9)	0.019(8)	-0.009(6)
<b>C19</b>	0.188(15)	0.167(18)	0.60(5)	-0.11(2)	-0.11(2)	0.004(12)
<b>C14</b>	0.132(9)	0.139(11)	0.268(18)	-0.030(10)	0.123(12)	-0.037(7)
<b>C20</b>	0.35(3)	0.31(3)	0.75(7)	-0.25(4)	0.36(4)	-0.16(3)
<b>C15</b>	0.248(15)	0.114(10)	0.191(13)	0.009(8)	0.130(13)	-0.051(10)
<b>C21</b>	0.43(3)	0.23(2)	0.26(2)	0.092(16)	0.17(2)	-0.063(19)
<b>C16</b>	0.162(10)	0.102(9)	0.191(13)	0.027(7)	0.053(9)	0.002(6)



## Ausgewählte Abstände [Å]

Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb1	Cl1	3.186(3)
Pb1	Cl2	3.097(3)
Pb1	Cl5	2.961(2)
Pb1	Cl6	2.987(2)
Pb1	Cl1B	3.180(3)
Pb1	Cl1D	3.162(3)
Pb1	Center	2.623(5)
Pb1	Lot	2.623(5)
Pb1	C1	2.987(5)
Pb1	C2	3.001(5)
Pb1	C3	2.972(6)
Pb1	C4	2.971(5)
Pb1	C5	2.953(5)
Pb1	C6	2.944(6)
Pb2	Cl3	3.086(2)
Pb2	Cl4	3.086(2)
Pb2	Cl9	3.011(3)
Pb2	Cl10	2.941(2)
Pb2	Cl13	3.193(3)
Pb2	Cl15	3.263(3)
Pb2	Center	2.625(5)
Pb2	Lot	2.623(4)

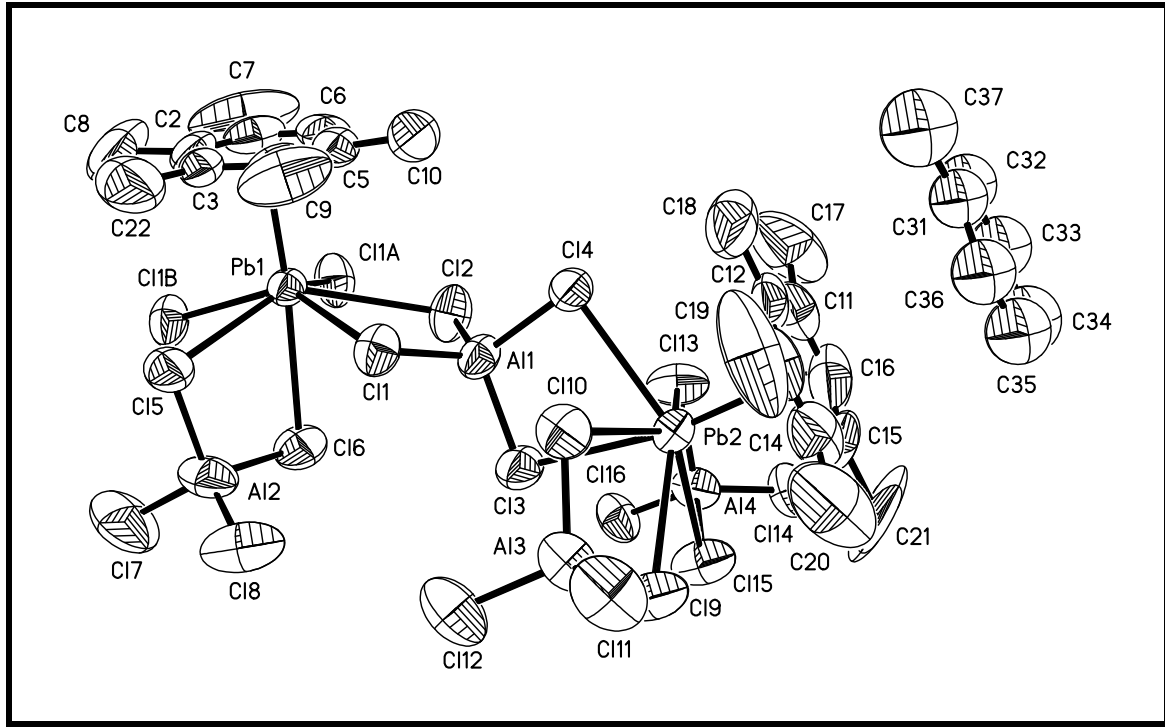
Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb2	C11	3.020(6)
Pb2	C12	3.022(7)
Pb2	C13	2.975(7)
Pb2	C14	2.927(7)
Pb2	C15	2.925(7)
Pb2	C16	2.969(7)
Pb2	Cl4	3.086(2)
Al1	Cl1	2.135(4)
Al1	Cl2	2.129(3)
Al1	Cl3	2.137(3)
Al1	Cl4	2.146(4)
Al2	Cl5	2.161(4)
Al2	Cl6	2.160(4)
Al2	Cl7	2.092(6)
Al2	Cl8	2.097(5)
Al3	Cl9	2.165(4)
Al3	Cl10	2.163(4)
Al3	Cl11	2.086(4)
Al3	Cl12	2.078(6)
Al4	Cl13	2.129(3)
Al4	Cl14	2.131(4)
Al4	Cl15	2.137(3)
Al4	Cl16	2.127(4)

## Ausgewählte Winkel [°]

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl5	Pb1	Cl6	69.57(6)
Cl10	Pb2	Cl9	68.79(7)
Cl10	Pb2	Cl3	76.23(8)
Cl9	Pb2	Cl3	81.54(9)
Cl10	Pb2	Cl4	72.90(7)
Cl9	Pb2	Cl4	135.32(8)
Cl3	Pb2	Cl4	67.58(6)
Cl2	Al1	Cl1	105.19(13)
Cl2	Al1	Cl3	112.59(15)
Cl1	Al1	Cl3	111.44(16)
Cl2	Al1	Cl4	108.35(16)
Cl1	Al1	Cl4	112.80(14)
Cl3	Al1	Cl4	106.56(13)
Al1	Cl3	Pb2	92.93(11)
Al1	Cl4	Pb2	92.76(9)
Cl7	Al2	Cl8	113.8(2)
Cl7	Al2	Cl6	110.75(19)
Cl8	Al2	Cl6	109.7(2)
Cl7	Al2	Cl5	110.1(2)
Cl8	Al2	Cl5	108.50(19)
Cl6	Al2	Cl5	103.49(14)
Al2	Cl5	Pb1	93.81(11)
Al2	Cl6	Pb1	93.13(10)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl12	Al3	Cl11	112.1(2)
Cl12	Al3	Cl10	110.3(3)
Cl11	Al3	Cl10	109.46(19)
Cl12	Al3	Cl9	110.9(2)
Cl11	Al3	Cl9	111.7(2)
Cl10	Al3	Cl9	101.97(14)
Al3	Cl9	Pb2	93.60(12)
Al3	Cl10	Pb2	95.62(12)
Cl16	Al4	Cl14	104.79(13)
Cl16	Al4	Cl13	113.24(16)
Cl14	Al4	Cl13	110.49(16)
Cl16	Al4	Cl15	111.95(16)
Cl14	Al4	Cl15	110.84(16)
Cl13	Al4	Cl15	105.64(13)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von catena-Poly{[( $\eta^6$ -pentamethylbenzen)(tetrachloroaluminato- $\kappa^2 Cl, Cl'$ )blei]- $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2 Cl, Cl''$ : $\kappa^2 Cl''', Cl''''$ }]  
 — Toluol (4/1) (13)



{[Pb(Me<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H)(AlCl<sub>4</sub>)( $\mu$ -AlCl<sub>4</sub>)]<sub>∞</sub> · ∞/4 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (13)}

Die Bindungslängen zwischen den Ringkohlenstoffatomen ( $C_{\text{Ring}}$ ) und zwischen Ringatomen und Methylgruppenkohlenstoffatomen ( $C_{\text{Methyl}}$ ) der an die Bleizentren gebundener Arene wurden mit Hilfe von statistischen Einschränkungen (Restraints) zu chemisch sinnvollen Größen ( $C_{\text{Ring}}-C_{\text{Ring}}$  : 1.395 Å;  $C_{\text{Ring}}-C_{\text{Methyl}}$  : 1.54 Å) verfeinert.

Das über Inversionszentren liegende Toluolmolekül wurde isotrop modelliert und als vollständiges Molekül mit halber Atombesetzung bezüglich seiner Atomkoordinaten mit der „kleinsten Quadrate“-Verfeinerung hin zu seiner endgültigen Lage berechnet.

