

# Inaugural – Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Timo Söhner

aus Heilbronn

Ausgeführt am Organisch-Chemischen Institut

der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

unter Betreuung von Prof. Dr. Bernd F. Straub

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2014



# Synthese von halogenfreien, wasserstabilen, lipophilen Aluminat-Estern

Gutachter

Prof. Dr. Bernd. F. Straub

Prof. Dr. Oliver Trapp





# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernd F. Straub, für die Möglichkeit meine Doktorarbeit auf einem hoch interessanten und vielseitigen Thema in seiner Arbeitsgruppe unter vorbildlicher Betreuung durchzuführen, ganz herzlich bedanken.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Georg Ebert, Wiebke Wackerow, Sven Mehlhose, Charlotte Over und Felix Braun für die tatkräftige Unterstützung bei der Erforschung der Chemie der lipophilen Anionen.

Ich danke den verschiedenen analytischen Abteilungen der Universität für ihre Unterstützung bei der Messung von IR-, NMR-, MS-Spektren, Röntgenstrukturanalysen und Elementaranalysen.

Ich danke Mascha Jäkel und Lydia Roßberg (AK Helmchen) für die Messung der Enantioselektivitäten sowie Alexandra Ziesak (AK Himmel) für die cyclovoltammetrischen Messungen.

Ich danke Irene und Christian Loos, Simone Weber, Ata Makerem, Dennis Reinhard und Marie-Louise Morkos für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich danke meinen Eltern und meiner Schwester für die uneingeschränkte Unterstützung, auf die ich mich immer verlassen konnte.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Tine, die mich stets unterstützt hat.



## **Betreuung und Mitwirkung von Studierenden**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Studierende betreut: Frau Wiebke Wackerow (April – Juni 2012, im Rahmen des Organisch-Chemischen Fortgeschrittenenpraktikums), Herr Georg Ebert (April – Juni 2012, Bachelorarbeit: „Synthese von schwefelhaltigen lipophilen Anionen“), Herr Sven Mehlhose (Januar – März 2013, im Rahmen des Organisch-Chemischen Fortgeschrittenenpraktikums), Frau Charlotte Over (Februar – April 2013, im Rahmen des Organisch-Chemischen Fortgeschrittenenpraktikums) und Herr Felix Braun (April – Juni 2013, Bachelorarbeit: „Das Aletbat-Anion in der asymmetrischen Iridium-katalysierten Hydrierung“)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Abstract .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Kurzzusammenfassung .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Kenntnisstand .....</b>	<b>12</b>
5.1	Schwach koordinierende Anionen .....	12
5.2	Halogenhaltige schwach koordinierende Anionen .....	13
5.2.1	Nachteile halogenhaltiger Verbindungen.....	13
5.2.1.1	Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).....	13
5.2.1.2	Per- und polyfluorierte Verbindungen.....	13
5.2.2	Borate .....	14
5.2.3	Hochfluorierte Alkoxyaluminate .....	17
5.2.4	Halogenhaltige Carborate.....	18
5.2.5	Antimonate/ Niobate / Tantalate.....	19
5.2.6	Aluminate mit Perfluoro-bis-anilido-Liganden .....	20
5.2.7	Phosphatester.....	20
5.3	Halogenfreie Aluminate- und Borate .....	21
5.3.1	Borate .....	21
5.3.2	Carborate.....	22
5.3.3	Lipophile Aluminat- und Boratester .....	23
5.4	Anwendungen von schwach koordinierenden Anionen .....	25
5.4.1	Anwendung in der Elektrochemie .....	25
5.4.2	Anwendungen in der Homogenkatalyse .....	26
5.4.3	Durch Hauptgruppenelemente-katalysierte Reaktionen .....	27
5.4.4	Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen .....	28
5.4.5	Übergangsmetall-NHC-katalysierte Reaktionen.....	29

## Inhaltsverzeichnis

5.4.6	Iridium-katalysierte Hydrierung .....	30
5.4.7	Katalysen in überkritischem CO <sub>2</sub> .....	34
<b>6</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>Diskussion und Ergebnisse .....</b>	<b>40</b>
7.1	Aluminat-Ester auf Basis von alkylierten [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diolen.....	40
7.1.1	Synthese des Alubat-Anions.....	41
7.1.2	Synthese des Alphebat-Anions.....	43
7.2	Aluminat-Ester auf Basis von Dimethylmethylen-verbrückten Bisphenolaten.....	47
7.2.1	Synthese des Almebat-Anions.....	47
7.2.2	Synthese des Bisphenols .....	47
7.2.3	Synthese der Alkalimetall-Komplexe des Almebat-Anions .....	50
7.2.4	Ligandenaustausch und –eliminierung.....	53
7.2.5	Salzmetathese und Hydrolysestabilitäten.....	55
7.2.6	Dynamische Umwandlung und NMR-Koaleszenzen.....	57
7.2.7	Eliminierung der Halogenidliganden von Übergangsmetall-Komplexen .....	60
7.2.8	Synthese des IPrCu(MeCN)-Almebats und CuAAC-Katalyse .....	61
7.2.9	Versuchte Synthese eines Tritylcarbokations.....	65
7.2.10	Grenzen der Erhöhung des sterischen Anspruchs.....	66
7.3	Aluminat-Ester auf Basis sulfid- und sulfonverbrückter Bisphenolate.....	67
7.3.1	Synthese der sulfid- und sulfonverbrückten Bisphenole.....	68
7.3.2	Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester.....	69
7.3.3	Salzmetathese mit Tetraphenylphosphoniumbromid .....	73
7.4	Aluminat-Ester auf Basis von Ethylen-verbrückten Bisphenolaten.....	74
7.4.1	Synthese des Ethylen-verbrückten Bisphenols .....	74
7.4.1.1	Synthese durch Verwendung einer Schutzgruppe.....	74
7.4.1.2	Synthese ohne Verwendung einer Schutzgruppe.....	78
7.4.2	Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester.....	83
7.4.2.1	Synthese des Na(thf) <sub>2</sub> -Aletbats .....	83

7.4.2.2	Synthese des Na(aceton) <sub>2</sub> -Aletbats.....	86
7.4.2.3	Synthese des Na(thf) <sub>2</sub> -Aletpats und des Na(thf) <sub>2</sub> -Alphetbats.....	87
7.4.2.4	Synthese der Li(thf) <sub>4</sub> -Aluminat-Ester .....	92
7.4.2.5	Synthese des K(thf) <sub>4</sub> -Aletbats (32a) und des Cs-Aletbats (32b).....	93
7.4.3	Versuchte Synthese der Boranaloge der Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester .....	96
7.4.4	Salzmetathesen der Na(thf) <sub>2</sub> -Aluminat-Ester mit Tetraphenylphosphonium-bromid .....	97
7.4.5	Salzmetathesen der Na(thf) <sub>2</sub> -Aluminat-Ester mit Tetraphenylphosphonium-bromid in nicht-chlorierten Lösungsmitteln.....	97
7.4.6	NMR-Spektren und Konformationen der Aluminat-Ester .....	100
7.4.7	Hydrolysestabilitäten.....	105
7.4.8	Zusammenfassung der Hydrolysestabilitäten .....	106
7.4.9	Imidazoliumsalze der Aluminat-Ester.....	110
7.4.10	Tetrabutylammoniumsalze und Löslichkeit.....	112
7.4.11	Cyclovoltammetrische Untersuchung des NBu <sub>4</sub> -Aletpats (42b).....	116
7.4.12	Synthese der aktivierten Alkalimetall-Aluminat-Ester .....	119
7.4.13	Versuchte Synthese von reaktiven Carbokationen .....	122
7.4.14	Versuchte Synthese der Aletbatsäure .....	124
7.4.15	Synthese der Gold-Aluminat-Ester .....	126
7.4.16	Synthese der [Ir(PHOX)(cod)-Aluminat-Ester und deren Anwendung in der Iridium-katalysierten Hydrierung .....	133
7.4.16.1	Synthese der Katalysatorkomplexe.....	133
7.4.16.2	Asymmetrische Hydrierung von Iminen.....	136
7.4.16.3	Asymmetrische Hydrierung von aliphatischen Enonen .....	138
7.4.17	Synthese des Bis(acetonitril)-Kupfer-Aletbats.....	144
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>146</b>
8.1	Benennung der Aluminat-Anionen.....	146
8.2	Zusammenfassung.....	147
8.3	Ausblick .....	159

<b>9</b>	<b>Experimental Section / Experimenteller Teil.....</b>	<b>162</b>	
9.1	General procedures.....	162	
9.2	Syntheses.....	165	
9.2.1	4-( <i>tert</i> -Butyl)-2-(5-butylnonane-5-yl)phenol (1) .....	165	
9.2.2	5,5'-Di- <i>tert</i> -butyl-3,3'-bis(5-butylnonane-5-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (2) .....	166	
9.2.3	4-( <i>tert</i> -Butyl)-2-(1,1-diphenylethyl)phenol (3) .....	167	
9.2.4	Synthesis of 5,5'-di- <i>tert</i> -butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]- 2,2'-diol (4).....	168	
9.2.5	Synthesis of Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium alphebate (5) .....	170	
9.2.6	Tetraphenylphosphonium alphebate (6).....	171	
9.2.7	6,6'-(Propane-2,2-diyl)bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol) (7) .....	173	
9.2.8	Bis(tetrahydrofuran)lithium almebate (8).....	174	
9.2.9	Bis(tetrahydroforan)sodium almebate (9) .....	175	
9.2.10	Bis(acetone)sodium almebate (10) .....	178	
9.2.11	Sodium almebate (11) .....	179	
9.2.12	Tetraphenylphosphonium almebate (12).....	180	
9.2.13	Tetrabutylammonium almebate (13) .....	183	
9.2.14	[Bis-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazole-2-ylidene]-(dimethylsulfide) gold .....	almebate (14) .....	185
9.2.15	[1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene] copper(I) chloride (15) .....	187	
9.2.16	Mono acetonitrile [1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene .....	copper(I)] almebate (16) .....	188
9.2.17	Bis[1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene] copper(I) .....	almebate (17) .....	190
9.2.18	1-Benzyl-4-phenyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole .....	192	
9.2.19	1-Benzyl-4-butyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole .....	193	
9.2.20	2-(1-Benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)propane-2-ol .....	193	
9.2.21	1,4-Dibenzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole.....	194	



9.2.22	6,6'-Thiobis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol) (18) .....	195
9.2.23	6,6'-Sulfonylbis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol) (19) .....	196
9.2.24	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium bis[6,6'-thiobis(2,4-di- <i>tert</i> -butylpheno-lato)] aluminate(III) (20) .....	197
9.2.25	Bis(tetrahydrofuran)sodium bis[6,6'-thiobis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolato)] .....	
	aluminate(III) (21) .....	199
9.2.26	Tetrakis(tetrahydrofuran)sodium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolato)]- aluminate (III) (22) .....	200
9.2.27	Tetraphenylphosphonium bis[6,6'-thiobis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolato)] .....	
	aluminate(III) (23) .....	202
9.2.28	Tetraphenylphosphonium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolato)] aluminate(III) (24) .....	203
9.2.29	2,4,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran (25) .....	205
9.2.30	1,2-Bis[2-(benzyloxy)-3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl]ethane (26) .....	206
9.2.31	6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol) (28a) .....	208
9.2.32	2-(Bromomethyl)-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol (27a) .....	209
9.2.33	6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol) (28a) .....	210
9.2.34	2-(Bromomethyl)-4,6-di- <i>tert</i> -pentylphenol (27b) .....	211
9.2.35	6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di- <i>tert</i> -pentylphenol) (28b) .....	212
9.2.36	2-(Bromomethyl)-4- <i>tert</i> -butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenol (27c).....	214
9.2.37	6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis[4- <i>tert</i> -butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (28c).....	215
9.2.38	Bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (29a) .....	216
9.2.39	Tetrakis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (29a2) .....	218
9.2.40	Bis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (29b) .....	218
9.2.41	Tetrakis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (29b2).....	219
9.2.42	Bis(tetrahydrofuran)sodium alphetbate (29c) .....	220
9.2.43	Bis(acetone)sodium aletbate (30) .....	221
9.2.44	Hexakis(acetone)sodium aletbate (30a).....	222
9.2.45	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium aletbate (31a).....	223

## Inhaltsverzeichnis

9.2.46	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium aletpate (31b) .....	224
9.2.47	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium alphetbate (31c).....	226
9.2.48	Tetrakis(tetrahydrofuran)potassium aletbate (32a) .....	227
9.2.49	Cesium aletbate (32b) .....	229
9.2.50	Tetraphenylphosphonium aletbate (33a) .....	230
9.2.51	Tetraphenylphosphonium aletpate (33b) .....	232
9.2.52	Tetraphenylphosphonium alphetbate (33c) .....	234
9.2.53	General procedure for the synthesis of alkylmethylimidazolium salts .....	236
9.2.54	Ethylmethylimidazolium aletbate (34) .....	237
9.2.55	Butylmethylimidazolium aletbate (35).....	238
9.2.56	Hexylmethylimidazolium aletbate (36) .....	239
9.2.57	Octylmethylimidazolium aletbate (37).....	240
9.2.58	Butylmethylimidazolium bortebrate (38) .....	241
9.2.59	Butylmethylimidazolium almebrate (39) .....	243
9.2.60	Butylmethylimidazolium aletpate (40).....	244
9.2.61	Butylmethylimidazolium alphetbate (41).....	245
9.2.62	Tetrabutylammonium aletbate (42a).....	246
9.2.63	Tetrabutylammonium aletpate (42b).....	249
9.2.64	Tetrabutylammonium alphetbate (42c).....	250
9.2.65	General procedure for the elimination of thf ligands from adducts of .....	
	alkali metals with aluminate ester: .....	252
9.2.66	Lithium aletbate (43) .....	253
9.2.67	Sodium aletbate (44a) .....	254
9.2.68	Sodium aletpate (44b) .....	255
9.2.69	Sodium alphetbate (44c) .....	256
9.2.70	[Bis-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden](dimethylsulfid)gold .....	
	aletbate (45a) .....	257
9.2.71	[Bis-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden](dimethylsulfid)gold .....	
	aletpate (45b) .....	259

9.2.72	IPr**(dimethylsulfid)gold aletbate (46a) .....	262
9.2.73	IPr**(3-hexyne)gold aletbate (46b) .....	264
9.2.74	[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2-(diphenylphosphino)-phenyl]-4- <i>tert</i> -butyl}- iridium(I)] aletbate (47a) .....	265
9.2.75	[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2-(di- <i>o</i> -tolylphosphino)-phenyl]-4- <i>tert</i> -butyl}- iridium(I)] aletbate (47b) .....	267
9.2.76	[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl]-4-isopropyl- oxazolin}-iridium(I)] aletbate (47b) .....	269
9.2.77	[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2-(diphenylphosphino)-phenyl]-4- <i>tert</i> -butyl}- iridium(I)] altebate (48a) .....	271
9.2.78	[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2-(di- <i>o</i> -tolylphosphino)-phenyl]-4- <i>tert</i> -butyl}- iridium(I)] altebate (48b) .....	272
9.2.79	(E)-N-(1-Phenylethyliden)aniline (49).....	274
9.2.80	(R)-N-(1-Phenylethyl)aniline (50).....	275
9.2.81	E-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-one (51).....	276
9.2.82	(S)-2-Methyl-1-phenylpentan-3-one (52).....	276
9.2.83	Bis(acetonitrile)copper(I) aletbate (53).....	277
9.3	Hydrolysis studies.....	279
9.3.1	Alphebate anion .....	279
9.3.2	Almebate anion .....	279
9.3.3	Aletbate anion .....	280
9.3.4	Aletpate anion .....	281
9.3.5	Alphetbate anion .....	282
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>283</b>
<b>11</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>291</b>
11.1	Strukturen der Aluminat-Ester-Anionen .....	291
11.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen .....	292
11.3	Ausgewählte NMR-Spektren .....	353



# 1 Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl-
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR)
Atm	Atmosphäre (Druckeinheit)
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
[BARF <sub>20</sub> ]	[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
[BARF <sub>24</sub> ]	Tetrakis-3,5-bis(trifluoromethyl)phenylborat
[M] <sup>+</sup>	Molekülionpeak
CMD	Chemisch aktiviertes Mangandioxid
COD	1,5-Cyclooctadien
E	Dielektrizitätskonstante
ee	Enantiomerenüberschuß
EA	Elementaranalyse
EI	Elektroionisation
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	Und andere
FAB	Engl. fast atom bombardement
g	Gramm
h	Stunde
hfip	[Al{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
hftp	[Al{OC(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
HMIM	1-Hexyl-3-methylimidazolium
HR	High resolution
Hz	Hertz
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LS	Lewis-Säure
m/z	Masse/Ladung
Me	Methyl
min	Minute

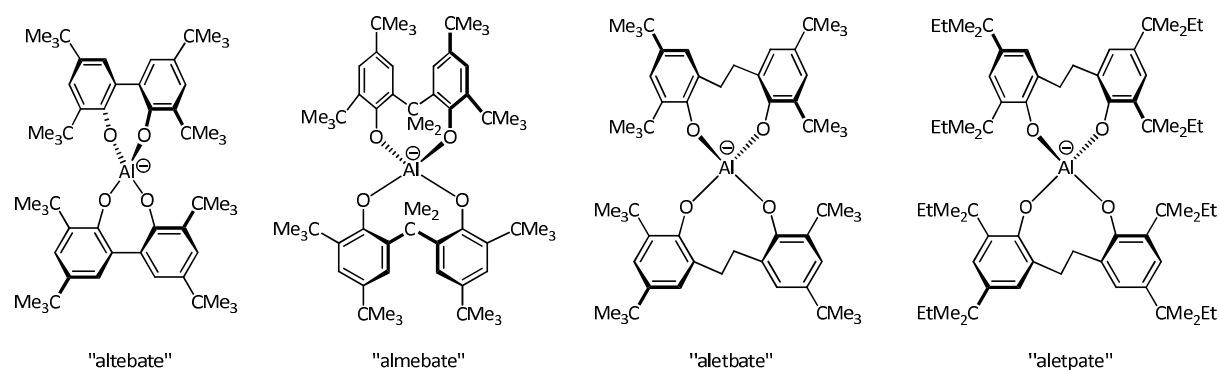
## Abkürzungsverzeichnis

mL	Milliliter
MS	Massenspektroskopie
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
pftb	[Al{OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
Ph	Phenyl
PHOX	Phosphinooxazolin
RT	Raumtemperatur
Sek	Sekunde
Smp	Schmelzpunkt
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turn over frequency
TON	turn over number
TRISPHAT	Tris(tetrachlorbenzenediolato)phosphat
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>
WCA	Weakly coordination anion

## 2 Abstract

Weakly Coordinating Anions (WCA) play a crucial role in the chemistry of highly electrophilic cations, as well as in transition metal catalysis. The replacement of a halide by a nucleophilic weakly coordinating anion is mandatory for the activity of the cationic catalyst, because of the availability of a free coordination site at the catalyst's metal center. The most prominent and most stable weakly coordinating anions published in literature, contain kinetically inert C-Cl or C-F bonds. The anions properties such as chemical inertness towards electrophiles and oxidants as well as high solubility in organic solvents are entailed by the employment of these halide bonds. However, from the environmental aspect, these C-Cl and C-F bonds cause the major problems in this class of anions. On one side, the synthesis of the anions is very expensive; on the other side, these halide bonds lead to highly toxic degradation products. A typical degradation product of fluorinated organic compounds is trifluoroacetic acid. Salts of this compound slowly release trifluoromethane which is a highly potent greenhouse gas. Because of these major problems, the usage of these anions in chemical or pharmaceutical industries never became accepted.

In this work the development, characterization and applications of water-stable, halogen-free, lipophilic, non-persistent aluminate esters are presented. Furthermore these anions are synthesized in short reaction routes from cost-effective substrates with high yields.

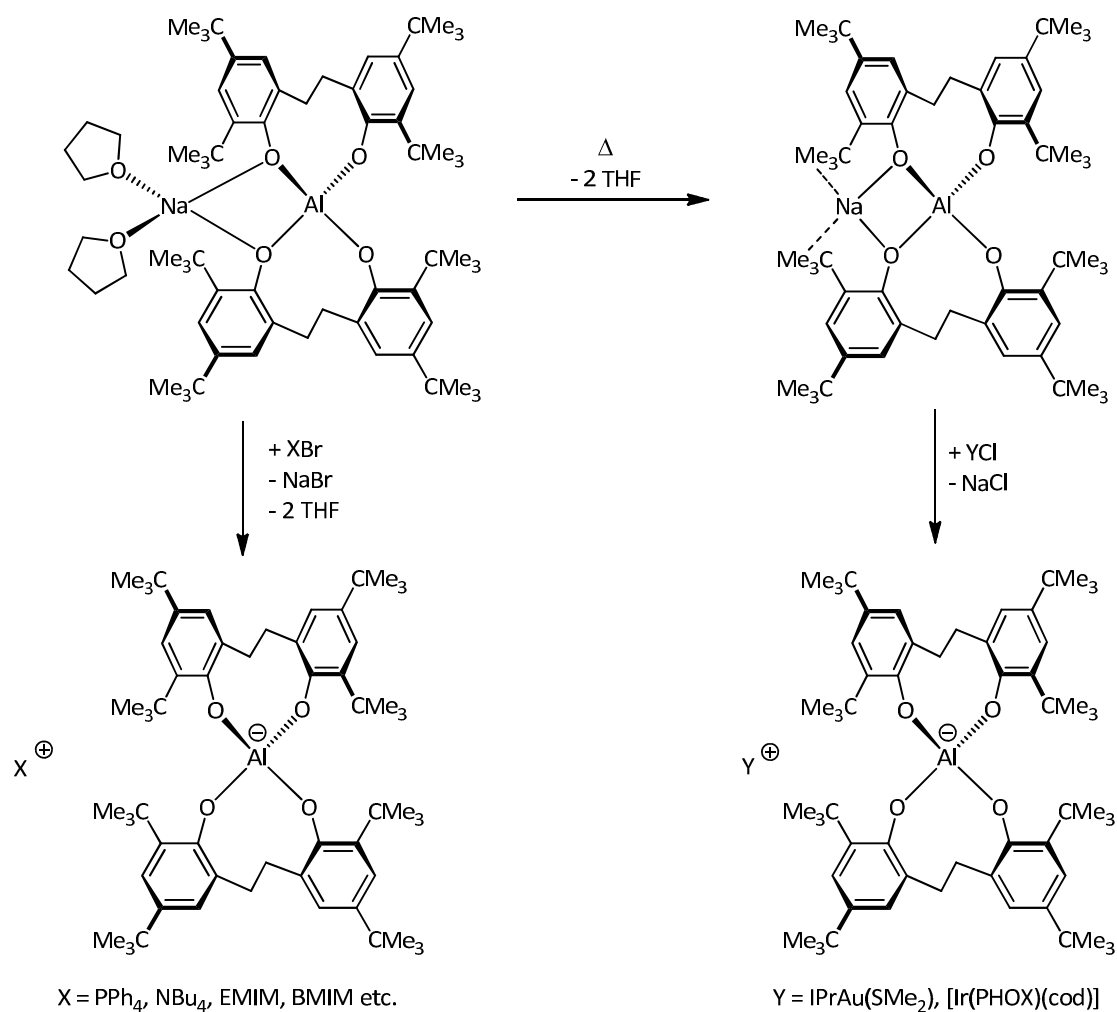


**Figure 1:** Halogen-free lipophilic aluminate esters

The strategy of this work was the development of the "alatebate"-anion from M. Wrede (**Figure 1**), which features high solubility in organic solvents; however the application of this anion is limited by its sensitivity towards aqueous and alcoholic media. By using bisphenolates with a dimethyl methylene- or ethylene-linker the shielding of the tetraoxoaluminium core and hydrolysis stability is drastically increased. Introduction of the dimethyl methylene linker leads to the "almebate"-anion. This anion is nearly stable in neutral or basic aqueous media, but it is rapidly hydrolyzed in acidic

## Abstract

media. By using bisphenolates with an ethylene-linker the “aletbate”-anion is maintained. In neutral or basic aqueous media the “aletbate”-anion is proved to be stable over weeks. However, in weak acidic media the anion is hydrolyzed slowly within weeks; in strong acidic media the anion is hydrolyzed within days. Derivates of the “aletbate”-anion such as the “aletpate”-anion show the same hydrolysis stability in neutral and basic aqueous media and also are proved to be stable over weeks.



**Scheme 1:** Salt metathesis reactions with organic cations and transition metal complexes using the example of  $Na(thf)_2$  aletbate

Lithium and sodium cations of alkali metal aluminate ester can be easily exchanged by bulky organic cations such as tetraphenylphosphonium, tetrabutylammonium and imidazolium cations by salt metathesis (**Scheme 1**). The reaction can be proceeded in different organic solvents with high yields.

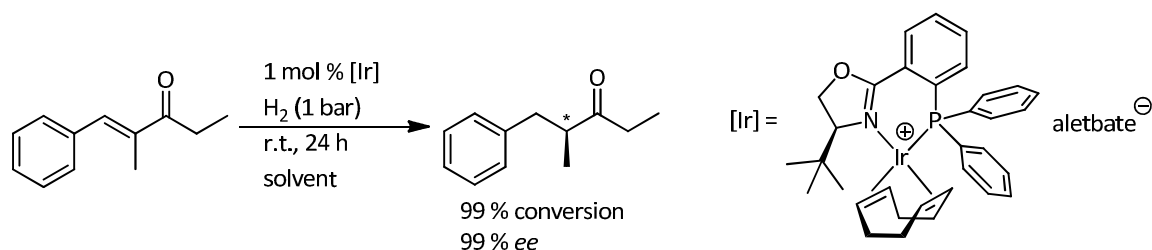
These complexes have been characterized by many single-crystal X-ray structures demonstrating the low tendency of the anions to coordinate to the corresponding cations. Especially, the complexes of



the “aletbate”-anion feature a high tendency towards crystallization, which makes the anion ideal for salt isolation and purification. Furthermore, tetrabutylammonium aluminate esters are highly soluble in organic solvents, which emphasize the lipophilicity of the anions. A high solubility in organic solvents is achieved by the usage of tetrabutylammonium “aletbate”; even in non-polar organic solvents such as diethyl ether ( $c_{\text{max}} = 664 \text{ mg/mL}$ ), toluene ( $c_{\text{max}} = 620 \text{ mg/mL}$ ) and cyclohexene ( $c_{\text{max}} = 240 \text{ mg/mL}$ ), the solubility is outstanding.

By heating  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -aluminate ester it is possible to eliminate the coordinated THF ligands and produce quantitatively sodium aluminate ester with unsaturated reactive sodium (I). These can be used for the abstraction of chloride ligands from transition metal complexes such as  $\text{IPrAuCl}$  or  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})\text{Cl}]$ .

$[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]$  aletbate complexes are successfully tested in the reaction of “iridium catalyzed enantioselective hydrogenation of imines and enones” (**Scheme 2**). Similar conversion and enantiomeric excess is achieved by using the “aletbate”-anion (as a counter ion) instead of fluorinated weakly coordinating anions.

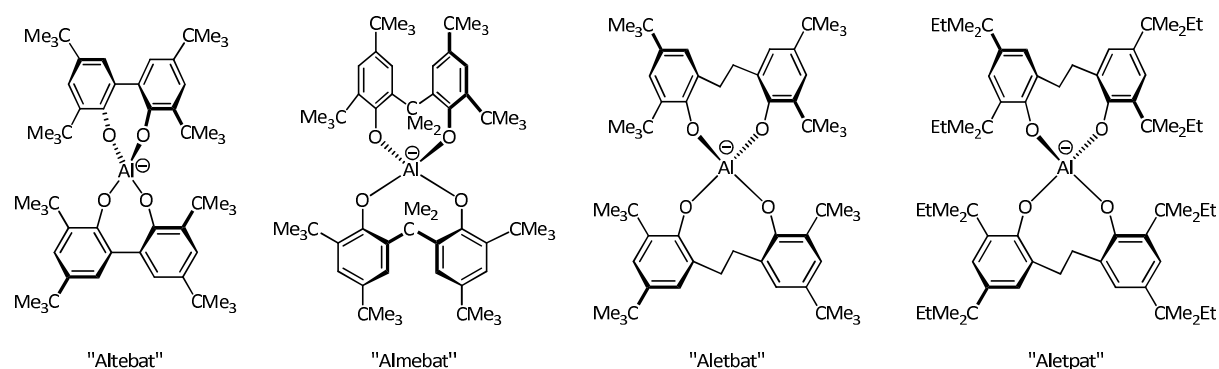


**Scheme 2:** Iridium catalyzed enantioselective hydrogenation of an enone with the  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]$  aletbate complex

### 3 Kurzzusammenfassung

Schwach koordinierende Anionen spielen heutzutage eine wichtige Rolle, sowohl in der Stabilisierung hoch reaktiver Elektrophile, als auch in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Entscheidend ist dabei die geringe Nucleophilie des Anions, wodurch eine freie Koordinationsstelle an dem Metallzentrum des kationischen Katalysatorkomplexes generiert wird. Der Großteil, der in der Literatur zu findenden schwach koordinierenden Anionen, besteht aus chlorierten oder fluorierten Verbindungen. Halogensubstituenten führen zu erhöhter Stabilität gegenüber reaktiven Elektrophilen, erhöhter Redoxstabilität sowie hoher Löslichkeit in organischen Solvenzien. Aus ökologischer Sicht allerdings führt die Verwendung der Halogensubstituenten zu erheblichen Problemen. Zum einen entstehen durch Verwendung halogener Verbindungen hohe Herstellungs- und Entsorgungskosten, zum anderen sind die Abbauprodukte dieser persistenten Verbindungen sehr toxisch. Ein typisches Oxidationsprodukt fluorierter Kohlenwasserstoffe ist Trifluoressigsäure, dessen Salze sich langsam zu Trifluormethan zersetzen, welches ein extrem potentes Treibhausgas ist. Aus diesen Gründen wird auf eine Verwendung dieser Verbindungen in industriellem Maßstab weitestgehend verzichtet.

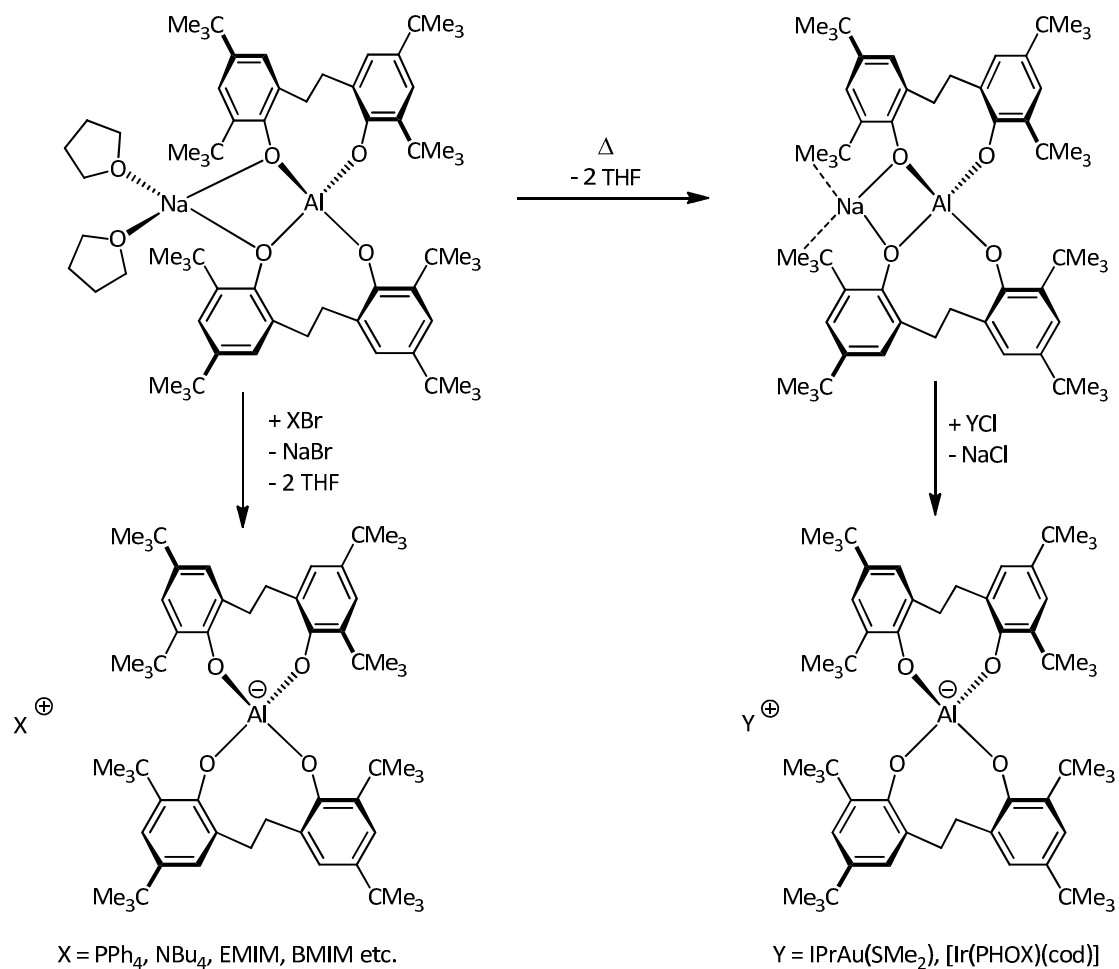
In dieser Arbeit wird die Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung von wasserstabilen, halogenfreien, lipophilen, nicht persistenten Aluminat-Estern vorgestellt, die zudem aus kostengünstigen Ausgangsstoffen und in wenigen Syntheseschritten mit hohen Ausbeuten verfügbar sind.



**Abbildung 1:** Halogenfreie lipophile Aluminat-Ester

Die Strategie dieser Arbeit war die Weiterentwicklung des von M. Wrede in unserer Arbeitsgruppe im Jahr 2010 entwickelten „Altebat“-Anions (**Abbildung 1**), das zwar gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweist; jedoch wird die Anwendung dieses Anions durch die Empfindlichkeit gegenüber wässrigen und alkoholischen Lösungen stark eingeschränkt. Durch Verwendung von Bisphenolaten mit einem Dimethylmethyl- bzw. Ethylen-Linker wird die Abschirmung des

Tetraoxoaluminiumkerns und die daraus folgende Hydrolysestabilität deutlich erhöht. Durch Einführung des Dimethylmethylen-Linkers wird das „Almebat“-Anion erhalten. Dieses ist nahezu stabil in wässrigen neutralen und wässrigen alkalischen Lösungen; in wässrigen, sauren Lösungen wird es jedoch noch sehr schnell hydrolysiert. Die Einführung des Ethylen-Linkers führt zu dem „Aletbat“-Anion. Dieses ist in methanolischer, neutraler und alkalischer wässriger Lösung über Wochen stabil. In schwach saurer Lösung wird es sehr langsam innerhalb von Wochen hydrolysiert; in stark saurer Lösung innerhalb von Tagen. Derivate des „Aletbat“-Anions, wie das „Aletpat“-Anion, sind ebenfalls in neutraler und alkalischer wässriger Lösung über Wochen stabil.



**Schema 1:** Salzmetathesen am Beispiel des  $\text{Na(thf)}_2$ -Aletbats mit organischen Kationen und Übergangsmetall-Komplexen

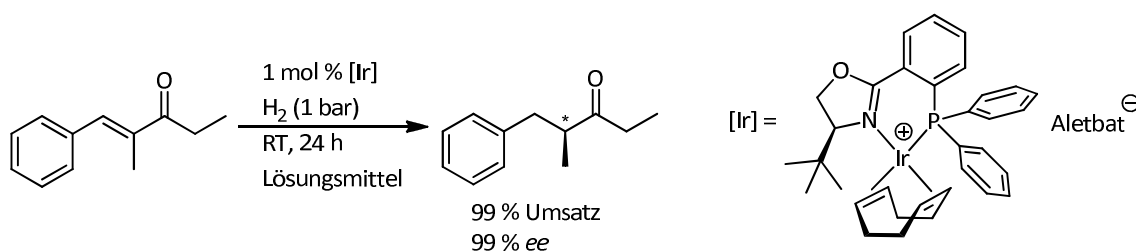
Die Lithium- und Natrium-Kationen der Alkalimetall-Aluminat-Ester lassen sich leicht durch organische Kationen wie Tetraphenylphosphonium-, Imidazolium- und Tetrabutylammoniumkationen durch Salzmetathesen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten ersetzen (**Schema 1**).

## Kurzzusammenfassung

Diese Komplexe konnten durch zahlreiche Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden, wodurch die geringe Koordinationstendenz der Anionen belegt werden konnte. Hier weisen vor allem Komplexe mit dem „Aletbat-Anion“ eine hohe Tendenz zur Kristallisation auf, was dieses Anion ideal zur Isolierung und Reinigung von Salzen macht. Die synthetisierten Tetrabutylammonium-Aluminat-Ester sind zudem hervorragend in organischen Lösungsmitteln löslich, was die Lipophilie dieser Anionen unterstreicht. Eine herausragende Löslichkeit wird vor allem für das „Tetrabutylammonium-Aletpat“ erzielt. Selbst in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether ( $c_{\max} = 664 \text{ mg/mL}$ ), Toluol ( $c_{\max} = 620 \text{ mg/mL}$ ) und auch Cyclohexen ( $c_{\max} = 240 \text{ mg/mL}$ ) ist die Löslichkeit herausragend.

Durch Entfernen der koordinierten THF-Moleküle der entsprechenden  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aluminat-Ester können zusätzlich noch aktivere Natrium-Aluminat-Ester hergestellt werden, mit denen es möglich ist, koordinierte Chlorid-Liganden von Übergangsmetall-Komplexen, wie  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})\text{Cl}]$  und  $\text{IPrAuCl}$ , zu abstrahieren.

Die  $\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})$ -Aletbat-Komplexe konnten erfolgreich in der enantioselektiven katalytischen Hydrierung von Iminen und Enonen getestet werden (**Schema 2**). Durch Verwendung des „Aletbat“-Anions, als Gegenion für den Katalysatorkomplex, konnten vergleichbare Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse wie mit korrespondierenden Katalysatorkomplexen mit fluoridierten schwach koordinierenden Anionen erhalten werden.



**Schema 2:** Enantioselektive katalytische Hydrierung eines Enons mit dem  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]$ -Aletbat-Komplex

## 4 Einleitung

Der Begriff der „Lipophilen Anionen“ ist eng mit der Klasse der sogenannten „schwach koordinierenden Anionen“ (engl.: „Weakly Coordinating Anions“, WCA)<sup>[1]</sup> verknüpft. Wie aus dem Namen schon hervorgeht, ist eine Eigenschaft dieser Anionen eine geringe Tendenz zur Koordination an Elektrophile. Weitere Eigenschaften sind eine hohe Stabilität gegenüber reaktiven Elektrophilen, hohe Oxidationsbeständigkeit und auch eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Betrachtet man die Anzahl der Publikationen im Bereich der „schwach koordinierenden Anionen“, stellt man schnell fest, dass eine Vielzahl dieser Anionen kinetisch stabile C-Cl und C-F-Bindungen enthalten, die zu diesen Eigenschaften führen.

Aus ökologischer Sicht jedoch wird der Einsatz dieser Anionen in industriellen Prozessen genau durch diese Halogensubstituenten stark eingeschränkt, da sie dadurch in der Herstellung sehr teuer sind und auch hohe Entsorgungskosten entstehen. Zudem sind die Abbauprodukte halogener Verbindungen mit einer hohen Umweltbelastung verbunden. Durch thermische Zersetzung fluorierter Kohlenwasserstoffe entsteht toxisches HF. Daneben ist Trifluoressigsäure ein typisches Abbauprodukt fluorierter Verbindungen. Dessen Salze setzen langsam Trifluormethan frei, welches ein extrem potentes Treibhausgas ist.

Eine Alternative stellen die halogenfreien schwach koordinierenden Anionen dar. Allerdings ist die Auswahl an diesen Verbindungen stark begrenzt. Es gibt einige wenige Beispiele dieser Verbindungs-klasse mit den oben genannten Eigenschaften, wie das  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  und das  $[\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}]^-$ -Anion. Allerdings ist deren Synthese sehr aufwändig und teuer, weshalb auch diese Anionen nicht in großem Maßstab eingesetzt werden. Die Entwicklung und Synthese von halogenfreien, lipophilen, schwach koordinierenden Anionen, die aus preiswerten Ausgangsstoffen in hohen Ausbeuten synthetisiert werden können, und zudem noch die Eigenschaften der halogenierten Anionen aufweisen, stellt eine große Herausforderung dar und ist Gegenstand dieser Arbeit.

Auf Grund ihrer Eigenschaften ist die Nachfrage an schwach koordinierenden Anionen in den letzten Jahren ständig gestiegen. Die Verwendung dieser Anionen in der homogenen Katalyse führt zu einer Generierung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum des Katalysatorsystem und somit zu einer deutlich gesteigerten Aktivität, mit denen höhere TONs (turn over number) und TOFs (turn over frequency) erreicht werden.

Katalytische Systeme spielen eine entscheidende Rolle in der synthetischen organischen Chemie, da die gewünschten Moleküle durch Katalyse auf eine effiziente Art und Weise synthetisiert werden

## Einleitung

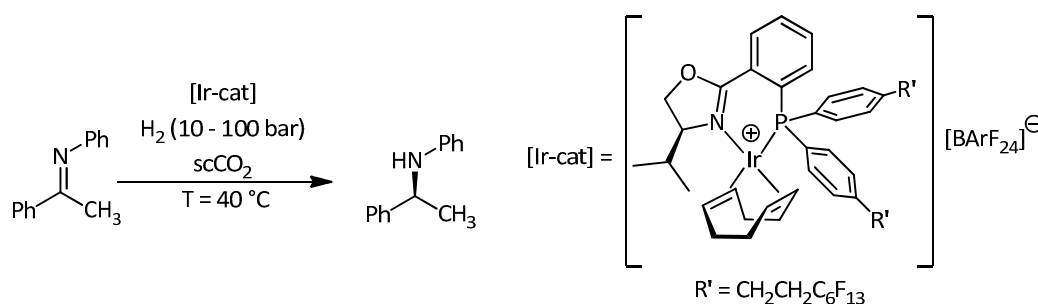
können und die Herstellungskosten dadurch gesenkt werden. In den letzten Jahren stieg vor allem das Interesse an der asymmetrischen homogenen Katalyse, da der Bedarf an enantiomerenreinen optisch aktiven Verbindungen, vor allem in der pharmazeutischen Industrie, ständig steigt.

Die Verwendung von katalytischen Prozessen ist zudem ein Konzept der sogenannten „Grünen Chemie“. In den letzten 20 Jahren haben die Schlagwörter „Nachhaltigkeit“ und „Erneuerbarkeit“ eine enorme Bedeutung in unserer Gesellschaft gewonnen. Dies spiegelt sich unter anderem in der Energiepolitik wieder. So wurde der Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland von 5.4 % im Jahr 1990 auf 25.4 % im Jahr 2013 gesteigert.<sup>[2]</sup>

Im Bereich der Chemie wurde das Konzept der „Grünen Chemie“ entwickelt. Dieses Konzept umfasst die Entwicklung von effizienten Synthesen von Produkten und die Vermeidung von umweltgefährlichen Substanzen. Dies kann unter anderem durch Verwendung von katalytischen Prozessen oder durch verringerte Produktion von toxischen Produkten und auch möglichen Nebenprodukten erreicht werden. Ein weiteres Konzept der „Grünen Chemie“ ist die verminderte Verwendung von organischen Lösungsmitteln in der organischen Industrie.<sup>[3]</sup> Diese spielen in der chemischen Industrie eine sehr große Rolle und werden in hohen Mengen benötigt und sind deshalb ein wichtiger Kosten-, Sicherheits- und Gesundheitsfaktor. Da organische Lösungsmittel essentiell für die meisten Reaktionen sind, versucht man Konzepte zu entwickeln, die zu einem verminderten Einsatz dieser Lösungsmittel und zu geringeren Kosten führt. Dies beinhaltet z.B. die Verwendung von Lösungsmitteln mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit oder von Lösungsmitteln, die durch erneuerbare Rohstoffe (z.B. Bioethanol) hergestellt werden können. Ein großes Interesse wird in den letzten Jahren der Verwendung von überkritischem Kohlenstoffdioxid ( $scCO_2$ ) als Lösungsmittel zugeteilt.<sup>[4]</sup> Die überkritischen Bedingungen ( $p_c = 72,8$  bar und  $T_c = 31,1$  °C) sind leicht zu erreichen und das  $scCO_2$  ist in großen Mengen verfügbar, preisgünstig, nicht entflammbar und recyclebar. Da es zudem nicht giftig ist, kann es auch in der Produktion von Pharmazeutika, Kosmetika, Lebensmitteln und Konsumgütern verwendet werden. Der einzige Nachteil des  $scCO_2$  liegt in einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie einer geringen Viskosität, Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung, im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Zudem besitzt es kein Dipolmoment und ist deshalb sehr unpolar. Dadurch wird die Verwendung in katalytischen Prozessen stark eingeschränkt, da der Großteil der Katalysatorsysteme aus polaren oder ionischen Molekülen besteht. Deshalb ist vor allem in der ionischen Katalyse die Verwendung von lipophilen Anionen, die als Gegenion des Katalysatorsystems eingesetzt werden, essentiell.

Ein Beispiel dafür wurde von Pfaltz *et al.*<sup>[5]</sup> vorgestellt. In der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung eines Imins (**Schema 3**) konnte er durch Verwendung des schwach koordinierenden,

lipophilen  $[\text{BArF}_{24}]^-$ -Anions die gleichen Umsätze und Enantioselektivitäten in  $\text{scCO}_2$  erreichen, wie durch Verwendung des Lösungsmittels Dichlormethan. Zudem konnte er zeigen, wie wichtig die Rolle des schwach koordinierenden Anions ist, da die Reaktion mit anderen Anionen wie  $[\text{PF}_6]^-$  oder  $[\text{BPh}_4]^-$  in  $\text{scCO}_2$  zu deutlichen Umsatzeinbußen führte.



**Schema 3:** Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung in  $\text{scCO}_2$

Um eine industrielle Anwendung zu gewährleisten und das Konzept der „Green Chemistry“ zu erfüllen, sind allerdings Alternativen zu den aktuell gebräuchlichen schwach koordinierenden Anionen notwendig. Da die gebräuchlichen und auch kommerziell erhältlichen Anionen wie  $[\text{BArF}_{20}]^-$ ,  $[\text{BArF}_{24}]^-$  und  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$  sehr kostenintensiv in der Herstellung sind, und zudem aus hochfluorierten Verbindungen bestehen, ist eine Erforschung einer preisgünstigen halogenfreien Alternative, die zudem den Großteil der Eigenschaften dieser Anionen beinhaltet, erstrebenswert.

## 5 Kenntnisstand

### 5.1 Schwach koordinierende Anionen

Der Begriff des schwach koordinierenden Anions hat sich in den letzten 50 Jahren stark gewandelt. In den 70er Jahren bezeichnete man komplexe Anionen wie das Perchlorat-  $[\text{ClO}_4]^-$ , das Tetrafluoroborat-  $[\text{BF}_4]^-$  oder das Triflat-Anion  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  als nicht-koordinierend. Mit stetiger Verbesserung der analytischen Methoden, vor allem der Röntgenstrukturanalyse, konnte aber bald festgestellt werden, dass diese „nicht-koordinierenden Anionen“ sehr wohl zur Koordination befähigt sind. Da eine „Nichtkoordination“ faktisch nicht möglich war, wurde von Strauss<sup>[6]</sup> der Begriff des „schwach koordinierenden Anions“ für die oben genannten Anionen eingeführt und die Existenz des „Nicht koordinierenden Anions“ zum Mythos erklärt.<sup>[7]</sup> Nichtsdestotrotz wurde auf diesem Gebiet ständig weitergeforscht, um immer schwächer koordinierende Anionen zu synthetisieren, da sie, vor allem in der Grundlagenforschung zur Stabilisierung von hochreaktiven Elektrophilen und in katalytischen Prozessen, essentiell sind. Um in die Klasse der schwach koordinierenden Anionen eingeordnet werden zu können, sind folgende Eigenschaften notwendig:

- Das Anion sollte idealerweise eine negative Ladung von -1 besitzen, wobei es aber auch (wenige) Beispiele für zweifach ungeladene Anionen gibt.
- Auf Grund der quadratischen Abhängigkeit der Coulombkraft von dem Abstand der beiden Ladungen sollte das Anion möglichst raumerfüllend sein.
- Die negative Ladung sollte möglichst über das gesamte Molekül delokalisiert sein.
- Zur Herabsetzung der Nukleophilie und Basizität sollte die Peripherie des Anions aus chemisch robusten und nicht-nukleophilen Atomen bestehen. Dazu bieten sich vor allem Fluor, Chlor und Wasserstoff an.
- Vorhandene basische oder nukleophile Gruppierungen, die sich meist im Zentrum des Anions befinden, müssen sterisch so stark abgeschirmt sein, dass ein Angriff auf dieses Zentrum verhindert wird.
- Zur Erhöhung der Löslichkeit des Anions eignen sich langkettige (Fluor-)Alkane oder *tert*-Alkyl-Substituenten.

Um diese idealen Eigenschaften in die Praxis umzusetzen, wurden in den letzten dreißig Jahren große Anstrengungen unternommen und es wurde eine Vielzahl von schwach koordinierenden Anionen synthetisiert und charakterisiert, von denen einige im Folgenden vorgestellt werden.



## 5.2 Halogenhaltige schwach koordinierende Anionen

### 5.2.1 Nachteile halogenhaltiger Verbindungen

#### 5.2.1.1 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)

Die Auswirkungen des Klimawandels sind in den letzten Jahren deutlich zu spüren. Deshalb wurde dem Klimaschutz eine besondere Bedeutung beigemessen und stellt eine große ökologische und wirtschaftliche Herausforderung dar. Fluorchlorkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch Eigenschaften wie Beständigkeit, Geruchlosigkeit und Unbrennbarkeit aus. Zudem besitzen vor allem die niedermolekularen FCKW einen niedrigen Siedepunkt und lassen sich leicht verflüssigen. Deshalb wurden sie in großem Umfang als Kältemittel für Klimaanlage und Kühlschränke, Treibgas für Spraydosen oder Schaumstoffe, sowie als Lösungsmittel verwendet. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist aber auch deren großer Nachteil. Auf Grund der Reaktionsträgheit dieser gasförmigen FCKW haben sie eine hohe Verweildauer in der Atmosphäre. Da sie zudem sehr stark Strahlung des Infrarotbereichs absorbieren, besitzen sie ein Treibhauspotential, das bis zu 10.000 Mal höher liegt als das von CO<sub>2</sub>. Auf Grund ihrer Beständigkeit steigen diese anschließend bis in die Stratosphäre auf und werden erst dort durch hochenergetische UV-Strahlung abgebaut. Bei diesem Abbau entstehen reaktive Chlor- und Fluorradikale, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen. Nachdem das Gefährdungspotential der FCKW in den 70er und 80er Jahren entdeckt wurde, beschloss die internationale Staatengemeinschaft im Jahr 1987 mit dem Montreal-Abkommen<sup>[8]</sup> einen weltweit gültigen Vertrag, der das Verbot der Produktion und Verwendung dieser ozonschädigenden Verbindungen beinhaltet.