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [ $\text{\AA}$ ]

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>Pb1</b>	0.104506(16)	0.76951(2)	0.450947(16)	0.06933(10)
<b>Pb2</b>	0.308855(16)	1.15863(2)	0.341064(17)	0.07233(10)
<b>Al1</b>	0.20694(13)	0.96853(17)	0.39586(14)	0.0812(7)
<b>Cl1</b>	0.26082(10)	0.85059(14)	0.44746(11)	0.0937(6)
<b>Cl2</b>	0.09067(11)	0.95665(14)	0.38708(14)	0.1057(7)
<b>Cl3</b>	0.21756(12)	0.98845(15)	0.29035(11)	0.0998(7)
<b>Cl4</b>	0.25460(12)	1.08244(14)	0.46201(11)	0.0922(6)
<b>Al2</b>	0.16724(17)	0.6319(2)	0.31922(15)	0.1194(11)
<b>Cl5</b>	0.19454(13)	0.61510(15)	0.43871(12)	0.1085(8)
<b>Cl6</b>	0.09522(12)	0.74529(17)	0.29183(11)	0.1095(8)
<b>Cl7</b>	0.1067(2)	0.5219(2)	0.26313(19)	0.2002(15)
<b>Cl8</b>	0.26948(17)	0.6553(3)	0.30112(16)	0.1822(13)
<b>Al3</b>	0.45577(13)	0.99257(19)	0.32716(16)	0.1043(9)
<b>Cl9</b>	0.39153(14)	1.0861(2)	0.24349(14)	0.1316(10)
<b>Cl10</b>	0.41832(11)	1.02073(15)	0.41887(12)	0.1019(7)
<b>Cl11</b>	0.57364(13)	1.0126(2)	0.36077(18)	0.1560(12)
<b>Cl12</b>	0.42395(16)	0.86464(19)	0.28845(17)	0.1574(11)
<b>Al4</b>	0.10813(12)	1.20969(17)	0.17420(13)	0.0858(8)
<b>Cl13</b>	0.13152(12)	1.20706(17)	0.29157(12)	0.1122(8)
<b>Cl14</b>	0.06708(11)	1.33449(15)	0.12875(13)	0.1043(7)
<b>Cl15</b>	0.21436(12)	1.18170(17)	0.16109(13)	0.1209(9)
<b>Cl16</b>	0.02023(12)	1.12072(14)	0.11349(13)	0.1049(7)
<b>C1</b>	0.0486(2)	0.7700(4)	0.5778(3)	0.112(3)

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C7</b>	-0.0359(3)	0.7644(6)	0.5651(6)	0.276(10)
<b>H71</b>	-0.0613	0.8164	0.5403	0.386
<b>H72</b>	-0.0423	0.7588	0.6124	0.386
<b>H73</b>	-0.0578	0.7146	0.5345	0.386
<b>C2</b>	0.0928(3)	0.6943(3)	0.5906(3)	0.109(4)
<b>C8</b>	0.0563(4)	0.6067(4)	0.5917(6)	0.257(10)
<b>H81</b>	0.0745	0.5650	0.5646	0.360
<b>H82</b>	0.0016	0.6118	0.5687	0.360
<b>H83</b>	0.0697	0.5876	0.6426	0.360
<b>C3</b>	0.1715(3)	0.7000(3)	0.6057(3)	0.103(3)
<b>C22</b>	0.2200(4)	0.6183(4)	0.6226(6)	0.219(7)
<b>H221</b>	0.2645	0.6275	0.6097	0.307
<b>H222</b>	0.1906	0.5706	0.5939	0.307
<b>H223</b>	0.2358	0.6051	0.6750	0.307
<b>C4</b>	0.2059(2)	0.7813(3)	0.6081(3)	0.099(3)
<b>C9</b>	0.2920(2)	0.7876(5)	0.6310(5)	0.190(6)
<b>H91</b>	0.3051	0.8421	0.6139	0.266
<b>H92</b>	0.3102	0.7403	0.6090	0.266
<b>H93</b>	0.3155	0.7844	0.6845	0.266
<b>C5</b>	0.1617(3)	0.8571(3)	0.5953(3)	0.092(3)
<b>C10</b>	0.2002(4)	0.9453(3)	0.6069(5)	0.157(4)
<b>H101</b>	0.1716	0.9837	0.5669	0.219
<b>H102</b>	0.2514	0.9391	0.6072	0.219
<b>H103</b>	0.2021	0.9693	0.6538	0.219

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C6</b>	0.0830(3)	0.8512(4)	0.5802(3)	0.110(3)
<b>H61</b>	0.0535	0.9017	0.5717	0.143
<b>C11</b>	0.3121(3)	1.3225(4)	0.4270(4)	0.113(3)
<b>C17</b>	0.2490(4)	1.3431(8)	0.4561(5)	0.234(8)
<b>H171</b>	0.2712	1.3570	0.5084	0.327
<b>H172</b>	0.2159	1.2934	0.4491	0.327
<b>H173</b>	0.2199	1.3921	0.4293	0.327
<b>C12</b>	0.3780(3)	1.2791(4)	0.4725(3)	0.105(3)
<b>C18</b>	0.3856(5)	1.2510(6)	0.5504(4)	0.222(7)
<b>H181</b>	0.3355	1.2429	0.5524	0.311
<b>H182</b>	0.4126	1.2951	0.5857	0.311
<b>H183</b>	0.4136	1.1971	0.5626	0.311
<b>C13</b>	0.4373(3)	1.2623(4)	0.4464(4)	0.125(4)
<b>C19</b>	0.5101(4)	1.2188(7)	0.4969(5)	0.276(11)
<b>H191</b>	0.5365	1.1937	0.4671	0.386
<b>H192</b>	0.4976	1.1737	0.5253	0.386
<b>H193</b>	0.5425	1.2613	0.5305	0.386
<b>C14</b>	0.4306(4)	1.2890(5)	0.3747(4)	0.151(6)
<b>C20</b>	0.4970(5)	1.2766(9)	0.3486(6)	0.329(14)
<b>H201</b>	0.5356	1.2413	0.3841	0.461
<b>H202</b>	0.5184	1.3325	0.3444	0.461
<b>H203</b>	0.4793	1.2483	0.3007	0.461

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C15</b>	0.3646(4)	1.3325(5)	0.3292(3)	0.159(6)
<b>C21</b>	0.3575(7)	1.3619(10)	0.2518(5)	0.413(18)
<b>H211</b>	0.3075	1.3869	0.2324	0.578
<b>H212</b>	0.3941	1.4067	0.2537	0.578
<b>H213</b>	0.3610	1.3148	0.2192	0.578
<b>C16</b>	0.3054(4)	1.3492(4)	0.3553(4)	0.148(5)
<b>H161</b>	0.2615	1.3782	0.3249	0.192
<b>C31</b>	0.5130(5)	1.4645(5)	0.5902(5)	0.118(6)
<b>C37</b>	0.5446(8)	1.4251(7)	0.6689(6)	0.200
<b>H371</b>	0.5072	1.4314	0.6921	0.280
<b>H372</b>	0.5909	1.4550	0.6982	0.280
<b>H373</b>	0.5554	1.3644	0.6656	0.280
<b>C32</b>	0.4394(5)	1.5003(6)	0.5663(6)	0.137(7)
<b>H32</b>	0.4098	1.5009	0.5961	0.192
<b>C33</b>	0.4137(6)	1.5351(8)	0.4941(6)	0.147(8)
<b>H33</b>	0.3649	1.5596	0.4761	0.206
<b>C34</b>	0.4555(8)	1.5361(11)	0.4467(6)	0.176(14)
<b>H34</b>	0.4364	1.5600	0.3989	0.246
<b>C35</b>	0.5284(8)	1.4985(11)	0.4768(7)	0.153(8)
<b>H35</b>	0.5580	1.4979	0.4469	0.214
<b>C36</b>	0.5602(6)	1.4617(9)	0.5480(7)	0.141(11)
<b>H36</b>	0.6090	1.4372	0.5660	0.197