#### 5.2.1.2 Per- und polyfluorierte Verbindungen

Neben den flüchtigen FCKW werden in industriellem Maßstab höhermolekulare per- und polyfluorierten Verbindungen eingesetzt. Diese sind ausschließlich anthropogenen Ursprungs und bestehen aus langkettigen Alkanen, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome substituiert sind. Neben der Beständigkeit und Unbrennbarkeit ist auch der hydrophobe Charakter dieser Verbindungen eine der wichtigsten Eigenschaften. Dadurch eignen sich diese Substanzen für die Herstellung von Tensiden und Derivate der perfluorierten Alkylsulfonsäuren, und werden in der Textil- und Papierindustrie als Imprägniermittel eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet findet sich im Bereich der Polymere. Eines der

bekanntesten Beispiele ist das Polytetrafluorethen, das unter dem Markennamen Teflon® bekannt ist.

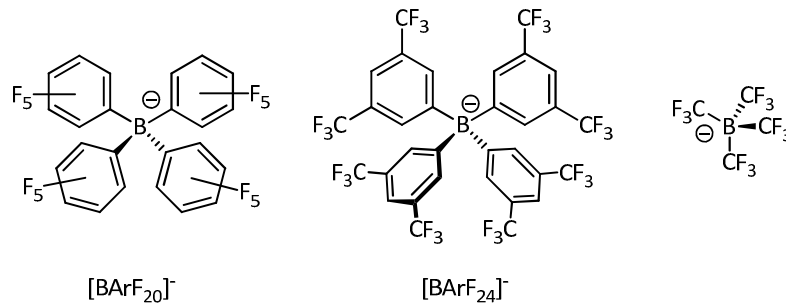
Diese Verbindungen sind chemisch inert und zeichnen sich durch eine Reihe positiver Eigenschaften aus. Allerdings sind die Abbauprodukte dieser Verbindungen äußerst toxisch. Durch thermische Zersetzung von Polytetrafluorethen entsteht z.B. das toxische Perfluorisobuten, das Polymerrauch-Fieber (auch Teflonfieber genannt) verursacht.<sup>[9]</sup> Bei der Verbrennung polyfluorierter Verbindungen entsteht das toxische und korrodierende Wasserstofffluorid und ein typisches Oxidationsprodukt fluorierter Verbindungen ist die Trifluoressigsäure. Deren Salze setzen das Treibhausgas Trifluormethan frei, welches ein äußerst wirksames Treibhausgas ist. Dieses besitzt eine atmosphärische Lebensdauer von 270 Jahren und weist ein um 14800 Mal höheres Treibhauspotential als CO<sub>2</sub> auf.<sup>[10]</sup> Perfluorierte Tenside, die sich in Kosmetikartikeln, Farben, Pflanzenschutzmitteln und Feuerlöschern wiederfinden, werden mit chronischem Nierenversagen in Verbindung gebracht.<sup>[11]</sup> Natriummonofluoracetat, das als wirksames Pestizid eingesetzt wird, wird im Körper zu Fluorcitrat metabolisiert und blockiert dadurch den Citratzyklus.<sup>[12]</sup>

Nichtdestotrotz spielen per- und polyfluorierte, sowie weitere halogenierte Verbindungen, in der Chemie eine bedeutende Rolle. Die Verwendung robuster Halogensubstituenten führt zu Eigenschaften wie Stabilität gegenüber reaktiven Elektrophilen und Oxidantien und hoher Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Deshalb finden sich im Bereich der schwach koordinierenden Anionen hauptsächlich halogenierte Verbindungen, von denen einige Beispiele vorgestellt werden.

## 5.2.2 Borate

Durch Austausch der Fluoratome des [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions gegen fluorierte Arylsysteme ArF (mit ArF = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), gelangt man zu den am weitesten verbreiteten schwach koordinierenden Anionen. Hier ist vor allem das [BArF<sub>20</sub>]<sup>-</sup><sup>[13]</sup> und [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup>-Anion<sup>[14]</sup> zu erwähnen (**Abbildung 2**), da diese beiden Anionen seit geraumer Zeit auch kommerziell erhältlich sind. In diese Klasse fällt ebenso Willners [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion,<sup>[15]</sup> bei dem die vier Fluoratome durch vier CF<sub>3</sub>-Substituenten ersetzt sind. Diese Borat-Anionen weisen hohe Stabilität gegenüber reaktiven Elektrophilen und hohe Redoxstabilität auf. So ist es möglich mit dem [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion die [CPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>- und [H(OEt)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Salze zu isolieren.<sup>[16]</sup> Einer der Nachteile dieses Anions ist allerdings die geringe Löslichkeit. So sind z.B. die Li-, K- und Cs-Salze in Chloroform und Dichlormethan nicht löslich. Mit den [BArF<sub>20</sub>]<sup>-</sup> und [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup>-Anion ist es ebenso

möglich reaktive Elektrophile zu stabilisieren<sup>[17]</sup>; diese beiden Anionen werden aber heutzutage auf Grund der kommerziellen Verfügbarkeit vor allem in der homogenen Katalyse<sup>[18]</sup> eingesetzt.

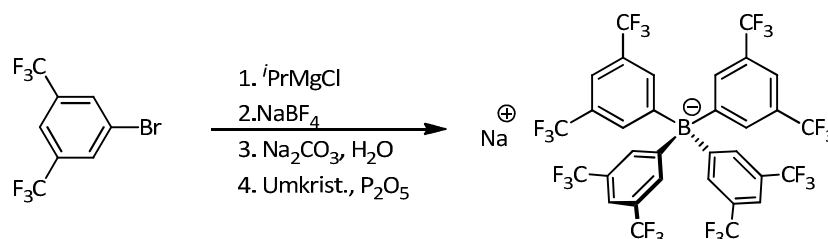


**Abbildung 2:** Fluorierte Borat-Anionen

Der große Nachteil dieser Anionen ist die teure und aufwändige Synthese. Das  $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion wird durch eine zweistufige Synthese erhalten. Im ersten Schritt werden die Tetracyanoborate  $M[B(CN)_4]$  ( $M = Li, K, Cs, Ag...$ ) synthetisiert.<sup>[19]</sup> Der zweite Schritt ist die Fluorierung der Tetracyanoborate in wasserfreiem Fluorwasserstoff mit einem Überschuss an  $ClF_3$  oder  $ClF$ .<sup>[15]</sup> Da diese Synthese sehr aufwändig und zudem mit überaus toxischen Substanzen verbunden ist, hat sich die Verwendung dieses Anion bisher noch nicht durchgesetzt.

Die Darstellung von  $Li[BArF_{20}]$  gelingt durch die Reaktion des Tris(pentafluorphenyl)borans  $B(C_6F_5)_3$  mit dem teuren  $LiC_6F_5$  in Diethylether oder direkt durch Reaktion von vier Äquivalenten  $LiC_6F_5$  mit  $BCl_3$ .

Die Synthese des am häufigsten verwendeten  $Na[BArF_{24}]$  wurde in den letzten Jahren ständig weiterentwickelt. Aufgrund der moderaten Ausbeuten und Sicherheitsproblemen<sup>[20]</sup> bei Verwendung von elementarem Magnesium wird aktuell die Synthese nach Bergman *et al.* bevorzugt.<sup>[21]</sup> Ausgehend von 1-Brom-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol wird mit  $iPrMgCl$  das Grignardreagenz hergestellt. Dieses wird anschließend mit  $NaBF_4$  umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und sorgfältigem Trocknen wird mit dieser Methode das  $Na[BArF_{24}]$  mit einer Ausbeute von 57 % erhalten (**Schema 4**).

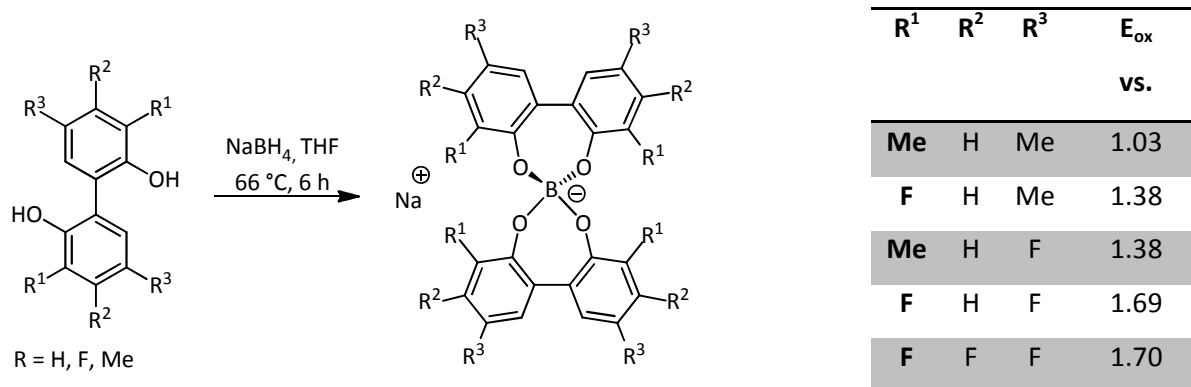


**Schema 4:** Synthese des  $Na[BArF_{24}]$

## Kennntnisstand

Auf Grund der hier gezeigten Synthesen sind diese kommerziell erhältlichen [BArF<sub>20</sub>]- und [BArF<sub>24</sub>]-Anionen sehr teuer. Der Preis liegt für Na[BArF<sub>24</sub>] bei 340 €/g, das [Li(OEt)][BArF<sub>20</sub>] ist sogar mit 397 €/g noch kostenintensiver (Preise der Firma Sigma-Aldrich, Stand 2014). Auf Grund des hohen Preises und der ökologischen Bedenklichkeit fluorierter Verbindungen werden diese Anionen, trotz der kommerziellen Verfügbarkeit, kaum in industriellem Maßstab verwendet.

Ein weiteres Beispiel für schwach koordinierende Borat-Anionen wurde 2011 von Waldvogel *et al.* vorgestellt.<sup>[22]</sup> Die Bis(2,2'-bisphenoxy)-Borate (**Schema 5**) sind allerdings auch nur über eine Mehrstufensynthese zugänglich. Die Bisphenole sind aus den entsprechenden geschützten Phenolen durch Iodierung, nachfolgende Ullmann-Kupplung und Entschützung erhältlich.

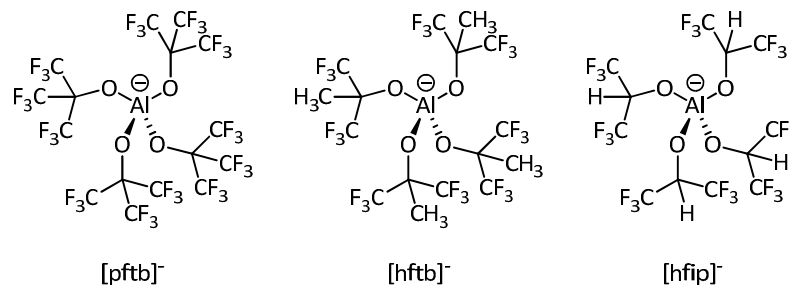


**Schema 5:** Synthese der Bis(2,2'-bisphenoxy)borate nach Waldvogel

Waldvogel konnte mit diesen Verbindungen zeigen, wie sich eine unterschiedliche Fluorierung der Bisphenole auf die Oxidationsempfindlichkeit auswirkt. Je höher der Fluorierungsanteil, desto geringer ist die Oxidationsempfindlichkeit. Durch die sehr gute Löslichkeit dieser Verbindungen ist eine Verwendung als Leitelektrolyt in der Elektrochemie denkbar.

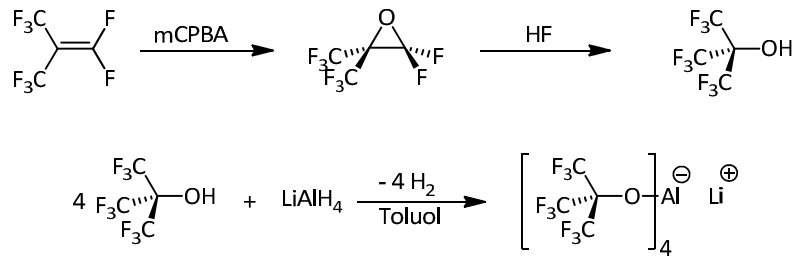
### 5.2.3 Hochfluorierte Alkoxyaluminat

Eine weitere weit verbreitete Klasse an schwach koordinierenden Anionen stellen die hochfluorierten Alkoxyaluminat von Krossing *et al.* dar (**Abbildung 2**). Dabei gehört das [pftb]<sup>-</sup> Anion zu den am schwächsten koordinierenden Anionen überhaupt, da die negative Ladung auf 36 Fluoratome verteilt wird. Das Tetraoxoaluminiumzentrum ist dabei so stark abgeschirmt, dass das Anion selbst in siedender Salpetersäure stabil ist.<sup>[23]</sup> Zudem ist es seit 2008 auch kommerziell erhältlich. Die beiden Derivate [hftb]<sup>-</sup> und [hfip]<sup>-</sup> gehören ebenfalls zu den stabilsten Anionen, zeigen aber eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber Wasser. Mit diesen Anionen ist es möglich hochreaktive Elektrophile wie [CCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[24]</sup> [AsBr<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[25]</sup> [PX<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[26]</sup> [P<sub>2</sub>X<sub>5</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[26]</sup> [P<sub>5</sub>X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[27]</sup> [P<sub>5</sub>S<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>[28]</sup> (X = Halogen) und [P<sub>7</sub>S<sub>6</sub>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>[29]</sup> als Salze dieser Anionen zu stabilisieren. Hier sind vor allem die Verbindungen mit P-X-Bindung erwähnenswert, da diese Phosphorverbindungen mit anderen schwach koordinierenden Anionen inkompatibel sind. Zudem konnten eine Reihe von Gold-, Silber- und Kupferkomplexen mit sehr schwach basischen Liganden wie z.B. P<sub>4</sub>,<sup>[30]</sup> P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>,<sup>[31]</sup> S<sub>8</sub><sup>[32]</sup> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>[33]</sup> synthetisiert werden. Des Weiteren gelang die Synthese kationischer Pentaphosphor- und Pentaarsaferrocen-Komplexe.<sup>[34]</sup> Neben der Stabilisierung hochreaktiver Elektrophiler werden die Anionen auch in der homogenen Katalyse<sup>[35]</sup> oder der Polymerchemie<sup>[36]</sup> verwendet.



**Abbildung 3:** Hochfluorierte Alkoxyaluminat nach Krossing *et al.*

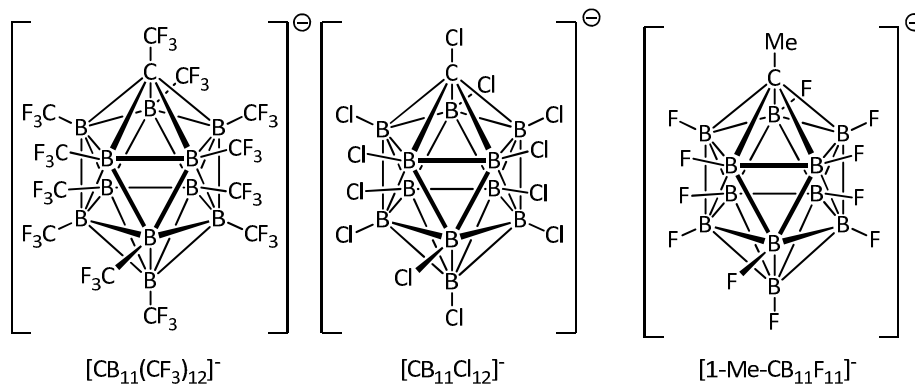
Auch bei dieser Klasse der schwach koordinierenden Anionen liegt der Nachteil in der aufwändigen Synthese und dem daraus resultierenden hohen Preis. Die Synthese des Li[pftb] kann zwar mit kommerziell erhältlichen Edukten realisiert werden; als Zwischenstufe entsteht bei dieser Reaktion allerdings das toxische Epoxid C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O, das ökologisch sehr bedenklich ist (**Schema 6**).



**Schema 6:** Synthese des Li[pftb] (pftb = [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>−</sup>)

### 5.2.4 Halogenhaltige Carborate

Halogenhaltige Carborate werden durch teilweise oder auch vollständige Halogenierung des ikosaedrischen [CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>−</sup>-Anions synthetisiert. Die teilhalogenierten [CB<sub>11</sub>H<sub>6</sub>X<sub>6</sub>]<sup>−</sup>-Anionen von Reed<sup>[37]</sup> und Stibr<sup>[38]</sup> galten bis Anfang der 90er Jahre als eine der robustesten und stabilsten schwach koordinierenden Anionen überhaupt. Mit dem [CB<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>−</sup>- sowie dem [1-H-CB<sub>11</sub>Me<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>−</sup>-Anion<sup>[39]</sup> ist es gelungen, ein Silylium-Kation,<sup>[40]</sup> die Fulleren-Kationen [C<sub>60</sub>]<sup>+</sup> und [HC<sub>60</sub>]<sup>+</sup><sup>[41]</sup> und protonierte Benzol- und Toluolsalze<sup>[42]</sup> herzustellen.



**Abbildung 4:** Beispiele für halogenhaltige Carborate

Ebenso wie die teilhalogenierten sind die perhalogenierten Spezies äußerst stabil. Dazu wurde von Xie *et al.* die nahezu vollständig halogenierten Carborate [1-H-CB<sub>11</sub>X<sub>5</sub>Y<sub>6</sub>]<sup>−</sup><sup>[43]</sup> und [1-Me-CB<sub>11</sub>X<sub>5</sub>Y<sub>6</sub>]<sup>−</sup> (mit X,Y = Cl, Br, I)<sup>[44]</sup> hergestellt.

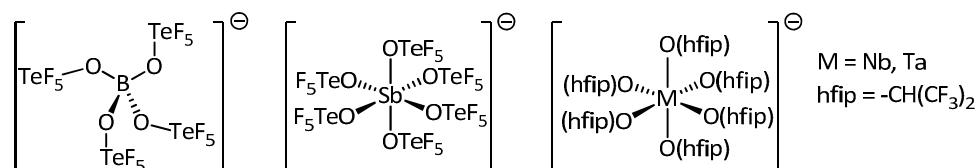
Strauss *et al.* gelang die Synthese der fluorierten [1-R-CB<sub>11</sub>F<sub>11</sub>]<sup>−</sup>-Anionen (R = H, Me, Et),<sup>[45]</sup> mit denen es ihm möglich war, stabile [Cu(CO)<sub>x</sub>]<sup>+</sup>-Ionen (x = 2-4) zu synthetisieren (**Abbildung 4**). King und Michl<sup>[46]</sup> ist es sogar gelungen, das [CB<sub>11</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>−</sup>-Anion herzustellen, das auf Grund seiner Größe,

Oxidationsbeständigkeit, chemischen Beständigkeit und sterisch abgeschirmten delokalisierten Ladung, das wohl am schwächsten koordinierende Anion ist und zur Stabilisierung von extrem sauren, elektrophilen und/oder oxidierenden Kationen befähigt ist. Allerdings hat sich herausgestellt, dass manche Derivate dieses Moleküls explosionsempfindlich sind und, dass es zudem auf Grund seiner beinahe sphärischen Struktur, nicht für Röntgenstrukturanalysen geeignet ist.

Die beschriebenen fluorierten Carborat-Anionen sind allerdings so kostenintensiv und aufwändig in der Synthese, dass eine weitreichende Verwendung dieser Anionen ausgeschlossen ist und diese nur in der Grundlagenforschung verwendet werden.

### 5.2.5 Antimonate/ Niobate / Tantalate

Ersetzt man die Fluorliganden von  $[\text{BF}_4]^-$  oder  $[\text{MF}_6]^-$ -Anionen durch sterisch anspruchsvolle Liganden wie  $[\text{OTeF}_5]^-$ , erhält man schwach koordinierende Anionen vom Typ  $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_4]^-$  (mit  $\text{M} = \text{B}$ )<sup>[47]</sup> oder  $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  (mit  $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$  und  $\text{Nb}$ )<sup>[48]</sup> (**Abbildung 5**). Bei diesen Anionen wird die negative Ladung über 20 – 30 Fluoratome verteilt, wodurch sie stabil gegenüber vielen kationischen Elektrophilen sind. Beispiele sind die Stabilisierung von Kationen wie  $[\text{Ag}(\text{CO})]^+$ ,<sup>[49]</sup>  $[\text{AsX}_4]^+$ <sup>[50]</sup> und  $[\text{SbX}_4]^+$ <sup>[51]</sup> ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Bei dieser Klasse von schwach koordinierenden Anionen ist allerdings ein strikter Ausschluss von Feuchtigkeit notwendig, da sich diese schon durch Spuren von Wasser zersetzen. Diese Empfindlichkeit gegenüber Wasser und auch die teure Herstellung dieser Anionen sind die großen Nachteile, weshalb sie nicht weit verbreitet sind und z.B. in Katalysen nicht angewendet werden.

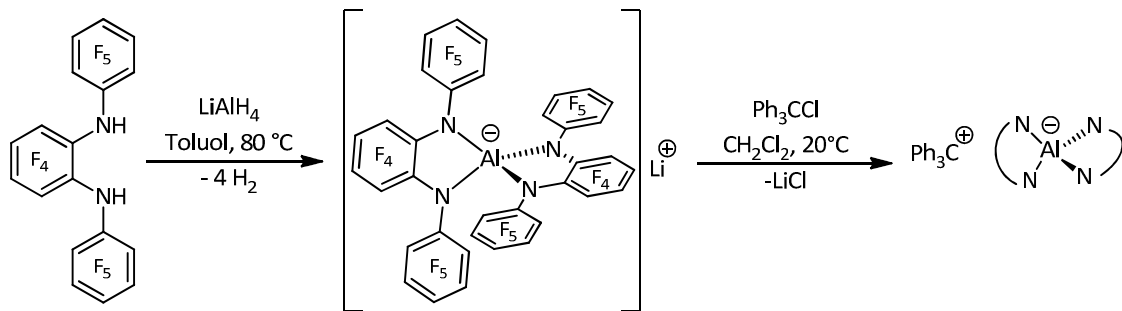


**Abbildung 5:** schwach koordinierende Anionen basierend auf Teflaten und Beispiel für ein Niobat bzw. Tantalat

Eine weitere wenig verbreitete Klasse an schwach koordinierender Anionen sind die Niobate und Tantalate (**Abbildung 5**, rechts). Das  $[\text{Nb}(\text{hfip})_6]^-$ -Anion wurde schon 1987 von Strauss *et al.* erstmals synthetisiert, doch erst Krossing *et al.*<sup>[52]</sup> konnte das Anion näher charakterisieren. Zudem gelang die Synthese des  $[\text{Ta}(\text{hfip})_6]^-$ , wobei auch gezeigt werden konnte, dass diese Anionen Elektrophile wie  $[\text{CPh}_3]^+$  stabilisieren.

### 5.2.6 Aluminate mit Perfluoro-bis-anilido-Liganden

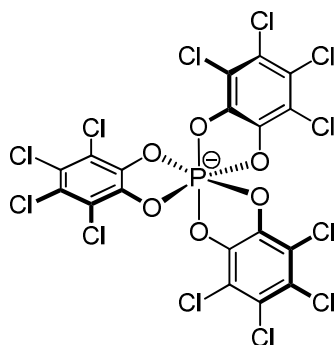
Eine weitere interessante Klasse der schwach koordinierenden Anionen stellt das Aluminat mit Perfluoro-bis-anilido-Liganden von Piers *et al.* dar.<sup>[53]</sup> Dazu werden perfluorierte Aminliganden mit Lithiumaluminiumhydrid in Toluol umgesetzt (**Schema 7**). Dieses lässt sich dann leicht in das Trityliumsalz überführen, was zur Aktivierung von Polymerisationskatalysatoren verwendet werden kann.



**Schema 7:** Synthese eines Aluminats mit Perfluoro-bis-anilido-Liganden nach Piers *et al.*<sup>[53]</sup>

### 5.2.7 Phosphatester

Ein einzigartiges schwach koordinierendes Anion ist das TRISPHAT-Anion (**Abbildung 6**).<sup>[54]</sup> Es ist eines der wenigen chiralen schwach koordinierenden Anionen. Das Phosphor-Zentralatom wird oktaedrisch von drei identischen bidentaten, dianionischen Liganden koordiniert, was zu einer helikalen Symmetrie führt. Das TRISPHAT-Anion wird vor allem als Aktivator in der Polymerchemie verwendet.



**Abbildung 6:** Das TRISPHAT-Anion



Die Vorteile der halogenierten schwach koordinierenden Anionen liegen hauptsächlich in ihrer chemischen Stabilität gegenüber reaktiven Elektrophilen, ihrer Redoxbeständigkeit und natürlich ihrer Tendenz nur schwach zu koordinieren. Diese Eigenschaften machen diese Anionen ideal für die Grundlagenforschung. In industriellem Maßstab finden diese Anionen allerdings nur wenig Verwendung.

Der große Nachteil dagegen ist ihre kostenintensive Synthese und die hohe Umweltbelastung durch Verwendung halogener Verbindungen. Dabei gilt die Regel: je mehr verwendete Halogenatome, desto teurer ist auch das Produkt. Da die stabilsten Anionen zwischen 20 und 36 Fluoratome besitzen, resultiert daraus eine aufwändige und teure Synthese. Zudem entstehen bei einigen Synthesen dieser Anionen, auf Grund Verwendung fluorierter Reagenzien, toxische Zwischenstufen, was sie für die Synthese in großem Maßstab unattraktiv macht.

Eine Alternative stellen halogenfreie schwach koordinierende Anionen dar, die im Folgenden vorgestellt werden.

## 5.3 Halogenfreie Aluminate- und Borate

### 5.3.1 Borate

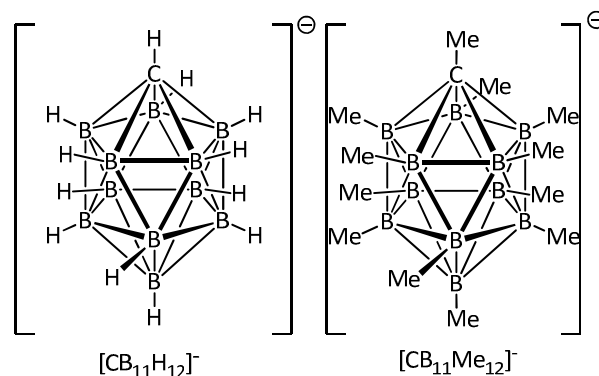
Ersetzt man die Fluoratome des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions durch sterische anspruchsvolle Phenyl-Substituenten, führt dies zu dem  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion, das als Anion des Kalignost-Reagenzes bekannt ist. Es wurde aber relativ schnell festgestellt, dass sich dieses Anion nicht als schwach koordinierendes Anion eignet. Zum einen ist es äußerst hydrolyseempfindlich, zum anderen ist schon seit langem bekannt, dass dieses Anion als  $\pi$ -Ligand fungieren kann und mit elektronenreichen Komplexen wie  $\{\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}^+$  oder  $[\text{MCp}]^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ )  $\pi$ -Aren-Komplexe bildet.

Ein weiteres Borat-Anion wurde von Willner *et al.*<sup>[19]</sup> vorgestellt, bei dem die Fluoratome des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions durch vier CN-Liganden substituiert sind. Das  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion ist chemisch stabil und es lassen sich leicht die  $[\text{CPh}_3]^+$ -Salze synthetisieren. Allerdings können diese in der Organometallchemie, z.B. zur Aktivierung von Polymerisationskatalysatoren wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  nicht verwendet werden, da der Stickstoff des CN-Liganden an das Metall koordiniert und den Katalysator deaktiviert.<sup>[16]</sup>

Unter Anbetracht von Umweltaspekten ist auch in diesem Fall die Synthese ein großes Problem, da toxische Substanzen wie KCN und  $BBr_3$  bzw.  $BCl_3$  verwendet werden und die Synthese zudem sehr zeitaufwändig ist.

### 5.3.2 Carborate

Carborate sind eine Klasse von Anionen, die nicht auf einem Lewis-Säure basierenden Zentralatom bestehen. Diese Anionen sind von dem ikosaedrischen *closo*-Dodecaborat  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  abgeleitet. Durch formalen Austausch eines  $[BH]^-$ -Fragments durch ein isoelektronisches  $[CH]$ -Fragment erhält man das einfachste monokationische Carborat  $[CB_{11}H_{12}]^-$ . Dies wurde von Reed *et al.*<sup>[55]</sup> im Jahr 1986 als das am „schwächsten koordinierende Anion“ vorgestellt. Die exohedralen kovalenten B-H-Bindungen sind dabei äußerst stabil und nur schwach koordinierend und die negative Ladung des Anions ist über das komplette Gerüst verteilt. Eine Weiterentwicklung dieses Anions wurde von King und Michl<sup>[56]</sup> durch Permethylierung der B-H-Bindungen erreicht, was zu dem  $[CB_{11}Me_{12}]^-$ -Anion führt.

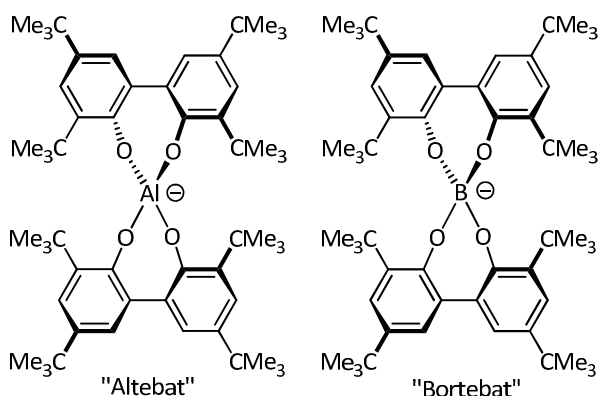


**Abbildung 7:** Beispiele für halogenfreie Carborat-Anionen

Allerdings finden diese Anionen ebenfalls keine weite Verbreitung. Es wurden zwar potentielle Anwendungen publiziert;<sup>[57]</sup> jedoch hat sich diese Klasse der Anionen nicht durchgesetzt, da vor allem die Synthese sehr aufwändig und kostenintensiv ist und sie zudem oxidationsempfindlich sind. Selbst die deutlich effektivere Synthese des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion aus den kostengünstigen Materialien  $Na[BH_4]$  und  $I_2$ <sup>[58]</sup> führte nicht zu einer Verbreitung dieser Substanzklasse.

### 5.3.3 Lipophile Aluminat- und Boratester

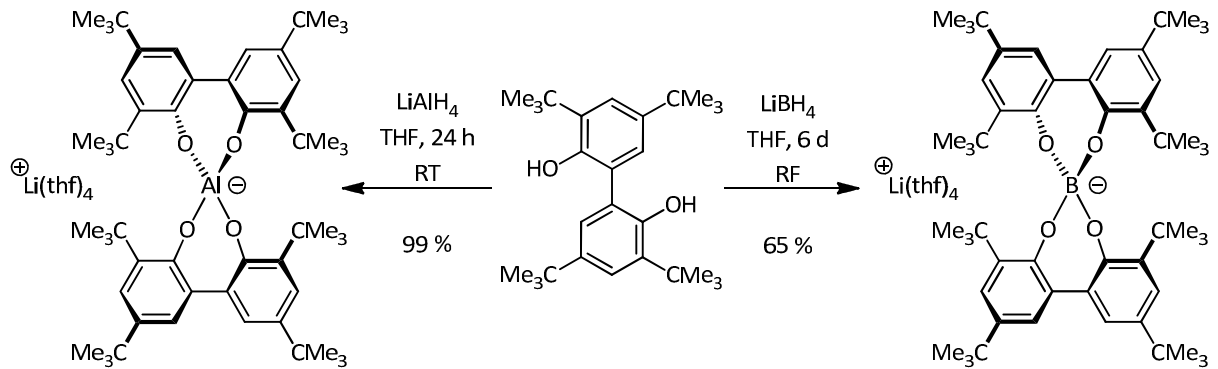
Stabile halogenfreie Aluminat- und Boratester-Anionen sind äußerst selten. Die in unserer Arbeitsgruppe veröffentlichten halogenfreien Anionen weisen dennoch einige interessante Eigenschaften auf. Da die Benennung der Anionen nach der IUPAC-Nomenklatur lang und kompliziert sind, wurden kürzere Namen eingeführt, die sich auf Grundlage der strukturellen Eigenschaften herleiten lassen. Das „Altebat“-Anion<sup>[59]</sup> benennt sich durch ein Aluminat mit acht tert-Butyl-Substituenten; das „Bortebat“-Anion<sup>[60]</sup> benennt sich dementsprechend durch ein Borat-Ester mit acht tert-Butyl-Substituenten (**Abbildung 8**).



**Abbildung 8:** die halogenfreie lipophilen „Altebat“- und „Bortebat“-Anionen

Ein großer Vorteil dieser Verbindungen ist die einfache und kosteneffiziente Synthese. Dazu wird das kommerziell erhältliche 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw.  $\text{LiBH}_4$  zur Reaktion gebracht (**Schema 8**). Das  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat wird dadurch mit einer Ausbeute von 99 % erhalten. Auf Grund der erhöhten sterischen Repulsion der Substituenten in *ortho*-Position des Bisphenols und des kleineren Borzentrums im Bortebat sowie der geringeren Polarität der B-H-Bindung muss, zur Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat, die Temperatur auf Rückflussbedingungen erhöht und die Reaktionsdauer auf acht Tage verlängert werden.

## Kennntnisstand

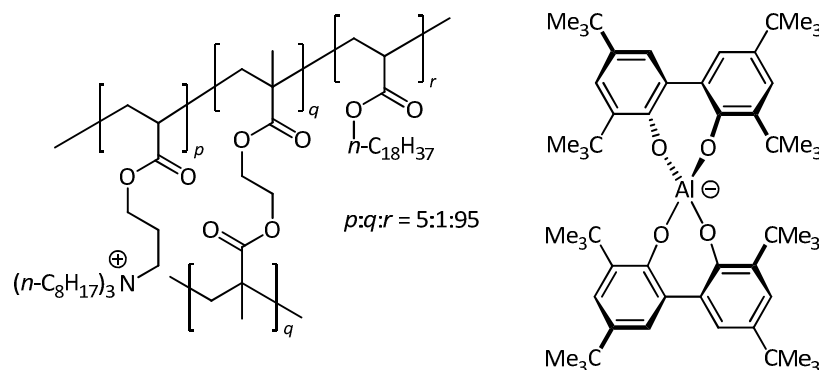


**Schema 8:** Synthese von  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat (links) und  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat (rechts)

Der große Nachteil dieser Verbindungen ist ihre Empfindlichkeit gegenüber wässrigen Lösungen. Das Altebat-Anion wird schon in neutraler wässriger Lösung hydrolysiert. Das Bortebat-Anion dagegen ist in wässriger neutraler und wässriger alkalischer Lösung annähernd stabil; in wässriger saurer Lösung wird es jedoch sofort hydrolysiert.

Der Vorteil dieser Verbindungen ist die herausragende Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. So weist das  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat eine maximale Konzentration von 33 g/L in Pentan auf. Der Wert des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats liegt zwar mit 7 g/L deutlich niedriger; dennoch übertrifft diese Löslichkeit andere schwach koordinierenden Anionen deutlich.

Ausgenutzt werden kann diese hervorragende Löslichkeit in der Synthese von superabsorbierenden Polymeren. Diese sind weltweit bekannt und finden Anwendung in Babywindeln und Hygieneartikeln, bei denen sie allerdings Wasser absorbieren. Superabsorber für unpolare Lösungsmittel waren nicht bekannt, bis Sada *et al.* im Jahr 2007 die erste Synthese eines superabsorbierenden Polyelektrolyt-gels publizierte,<sup>[61]</sup> wobei er als Gegenion das halogenhaltige  $[\text{BARF}_{24}]^-$ -Anion verwendete. Straub *et al.* konnten zeigen, dass das Ersetzen des  $[\text{BARF}_{24}]^-$ -Anion durch das kostengünstige lipophile Aletbat-Anion (**Abbildung 9**) zu keiner Beeinträchtigung der Eigenschaften des Polyelektrolyt-gels führt.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 9:** Kationisches Polyelektrolytgel von Wrede und Straub<sup>[62]</sup>

## 5.4 Anwendungen von schwach koordinierenden Anionen

### 5.4.1 Anwendung in der Elektrochemie

Hier spielen vor allem Tetraalkylammoniumsalze von komplexen Anionen eine bedeutende Rolle. Diese werden unter anderem als Elektrolyte in Anwendungen, wie z.B. der Cyclovoltammetrie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln, eingesetzt. Die dabei verwendeten Leitelektrolyten  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  und  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  solubilisieren die gebildeten einfach oder mehrfach geladenen Spezies nur unzureichend und neigen zudem dazu, unlösliche Schichten auf der Elektrode zu bilden, die die Messung erschweren. Zudem reagieren die entstehenden oxidierten Spezies oftmals mit den Anionen, wobei die Anionen irreversibel zersetzt werden. Deshalb benötigt man Leitelektrolyte, die einen großen elektrochemischen Stabilitätsbereich aufweisen. Das bedeutet, dass sie unter den gegebenen experimentellen Bedingungen stabil gegen Oxidation und Reduktion sind und nicht zersetzt werden. Dies gilt vor allem für die Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und Toluol. Diese Voraussetzung ist für die quaternären Ammoniumsalze der halogenierten schwach koordinierten Anionen gegeben. So sind die Salze  $[\text{NBu}_4]^+[\text{BArF}_{20}]^{-[63]}$  und  $[\text{NBu}_4]^+[\text{BArF}_{24}]^{-[64]}$  beide sehr stabil gegenüber positiv geladenen Ionen. Ebenso zeigen die Salze mit den komplexen Ionen von Krossing *et al.*<sup>[65]</sup> einen großen elektrochemischen Stabilitätsbereich. In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol ist dagegen die Auswahl an Leitelektrolyten sehr stark eingeschränkt, da sich die meisten dieser Salze in diesem Medium nur sehr schlecht lösen. Eine Ausnahme stellt das  $[\text{B}_{11}\text{CMe}_{12}]$ -Anion dar.<sup>[66]</sup> Aufgrund der aufwändigen und teuren Synthese ist eine Anwendung dieses Anions allerdings nicht sehr verbreitet. Ein weiteres Anion, das die Eigenschaften einer hohen Löslichkeit und einer hohen Stabilität gegenüber Oxidation aufweist, ist das  $\text{NBu}_4[\text{hfip}]$  (mit  $\text{hfip} = \text{Al}\{\text{O}[\text{CH}(\text{CF}_3)_2]\}_4$ ).<sup>[65]</sup>

Ein weiteres Anwendungsgebiet in der Elektrochemie sind die sogenannten Superkondensatoren oder Ultrakondensatoren,<sup>[67]</sup> die als Energiespeicher verwendet werden. Bekannte Anwendungsbeispiele sind die Verwendung als statischer Speicher (SRAM) oder auch in der Leistungselektronik, wie dem Energierückgewinnungssystem KERS, das im Motorsport eingesetzt wird.

Elektrochemische Superkondensatoren können elektrische Energie, auf Basis einer hohen Doppelschichtkapazität, speichern. Mit diesen Systemen ist eine viel schnellere Be- und Entladung möglich, als es mit konventionellen Batterien möglich ist. Zudem ist der Be- und Entladezyklus unbegrenzt wiederholbar. Verglichen mit gewöhnlichen Kondensatoren weisen Superkondensatoren eine weitaus höhere Kapazität und Energiedichte auf. Die bekanntesten Doppelschicht-Kondensatoren verwenden Aktivkohle als Elektrodenmaterial. Diese besitzt Eigenschaften wie hohe Porosität mit sehr großer Oberfläche, hohe elektronische Leitfähigkeit und ist zudem elektro-

chemisch inert. Als Elektrodenmaterial können zudem noch verschiedene Abwandlungen des Kohlenstoffs wie Aktivkohlefaser, Kohlenstoff-Aerogel und -Xerogel, Graphit und Kohlenstoff-nanoröhren verwendet werden.

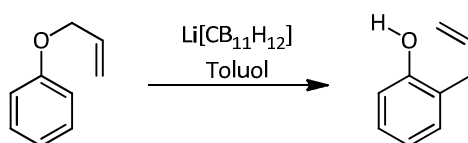
Moderne Systeme verwenden als Leitelektrolyt Tetraalkylammoniumsalze von komplexen Anionen wie z.B. Tetraethylammoniumtetrafluoroborat oder Triethylmethylammoniumtetrafluoroborat in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Propylencarbonat oder Tetrahydrofuran.<sup>[68]</sup> Der vorhandene elektrochemische Stabilitätsbereich erlaubt es dabei, verglichen mit wässrigen Lösungen, bei höheren Spannungen und auch höheren Temperaturen zu arbeiten. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Energiedichte von der Spannung führt dies zu einer höheren Energiedichte bei Superkondensatoren mit organischen Lösungsmittellektrolyten. Limitierend ist dabei nur die thermische Stabilität der Tetrafluoroborate, die bei Zersetzung zu toxischem HF führen. Auch hier ist es wünschenswert, statt der halogenhaltigen Anionen, eine kostengünstige Alternative zu finden. Dabei sollten diese Anionen gut löslich in den verwendeten Lösungsmitteln, stabil gegen Oxidation und möglichst halogenfrei sein.

#### **5.4.2 Anwendungen in der Homogenkatalyse**

Schwach koordinierenden Anionen sind in der homogenen ionischen Katalyse unvermeidbar. Durch Austausch eines (meist) Halogenid-Anions durch ein schwach koordinierendes Anion wird eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum geschaffen, die die Aktivität des kationischen Katalysator-komplexes drastisch erhöht. Dabei werden, auf Grund der kommerziellen Verfügbarkeit, vor allem das  $[\text{BArF}_{20}]^-$ ,  $[\text{BArF}_{24}]^-$  und  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion verwendet. Da mittlerweile eine Vielzahl an Publikationen im diesem Bereich erschienen sind, werden im Folgenden nur einige Beispiele vorgestellt.

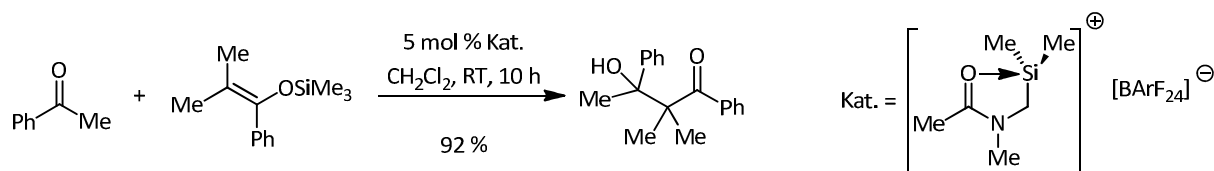
### 5.4.3 Durch Hauptgruppenelemente-katalysierte Reaktionen

Im Bereich der homogenen Katalyse werden vor allem Übergangsmetalle eingesetzt. Allerdings gibt es auch, wenn auch weit weniger, Beispiele für Katalysen mit Hauptgruppenelementen. Das Lithium-Kation z.B. ist ein hervorragender Katalysator für pericyclische Reaktionen, wie die Diels-Alder-Reaktion<sup>[69]</sup> und pericyclische Umlagerungen.<sup>[35]</sup> Dazu wurden etherische Lösungen von Lithiumperchlorat eingesetzt. Die Aktivität des Li-Kations wird allerdings durch die Koordination des Lösungsmittels herabgesetzt, weshalb hohe Konzentrationen an LiClO<sub>4</sub> verwendet wurden. Um die Aktivität des Lithiumkatalysators zu erhöhen, werden schwach koordinierend Anionen in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln verwendet. Dadurch entsteht ein nahezu „nacktes“ Lithium-Kation, das eine weitaus höhere Aktivität aufweist. King und Michl<sup>[57a]</sup> konnten zeigen, dass z.B. die Claisen-Umlagerung mit Li[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>] in Toluol durchführbar ist, während diese Reaktion in etherischer LiClO<sub>4</sub>-Lösung nicht gelingt



**Schema 9:** Lithium-katalysierte Claisen-Umlagerung nach King und Michl

Ein Beispiel für eine Lewis-Säure-katalysierte Reaktion ist die Mukaiyama-Aldol-Reaktion mit Siloxazolinium-Salzen nach Hatanaka *et al.* (**Schema 10**).<sup>[70]</sup> Dabei werden mit dem [BARF<sub>24</sub>]<sup>-</sup>-Anion als Gegenion die höchsten Ausbeuten erhalten. Mit diesem Katalysatorsystem ist es sogar möglich, wenig reaktive Ketone wie Acetophenon oder Cyclohexanon mit Silyl-Enolethern in hohen Ausbeuten umzusetzen.



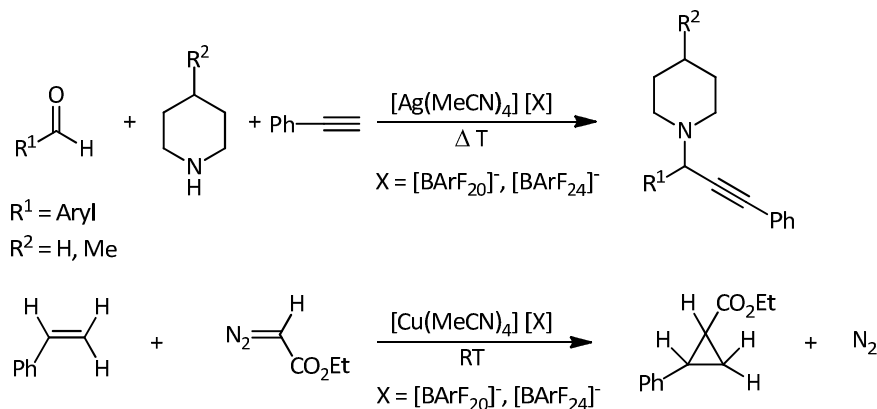
**Schema 10:** Mukaiyama-Aldol-Reaktion nach Hatanaka *et al.*<sup>[70]</sup>

### 5.4.4 Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen

Metall-Kationen oder Komplexe, die durch ungeladene Liganden stabilisiert sind, werden in vielen synthetischen Prozessen verwendet. Die weitverbreitetste Klasse für diese Synthesen und Katalysen sind Komplexe mit schwach koordinierenden Lösungsmittel-Liganden, wie den Organonitril-Liganden.<sup>[71]</sup> Diese Organonitril-Liganden lassen sich leicht durch stärker koordinierende Liganden oder auch durch Substrate ersetzen, was diese Komplexe zu hervorragenden Substanzen für die Katalyse macht. Durch die Verwendung von schwach koordinierenden Anionen wird zusätzlich die katalytische Aktivität durch die Erzeugung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum gesteigert.

Das Spektrum dieser Komplexe umfasst sowohl monomere monokationische Komplexe  $[M(\text{MeCN})_x]^+$ ,  $[A]^-$  (mit  $M = \text{Cu}, \text{Ag}$  und  $[A] = \text{WCA}$ ) und monomere dikationische  $[M(\text{MeCN})_x]^{2+}$ ,  $[A]_2^-$  (mit  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Pd} \dots$  und  $[A] = \text{WCA}$ ) als auch dimere Komplexe wie  $[M_2(\text{MeCN})_{10}]^{4+} [\text{BF}_4]_4^-$  (mit  $M = \text{Mo}, \text{Rh}$ ).

Beispiele für die katalytische Aktivität sind z.B. die Silber(I)-katalysierte Dreikomponentenreaktion aus Phenylacetylen, aromatischen Aldehyd und Dialkylamin zu Propargylaminen oder die Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Styrol (**Schema 11**).<sup>[72]</sup>



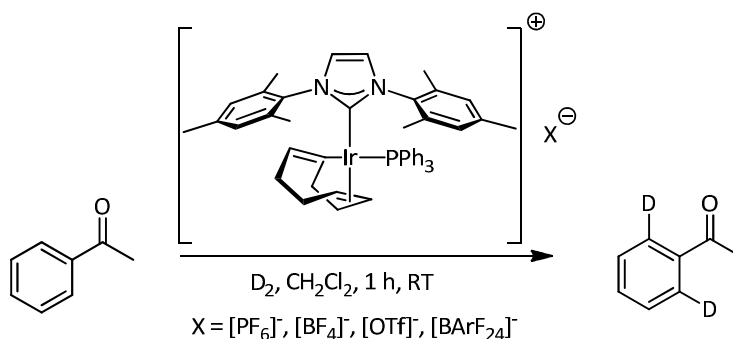
**Schema 11:** Beispiele für  $[M(\text{CN})_4]$ -katalysierte Reaktionen ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) mit  $[\text{BArF}_{20}]^-$  oder  $[\text{BArF}_{24}]^-$  als Gegenion.



### 5.4.5 Übergangsmetall-NHC-katalysierte Reaktionen

Übergangsmetall-NHC-Komplexe werden in vielen verschiedenen organischen Katalysen eingesetzt. Beispiele sind z.B. die Kupfer-(I)-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition<sup>[73]</sup> oder Gold-(I)-katalysierte Reaktionen, wie die Hashmi-Phenolsynthese<sup>[74]</sup> und die Hydratisierung von Alkinen, um nur wenige Beispiele zu nennen. Auch bei diesen Katalysen spielt das Gegenion eine entscheidende Rolle, da die NHC-M-Komplexe meist durch Halogenidliganden stabilisiert werden. Der aktive Katalysator wird *in situ* durch Silbersalze vom Typ AgX (X = [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [OTf]<sup>-</sup> oder [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup>) generiert.

Eine Studie zur Untersuchung der Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von dem verwendeten komplexen Anion wurde von Kerr *et al.* durchgeführt.<sup>[75]</sup> Dabei verwendete er den in **Schema 12** dargestellten NHC-Iridium-Komplex mit den Anionen [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [OTf]<sup>-</sup> und [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup> und untersuchte die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität anhand des Isotopenaustauschs von Wasserstoff und Deuterium. Zum einen konnte er zeigen, dass die Aktivität, durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen inerten Anionen, in der Reihenfolge [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> < [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup> ≈ [OTf]<sup>-</sup> erhöht wird, zum anderen konnte er in einem weiteren Experiment zeigen, dass die Reaktion des Katalysators mit dem [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup>-Gegenion, auf Grund seiner guten Löslichkeit, auch in weniger polaren Lösungsmitteln möglich ist.



**Schema 12:** Iridium-katalysierter Isotopenaustausch nach Kerr *et al.*<sup>[75]</sup>

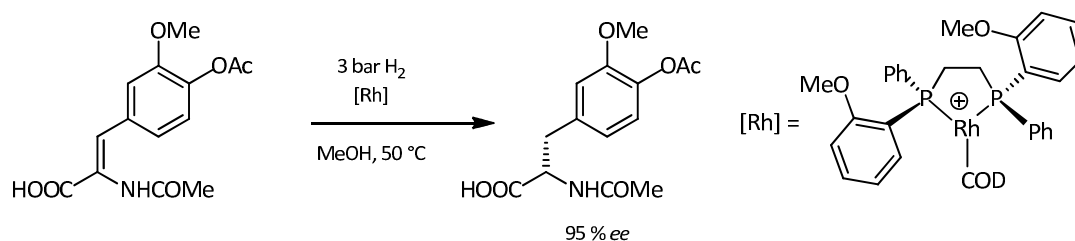
### 5.4.6 Iridium-katalysierte Hydrierung

Die asymmetrische Hydrierung gehört zu den wichtigsten katalytischen Prozessen für die Synthese optisch aktiver Verbindungen. Diese Verbindungen werden in hoher Quantität vor allem für Pharmazeutika, Fungizide, Pheromone oder Duft- und Aromastoffe benötigt. Die großen Vorteile der katalytischen Hydrierung ist die hohe Effizienz, die Umweltfreundlichkeit und Vermeidung von hohen Kosten, da nur geringe Katalysatormengen benötigt werden.