U<sub>ij</sub>-Werte [Å<sup>2</sup>] des Temperaturfaktors

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<b>Pb1</b>	0.0737(2)	0.0731(2)	0.0560(2)	-0.0008(2)	0.0172(1)	-0.0101(2)
<b>Pb2</b>	0.0666(2)	0.0765(2)	0.0735(2)	0.0112(2)	0.0250(2)	0.0003(2)
<b>Al1</b>	0.082(2)	0.088(2)	0.070(2)	0.007(1)	0.022(1)	-0.023(1)
<b>Cl1</b>	0.085(1)	0.093(2)	0.092(2)	0.012(1)	0.019(1)	-0.006(1)
<b>Cl2</b>	0.078(1)	0.095(2)	0.137(2)	0.021(2)	0.030(1)	-0.012(1)
<b>Cl3</b>	0.120(2)	0.109(2)	0.065(1)	-0.007(1)	0.027(1)	-0.029(1)
<b>Cl4</b>	0.115(2)	0.090(2)	0.070(1)	-0.008(1)	0.032(1)	-0.031(1)
<b>Al2</b>	0.130(2)	0.150(3)	0.071(2)	-0.022(2)	0.028(2)	0.016(2)
<b>Cl5</b>	0.137(2)	0.107(2)	0.072(2)	0.004(1)	0.027(1)	0.027(1)
<b>Cl6</b>	0.116(2)	0.137(2)	0.061(1)	0.009(1)	0.014(1)	0.001(2)
<b>Cl7</b>	0.237(4)	0.180(3)	0.152(3)	-0.085(3)	0.033(3)	-0.017(3)
<b>Cl8</b>	0.154(2)	0.294(4)	0.112(2)	0.006(3)	0.065(2)	0.027(3)
<b>Al3</b>	0.066(2)	0.114(2)	0.113(2)	-0.016(2)	0.007(2)	0.016(1)
<b>Cl9</b>	0.118(2)	0.188(3)	0.099(2)	0.036(2)	0.053(2)	0.053(2)
<b>Cl10</b>	0.095(2)	0.108(2)	0.083(2)	0.011(1)	0.008(1)	0.023(1)
<b>Cl11</b>	0.075(2)	0.180(3)	0.197(3)	-0.040(2)	0.030(2)	0.004(2)
<b>Cl12</b>	0.145(2)	0.137(3)	0.162(3)	-0.060(2)	0.022(2)	-0.004(2)
<b>Al4</b>	0.073(2)	0.102(2)	0.072(2)	0.003(2)	0.014(1)	0.028(1)
<b>Cl13</b>	0.081(1)	0.175(2)	0.075(1)	-0.003(2)	0.022(1)	0.023(1)
<b>Cl14</b>	0.086(1)	0.081(2)	0.123(2)	-0.001(2)	0.010(1)	0.012(1)
<b>Cl15</b>	0.098(2)	0.173(3)	0.099(2)	0.035(2)	0.044(1)	0.058(2)
<b>Cl16</b>	0.112(2)	0.080(2)	0.102(2)	-0.008(1)	0.014(1)	0.017(1)



Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>C1</b>	0.094(7)	0.183(11)	0.057(5)	-0.008(8)	0.026(5)	-0.031(8)
<b>C7</b>	0.092(8)	0.63(3)	0.126(9)	-0.015(15)	0.059(7)	-0.056(13)
<b>C2</b>	0.160(10)	0.106(9)	0.060(6)	-0.004(6)	0.040(7)	-0.070(7)
<b>C8</b>	0.45(3)	0.200(14)	0.099(9)	0.006(9)	0.066(12)	-0.190(16)
<b>C3</b>	0.161(10)	0.088(8)	0.066(6)	0.016(5)	0.050(7)	0.030(7)
<b>C22</b>	0.337(19)	0.189(14)	0.102(9)	0.011(9)	0.045(10)	0.104(13)
<b>C4</b>	0.080(6)	0.153(10)	0.056(5)	0.024(7)	0.014(4)	-0.004(6)
<b>C9</b>	0.097(8)	0.36(2)	0.088(7)	0.033(9)	0.007(6)	0.011(9)
<b>C5</b>	0.113(7)	0.099(8)	0.051(5)	-0.015(5)	0.013(5)	-0.036(6)
<b>C10</b>	0.232(12)	0.128(9)	0.106(8)	-0.028(7)	0.056(8)	-0.080(9)
<b>C6</b>	0.131(8)	0.137(9)	0.058(5)	-0.029(6)	0.029(6)	-0.024(7)
<b>C11</b>	0.101(7)	0.082(8)	0.157(10)	-0.033(7)	0.048(8)	-0.015(6)
<b>C17</b>	0.171(12)	0.240(15)	0.35(2)	-0.150(15)	0.162(13)	-0.048(11)
<b>C12</b>	0.130(8)	0.062(6)	0.107(8)	-0.009(6)	0.025(7)	-0.036(6)
<b>C18</b>	0.37(2)	0.152(12)	0.102(8)	-0.011(9)	0.036(10)	-0.132(13)
<b>C13</b>	0.092(7)	0.078(7)	0.170(11)	-0.020(8)	0.004(7)	-0.003(6)
<b>C19</b>	0.120(10)	0.129(11)	0.43(3)	-0.058(14)	-0.081(13)	-0.003(8)
<b>C14</b>	0.116(10)	0.130(13)	0.237(17)	-0.064(12)	0.101(11)	-0.055(8)
<b>C20</b>	0.264(18)	0.31(2)	0.55(4)	-0.24(2)	0.30(2)	-0.166(17)
<b>C15</b>	0.246(16)	0.107(11)	0.146(11)	-0.002(9)	0.097(12)	-0.089(12)
<b>C21</b>	0.70(5)	0.33(2)	0.200(16)	0.074(17)	0.16(2)	-0.31(3)
<b>C16</b>	0.173(11)	0.090(8)	0.146(12)	0.008(9)	0.017(9)	-0.038(8)

## Ausgewählte Abstände [Å]

Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb1	Cl1	3.199(2)
Pb1	Cl2	3.092(2)
Pb1	Cl5	2.962(2)
Pb1	Cl6	3.014(2)
Pb1	Cl1B	3.172(3)
Pb1	Cl1D	3.174(3)
Pb1	Center	2.600(3)
Pb1	Lot1	2.598(3)
Pb1	C1	2.975(5)
Pb1	C2	2.994(5)
Pb1	C3	2.968(5)
Pb1	C4	2.925(5)
Pb1	C5	2.908(5)
Pb1	C6	2.991(6)
Pb2	Cl3	3.075(2)
Pb2	Cl4	3.078(2)
Pb2	Cl9	3.037(3)
Pb2	Cl10	2.944(2)
Pb2	Cl13	3.188(2)
Pb2	Cl15	3.275(3)
Pb2	Center	2.606(4)
Pb2	Lot	2.603(4)

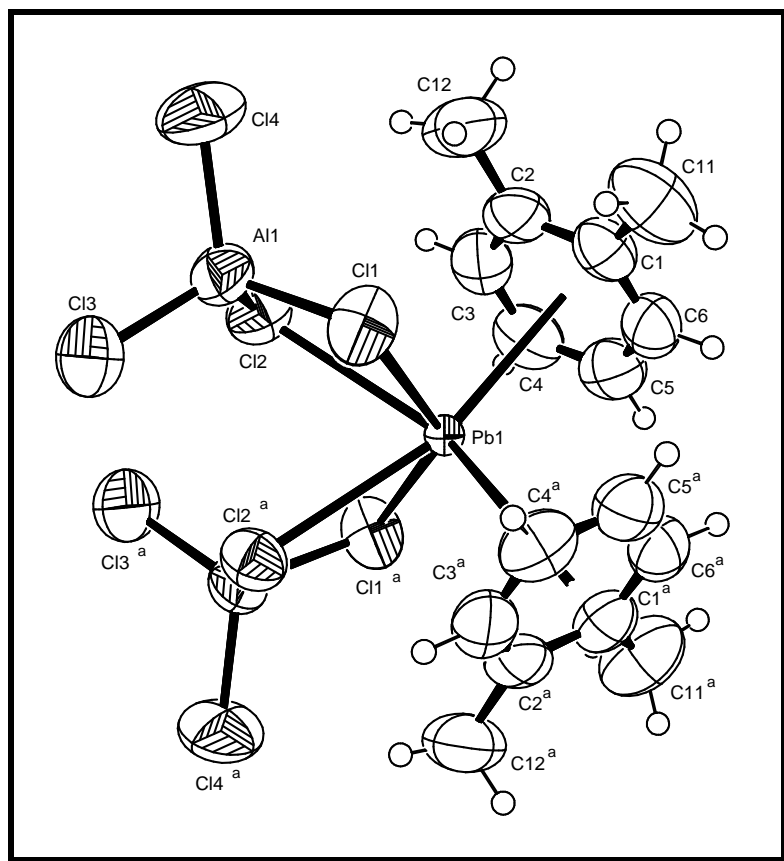
Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb2	C11	2.992(6)
Pb2	C12	3.010(6)
Pb2	C13	2.975(6)
Pb2	C14	2.920(6)
Pb2	C15	2.900(7)
Pb2	C16	2.936(6)
Al1	Cl1	2.130(3)
Al1	Cl2	2.127(3)
Al1	Cl3	2.125(3)
Al1	Cl4	2.151(3)
Al2	Cl6	2.143(4)
Al2	Cl5	2.174(4)
Al2	Cl7	2.097(5)
Al2	Cl8	2.094(4)
Al3	Cl9	2.161(4)
Al3	Cl10	2.159(4)
Al3	Cl11	2.083(3)
Al3	Cl12	2.104(4)
Al4	Cl13	2.131(3)
Al4	Cl14	2.126(3)
Al4	Cl15	2.134(3)
Al4	Cl16	2.128(3)

## Ausgewählte Winkel [°]

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl5	Pb1	Cl6	69.35(6)
Cl10	Pb2	Cl9	68.49(7)
Cl10	Pb2	Cl3	75.86(7)
Cl9	Pb2	Cl3	80.97(7)
Cl10	Pb2	Cl4	72.82(7)
Cl9	Pb2	Cl4	134.87(7)
Cl3	Pb2	Cl4	67.64(6)
Cl3	Al1	Cl2	112.51(14)
Cl3	Al1	Cl1	111.84(15)
Cl2	Al1	Cl1	105.18(13)
Cl3	Al1	Cl4	106.42(13)
Cl2	Al1	Cl4	108.01(15)
Cl1	Al1	Cl4	112.93(14)
Al1	Cl3	Pb2	93.08(10)
Al1	Cl4	Pb2	92.47(10)
Cl8	Al2	Cl7	114.1(2)
Cl8	Al2	Cl6	110.5(2)
Cl7	Al2	Cl6	110.58(18)
Cl8	Al2	Cl5	108.38(16)
Cl7	Al2	Cl5	108.7(2)
Al2	Cl5	Pb1	93.77(11)
Al2	Cl6	Pb1	92.95(10)
Cl6	Al2	Cl5	103.93(14)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl11	Al3	Cl12	112.24(16)
Cl11	Al3	Cl10	109.77(16)
Cl12	Al3	Cl10	109.86(18)
Cl11	Al3	Cl9	111.90(18)
Cl12	Al3	Cl9	110.24(16)
Cl10	Al3	Cl9	102.39(13)
Al3	Cl9	Pb2	93.20(11)
Al3	Cl10	Pb2	95.87(10)
Cl14	Al4	Cl16	105.06(12)
Cl14	Al4	Cl13	110.79(14)
Cl16	Al4	Cl13	112.79(15)
Cl14	Al4	Cl15	110.22(15)
Cl16	Al4	Cl15	111.98(14)
Cl13	Al4	Cl15	106.09(12)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2 Cl, Cl'$ ) bis(o-xylen)blei (**14**)



[Pb(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) (a: -x, y, -z+0.5)

Zur numerischen Absorptionskorrektur<sup>[126]</sup> verwendete Kristallflächen

H	K	L	D [mm]
0	0	1	0.26901
6	-4	-3	0.33628
-2	4	-3	0.28021
-6	-1	3	0.33068
5	0	2	0.23539
-2	-3	-4	0.26901
-4	1	1	0.28583
-3	1	-6	0.26901
2	4	3	0.25780
-5	0	-3	0.22418

H	K	L	D [mm]
1	-5	3	0.23538
5	2	-1	0.28023
-1	2	4	0.35869
5	-2	1	0.22417
-6	-3	1	0.23538
3	6	-4	0.32506
5	2	1	0.23538
-4	-3	5	0.33066
-3	2	0	0.29143
1	-2	-4	0.33627

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [ $\text{\AA}$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
<b>Pb1</b>	0.0000	0.27386(2)	0.2500	0.05712(14)
<b>Al1</b>	-0.13894(10)	0.5528(2)	0.30442(12)	0.0729(4)
<b>Cl1</b>	-0.16130(8)	0.3738(2)	0.23241(11)	0.0851(4)
<b>Cl2</b>	-0.02307(8)	0.51887(14)	0.36181(9)	0.0743(3)
<b>Cl3</b>	-0.14229(14)	0.7108(2)	0.2166(2)	0.1098(6)
<b>Cl4</b>	-0.21540(13)	0.5776(2)	0.4068(2)	0.1307(8)
<b>C1</b>	-0.0746(3)	0.0646(5)	0.3883(3)	0.0752(15)
<b>C2</b>	-0.0631(3)	0.1786(5)	0.4363(3)	0.0766(15)
<b>C3</b>	0.0130(3)	0.2232(6)	0.4519(4)	0.084(2)
<b>H3</b>	0.0213(3)	0.2989(6)	0.4845(4)	0.109
<b>C4</b>	0.0765(3)	0.1583(6)	0.4204(4)	0.086(2)
<b>H4</b>	0.1263(3)	0.1908(6)	0.4306(4)	0.112
<b>C5</b>	0.0641(3)	0.0448(6)	0.3739(4)	0.088(2)
<b>H5</b>	0.1057(3)	-0.0006(6)	0.3523(4)	0.115
<b>C6</b>	-0.0107(3)	-0.0007(6)	0.3596(4)	0.082(2)
<b>H6</b>	-0.0183(3)	-0.0785(6)	0.3293(4)	0.107
<b>C12</b>	-0.1293(6)	0.2479(8)	0.4742(6)	0.118(3)
<b>H121</b>	-0.1120(10)	0.3304(25)	0.4970(36)	0.177
<b>H122</b>	-0.1491(23)	0.1974(27)	0.5215(28)	0.177
<b>H123</b>	-0.1695(16)	0.2608(53)	0.4286(12)	0.177
<b>C11</b>	-0.1533(5)	0.0096(9)	0.3698(5)	0.122(3)
<b>H111</b>	-0.1759(17)	-0.0116(64)	0.4249(5)	0.184
<b>H112</b>	-0.1495(6)	-0.0673(37)	0.3344(39)	0.184
<b>H113</b>	-0.1853(12)	0.0720(25)	0.3381(41)	0.184

$U_{ij}$ -Werte [ $\text{\AA}^2$ ] des Temperaturfaktors

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>Pb1</b>	0.0545(2)	0.0612(2)	0.0555(2)	0.000	0.0006(1)	0.000
<b>Al1</b>	0.0628(9)	0.0708(10)	0.0862(11)	-0.0033(8)	0.0131(8)	0.0100(7)
<b>Cl1</b>	0.0584(7)	0.0825(10)	0.1130(11)	-0.0160(8)	-0.0106(7)	0.0004(6)
<b>Cl2</b>	0.0683(8)	0.0829(9)	0.0715(8)	-0.0123(6)	0.0010(6)	-0.0017(6)
<b>Cl3</b>	0.123(2)	0.0854(13)	0.122(2)	0.0200(9)	0.0169(12)	0.0302(10)
<b>Cl4</b>	0.1101(15)	0.146(2)	0.141(2)	0.0047(13)	0.0643(13)	0.0402(13)
<b>C1</b>	0.083(4)	0.079(4)	0.062(3)	0.014(3)	-0.002(3)	-0.010(3)
<b>C2</b>	0.096(4)	0.088(4)	0.046(3)	0.011(3)	0.009(3)	0.010(3)
<b>C3</b>	0.123(6)	0.077(4)	0.050(3)	0.003(2)	-0.009(3)	-0.006(3)
<b>C4</b>	0.078(4)	0.106(5)	0.073(4)	0.021(3)	-0.012(3)	-0.001(3)
<b>C5</b>	0.097(5)	0.093(5)	0.075(4)	0.017(3)	0.009(3)	0.021(4)
<b>C6</b>	0.107(5)	0.070(4)	0.069(4)	0.006(3)	0.003(3)	0.000(3)
<b>C12</b>	0.133(8)	0.135(7)	0.089(5)	0.011(4)	0.044(5)	0.037(5)
<b>C11</b>	0.107(6)	0.145(8)	0.113(6)	0.024(5)	-0.014(5)	-0.044(5)