**Abbildung 10:** Wilkinson-Katalysator und chiraler Katalysator nach Knowles

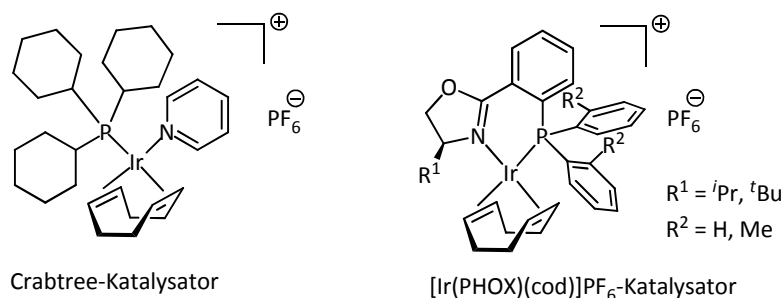
Der erste Katalysator für die katalytische Hydrierung wurde von Wilkinson im Jahr 1965 entwickelt; eine chirale Variante wurde schon zwei Jahre später von Knowles<sup>[76]</sup> und Horner<sup>[77]</sup> vorgestellt, wobei sie dabei chirale Phosphinliganden verwendeten (**Abbildung 10**). Mit der Weiterentwicklung dieser Phosphinliganden konnten mit der Zeit immer höhere Enantioselektivitäten erhalten werden. Dies wurde kurze Zeit später in der Synthese von L-DOPA angewendet, welches die erste katalytische Hydrierung in der Industrie darstellte. Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist in **Schema 13** dargestellt.



**Schema 13:** Schlüsselschritt der Synthese von L-DOPA

Allerdings gelang die asymmetrische Hydrierung von unfunctionalisierten Olefinen mit diesen Katalysatoren nicht. Erst durch die Entwicklung von Iridium-basierten Katalysatoren konnte ein Fortschritt erzielt werden. Im Jahr 1977 beschrieb Crabtree<sup>[78]</sup> den ersten auf Iridium basierenden Katalysator, mit dem es möglich war eine Reihe von unfunctionalisierten, hochsubstituierten Alkenen

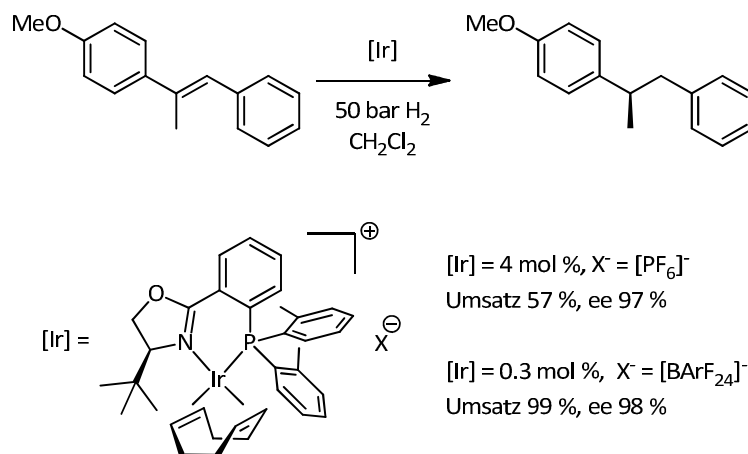
zu reduzieren. Der Durchbruch dieser Reaktion gelang anschließend durch die chirale Variante des Crabtree-Katalysators, dem  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]\text{PF}_6$ -Katalysator (**Abbildung 11**).



**Abbildung 11:** Crabtree-Katalysator und chiraler  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]\text{PF}_6$ -Katalysator

Die Synthese der chiralen enantiomerenreinen Phosphinooxazolin-Liganden wurde dabei fast zeitgleich und unabhängig voneinander von Pfaltz,<sup>[79]</sup> Helmchen<sup>[80]</sup> und Williams<sup>[81]</sup> entwickelt. Als Ausgangsmaterialien für diese Liganden dienten natürlich vorkommende enantiomerenreine Aminoalkohole aus dem chiral pool. Ein Nachteil dieser  $\text{Ir}(\text{PHOX})$ -Katalysatoren war allerdings die geringe Lebensdauer, da sie durch Bildung trinuklearer Komplexe deaktiviert wurden.<sup>[82]</sup> Dadurch musste eine hohe Katalysatorbeladung von 4 mol % verwendet werden.

Ein weiterer entscheidender Schritt war die Verwendung eines nur schwach koordinierenden Gegenions von Pfaltz *et al.*<sup>[83]</sup> Durch Austausch des  $[\text{PF}_6]^-$ -Anions gegen das schwach koordinierende, sterisch anspruchsvolle  $[\text{BArF}_{24}]^-$ -Anion konnte die Katalysatordeaktivierung unterdrückt werden. So gelang die Hydrierung des trisubstituierten (E)-1-Methoxy-4-(1-phenylprop-1-en-2-yl)-benzols mit Hexafluorophosphat als Gegenion nur mit einem Umsatz von 57 % und einem *ee*-Wert von 97 % bei einer Katalysatorbeladung von 4 mol %, während mit  $[\text{BArF}_{24}]^-$  als Gegenion, mit den gleichen Reaktionsbedingungen, ein vollständiger Umsatz und ein *ee*-Wert von 98 % erzielt werden konnte (**Schema 14**). Zudem konnte er zeigen, dass mit  $[\text{BArF}_{24}]^-$  als Gegenion selbst mit Katalysatormengen von unter 1 mol % vollständiger Umsatz erreicht werden konnte. Die Deaktivierung des Katalysators durch das  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion kann auf eine stärkere Koordination dieses Gegenions zurückgeführt werden. Diese Koordination konkurriert mit der Olefininsertion durch Ausbildung eines starken Ionenpaares, wodurch die Deaktivierung des Katalysators überwiegt. Dagegen konkurriert das schwach koordinierende, sterisch anspruchsvolle  $[\text{BArF}_{24}]^-$ -Anion nicht mit dieser Olefininsertion, wodurch geringere Katalysatorbeladung bei höheren Umsätzen erreicht werden.



**Schema 14:** Einfluss des Gegenions in der Iridium-katalysierten Hydrierung von substituierten Olefinen

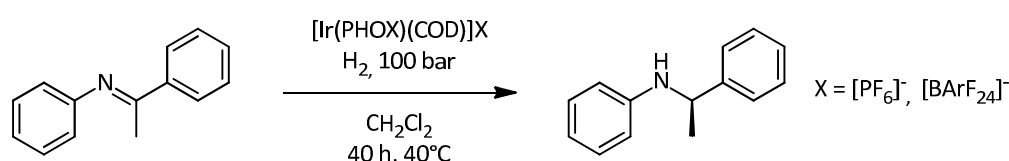
Um die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Verwendung des Gegenions zu quantifizieren wurden von Pfaltz *et al.* kinetische Studien zu der asymmetrischen Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstilben durchgeführt.<sup>[84]</sup> Dabei verwendete er den in **Schema 14** dargestellten Katalysatorkomplex und variierte das Gegenion bei gleich bleibenden Reaktionsbedingungen (**Tabelle 1**). Dabei wurde festgestellt, dass mit [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion ein Umsatz von 52 % und eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit von 0.63 mol\*L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> erreicht wurde; mit [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion wurde sogar nur einen Umsatz von 12 % und eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit von 0.12 mol\*L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> erreicht. Mit dem Triflat-Komplex konnte bei den verwendeten Reaktionsbedingungen gar kein Umsatz erzielt werden, und selbst bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar konnten nur Spuren von hydriertem Produkt erhalten werden. Im Gegensatz dazu wurde mit den schwach koordinierenden Anionen [BArF<sub>20</sub>]<sup>-</sup>, [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup> und [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup> jeweils ein vollständiger Umsatz und deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten von 1.42, 1.70 und 1.86 mol\*L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> erreicht. Für [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup> entspricht dies einer turn over frequency von 5059 h<sup>-1</sup>. Zudem wurde festgestellt, dass bei Verwendung von schwach koordinierenden Anionen selbst nach vollständigem Umsatz noch aktiver Katalysator vorhanden war, während mit [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> der Katalysator bereits deaktiviert war.

**Tabelle 1:** Hydrierung des  $\alpha$ -Methylstilben in Abhängigkeit des Gegenions

Gegenion	$v_{\max}$ [mol*L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Umsatz [%]	ee [%]
[BArF <sub>24</sub> ] <sup>-</sup>	1.70	< 99	96.9
[BArF <sub>20</sub> ] <sup>-</sup>	1.42	< 99	97.2
[Al{OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1.86	< 99	97.3
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	0.63	52	97.3
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	0.12	13	97.9
[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	0	0	n.b.

Reaktionsbedingungen: 0.1 mol % Katalysator, T = 4°C, 14 bar H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Mit den chiralen Iridium-Katalysatoren lassen sich neben den substituierten Alkenen auch prochirale Imine und Ketone in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten hydrieren. Dabei wurde ebenso eine hohe Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von dem verwendeten Gegenion festgestellt. Durch Verwendung von [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup> statt [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion konnte in der Hydrierung von *N*-Arylaminen (**Schema 15**) die Katalysatorladung von 4 mol % auf 0.15 mol % bei gleicher katalytischer Aktivität reduziert werden.

**Schema 15:** Iridium-katalysierte Hydrierung von Arylaminen

Ebenso eignen sich diese Katalysatorkomplexe zur Synthese von optisch aktiven  $\alpha$ -chiralen Ketonen durch Hydrierung prochiraler Enone. Dabei gelang es Bolm *et al.*,<sup>[85]</sup> sowohl lineare als auch zyklische Enone bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol % und einem Wasserstoffdruck von 2 bar mit hohen Ausbeuten und *ee*-Werten durch Verwendung des [Ir(PHOX)(cod)]-Katalysators zu hydrieren. Die Arbeitsgruppe um Hou *et al.*<sup>[86]</sup> untersuchte dazu den Einfluss des Lösungsmittels und des Gegenions auf die Umsätze und Enantioselektivitäten. Wie bei den oben schon dargestellten Beispielen, konnte er zeigen, dass die höchsten Umsätze mit [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion erreicht werden. In diesem Fall wird sogar mit Hexafluorophosphat als Gegenion gar kein Umsatz erreicht. Des Weiteren konnte er zeigen, dass hohe Ausbeuten vor allem in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol erreicht werden.

Die dargestellten Beispiele zeigen, dass eine effektive und effiziente katalytische Hydrierung von Alkenen, Iminen und Ketonen zu optisch aktiven Produkten mit dem  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]$ -Katalysatorsystem möglich ist. Der Vorteil liegt in der Verwendung von geringen Katalysatorbeladungen unter moderaten Bedingungen. Um eine hohe Aktivität des Katalysators zu gewährleisten müssen die schwach koordinierenden Anionen  $[\text{BArF}_{20}]^-$ ,  $[\text{BArF}_{24}]^-$  oder  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$  verwendet werden. Dies führt allerdings zu hohen Kosten und erhöhter Umweltbelastung durch die Verwendung der hochfluorierten Anionen. Daher wäre eine alternative Lösung durch Verwendung von günstigen, nicht-fluorierten, schwach koordinierten Anionen wünschenswert. Eine erste Alternative zur Aktivierung des Iridium-Katalysatorkomplexes wurde von Feringa *et al.*<sup>[87]</sup> vorgestellt. Dieser verwendete das preiswerte MAO (Methylaluminoxan) zur Abstraktion des Chloridliganden und konnte damit ähnliche Umsätze und *ee*-Werte, verglichen mit  $[\text{BArF}_{24}]^-$  als Gegenion, erzielen. Allerdings wird diese Methode durch die Verwendung von mindestens 50 Äquivalenten MAO stark limitiert.

### 5.4.7 Katalysen in überkritischem $\text{CO}_2$

Heutzutage sind Nachhaltigkeit und Erneuerbarkeit vielverwendete Schlagwörter. In der Wissenschaft wurde dazu der Begriff „Grüne Chemie“<sup>[88]</sup> geprägt. Dieses Konzept beinhaltet die Suche nach atomökonomischen chemischen Reaktionen,<sup>[89]</sup> sowie die Vermeidung und Bildung von umweltgefährdenden und toxischen Substanzen. Ein weiteres Konzept ist die Vermeidung von organischen Lösungsmitteln bei chemischen Prozessen.

Organische Lösungsmittel sind in der chemischen und pharmazeutischen Industrie nicht vermeidbar und werden in hoher Quantität benötigt, was zu einem hohen Kosten-, Sicherheits- und Gesundheitsfaktor führt. Aus diesem Grund versucht die Industrie sogenannte „grüne“ Lösungsmittel zu verwenden. Die Idee der „grünen“ Lösungsmittel beinhaltet die Minimierung der Belastungen auf die Umwelt, die bei der Verwendung von Lösungsmitteln in der chemischen Industrie entstehen. Dazu wurden vier Strategien entwickelt:

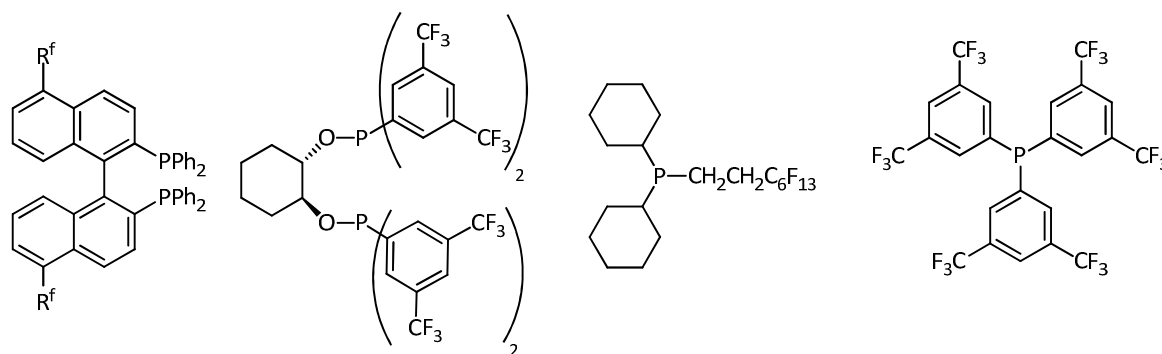
- 1.) Ersatz von gefährlichen Lösungsmitteln durch Lösungsmittel mit besseren EHS-Eigenschaften (environmental, health and safety) wie bessere biologische Abbaubarkeit oder mit reduziertem Ozonbelastungspotential
- 2.) Verwendung von „Bio-Lösungsmitteln“, die durch erneuerbare Rohstoffe hergestellt werden können (z.B. Ethanol durch Fermentation von kohlenhydrathaltigen Nutzpflanzen)
- 3.) Ersatz von organischen Lösungsmitteln durch überkritische Lösungsmittel wie  $\text{CO}_2$ , die ökologisch unbedenklich sind
- 4.) Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, die einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen

Ein großes Interesse wird dabei der Anwendung von überkritischem Kohlenstoffdioxid ( $\text{scCO}_2$ ) geschenkt. Die überkritischen Bedingungen von Kohlenstoffdioxid sind mit einem Druck  $p_c = 72,8$  bar und einer Temperatur von  $T_c = 31,1$  °C leicht zu erreichen.

Im Gegensatz zu den herkömmlich verwendeten organischen Lösungsmitteln ist  $\text{CO}_2$  in hoher Quantität verfügbar, preisgünstig und nicht entflammbar. Zudem ist  $\text{scCO}_2$  nicht giftig; dadurch eignet es sich auch zur Herstellung von Lebensmitteln und Konsumgütern und wird auch schon in verschiedenen Prozessen angewendet.

Allerdings besitzt  $\text{scCO}_2$ , im Vergleich zu den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln einige ungünstige physikalisch-chemische Eigenschaften. So besitzt es eine geringere Viskosität, eine kleinere Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung. Zudem weist  $\text{CO}_2$  eine lineare Struktur auf und besitzt somit kein Dipolmoment, was es ungünstig für die Löslichkeit von polaren und ionischen Substraten macht. Dabei gilt der Grundsatz „Gleiches löst sich in Gleichem“, weshalb sich polare Substanzen auch in polaren Lösungsmitteln besser lösen. Die Polarität eines Stoffes entsteht durch elektrische Ladungstrennung im Molekül, was dadurch zu einem elektrischen Dipol- oder Multipolmoment führt. Dieses ist, sowohl von der Elektronegativitätsdifferenz der Atome, als auch von der Symmetrie der molekularen Verbindung abhängig. Symmetrie im Molekül kann zu einer Aufhebung der vorhandenen Dipolmomente führen. So besitzen Moleküle mit einem Inversionszentrum ( $C_i$ ), mit einer horizontalen Spiegelebene ( $\sigma_h$ ) und mit mehreren (aufeinanderstehenden)  $C_n$ -Achsen kein Dipolmoment und sind dementsprechend nicht polar. Das gleiche gilt für Kohlenstoffdioxid. Dieses besitzt  $D_{\infty h}$ -Symmetrie und ist daher nicht polar. Dies schränkt die Anwendung des  $\text{scCO}_2$  als Lösungsmittel in chemischen Reaktionen, vor allem in der homogenen Katalyse mit ionischen Katalysatorsystemen, stark ein.

Nichtsdestotrotz forscht man immer weiter an geeigneten Katalysatorsystemen, um Anwendung in  $\text{scCO}_2$  zu ermöglichen. Anorganische Salze wie  $\text{PdCl}_2$ , organometallische Komplexe mit aromatischen Liganden und ionische Katalysatorsysteme besitzen eine sehr geringe Löslichkeit in  $\text{scCO}_2$  und benötigen daher  $\text{scCO}_2$ -phile Liganden, um eine Löslichkeit in diesem Medium zu erreichen. Als Liganden werden oftmals Phosphine eingesetzt. Da sich allerdings die aromatischen Phosphine wie Triphenylphosphin oder auch die chiralen Liganden wie BINAP nicht in  $\text{scCO}_2$  lösen, wurden Strategien entwickelt um die Löslichkeit zu erhöhen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Fluorsubstituenten oder langkettigen fluorierten Alkanen zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit führen. In **Abbildung 12** sind dazu einige Beispiele aufgeführt.



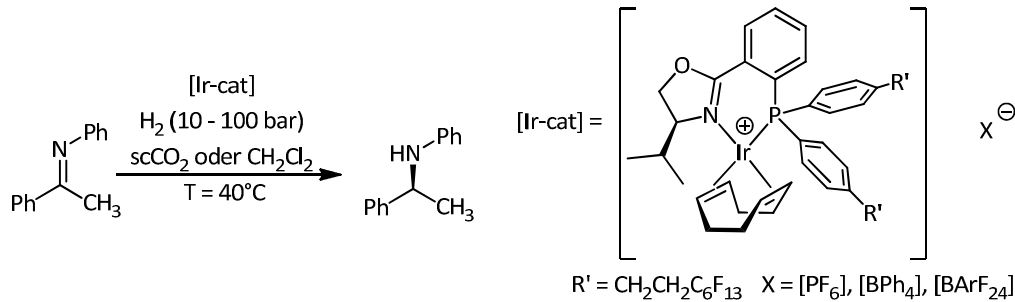
**Abbildung 12:**  $\text{scCO}_2$ -phile Phosphinliganden

Reaktionen mit kationischen Katalysatorsystemen in überkritischem Kohlenstoffdioxid sind dagegen selten, da diese Salze normalerweise zu polar sind und so gut wie gar keine Löslichkeit aufweisen. Dabei werden vor allem Reaktionen bevorzugt, bei denen Gase als Reaktanden eingesetzt werden, wie z.B. die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung oder die Rhodium- oder Iridium-katalysierte Hydrierung. Dabei wurde auch festgestellt, dass bei manchen dieser Reaktionen mit gasförmigen Reaktanden erhöhte Umsatzraten und Selektivitäten in überkritischen Medien, im Gegensatz zu den üblichen organischen Lösungsmitteln, erhalten werden, da diese Gase uneingeschränkt in diesem Medium löslich sind.

Zur Optimierung der Löslichkeit der monokationischen Katalysatorkomplexe ist auch die Wahl des Anions entscheidend. Dabei werden vor allem sterisch anspruchsvolle fluorierte Anionen, wie das kommerziell erhältliche  $[\text{BArF}_{24}]^-$ -Anion (siehe Abschnitt **5.2.2**) bevorzugt.



Eine Untersuchung dieses Anionen-Effekts wurde von Pfaltz *et al.*<sup>[5]</sup> durchgeführt. Dabei untersuchte er die Abhängigkeit des Gegenions ( $[\text{BPh}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  und  $[\text{BARF}_{24}]^-$ ) sowie den Einfluss des langkettigen Fluoralkylsubstituenten am Kation in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Iminen (**Schema 16**) in Dichlormethan und  $\text{scCO}_2$  als Lösungsmittel.



**Schema 16:** Iridium-katalysierte Hydrierung von Iminen in überkritischem  $\text{CO}_2$  nach Pfaltz *et al.*<sup>[5]</sup>

Er konnte zeigen, dass in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel, durch die Verwendung der verschiedenen Anionen, kein Unterschied in den Ausbeuten und Enantioselektivitäten zu beobachten war. Es wurde jeweils vollständiger Umsatz mit *ee*-Werten von 80 – 87 % erreicht. Ebenso war kein Einfluss des Fluoralkylsubstituentens auf Umsatz und *ee*-Wert zu beobachten.

In überkritischem Kohlenstoffdioxid waren dagegen deutliche Unterschiede beobachtbar. Durch Verwendung des Iridium-Katalysators mit  $[\text{PF}_6]^-$  als Gegenion wurde zwar vollständiger Umsatz erreicht, der *ee*-Wert nahm aber deutlich ab und lag bei nur 37 %. Durch Verwendung des  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anions konnte ebenfalls vollständiger Umsatz erreicht werden und der *ee*-Wert lag mit 68 % deutlich höher im Vergleich zu dem  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})]\text{PF}_6$ -Katalysator; allerdings lag dieser Wert unter dem beobachteten Wert in Dichlormethan.

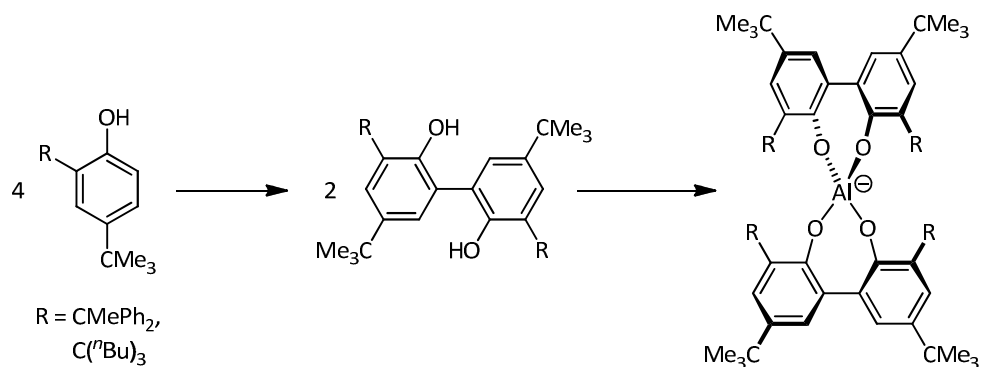
Mit dem  $[\text{BARF}_{24}]^-$ -Anion dagegen konnte sowohl vollständiger Umsatz als auch ein *ee*-Wert von 80 % erreicht werden, was den Einfluss des Anions auf die Reaktion in  $\text{scCO}_2$  deutlich macht.

Eine industrielle Anwendung wird durch Verwendung dieser fluorierten Gegenionen nur bedingt möglich, da diese in der Herstellung sehr teuer sind. Hier wäre eine halogenfreie Variante eines Anions, das sich durch eine hohe Lipophilie und damit hoher Löslichkeit in  $\text{scCO}_2$  auszeichnet, wünschenswert.

## 6 Aufgabenstellung

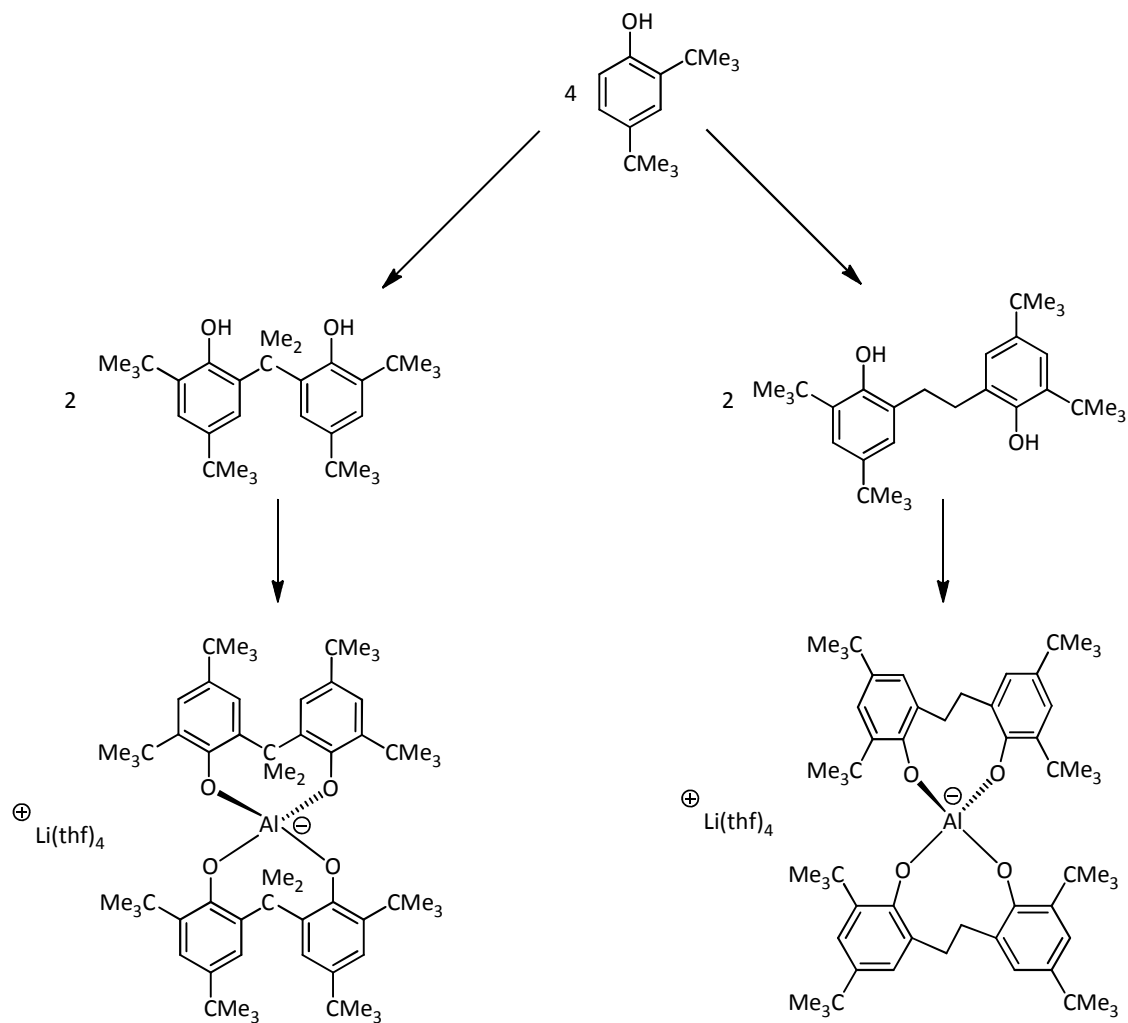
Ziel dieser Arbeit war die Synthese, Charakterisierung und Anwendung halogenfreier, wasserstabiler, lipophiler, schwach koordinierender Aluminat-Ester. Diese sollten zudem aus preisgünstigen Ausgangsverbindungen in wenigen Syntheseschritten dargestellt werden.