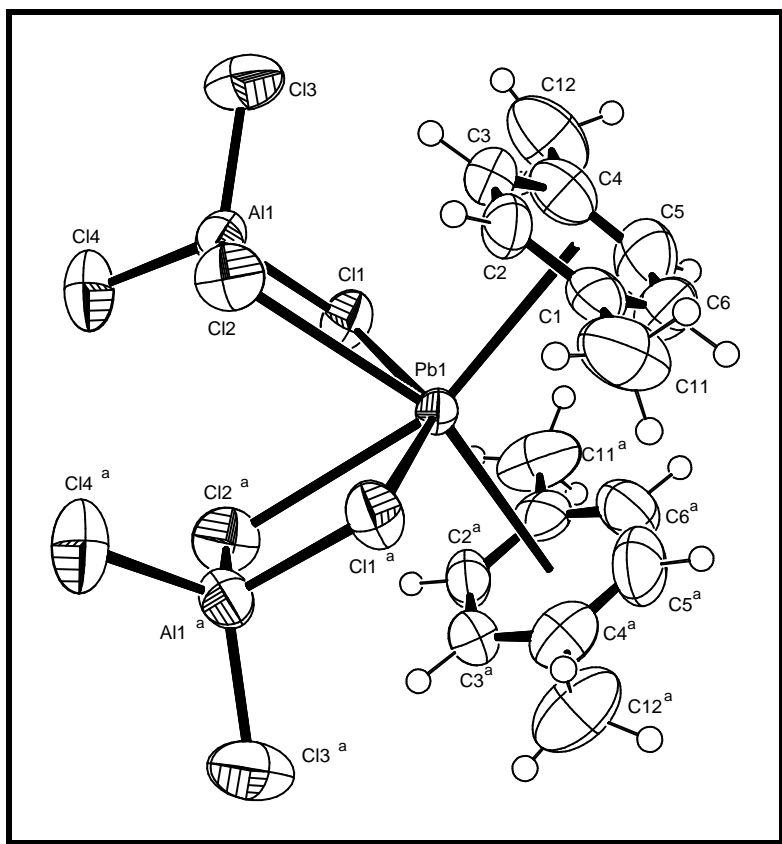
## Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]

Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb1	Cl1	2.969(1)
Pb1	Cl2	3.077(1)
Pb1	C1	3.309(5)
Pb1	C2	3.216(5)
Pb1	C3	3.083(6)
Pb1	C4	3.067(5)
Pb1	C5	3.176(6)
Pb1	C6	3.291(6)
Pb1	Center	2.874(3)
Pb1	Lot	2.859(3)
Al1	Cl1	2.168(2)
Al1	Cl2	2.166(2)
Al1	Cl3	2.100(3)
Al1	Cl4	2.097(2)
C1	C6	1.383(4)
C1	C2	1.391(4)
C1	C11	1.485(8)
C2	C3	1.401(4)
C2	C12	1.488(10)
C3	C4	1.389(4)
C4	C5	1.377(5)
C5	C6	1.380(4)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Center1	Pb1	Center2	108.6(1)
Cl1	Pb1	Cl1a	139.30(6)
Cl2	Pb1	Cl2a	69.34(6)
Cl1	Pb1	Cl2	79.20(5)
Cl1	Pb1	Cl2a	67.38(4)
Cl2	Al1	Cl1	101.46(9)
Cl3	Al1	Cl1	110.43(11)
Cl4	Al1	Cl1	111.70(12)
Cl4	Al1	Cl3	111.74(11)
Cl3	Al1	Cl2	111.83(11)
Cl4	Al1	Cl2	109.26(11)



Ergebnisse der Strukturbestimmung von Bis(tetrachloroaluminato- $\kappa^2 Cl, Cl'$ ) bis(p-xylen)blei (**15**)



[Pb(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) (a: -x, y, -z+0.5)

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [ $\text{\AA}$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
<b>Pb1</b>	0.0000	0.24943(7)	0.2500	0.05203(19)
<b>Al1</b>	0.11920(18)	0.5302(3)	0.40550(14)	0.0541(7)
<b>Cl1</b>	0.16639(15)	0.3512(3)	0.35877(12)	0.0603(6)
<b>Cl2</b>	-0.01667(17)	0.5246(3)	0.33827(14)	0.0695(8)
<b>Cl3</b>	0.14257(19)	0.4988(4)	0.52605(13)	0.0916(10)
<b>Cl4</b>	0.17824(19)	0.7104(3)	0.38224(19)	0.0857(9)
<b>C1</b>	-0.1368(7)	0.0747(11)	0.2949(5)	0.059(3)
<b>C11</b>	-0.2241(7)	0.0617(14)	0.2337(5)	0.101(4)
<b>H111</b>	-0.2516	0.1513	0.2246	0.131
<b>H112</b>	-0.2569	-0.0025	0.2520	0.131
<b>H113</b>	-0.2205	0.0280	0.1847	0.131
<b>C2</b>	-0.1081(6)	0.1833(10)	0.3487(5)	0.055(2)
<b>H2</b>	-0.1454	0.2568	0.3451	0.072
<b>C3</b>	-0.0281(6)	0.1892(10)	0.4068(5)	0.056(2)
<b>H3</b>	-0.0125	0.2657	0.4409	0.073
<b>C4</b>	0.0302(6)	0.0807(13)	0.4151(6)	0.069(3)
<b>C12</b>	0.1171(7)	0.0829(15)	0.4818(6)	0.103(5)
<b>H121</b>	0.1304	-0.0087	0.5046	0.134
<b>H122</b>	0.1162	0.1475	0.5223	0.134
<b>H123</b>	0.1597	0.1111	0.4609	0.134
<b>C5</b>	0.0051(9)	-0.0256(13)	0.3612(8)	0.087(4)
<b>H5</b>	0.0436	-0.0966	0.3633	0.114
<b>C6</b>	-0.0771(9)	-0.0304(13)	0.3028(6)	0.078(3)
<b>H6</b>	-0.0924	-0.1062	0.2682	0.101

U<sub>ij</sub>-Werte [ $\text{\AA}^2$ ] des Temperaturfaktors

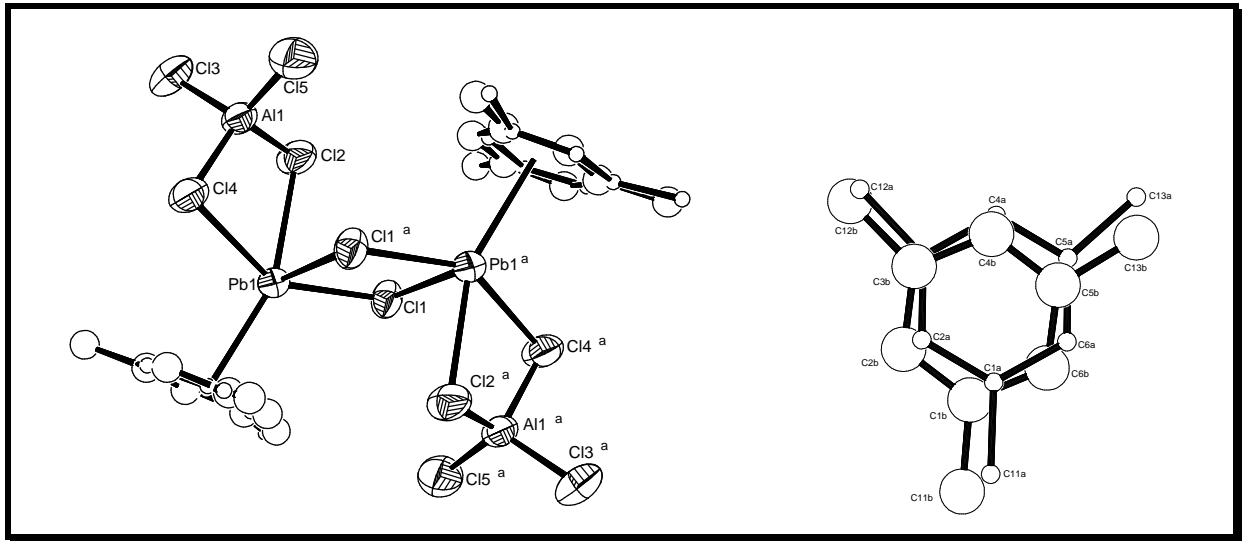
<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Pb1</b>	0.0519(3)	0.0519(3)	0.0526(2)	0.000	0.0193(2)	0.000
<b>Al1</b>	0.0604(18)	0.0463(18)	0.0543(14)	-0.0078(14)	0.0195(14)	-0.0009(16)
<b>Cl1</b>	0.0595(14)	0.0509(16)	0.0670(12)	-0.0092(12)	0.0189(12)	0.0035(13)
<b>Cl2</b>	0.0567(16)	0.078(2)	0.0707(14)	0.0013(15)	0.0200(13)	0.0072(16)
<b>Cl3</b>	0.102(2)	0.116(3)	0.0526(12)	-0.0104(16)	0.0233(14)	0.002(2)
<b>Cl4</b>	0.0880(19)	0.046(2)	0.127(2)	0.0001(14)	0.0440(18)	-0.0059(14)
<b>C1</b>	0.069(7)	0.061(7)	0.053(5)	0.006(5)	0.030(5)	-0.015(6)
<b>C11</b>	0.089(9)	0.134(12)	0.068(6)	0.018(7)	0.015(6)	-0.036(9)
<b>C2</b>	0.065(6)	0.037(5)	0.067(5)	-0.001(5)	0.028(5)	0.004(5)
<b>C3</b>	0.068(6)	0.045(6)	0.054(5)	-0.006(4)	0.022(5)	-0.003(5)
<b>C4</b>	0.053(6)	0.080(9)	0.077(6)	0.021(6)	0.028(6)	0.004(6)
<b>C12</b>	0.069(8)	0.123(12)	0.105(8)	0.047(8)	0.015(7)	0.002(8)
<b>C5</b>	0.100(10)	0.058(8)	0.116(9)	0.005(8)	0.054(9)	0.024(8)
<b>C6</b>	0.101(10)	0.068(8)	0.070(6)	-0.020(6)	0.037(7)	-0.017(8)

## Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]

Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb1	Cl1	2.931(2)
Pb1	Cl2	3.145(2)
Pb1	C1	3.175(8)
Pb1	C2	3.031(8)
Pb1	C3	3.079(8)
Pb1	C4	3.255(9)
Pb1	C5	3.292(11)
Pb1	C6	3.268(11)
Pb1	Center	2.868(4)
Pb1	Lot	2.851(4)
Al1	Cl1	2.183(4)
Al1	Cl2	2.157(4)
Al1	Cl3	2.079(3)
Al1	Cl4	2.109(4)
C1	C2	1.383(12)
C1	C6	1.392(14)
C1	C11	1.483(12)
C2	C3	1.368(12)
C3	C4	1.399(13)
C4	C5	1.364(15)
C4	C12	1.513(13)
C5	C6	1.396(14)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Center1	Pb1	Center2	111.5(1)
Cl1	Pb1	Cl1a	141.1(1)
Cl2	Pb1	Cl2a	65.7(1)
Cl1	Pb1	Cl2a	79.6(1)
Cl2	Al1	Cl1	102.8(1)
Cl3	Al1	Cl1	109.3(2)
Cl4	Al1	Cl1	107.8(2)
Cl3	Al1	Cl2	109.9(2)
Cl3	Al1	Cl4	113.7(2)
Cl4	Al1	Cl2	112.7(2)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von catena-Poly{bis- $\mu$ -chloro-bis[( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzen)blei]-bis( $\mu$ -tetrachloroaluminato- $\kappa^2$ Cl,Cl': $\kappa$ Cl'')} (16)



$\{[\text{Pb}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AlCl}_4)_2]\}_\infty$  (16)  
(a: -x, -y, -z)

Splittagen des  
1,3,5-Trimethylbensens  
(a: 40.87%; b: 59.13%)

Die Bindungslängen zwischen den Ringkohlenstoffatomen ( $C_{\text{Ring}}$ ) und zwischen Ringatomen und Methylgruppenkohlenstoffatomen ( $C_{\text{Methyl}}$ ) der an die Bleizentren gebundener Arene wurden mit Hilfe von statistischen Einschränkungen (Restraints) zu chemisch sinnvollen Größen ( $C_{\text{Ring}}\text{-}C_{\text{Ring}}$  : 1.395 Å;  $C_{\text{Ring}}\text{-}C_{\text{Methyl}}$  : 1.54 Å) verfeinert.

Die beiden Teillagen des aromatischen 1,2,3-Trimethylbensens wurden abwechselnd bezüglich ihrer Lage und ihrer Wichtung bis zum Endergebnis mit Hilfe der „kleinsten Quadratsumme“ verfeinert

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [ $\text{\AA}$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
<b>Pb1</b>	0.18736(6)	0.08572(4)	0.46354(4)	0.0524(3)
<b>Al1</b>	0.3785(5)	0.0221(3)	0.6925(3)	0.0567(13)
<b>Cl1</b>	0.0312(5)	-0.0699(3)	0.3913(3)	0.0607(11)
<b>Cl2</b>	0.3408(6)	-0.0808(3)	0.5715(4)	0.0776(15)
<b>Cl3</b>	0.6034(5)	0.0223(4)	0.7044(4)	0.0807(15)
<b>Cl4</b>	0.3209(5)	0.1763(3)	0.6475(4)	0.0793(15)
<b>Cl5</b>	0.2694(6)	-0.0247(5)	0.8153(3)	0.0996(18)
<b>C1A</b>	0.0927(18)	0.303(2)	0.4254(19)	0.059(5)
<b>C2A</b>	0.0475(18)	0.2411(16)	0.3458(16)	0.052(4)
<b>H2A</b>	-0.0474	0.2221	0.3339	0.062
<b>C3A</b>	0.1447(18)	0.2079(16)	0.2841(16)	0.056(4)
<b>C4A</b>	0.2847(18)	0.2416(16)	0.2986(16)	0.066(5)
<b>H4A</b>	0.3497	0.2194	0.2573	0.079
<b>C5A</b>	0.3276(18)	0.3086(16)	0.3749(16)	0.058(5)
<b>C6A</b>	0.2304(18)	0.3418(16)	0.4366(16)	0.059(5)
<b>H6A</b>	0.2574	0.3899	0.4852	0.070
<b>C11A</b>	-0.016(6)	0.339(5)	0.491(5)	0.107(11)
<b>H111A</b>	-0.1037	0.3020	0.4747	0.161
<b>H112A</b>	-0.0326	0.4133	0.4819	0.161
<b>H113A</b>	0.0181	0.3258	0.5568	0.161
<b>C12A</b>	0.135(11)	0.150(6)	0.188(3)	0.080(8)
<b>H121A</b>	0.0777	0.1901	0.1403	0.120
<b>H122A</b>	0.0935	0.0824	0.1949	0.120

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>H123A</b>	0.2287	0.1422	0.1683	0.120
<b>C13A</b>	0.483(2)	0.335(4)	0.369(4)	0.076(7)
<b>H131A</b>	0.5034	0.4026	0.3980	0.114
<b>H132A</b>	0.5006	0.3379	0.3021	0.114
<b>H133A</b>	0.5415	0.2827	0.4016	0.114
<b>C1B</b>	0.0427(14)	0.2912(17)	0.4255(14)	0.059(5)
<b>C2B</b>	0.0152(13)	0.2266(11)	0.3453(11)	0.052(4)
<b>H2B</b>	-0.0738	0.1961	0.3318	0.062
<b>C3B</b>	0.1207(13)	0.2077(11)	0.2853(11)	0.056(4)
<b>C4B</b>	0.2549(13)	0.2510(11)	0.3070(11)	0.066(5)
<b>H4B</b>	0.3255	0.2384	0.2668	0.079
<b>C5B</b>	0.2835(13)	0.3132(11)	0.3886(11)	0.058(5)
<b>C6B</b>	0.1779(13)	0.3321(11)	0.4487(11)	0.059(5)
<b>H6B</b>	0.1978	0.3721	0.5043	0.070
<b>C11B</b>	-0.072(4)	0.323(4)	0.489(3)	0.107(11)
<b>H111B</b>	-0.1550	0.3448	0.4485	0.161
<b>H112B</b>	-0.0377	0.3807	0.5295	0.161
<b>H113B</b>	-0.0941	0.2648	0.5277	0.161
<b>C12B</b>	0.112(8)	0.139(4)	0.195(2)	0.080(8)

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
<b>H121B</b>	0.0386	0.0879	0.1984	0.120
<b>H122B</b>	0.2013	0.1044	0.1921	0.120
<b>H123B</b>	0.0912	0.1823	0.1393	0.120
<b>C13B</b>	0.4364(17)	0.351(3)	0.399(3)	0.076(7)
<b>H131B</b>	0.4977	0.2944	0.3850	0.114
<b>H132B</b>	0.4616	0.3743	0.4645	0.114
<b>H133B</b>	0.4465	0.4081	0.3557	0.114

U<sub>ij</sub>-Werte [ $\text{\AA}^2$ ] des Temperaturfaktors

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>Pb1</b>	0.0530(5)	0.0517(3)	0.0504(4)	0.0056(3)	-0.0049(3)	-0.0032(3)
<b>Al1</b>	0.053(3)	0.055(3)	0.059(3)	-0.001(2)	-0.011(2)	0.005(2)
<b>Cl1</b>	0.058(3)	0.071(2)	0.054(2)	-0.0099(18)	0.007(2)	-0.0157(18)
<b>Cl2</b>	0.095(4)	0.055(2)	0.075(3)	-0.010(2)	-0.028(3)	0.004(2)
<b>Cl3</b>	0.060(3)	0.097(3)	0.081(3)	-0.025(2)	-0.017(2)	0.014(2)
<b>Cl4</b>	0.086(4)	0.055(2)	0.087(3)	-0.003(2)	-0.037(3)	0.0033(19)
<b>Cl5</b>	0.102(5)	0.122(4)	0.074(4)	0.018(3)	0.002(3)	-0.010(3)