Dies sollte zum einen durch die Weiterentwicklung der von M. Wrede entwickelten Altebat-Anionen<sup>[59]</sup> durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position des 2,4-Alkylphenols realisiert werden (**Abbildung 13**).



**Abbildung 13:** Weiterentwicklung der bekannten Altebat-Anionen

Zum anderen sollten Aluminat-Ester basierend auf Bisphenolen mit Dimethylmethylen- bzw. Ethylen-Linker synthetisiert werden. Die Bisphenole sollten aus dem kostengünstigen 2,4-Di-*tert*-butylphenol in möglichst wenigen Reaktionsschritten zugänglich sein (**Abbildung 14**). Anschließend sollten aus diesen Bisphenolen die entsprechenden Aluminat-Ester synthetisiert werden und diese auf ihre Eigenschaften bezüglich Hydrolysestabilität, Koordination und Löslichkeit untersucht werden.



**Abbildung 14:** mögliche Zielmoleküle mit C1-Linker (links) bzw. C2-Linker (rechts)

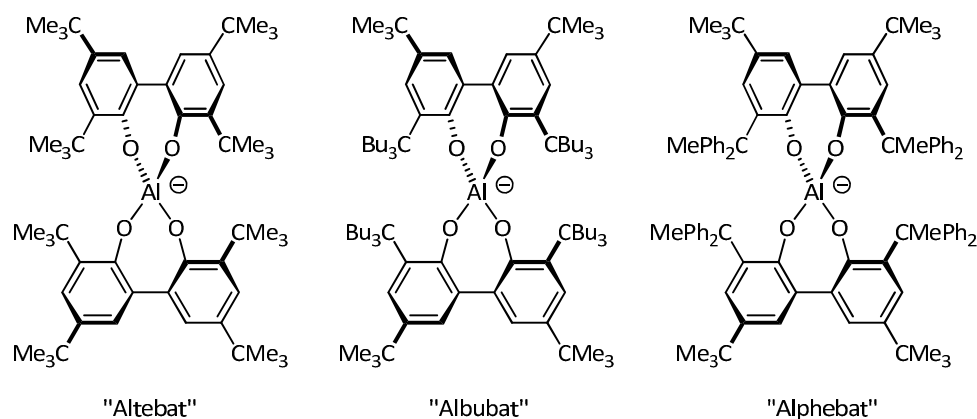
Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung dieser Aluminat-Ester sollten potentielle Anwendungen untersucht werden. Beispiele hierfür sind:

- Salzmethesen mit organischen Kationen
- als Gegenion in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen
- Stabilisierung hochreaktiver Elektrophile
- Als Leitsalz in der Elektrochemie

## 7 Diskussion und Ergebnisse

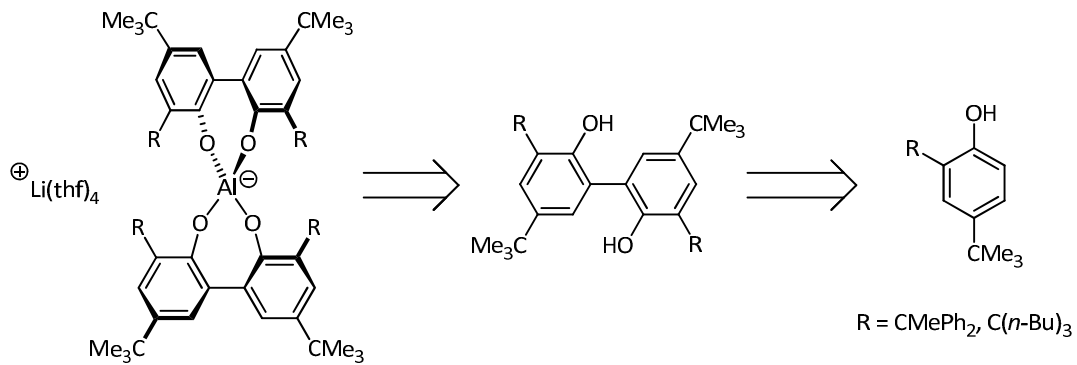
### 7.1 Aluminat-Ester auf Basis von alkylierten [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diolen

Zunächst sollte eine Derivatisierung des von M. Wrede<sup>[59]</sup> im Jahr 2010 entwickelten Altebat-Anions (**Abbildung 15, links**) durchgeführt werden. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position durch die 5-Butylnonan- bzw. die 1,1-Diphenylethyl-Substituenten der Bisphenolate sollte zu einer stärkeren Abschirmung des Tetraoxoaluminiumkerns führen. Somit sollte eine höhere Stabilität gegenüber Methanol und Wasser erzielt werden. Die Taxonomie der Salze entstand in Anlehnung an das Altebat Anion; ein Aluminat mit acht tert-Butyl-Gruppen. Somit erhält man durch die Einführung der 5 Butylnonan-Substituenten in *ortho*-Position das „Alubat“-Anion, und durch die Einführung des 1,1-Diphenylethyl-Substituenten, ebenfalls in *ortho*-Position, das „Alphebat“-Anion (**Abbildung 15**).



**Abbildung 15:** Aluminat-Ester auf Basis von alkylierten [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diolen

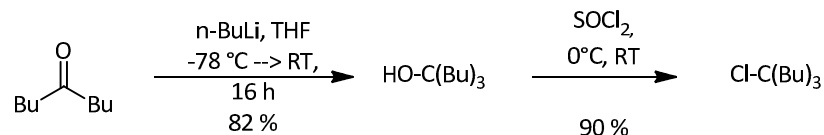
Die Synthese der Aluminat-Ester sollte analog der Synthese des Altebat-Anions durchgeführt werden (**Schema 17**). Ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol sollte das entsprechende 2-Alkyl-4-*tert*-Butylphenol synthetisiert werden, das im folgenden Schritt durch oxidative Kupplung zum Bisphenol umgesetzt werden sollte. Zur Synthese der entsprechenden Alkalimetall-Aluminat-Ester sollten diese Bisphenole mit Lithium- bzw. Natriumaluminiumhydrid umgesetzt werden.



**Schema 17:** geplante Synthese der Aluminat-Ester

### 7.1.1 Synthese des Alubat-Anions

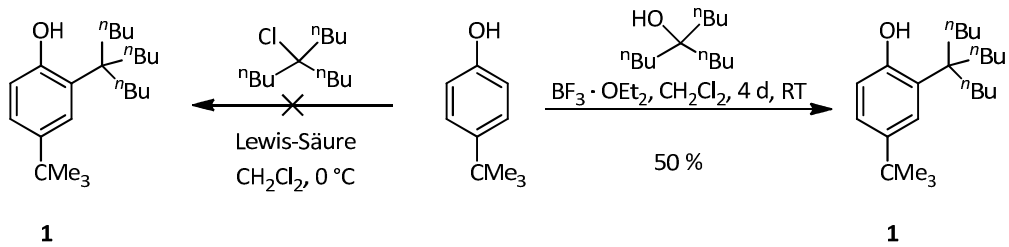
Im ersten Schritt erfolgte die Synthese des tertiären Alkohols 5-Butyl-nonan-5-ol bzw. des tertiären Alkylchlorids 5-Butyl-5-chlornonan. Die Synthese des tertiären Alkohols wurde nach einer modifizierten Methode von Woodburn<sup>[90]</sup> durchgeführt. Statt der Verwendung des Grignard-Reagenz bei Raumtemperatur wurde *n*-Butyllithium verwendet und die Reaktion mit Nonan-5-on bei -78 °C durchgeführt. Somit wurde der tertiäre Alkohol mit einer Ausbeute von 82 % erhalten. Die anschließende Synthese des 5-Butyl-5-chlornonan wurde durch Standardmethode mit Thionylchlorid durchgeführt und das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 90 % erhalten.



**Schema 18:** Synthese des tertiären Alkohols und Alkylchlorids

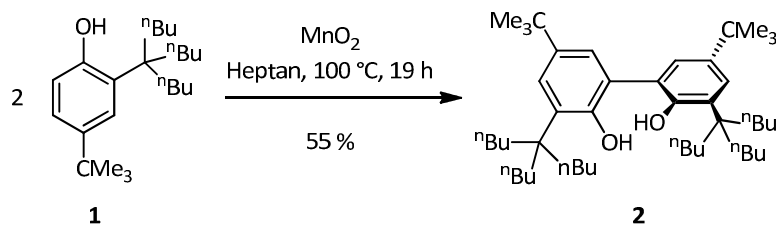
Zur Synthese der 2,4-disubstituierten Phenole wurde eine Friedel-Crafts-Alkylierung durchgeführt. Die Umsetzung des *para-tert*-Butylphenol mit 5-Butyl-5-chlornonan bei 0 °C mit AlCl<sub>3</sub> als Lewis Säure führte allerdings nicht zur gewünschten Produktbildung. Auch durch Verwendung einer milderen Lewis Säure (BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>) konnte die gewünschte Verbindung (**Schema 19**) nicht dargestellt werden. Da A. Kretschmar<sup>[91]</sup> im Rahmen seiner Bachelorarbeit zeigen konnte, dass die Umsetzung des 5-Butyl-nonan-5-ol mit *para-tert*-Butylphenol und AlCl<sub>3</sub> als Lewis-Säure ebenfalls nicht realisierbar war, wurde die Reaktion mit der schwächeren Lewis-Säure BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> durchgeführt, wodurch die gewünschte Verbindung nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 50 % erhalten wurde.

## Diskussion und Ergebnisse



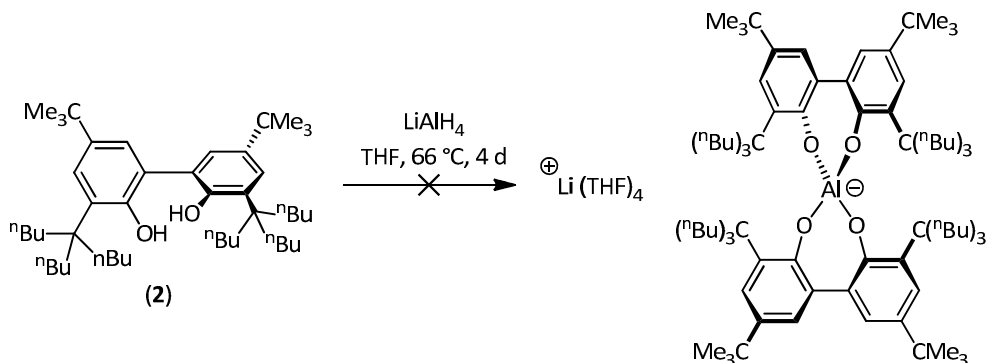
**Schema 19:** Synthese von 4-(*tert*-Butyl)-2-(5-butylnonan-5-yl)phenol (**1**)

Die oxidative Kupplung des 2,4-disubstituierten Phenols, analog der Altebat-Synthese nach einer Methode von Hirano *et al.*<sup>[92]</sup> mit aktiviertem Mangandioxid, wurde mit einer Ausbeute von 55 % erhalten.



**Schema 20:** Synthese von 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(5-butylnonan-5-yl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (**2**)

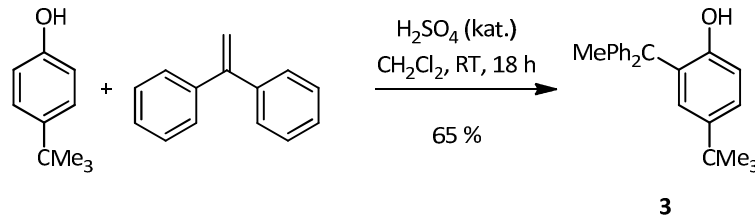
Der nächste Schritt war die Umsetzung des Bisphenols (**2**) mit Lithiumalanat (**Schema 21**). Die Reaktion bei Raumtemperatur führte allerdings nicht zur Bildung des Produkts. Grund dafür ist wahrscheinlich die höhere sterische Repulsion der 5-butylnonan-5-yl-Substituenten im Vergleich zu dem *tert*-Butyl-Substituenten des Altebat-Anions. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Rückflussbedingungen und Verlängerung der Reaktionszeit auf vier Tage konnte zwar das Anion mit Hilfe von Massenspektrometrie ( $m/z = 1348.14941$ ) in Spuren nachgewiesen werden, jedoch ist eine Isolierung und Charakterisierung des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alubats nicht gelungen.



**Schema 21:** Versuchte Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alubats

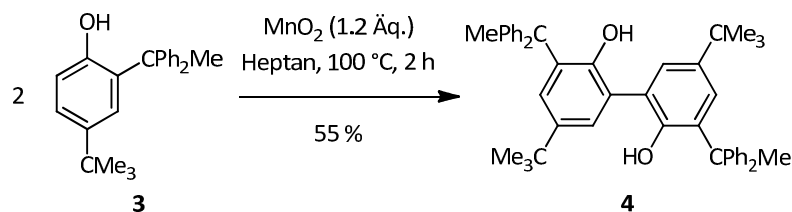
### 7.1.2 Synthese des Alphebat-Anions

Die Synthese des 4-(*tert*-Butyl)-2-(1,1-diphenylethyl)phenols (**3**) wurde von V. Berg<sup>[93]</sup> im Arbeitskreis Straub beschrieben. Dazu wurde 4-*tert*-Butylphenol mit 1,1-Diphenylethen in einer säurekatalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung umgesetzt (**Schema 22**), wobei eine Ausbeute von 65 % erhalten wurde.



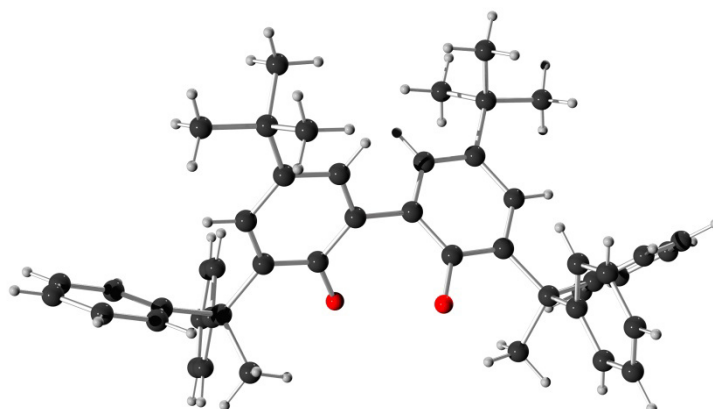
**Schema 22:** Synthese des 4-(*tert*-Butyl)-2-(1,1-diphenylethyl)phenols (**3**)

Die oxidative Kupplung des 2,4-disubstituierten Phenols (**3**) wurde ebenfalls schon von V. Berg mit verschiedenen Oxidationsmitteln getestet. Er konnte zeigen, dass die Reaktion mit aktiviertem Mangandioxid prinzipiell möglich ist, allerdings konnte er das 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (**4**) nur in Spuren synthetisieren (**Schema 23**) und somit weder isolieren noch charakterisieren.



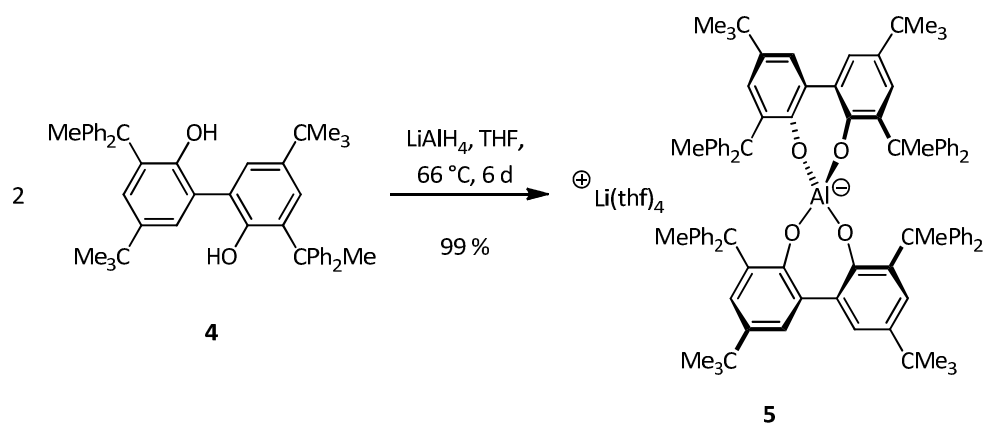
**Schema 23:** Synthese des 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diols (**4**)

Zur Optimierung der Synthesebedingungen wurde zunächst die Menge an verwendetem  $\text{MnO}_2$  von 5 Äquivalenten herabgesetzt und die Reaktionsdauer verkürzt, um entstehende Nebenreaktionen zu minimieren. Dabei wurde das optimale Ergebnis bei einer Reaktionsdauer von zwei Stunden unter Verwendung von 1.2 Äquivalenten  $\text{MnO}_2$  erzielt. Eine Erhöhung der Reaktionsdauer bzw. der eingesetzten Menge an  $\text{MnO}_2$  führte zu einer drastischen Erniedrigung der Produktbildung. Mit den optimierten Bedingungen wurde das 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-Bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (**4**) mit einer Ausbeute von 55 % erhalten. Durch Kristallisation aus Methanol konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 16**). Die beiden Phenole sind auf Grund der sich abstoßenden Aromaten-Protonen leicht verdrillt angeordnet.



**Abbildung 16:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diols (**4**).

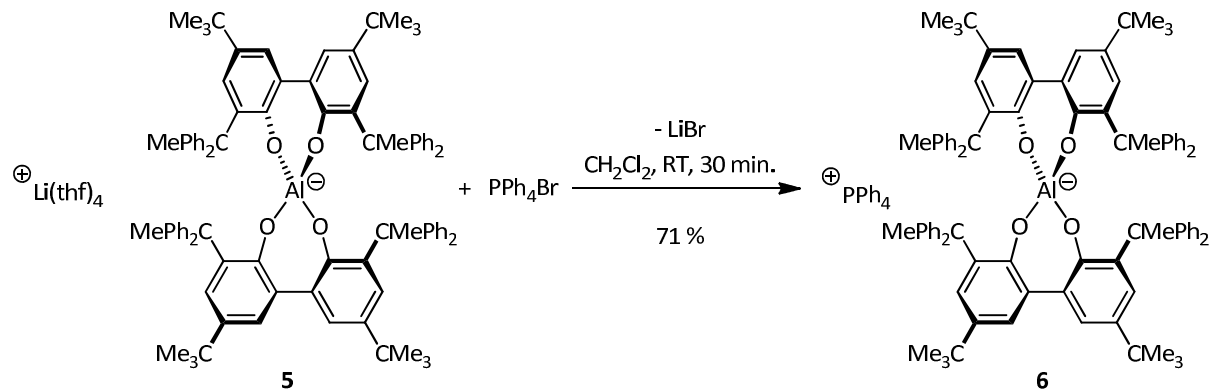
Die Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alphebats (**5**) erfolgte analog der Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats durch die stöchiometrische Umsetzung von zwei Äquivalenten des Bisphenols (**4**) mit einem Äquivalent Lithiumaluminiumhydrid (**Schema 24**). Auf Grund der erhöhten sterischen Repulsion der 1,1-Diphenylethyl-Substituenten in *ortho*-Position des Bisphenols und der dadurch erhöhten Reaktionsbarriere musste die Reaktionsdauer auf sechs Tage verlängert, sowie die Reaktionstemperatur auf Rückflussbedingungen erhöht werden. Nach Aufreinigung wurde das  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alphebat (**5**) in quantitativer Ausbeute erhalten.



**Schema 24:** Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alphebats (**5**)

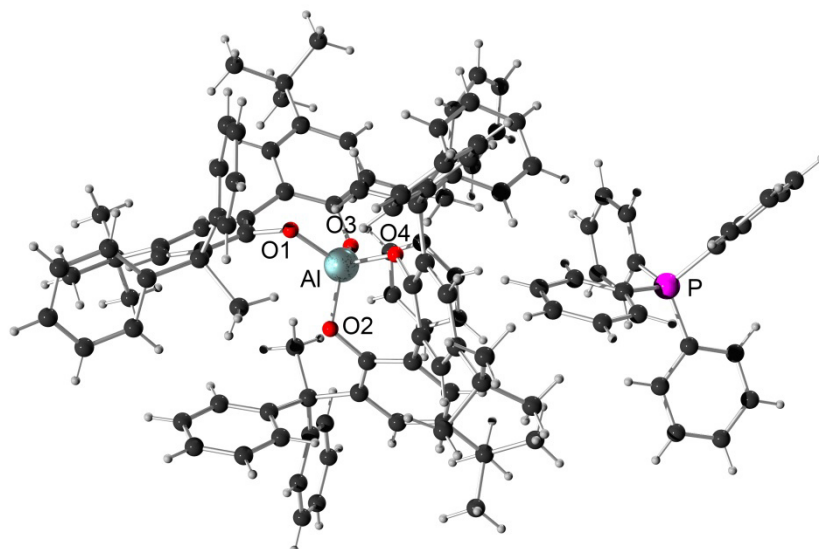


Wie in den Reaktionen des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats schon gezeigt wurde, kann das Lithium-Kation leicht durch sterisch anspruchsvolle, organische Kationen ersetzt werden. Durch Ausfällung und anschließende Filtration von Lithiumbromid in der Salzmetathese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alphebats mit Tetraphenylphosphoniumbromid wurde das Tetraphenylphosphonium-Alphebat (**6**) nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan mit einer Ausbeute von 71 % erhalten (**Schema 25**).



**Schema 25:** Synthese des Tetraphenylphosphonium-Alphebats (**6**)

Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 17**). Das Anion kristallisiert in einer  $S_4$ -Konformation und Kation und Anion liegen getrennt vor. Weiterhin zeigen die Methylgruppen des 1,1-Diphenylethyl-Substituenten in Richtung des Aluminiumkerns. Dies spiegelt sich auch in der Verschiebung dieser Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zu den Signalen des Bisphenols wieder. Die Signale der Methylgruppen des *ortho*-Substituenten des Bisphenols (**4**) liegen bei einer Verschiebung von 2.32 ppm (gemessen in  $\text{Aceton-d}_6$ ), während die Signale der Methylsubstituenten des Anions eine Hochfeldverschiebung von 1.74 ppm aufweisen.



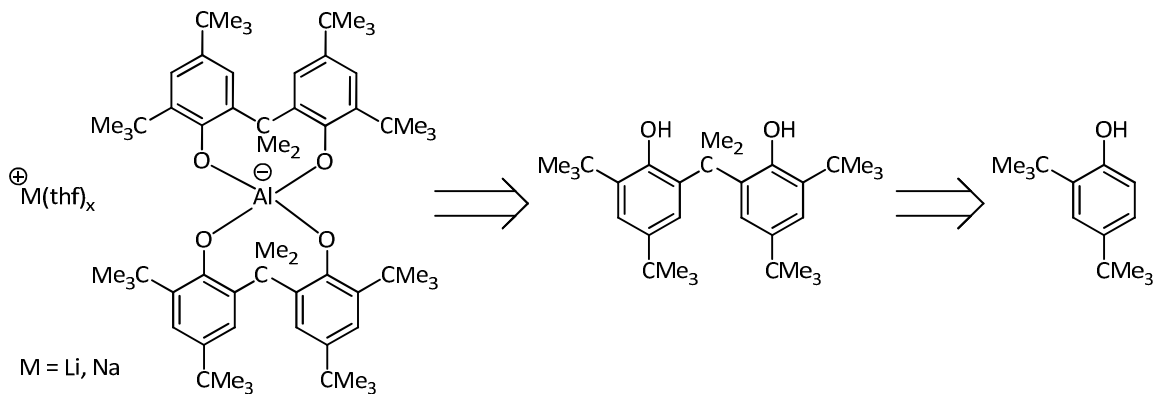
**Abbildung 17:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tetraphenylphosphonium-Alphebats (**5**).