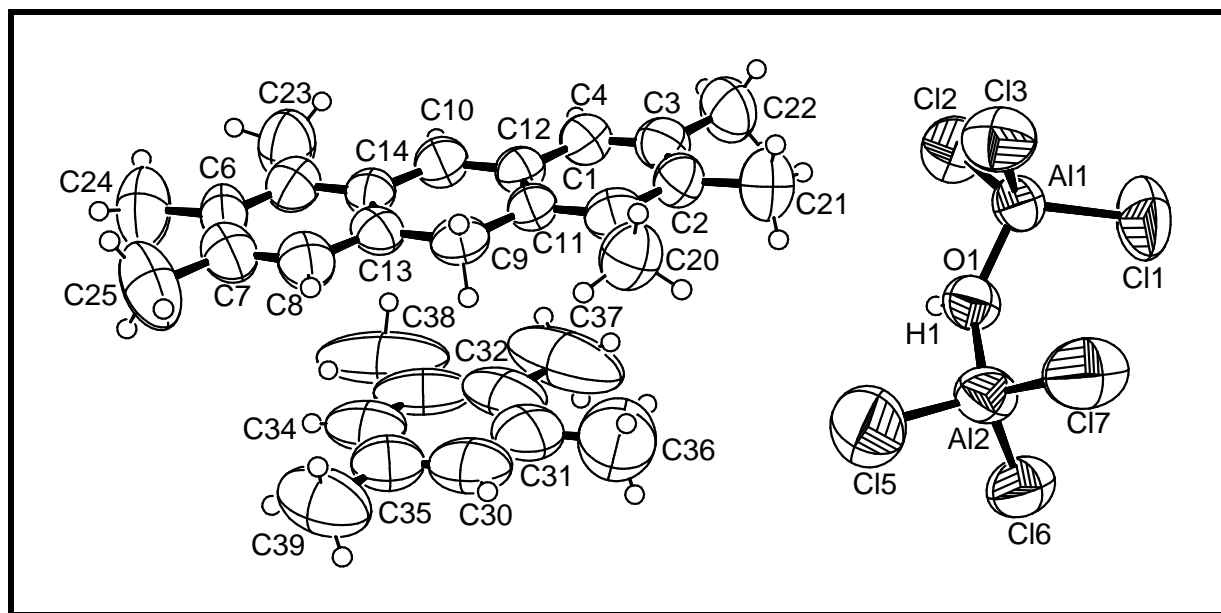
Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]

Atom1	Atom2	Abstand [Å]
Pb1	Cl1	2.612(4)
Pb1	C2A	2.81(2)
Pb1	C2B	2.836(16)
Pb1	Cl2	2.902(4)
Pb1	Cl4	2.972(4)
Pb1	Cl1	3.048(5)
Al1	Cl4	2.116(6)
Al1	Cl3	2.121(7)
Al1	Cl2	2.136(6)
Al1	Cl5	2.1719(10)
Cl1	Pb1	3.048(5)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl1	Pb1	Cl2	83.07(13)
C2A	Pb1	Cl2	175.5(4)
Cl1	Pb1	Cl4	143.18(14)
Cl2	Pb1	Cl4	71.97(11)
Cl1	Pb1	Cl1	78.95(13)
Cl2	Pb1	Cl1	86.92(14)
Cl4	Pb1	Cl1	73.22(14)
Cl4	Al1	Cl3	104.4(3)
Cl4	Al1	Cl2	108.5(3)
Cl3	Al1	Cl2	98.4(3)
Cl4	Al1	Cl5	111.0(3)
Cl3	Al1	Cl5	119.7(3)
Cl2	Al1	Cl5	113.5(3)
Al1	Cl2	Pb1	89.73(17)
Al1	Cl4	Pb1	88.26(18)
Pb1	Cl1	Pb1	101.05(13)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von [(1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium)][hexachloro- $\mu$ -hydroxodialuminat] — (1,2,3,5-Tetramethylbenzen)

(1/1) (17)



[(1,2,3,5,6,7-Me<sub>6</sub>C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>) (1,2,3,5-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)] [Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>( $\mu$ -OH)] (17)

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [ $\text{\AA}$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
<b>Al1</b>	0.47682(12)	0.57996(5)	0.74225(11)	0.0843(4)
<b>Al2</b>	0.33900(12)	0.48445(6)	0.84160(12)	0.0980(5)
<b>Cl1</b>	0.35919(16)	0.64961(6)	0.73402(14)	0.1508(7)
<b>Cl2</b>	0.66243(12)	0.60507(5)	0.80757(12)	0.1209(5)
<b>Cl3</b>	0.44065(14)	0.53745(6)	0.60262(11)	0.1183(5)
<b>O1</b>	0.4606(3)	0.52803(13)	0.8317(2)	0.0905(8)
<b>H1</b>	0.530(3)	0.526(2)	0.883(3)	0.14(2)
<b>Cl5</b>	0.39589(18)	0.39735(7)	0.8569(2)	0.1841(9)
<b>Cl6</b>	0.31225(12)	0.51183(7)	0.97647(11)	0.1260(5)
<b>Cl7</b>	0.18390(13)	0.50133(9)	0.71450(12)	0.1522(7)
<b>C1</b>	0.8126(3)	0.34107(17)	0.8107(3)	0.0808(11)
<b>C2</b>	0.8161(4)	0.40273(17)	0.8109(3)	0.0813(11)
<b>C3</b>	0.9261(5)	0.43322(15)	0.8536(4)	0.0887(12)
<b>C4</b>	1.0317(4)	0.40273(18)	0.8955(3)	0.0830(11)
<b>H4</b>	1.1045	0.4228	0.9238	0.100
<b>C5</b>	1.2674(4)	0.21995(19)	0.9866(3)	0.0865(12)
<b>C6</b>	1.2683(4)	0.1589(2)	0.9864(3)	0.0953(14)
<b>C7</b>	1.1590(5)	0.12769(16)	0.9428(3)	0.0934(13)
<b>C8</b>	1.0495(4)	0.15665(19)	0.9011(3)	0.0900(13)
<b>H8</b>	0.9777	0.1358	0.8725	0.108
<b>C9</b>	0.9289(3)	0.24736(15)	0.8574(3)	0.0749(11)
<b>H91</b>	0.8693(16)	0.2307(7)	0.882(2)	0.090
<b>H92</b>	0.882(2)	0.2308(7)	0.7919(13)	0.090

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C10</b>	1.1472(4)	0.31175(17)	0.9405(3)	0.0786(11)
<b>H10</b>	1.2182	0.3333	0.9674	0.094
<b>C11</b>	0.9249(3)	0.31091(14)	0.8550(3)	0.0676(10)
<b>C12</b>	1.0331(3)	0.34158(16)	0.8970(3)	0.0698(10)
<b>C13</b>	1.0469(3)	0.21764(16)	0.9021(3)	0.0714(10)
<b>C14</b>	1.1543(4)	0.24967(16)	0.9436(3)	0.0711(10)
<b>C20</b>	0.6960(4)	0.3087(2)	0.7656(4)	0.1064(15)
<b>H201</b>	0.6333	0.3282	0.7821	0.160
<b>H202</b>	0.7058	0.2700	0.7925	0.160
<b>H203</b>	0.6740	0.3071	0.6933	0.160
<b>C21</b>	0.6990(4)	0.4358(2)	0.7624(4)	0.1197(17)
<b>H211</b>	0.6373	0.4198	0.7846	0.180
<b>H212</b>	0.6737	0.4326	0.6900	0.180
<b>H213</b>	0.7115	0.4758	0.7818	0.180
<b>C22</b>	0.9300(5)	0.49893(15)	0.8532(5)	0.1171(17)
<b>H221</b>	1.0126	0.5118	0.8839	0.176
<b>H222</b>	0.8826	0.5139	0.8909	0.176
<b>H223</b>	0.8972	0.5127	0.7846	0.176
<b>C23</b>	1.3830(4)	0.2535(2)	1.0304(5)	0.1296(19)
<b>H231</b>	1.4504	0.2294	1.0326	0.194
<b>H232</b>	1.3927	0.2659	1.0978	0.194
<b>H233</b>	1.3802	0.2868	0.9888	0.194

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C24</b>	1.3878(5)	0.1273(2)	1.0353(5)	0.147(2)
<b>H241</b>	1.4515	0.1481	1.0224	0.221
<b>H242</b>	1.3815	0.0889	1.0073	0.221
<b>H243</b>	1.4060	0.1247	1.1071	0.221
<b>C25</b>	1.1607(6)	0.06214(17)	0.9408(5)	0.149(2)
<b>H251</b>	1.0799	0.0480	0.9057	0.223
<b>H252</b>	1.1897	0.0476	1.0091	0.223
<b>H253</b>	1.2134	0.0493	0.9065	0.223
<b>C30</b>	0.8134(7)	0.2045(3)	1.0584(5)	0.139(2)
<b>H30</b>	0.7351	0.1904	1.0258	0.166
<b>C31</b>	0.8304(7)	0.2629(3)	1.0711(5)	0.132(2)
<b>C32</b>	0.9467(7)	0.2863(2)	1.1159(5)	0.138(3)
<b>C33</b>	1.0429(6)	0.2466(3)	1.1514(5)	0.147(3)
<b>C34</b>	1.0226(6)	0.1870(3)	1.1385(4)	0.1224(18)
<b>H34</b>	1.0879	0.1615	1.1618	0.147
<b>C35</b>	0.9079(6)	0.1658(2)	1.0920(4)	0.1188(18)
<b>C36</b>	0.7215(10)	0.3025(5)	1.0340(8)	0.266(6)
<b>H361</b>	0.6716	0.2917	0.9662	0.399
<b>H362</b>	0.7483	0.3418	1.0343	0.399
<b>H363</b>	0.6753	0.2991	1.0778	0.399

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U<sub>(eq)</sub></b>
<b>C37</b>	0.9631(11)	0.3503(3)	1.1289(7)	0.266(6)
<b>H371</b>	0.9011	0.3697	1.0746	0.398
<b>H372</b>	1.0416	0.3609	1.1279	0.398
<b>H373</b>	0.9572	0.3616	1.1925	0.398
<b>C38</b>	1.1764(8)	0.2570(5)	1.2035(6)	0.260(6)
<b>H381</b>	1.1895	0.2805	1.2627	0.390
<b>H382</b>	1.2078	0.2767	1.1580	0.390
<b>H383</b>	1.2175	0.2206	1.2231	0.390
<b>C39</b>	0.8826(7)	0.1018(2)	1.0747(5)	0.173(3)
<b>H391</b>	0.9531	0.0802	1.1145	0.259
<b>H392</b>	0.8634	0.0931	1.0042	0.259
<b>H393</b>	0.8152	0.0915	1.0945	0.259

U<sub>ij</sub>-Werte [ $\text{\AA}^2$ ] des Temperaturfaktors

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<b>Al1</b>	0.0941(9)	0.0661(6)	0.0951(10)	0.0017(6)	0.0366(7)	0.0037(6)
<b>Al2</b>	0.0805(9)	0.1104(10)	0.0981(11)	0.0124(8)	0.0253(7)	-0.0128(7)
<b>Cl1</b>	0.1648(14)	0.1125(10)	0.1667(16)	0.0038(9)	0.0486(11)	0.0616(10)
<b>Cl2</b>	0.1110(9)	0.0891(7)	0.1640(14)	-0.0107(8)	0.0505(9)	-0.0249(7)
<b>Cl3</b>	0.1429(12)	0.1125(9)	0.1067(11)	-0.0178(7)	0.0531(9)	-0.0155(8)
<b>O1</b>	0.0733(19)	0.104(2)	0.087(2)	0.0167(16)	0.0196(16)	-0.0041(15)
<b>Cl5</b>	0.1670(16)	0.1032(10)	0.300(3)	0.0159(13)	0.1048(17)	-0.0147(10)
<b>Cl6</b>	0.0887(8)	0.1920(14)	0.0940(10)	0.0169(9)	0.0283(7)	0.0047(9)
<b>Cl7</b>	0.0936(9)	0.2399(19)	0.1022(12)	0.0124(11)	0.0091(7)	-0.0291(11)
<b>C1</b>	0.086(3)	0.090(3)	0.071(3)	-0.010(2)	0.032(2)	-0.007(2)
<b>C2</b>	0.089(3)	0.078(3)	0.081(3)	-0.002(2)	0.036(2)	0.011(2)
<b>C3</b>	0.103(3)	0.079(3)	0.093(4)	0.001(2)	0.045(3)	0.000(3)
<b>C4</b>	0.088(3)	0.080(3)	0.087(3)	0.002(2)	0.038(2)	0.004(2)
<b>C5</b>	0.082(3)	0.100(3)	0.074(3)	-0.004(2)	0.024(2)	0.007(2)
<b>C6</b>	0.119(4)	0.087(3)	0.079(3)	0.008(2)	0.033(3)	0.038(3)
<b>C7</b>	0.131(4)	0.083(3)	0.063(3)	-0.003(2)	0.029(3)	0.012(3)
<b>C8</b>	0.111(3)	0.092(3)	0.063(3)	0.000(2)	0.026(2)	0.013(3)
<b>C9</b>	0.078(3)	0.089(3)	0.061(3)	-0.008(2)	0.029(2)	-0.009(2)
<b>C10</b>	0.074(3)	0.082(3)	0.079(3)	-0.003(2)	0.028(2)	-0.005(2)
<b>C11</b>	0.076(3)	0.071(2)	0.061(3)	-0.0004(18)	0.030(2)	0.006(2)
<b>C12</b>	0.075(3)	0.072(2)	0.066(3)	-0.0004(19)	0.030(2)	0.001(2)

Fortsetzung

<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>C13</b>	0.094(3)	0.071(2)	0.051(3)	-0.0014(18)	0.028(2)	0.001(2)
<b>C14</b>	0.077(3)	0.080(2)	0.058(3)	0.0015(19)	0.026(2)	0.007(2)
<b>C20</b>	0.088(3)	0.106(3)	0.121(4)	-0.012(3)	0.032(3)	-0.005(3)
<b>C21</b>	0.118(4)	0.099(3)	0.139(5)	0.002(3)	0.042(3)	0.027(3)
<b>C22</b>	0.130(4)	0.072(3)	0.152(5)	0.005(3)	0.054(4)	0.004(3)
<b>C23</b>	0.098(4)	0.121(4)	0.162(6)	0.002(4)	0.037(4)	0.014(3)
<b>C24</b>	0.143(5)	0.135(4)	0.142(6)	0.003(4)	0.025(4)	0.059(4)
<b>C25</b>	0.211(7)	0.084(3)	0.120(5)	-0.002(3)	0.020(4)	0.030(4)
<b>C30</b>	0.178(7)	0.162(6)	0.098(5)	-0.003(4)	0.077(5)	-0.028(5)
<b>C31</b>	0.186(7)	0.144(5)	0.091(5)	0.010(4)	0.081(5)	0.011(5)
<b>C32</b>	0.249(9)	0.114(5)	0.081(5)	-0.019(3)	0.095(6)	-0.048(5)
<b>C33</b>	0.167(7)	0.219(8)	0.066(4)	-0.030(5)	0.057(4)	-0.100(6)
<b>C34</b>	0.165(6)	0.155(5)	0.063(4)	-0.009(3)	0.060(4)	-0.033(4)
<b>C35</b>	0.141(5)	0.145(5)	0.082(4)	0.005(4)	0.053(4)	-0.006(5)
<b>C36</b>	0.325(13)	0.325(13)	0.202(11)	0.112(9)	0.160(10)	0.156(11)
<b>C37</b>	0.55(2)	0.145(6)	0.174(9)	-0.039(5)	0.219(11)	-0.105(9)
<b>C38</b>	0.363(14)	0.348(13)	0.120(7)	-0.077(7)	0.149(8)	-0.206(12)
<b>C39</b>	0.256(9)	0.137(5)	0.135(6)	-0.017(4)	0.082(6)	-0.058(5)



## Lebenslauf

Name: Franz-Georg Wittmer  
Geburtsdatum/ -ort: 29. April 1969 in Daun/Eifel  
Familienstand: verheiratet seit 13.10.1995  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Eltern: Hermann Wittmer und Gertrud Wittmer geb. Stahlheber

---

### Schulbildung:

1975 -1979 Grundschule Lissendorf/Eifel  
1979 - 1988 St. Matthias Gymnasium Gerolstein  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Juli 1988 - Ableistung der Allgemeinen Wehrpflicht  
September 1989

### Studium

an der Universität Kaiserslautern

Oktober 1989 - Grundstudium der Chemie

Oktober 1991

November 1991 - Hauptstudium der Chemie

Januar 1996

Februar 1996 -

April 1999

Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank,  
Universität Kaiserslautern

30. April 1999

Tag der wissenschaftlichen Aussprache

**Dank:**

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meines Studiums, innerhalb und außerhalb der Universität, freundlich begleitet und durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderen Dank gilt meiner Frau Tatjana, die in dieser Zeit viel Geduld beweisen mußte.