Zur Untersuchung der Hydrolysestabilität des Anions in wässriger, neutraler Lösung wurde das Tetraphenylphosphonium-Alphebat (**6**) in einer Mischung aus  $d_8$ -THF und  $D_2O$  (im Verhältnis 4:1) durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Hydrolyse zum Bisphenol betrug 12 % nach 24 h, 31 % nach 31 h und 50 % nach vier Tagen. Die Hydrolyse in schwach saurer Lösung verlief entsprechend schneller. Mit einem zehnfachen Überschuss an Essigsäure in einer Mischung aus  $d_8$ -THF und  $D_2O$  (4:1) betrug die Hydrolyse 15 % nach drei Stunden und 25 % nach acht Stunden. In einer Lösung aus  $d_8$ -THF und  $d_3$ -MeOD war das Anion dagegen stabil und auch nach zwei Wochen noch intakt. Im Vergleich zum Alphebat-Anion, welches in wässrigem, neutralem Milieu nach 24 h zu 20 % hydrolysiert wird, zeigen diese Ergebnisse, dass durch Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position die Abschirmung des  $AlO_4$ -Zentrums erhöht werden konnte. Da die Substitution des *tert*-Butyl-Substituenten durch den 1,1-Diphenylethyl-Substituenten allerdings nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Hydrolysestabilität führte, wurden keine weiteren Untersuchungen zu diesem Anion durchgeführt.

## 7.2 Aluminat-Ester auf Basis von Dimethylmethylen-verbrückten Bisphenolaten

### 7.2.1 Synthese des Almebat-Anions

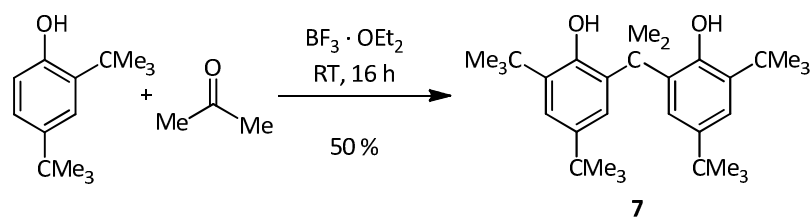
Auf Grund der geringen Hydrolysestabilität des Altebat- und Alphebat-Anions wurde untersucht, wie sich die Einführung eines Dimethylmethylen-Linkers auf diese Eigenschaften auswirkt (**Abbildung 18**). Die Benennung dieses Anions, das „Almebat“-Anion, bezeichnet sich durch ein Aluminat mit Dimethylmethylen-Linker sowie acht tert-Butyl Substituenten.



**Abbildung 18:** geplante Synthese des Almebat-Anions

### 7.2.2 Synthese des Bisphenols

Die Synthese des in der Literatur schon theoretisch beschriebenen 6,6′-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**7**)<sup>[94]</sup> wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Meier *et al.*<sup>[95]</sup> durchgeführt. Statt der von Meier verwendeten Aldehyde wurde Aceton verwendet (**Schema 26**). Zudem wurde das Aceton sowohl als Reaktand als auch als Lösungsmittel eingesetzt, sodass auf die Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel verzichtet werden konnte.



**Schema 26:** Synthese des 6,6′-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**7**)

Zur Optimierung der Synthese wurden verschiedene Einflüsse auf die Produktbildung untersucht (Tabelle 2):

**Tabelle 2:** Optimierung der Synthese des 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butyl-phenols) (7)

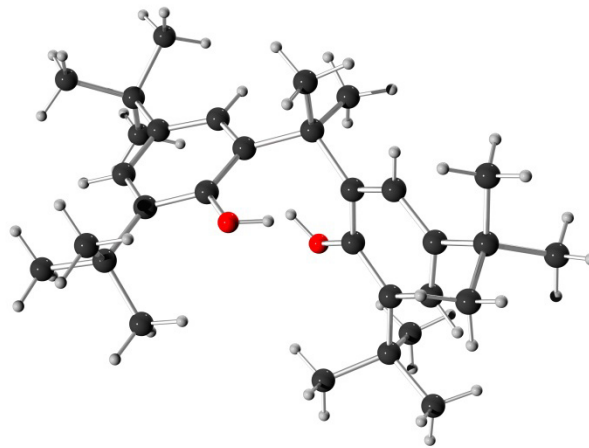
Lösungs- mittel	Kat.	t	Schutzgas	Aufarbeitung	Ausbeute [%]
Et <sub>2</sub> O	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	ja	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	25
Aceton	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	ja	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	47
Essigsäure	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	ja	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	47
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	ja	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	30
Ohne	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	ja	Säulenchromatographisch	60
Ohne	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	ja	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	51
Ohne	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	2 d	nein	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	52
Ohne	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	16 h	nein	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	50
Ohne	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> im Überschuss	16 h	nein	Umkrist. aus Et <sub>2</sub> O/MeOH	17

Zunächst wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Produktbildung untersucht. In Aceton oder Essigsäure als Lösungsmittel wurde jeweils eine Ausbeute von 47 % erhalten. Andere Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Diethylether führten dagegen zu einem deutlichen Ausbeuteverlust. Es hat sich allerdings gezeigt, dass eine optimale Ausbeute auch ohne zusätzliches Lösungsmittel erreicht werden konnte. Dazu wurde die für die Reaktion benötigte, stöchiometrische Menge an Aceton eingesetzt, wobei das Aceton sowohl als Reaktand als auch als Lösungsmittel fungierte.

Durch Verwendung von Schutzgas und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung wurde zwar die beste Ausbeute erhalten; jedoch konnte durch eine Umkristallisation des Rohprodukts aus Diethylether/Methanol eine ähnliche Ausbeute erzielt werden, sodass auf eine zeitaufwändige säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet werden konnte. Ebenso konnte auf eine Reaktion unter Schutzgasbedingungen verzichtet werden, da die Ausbeute dadurch in keiner Weise beeinflusst wurde. Die optimale Reaktionsdauer lag bei 16 h; eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 2 d führte lediglich zu einer vernachlässigbaren Steigerung der Ausbeute.

Durch Verwendung von stärkeren Lewis-Säuren, an Stelle von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , konnte ein deutlicher Ausbeuteverlust festgestellt werden. Verwendete man konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verringerte sich die Ausbeute auf 12 %; Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  oder Erhöhung der Reaktionstemperatur führte dagegen zu einer Desalkylierung des *ortho*-Substituenten des 2,4-Di-*tert*-butylphenols, das auch schon von Sartori *et al.*<sup>[96]</sup> beschrieben wurde.

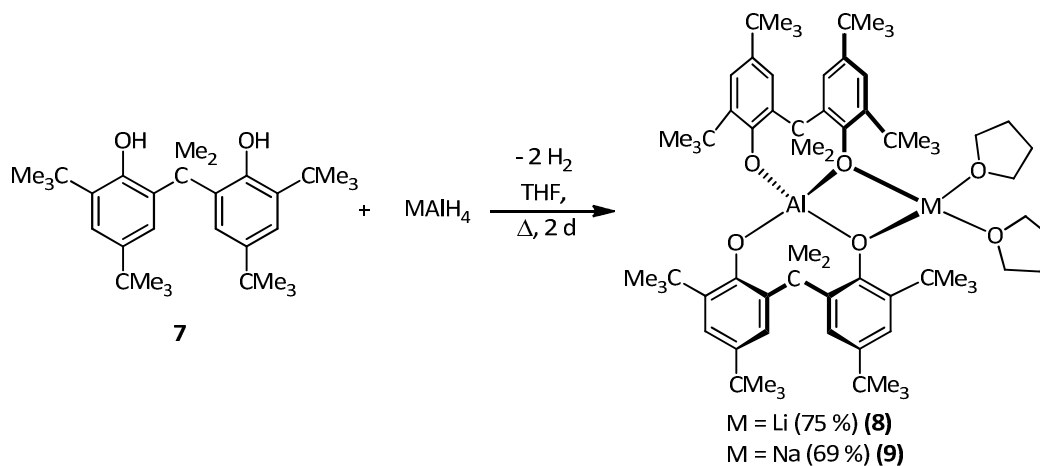
Durch Kristallisation aus Essigsäure konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 19**). In dieser Struktur befinden sich die Sauerstoffatome in räumlicher Nähe zueinander, die Phenylringe sind aus sterischen Gründen leicht verdreht angeordnet.



**Abbildung 19:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**7**) (CCDC 958107). Farben: C schwarz, H grau, O rot.

### 7.2.3 Synthese der Alkalimetall-Komplexe des Almebat-Anions

Die Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_2$ -Almebats (**8**) und  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**) wurde nach einer Modifikation der Reaktionsvorschrift von Pan *et al.*<sup>[97]</sup> durchgeführt. Statt des teuren Trimethylaluminiums konnte Lithium- und Natriumaluminiumhydrid verwendet werden (**Schema 27**).



**Schema 27:** Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_2$ -Almebats (**8**) und des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**)

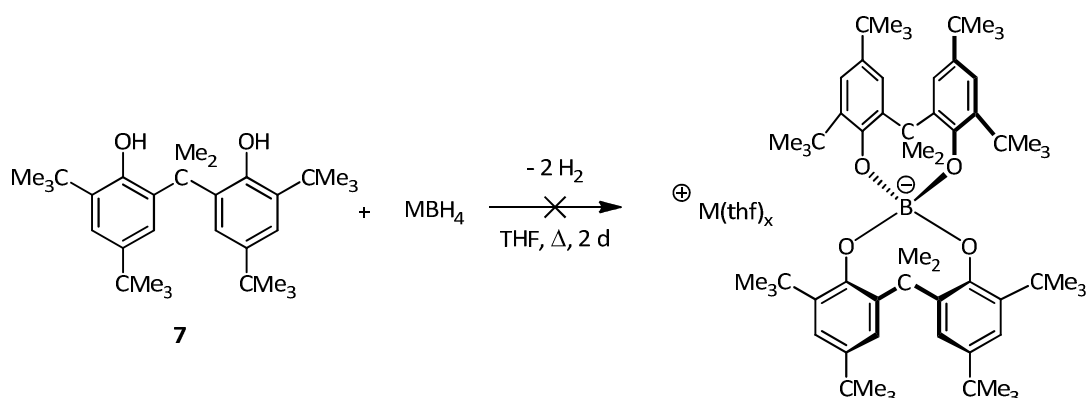
Im Gegensatz zu den Alkalimetall-Altebaten, die schon bei Raumtemperatur in wenigen Stunden quantitativ erhalten werden, war bei der Synthese der Alkalimetall-Almebate eine Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie eine Verlängerung der Reaktionszeit erforderlich (**Tabelle 3**). Dies ist auf den höheren sterischen Anspruch des verwendeten 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**7**) zurückzuführen. Ein optimales Ergebnis wurde durch eine Reaktionszeit von 48 h unter Rückflussbedingungen erreicht. Das  $\text{Li}(\text{thf})_2$ -Almebat wurde dadurch mit einer Ausbeute von 75 % und das  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebat (**9**) mit einer Ausbeute von 69 % erhalten. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass nur zwei koordinierende THF-Moleküle vorhanden waren, was auf eine Koordination der Alkalimetall-Kationen an das Tetraoxoaluminiumzentrum hinwies. Diese Koordination führt zu einer  $\text{C}_2$ -Symmetrie des entsprechenden  $\text{Li}(\text{thf})_2$ -Almebats (**8**) respektive  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**).

**Tabelle 3:** Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von Li(thf)<sub>2</sub>-Almebat (**8**)

Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute
THF	RT	3 h	ca. 5 %
THF	RT	24 h	ca. 10 %
THF	66 °C	24 h	54 %
THF	66 °C	48 h	75 %
THF	66 °C	96 h	74 %
Et <sub>2</sub> O	35 °C	48 h	50 %
Dioxan	101 °C	48 h	10 %

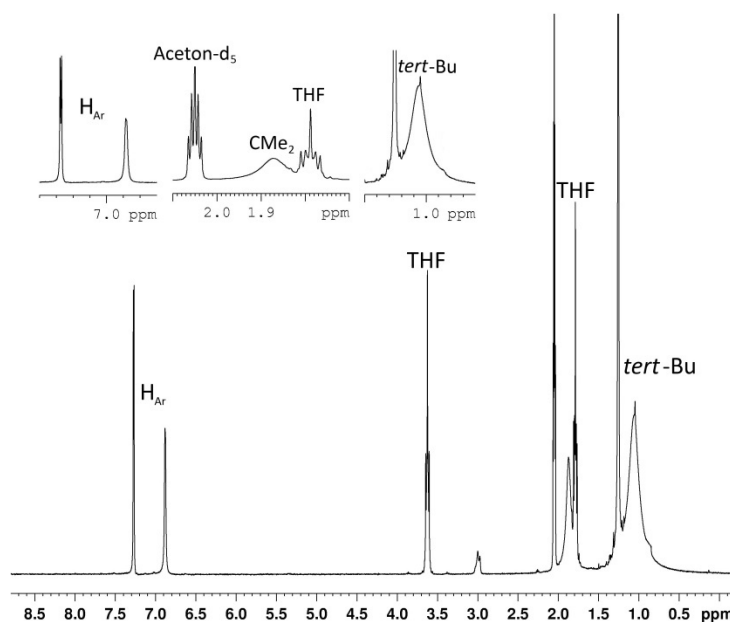
Untersuchungen zur Optimierung der Synthese des Li(thf)<sub>2</sub>-Almebats (**8**) zeigten, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit von 48 h auf 96 h zu keiner signifikanten Erhöhung der Ausbeute führte. Durch die Reaktion in Diethylether oder Dioxan war ebenfalls keine Erhöhung der Produktbildung erreichbar. Dies lag, im Fall des Diethylethers, an der geringeren Siedetemperatur des Lösungsmittels, wodurch die erforderte Reaktionsbarriere nicht erreicht werden konnte; im Fall des Dioxans führte die schlechte Löslichkeit des Bisphenols (**7**) zu einer geringeren Ausbeute.

Versuche, das analoge Boratderivat (das hypothetische „Bormebat“) durch Reaktion des Bisphenols mit MBH<sub>4</sub> (M = Li, Na) herzustellen, konnten nicht realisiert werden (**Schema 28**). Dies liegt zum einen an der geringeren Polarität der B-H Bindung, zum anderen führt der geringere Radius des Boratoms zu deutlich höheren Reaktionsbarrieren und deutlich erhöhter sterischer Repulsion der Substituenten.

**Schema 28:** Versuchte Synthese des Alkalimetall-Bormeabats

## Diskussion und Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet man, aufgrund der  $\text{C}_2$ -Symmetrie des Almebat-Anions, vier aromatische CH-Signale sowie sechs Singulett-Signale im aliphatischen Bereich. Das Almebat-Anion beinhaltet zwei diastereotope Paare an homotopen Methylsubstituenten sowie zwei konstitutionell unterschiedliche diastereomere Paare zweier verschiedener homotoper *tert*-Butyl-Substituenten.



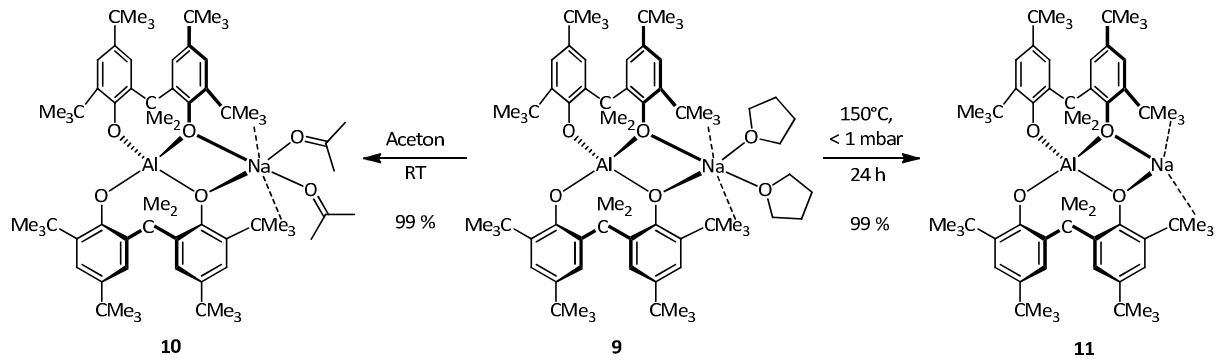
**Abbildung 20:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**) in  $\text{Aceton-d}_6$  (300.5 MHz, 300 K)

Betrachtet man das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in **Abbildung 20**, stellt man fest, dass nur die Hälfte der erwarteten Signale zu beobachten sind: Je zwei Signale für die CH-Protonen im Aromatenbereich, zwei Signale für die *tert*-Butyl-Substituenten, sowie ein Signal für die Methyl-Substituenten des  $\text{CMe}_2$ -Linkers. Auffällig ist die starke Verbreiterung des Aromatensignals bei einer Verschiebung von 6.90 ppm und der Methylsignale des 2,2-Dimethylmethylen-Linkers (1.85 ppm) sowie des *tert*-Butyl-Signals mit einer Verschiebung von 1.06 ppm. Daraus lässt sich schließen, dass das Anion einer intramolekularen Dynamik bzw. Konformationsumwandlung unterliegt (s. Abschnitt **7.2.6**).



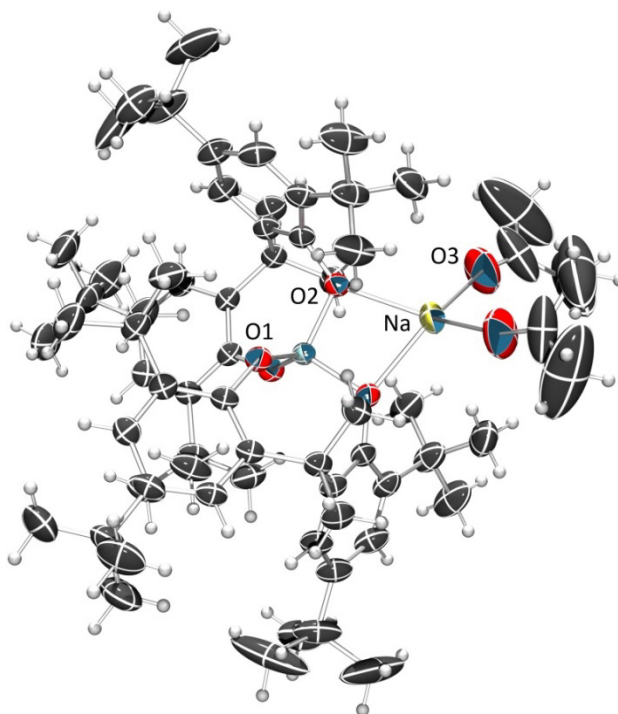
## 7.2.4 Ligandenaustausch und –eliminierung

Die koordinierten THF-Moleküle lassen sich durch andere koordinierende Lösungsmittelmoleküle substituieren. Durch Lösen des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**) in Aceton und anschließenden Entfernen des Lösungsmittels wurde das  $\text{Na}(\text{Aceton})_2$ -Almebat (**10**) in quantitativer Ausbeute erhalten (**Schema 29**).



**Schema 29:** Substitution (links) und Eliminierung (recht) der koordinierten Lösungsmittelmoleküle

Durch Kristallisation aus Aceton/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 21**), die zu einem Einblick in die molekulare Struktur des Anions führte. Das  $\text{Na}(\text{Aceton})_2$ -Almebat (**10**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und das Molekül weist wie erwartet eine  $C_2$ -Symmetrie auf. Die Koordinationsgeometrie des Aluminiums ist verzerrt tetraedrisch. Das Natrium-Kation koordiniert an zwei Aceton-Moleküle sowie an zwei Sauerstoffatome des Tetraoxoaluminiumkerns. Deutlich zu erkennen ist auch die ausgeprägte Fehlordnung der *tert*-Butyl-Substituenten sowie der koordinierten Aceton-Moleküle. Dadurch sinkt die Qualität der Messungen und eine Diskussion der Bindungslängen und –winkel wird dadurch erschwert.

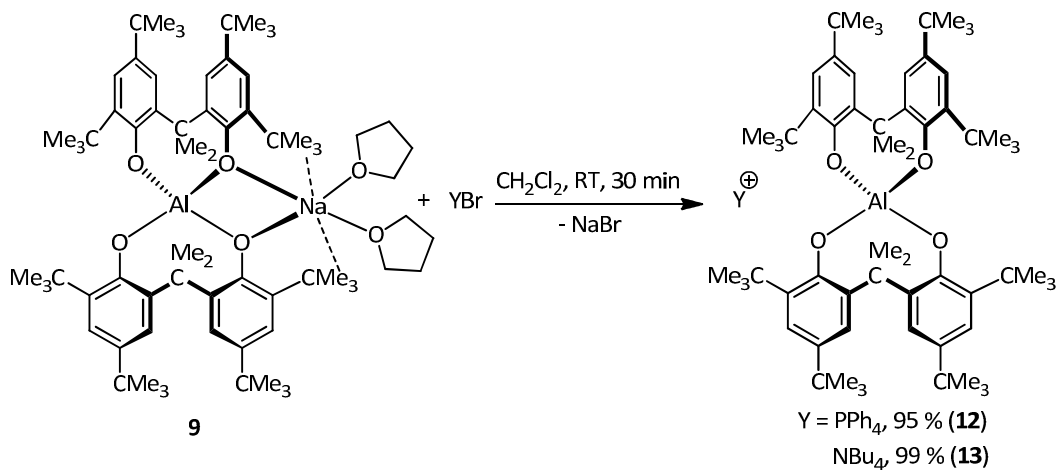


**Abbildung 21:** Ellipsoid-Stab-Modell der der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Na}(\text{Aceton})_2$ -Almebats (**10**) (CCDC 958109). Farben: C schwarz, H grau, O rot. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al-O2 1.7181(18), Al-O1 1.7742(18), Na-O2 2.344(2), Na-O1 2.244(3), Na-C1 2.830(17).

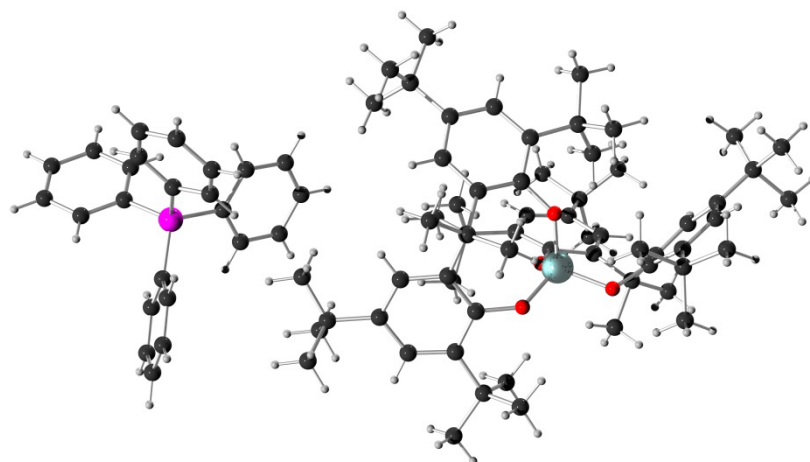
Die koordinierten Lösungsmittelmoleküle konnten ebenfalls thermisch eliminiert werden. Durch Erhitzen des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**) für 24 h bei  $< 1$  mbar auf  $150$  °C wurde das THF-freie Natriumalmebat (**11**) in quantitativer Ausbeute erhalten (**Schema 29**). Es wird vermutet, dass das Natriumkation, analog dem  $\text{Na}(\text{Aceton})_2$ -Almebat (**10**), an zwei Sauerstoffe des  $\text{AlO}_4$ -Kerns koordiniert. Eine weitere Koordination des Natriumkations könnte über agostische Wechselwirkungen zu den Methylsubstituenten erfolgen. Durch Entfernen der koordinierten Lösungsmittel erhält man ein chemisch „aktives“ Natriumkation, das z.B. zur Abstraktion von Halogenidliganden von Übergangsmetallkatalysatoren verwendet werden kann.

## 7.2.5 Salzmetathese und Hydrolysestabilitäten

Durch Salzmetathesereaktionen konnte das Lithium- oder Natrium-Kation leicht durch sterisch anspruchsvolle organische Elektrophile ausgetauscht werden. Durch Filtration des entstehenden Lithium- oder Natriumbromids und anschließender Entfernung des Lösungsmittels wurden die gewünschten organischen Salze in hoher Ausbeute erhalten. So wurde das Tetraphenylphosphonium-Almebat (**12**) mit einer Ausbeute von 95 % und das Tetrabutylammonium-Almebat (**13**) mit einer Ausbeute von 99 % erhalten (**Schema 30**). Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan des Tetraphenylphosphonium-Almebats (**12**) konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 22**). Die beiden Ionen liegen getrennt voneinander vor und das Almebat-Anion kristallisiert in einer  $C_2$ -Konformation.

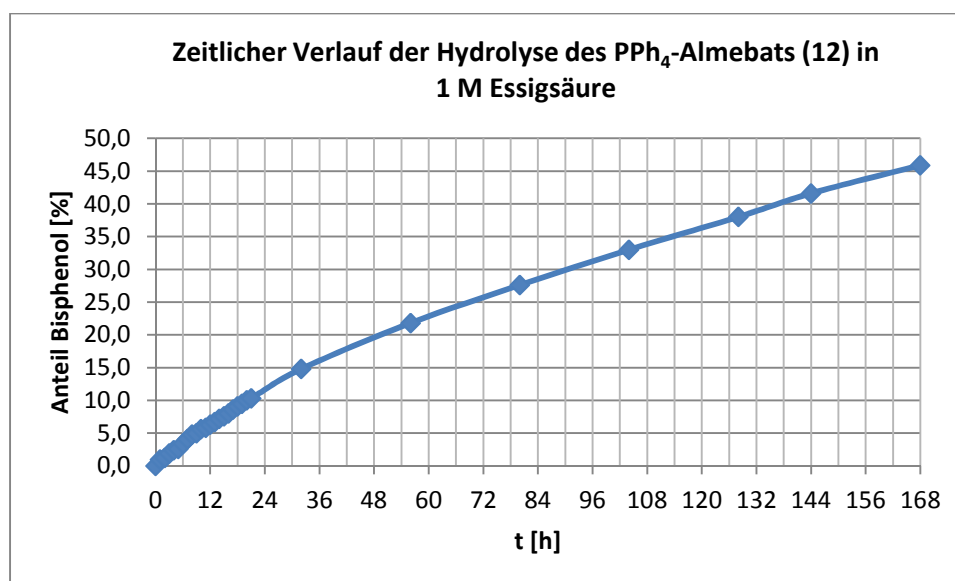


**Schema 30:** Synthese des  $\text{PPh}_4$ -Almebats (**12**) und  $\text{NBu}_4$ -Almebats (**13**)



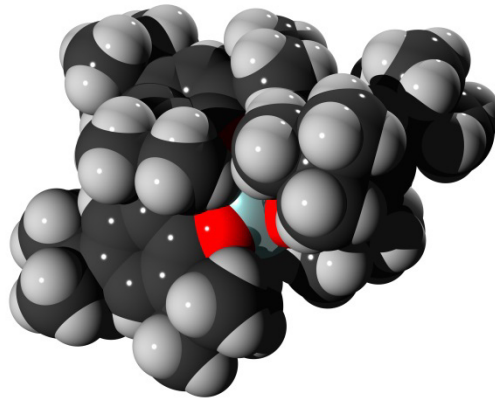
**Abbildung 22:** Kugel-Stab-Modell des Tetraphenylphosphonium-Almebats (**12**) (CCDC 958108); Farben: C schwarz, H grau, Aluminium hellblau, P magenta.

Zur Untersuchung der Hydrolysestabilität in wässriger, neutraler Lösung wurde das Tetraphenylphosphonium-Almebat (**12**) in einer Mischung aus  $d_8$ -THF und  $D_2O$  im Verhältnis 4:1 gelöst und bei Raumtemperatur über mehrere Tage durch  $^1H$ -NMR Spektroskopie untersucht. Die Hydrolyse des Almebat-Anions betrug 2.5 % pro Woche. Dasselbe Ergebnis wurde in wässriger, schwach alkalischer und wässriger, stark alkalischer Lösung beobachtet, wozu je ein zehnfacher Überschuss an Triethylamin bzw. NaOH verwendet wurde. In schwach saurer Lösung wurde dagegen eine deutlich schnellere Hydrolysegeschwindigkeit beobachtet. Mit einem zehnfachen Überschuss an Essigsäure betrug die Hydrolyse 10 % nach 21 h und 45 % nach einer Woche, wobei die Hydrolyse nahezu linear verläuft (**Abbildung 23**).



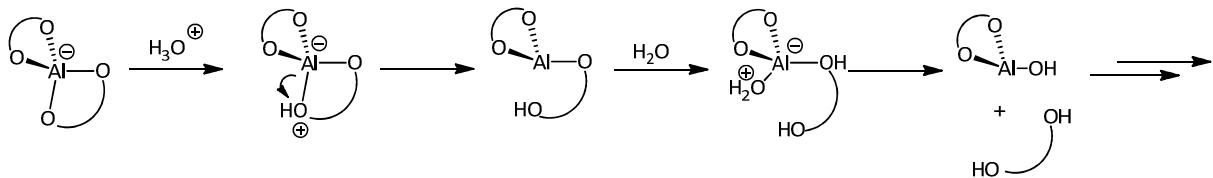
**Abbildung 23:** Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse des PPh<sub>4</sub>-Almebats (**12**) in 1 M Essigsäure

In stark saurer Lösung (zehnfacher Überschuss an Trifluoressigsäure) verlief die Hydrolyse wie erwartet deutlich schneller und führte zu einer vollständigen Hydrolyse innerhalb von 30 Minuten. Diese Ergebnisse lassen sich durch die räumliche Struktur des Almebat-Anions erklären. Betrachtet man das Kalottenmodell des Anions (**Abbildung 24**), erkennt man, dass das Aluminiumzentrum durch das Bisphenolatrückgrat und die *tert*-Butylsubstituenten nahezu vollständig abgeschirmt ist, während zwei der Sauerstoffatome des  $AlO_4$ -Zentrums eine geringere Abschirmung aufweisen. Dadurch ist eine basenkatalysierte Hydrolyse deutlich erschwert (**Schema 31**), da der Angriff am Aluminiumkern stattfindet und verläuft deutlich langsamer als die säurekatalysierte Hydrolyse, bei der die Protonierung der Al-O-Bindung bestimmend ist. Durch die Einführung des 2,2-Dimethylmethylene-Linkers erhält man dennoch eine weitaus höhere Hydrolysestabilität im Vergleich zu den Almebat- und Bortebat-Anionen.

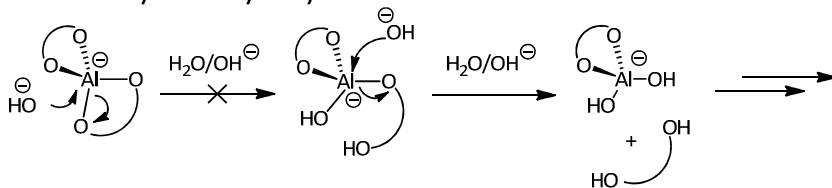


**Abbildung 24:** Kalottenmodell der Frontansicht des Almebat-Anions

säurekatalysierte Hydrolyse



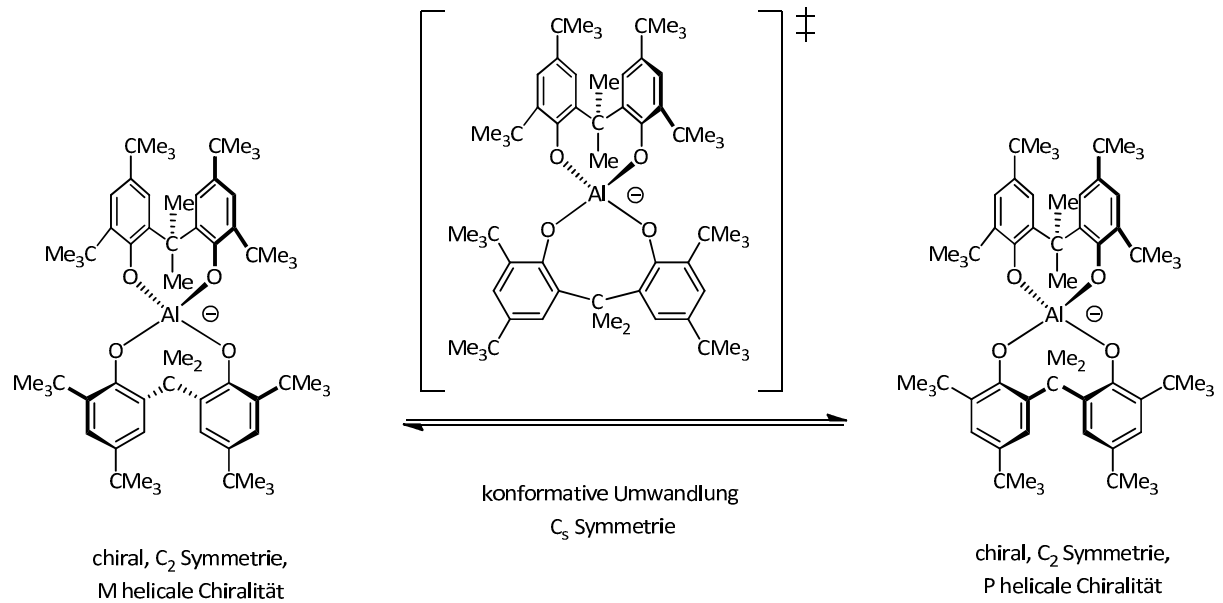
basenkatalysierte Hydrolyse



**Schema 31:** säure- und basenkatalysierte Hydrolyse der Aluminat-Ester

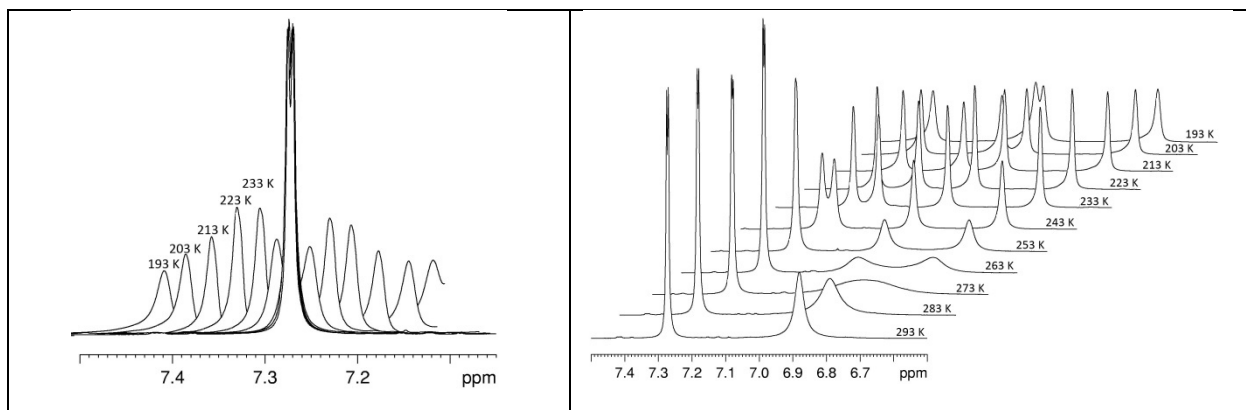
## 7.2.6 Dynamische Umwandlung und NMR-Koaleszenzen

Die dynamische Konformationsumwandlung des schalenförmigen Bisphenolat-Aluminium-Fragments des chiralen Almebat-Anions führt zur Bildung des Enantiomers (**Abbildung 25**). Das Almebat-Anion enthält zwar keine stereogenen Zentren, allerdings besitzt das Molekül helikale Chiralität.<sup>[98]</sup> Die dynamische Umwandlung der Enantiomere des Almebat-Anions ist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tieferen Temperaturen äußerst schnell. Zur Quantifizierung der Umwandlungsenergien wurde das Tetraphenylphosphonium-Almebat (**12**) untersucht, um den Einfluss der Alkalimetalle, die an den Tetraoxoaluminiumkern binden können, auszuschließen.

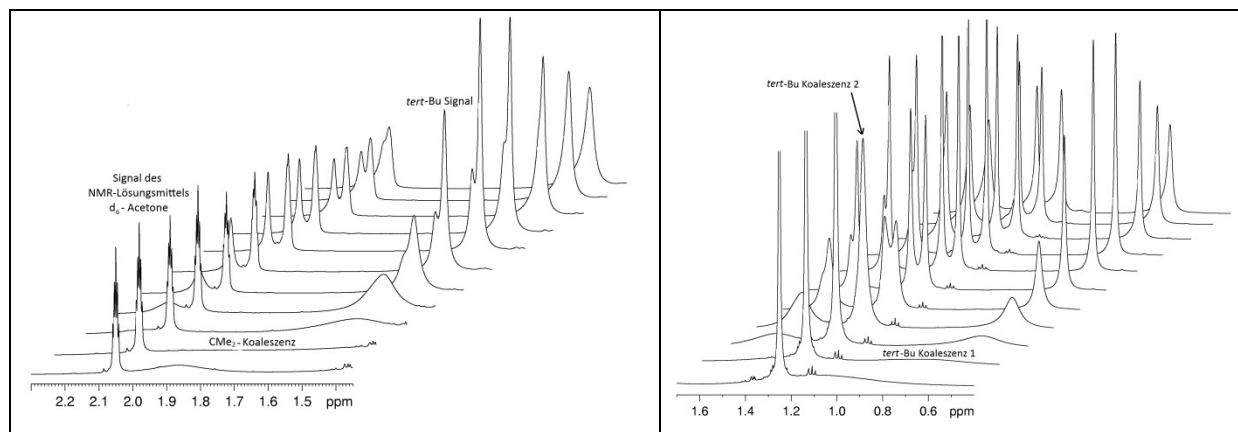


**Abbildung 25:** schematische dynamische Umwandlung des schalenförmigen Almebat-Anions

Durch temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in  $d_6$ -Aceton wurden fünf Koaleszenzsignale beobachtet: Zwei Paare aromatischer CH-Fragmente, zwei  $\text{CMe}_2$ -Gruppen sowie zwei Paare von *tert*-Butyl-Substituenten (**Abbildung 26** und **Abbildung 27**). Diese wandeln sich mit einer experimentell bestimmten Gibbs-Energie von  $\Delta G^\ddagger = 53.6 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ineinander um (**Tabelle 4**).



**Abbildung 26:** Front- und Seitenansicht einer temperaturabhängigen Serie  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der aromatischen Signale des Tetraphenylphosphonium-Almebats (**11**) ( $d_6$ -Aceton, 500.13 MHz)



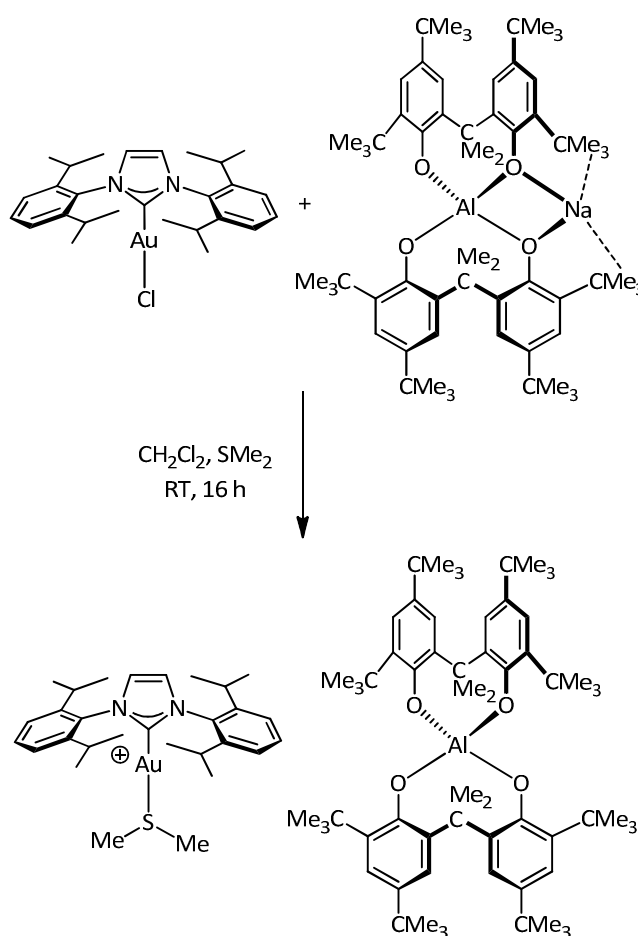
**Abbildung 27:** Seitenansicht einer Serie temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\text{CMe}_2$ -Signale (links) und *tert*-Butyl-Signale (rechts) des Tetraphenylphosphonium-Almebats (**11**) ( $\text{d}_6$ -Aceton, 500.13 MHz)

**Tabelle 4:** Koaleszenztemperaturen der sich umwandelnden Molekülfragmente, Differenz der chemischen Verschiebungen bei 193 K berechnete Austauschraten bei der entsprechenden Koaleszenztemperatur, und freie Gibbs-Aktivierungsbarrieren bei der beobachteten Koaleszenztemperatur des Tetraphenylphosphonium-Almebats (**11**) in  $\text{d}_6$ -Aceton

$T_c$ ( $\pm 5$ K)	Fragment	Differenz der chemischen Verschiebung [ppm]	$k_c$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\Delta G_c^\ddagger$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] ( $\pm 1$ $\text{kJ mol}^{-1}$ )
250 K	$\text{CH}_{\text{aromatisch}}$	Temperaturabhängig	-	-
258 K	<i>tert</i> -Bu	0.107	119	52.6
273 K	$\text{CH}_{\text{aromatisch}}$	0.341	378	53.2
283 K	$\text{CMe}_2$	0.602	668	53.9
290 K	<i>tert</i> -Bu	0.794	881	54.6

## 7.2.7 Eliminierung der Halogenidliganden von Übergangsmetall-Komplexen

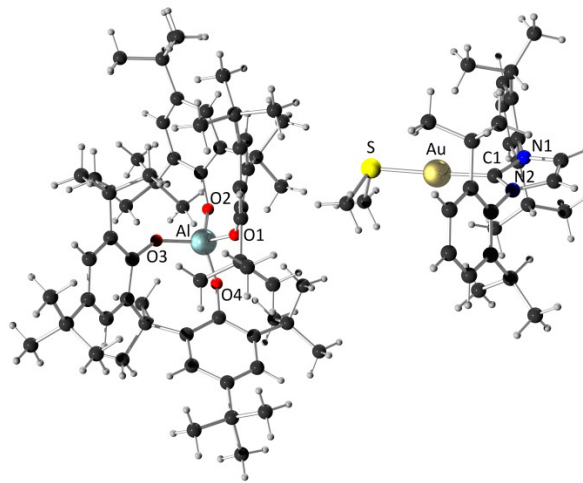
Durch die Entfernung der koordinierten Lösungsmittel-Moleküle von  $\text{Na}(\text{thf})_2\text{-Almebat}$  wurde ein chemisch „aktives“ Natriumalmebat (**11**) erhalten. Dadurch war es möglich, koordinierte Halogenidliganden von Übergangsmetall-Komplexen zu entfernen. Dies wurde in der Reaktion des  $\text{IPrAuCl}$  mit Natriumalmebat realisiert (**Schema 32**). Dazu wurde das „aktivierte“ Natriumalmebat (**11**) mit  $\text{IPrAuCl}$  in Dichlormethan und Dimethylsulfid als koordinierendem Reagenz umgesetzt. Nach Aufreinigung wurde der  $\text{IPrAu}(\text{SMe}_2)\text{-Almebat-Komplex}$  (**14**) mit einer Ausbeute von 91 % erhalten.



**Schema 32:** Abstraktion des Chlorid-Liganden von  $\text{IPrAuCl}$  durch Natriumalmebat (**11**)

Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 28**). Das Anion kristallisiert in  $\text{C}_2$ -Konformation und die Al-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.734 – 1.741 Å. Die Au-S Bindung ist mit 2.293 Å, wie zu erwarten, deutlich länger als die Au-C1 Bindung mit 1.997 Å. Die Koordination um das Goldatom ist mit einem Bindungswinkel von  $176.0^\circ$  nahezu linear.





**Abbildung 28:** Kugel-Stab-Modell des IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Almebats (**14**) (CCDC 958110). Farben: C schwarz, H grau, N blau, O rot S gelb, Au golden, Al hellblau. Bindungslängen (Å): Au-S 2.293(5), Au-C1 1.997(6), N1-C1 1.343(8), N2-C1 1.348(7), Al-O1 1.733(4), Al-O2 1.733(4), Al-O3 1.737(4), Al-O4 1.741(4). Bindungswinkel: S1-Au-C1 176.0°.

### 7.2.8 Synthese des IPrCu(MeCN)-Almebats und CuAAC-Katalyse

In einem weiteren Versuch wurde der Einsatz des Almebat-Anions in der kupferkatalysierten Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC) getestet. Die Synthese der Katalysatorkomplexe und die Katalysen wurden von Wiebke Wackerow im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt.

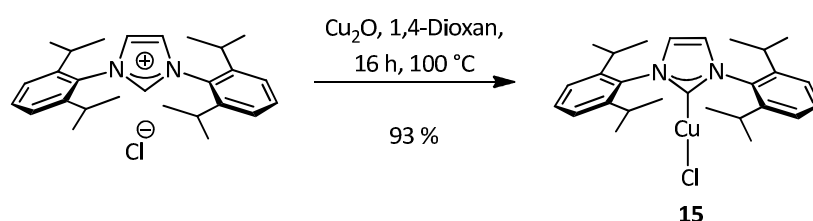
Für die CuAAC kann fast jede Cu(I)-Quelle als Katalysator dienen. Als Präkatalysatoren dienen unter anderem Cu(II)-Salze wie CuSO<sub>4</sub>, die mit einem Reduktionsmittel eingesetzt werden, um die Cu(I)-Spezies *in situ* zu generieren. Ascorbat ist dazu das Reduktionsmittel der Wahl.<sup>[99]</sup> Die Glaser-Alkin-Kupplung ist jedoch eine fast unvermeidbare Nebenreaktion, wenn Cu(II)-Ionen anteilig in der Lösung vorliegen.<sup>[12]</sup> Verbreitet ist auch der Einsatz von Cu(I)-Salzen, die durch Aminliganden oder Basen und Zugabe von Reduktionsmitteln stabilisiert werden, um die Oxidation zu Cu(II) zu verhindern.<sup>[100]</sup> Ebenfalls möglich ist die Verwendung von Cu(0), indem auf der Oberfläche durch langes Rühren oder Schütteln Cu(I)-Spezies generiert werden. Die Reaktionen laufen dann jedoch sehr langsam ab.<sup>[101]</sup>

Cu(I)-NHC-Katalysatoren weisen unter lösungsmittelfreien Bedingungen sehr hohe TONS in CuAAC-Reaktionen auf und erhalten dementsprechend besondere Beachtung.<sup>[12]</sup> Nolan *et al.* belegten in Katalysatorscreenings von Cu(I)-NHC-X (mit X = I, Br, Cl), dass die Reaktivitätenreihe I > Br > Cl gilt und postulierten, dass dies auf die bessere Abstraktion des schwächer koordinierenden Iod-Ions

## Diskussion und Ergebnisse

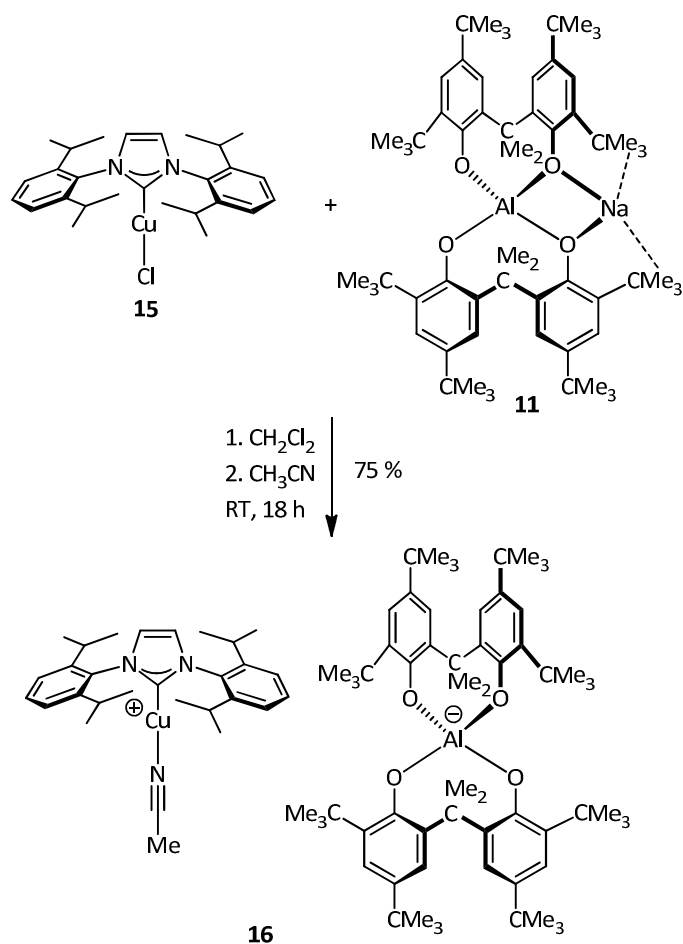
zurückzuführen sei.<sup>[102]</sup> Es wurde ebenso erfolgreich getestet, dass das Hexafluorophosphat-Anion als schwach koordinierendes Anion die katalytische Aktivität in CuAAC-Clickreaktionen erhöht.<sup>[103]</sup> Aus diesem Grund wurde die katalytische Aktivität des Cu(I)-NHC-Almebats im Vergleich zu dem NHC CuCl-Katalysator untersucht.

Die Synthese des IPrCuCl (**15**) wurde nach einer Vorschrift von Lee *et al.*<sup>[104]</sup> durchgeführt. Dazu wurde das Imidazoliumsalz mit Kupfer-(I)-oxid in Dioxan umgesetzt und nach Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 93 % erhalten (**Schema 33**).



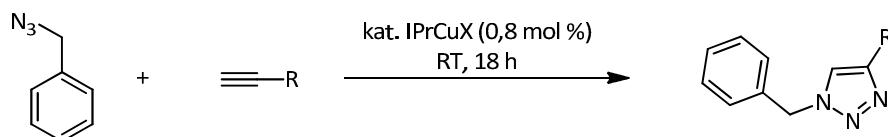
**Schema 33:** Synthese des IPrCuCl (**15**) nach Lee *et al.*<sup>[104]</sup>

Die Synthese des korrespondierenden IPrCu(MeCN)-Almebats (**16**) gelang nach einer modifizierten Methode von Nolan *et al.*<sup>[105]</sup> durch die Reaktion des chemisch aktiven Natriumalmebats (**11**) mit IPrCuCl (**15**) in Dichlormethan und Acetonitril (**Schema 34**), wobei die Reaktionszeit auf 18 h verlängert wurde. Nach Filtration des entstehenden NaCl, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan wurde IPrCu(MeCN)-Almebat (**16**) mit einer Ausbeute von 75 % erhalten. Die Zugabe des koordinierenden Acetonitrils ist bei dieser Reaktion essentiell. Führt man die Reaktion nur in Dichlormethan durch, erhält man eine fast vollständige Zersetzung der eingesetzten Substrate. Ein Nebenprodukt konnte isoliert werden, wobei es sich um das Bis[1,3-bis-(2,6-isopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden]kupfer(I)-Almebat (**17**) handelt. Allerdings wurde diese Verbindung, bei der das Kupfer von zwei NHC-Einheiten koordiniert ist, nur mit einer Ausbeute von 7 % erhalten und wurde nicht näher charakterisiert.



**Schema 34:** Synthese des IPrCu(MeCN)-Almebats (**16**)

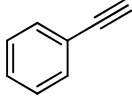
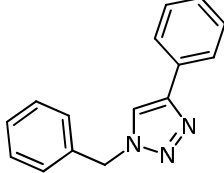
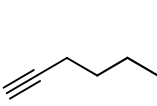
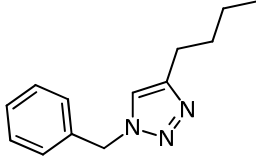
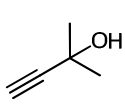
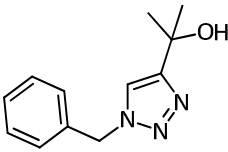
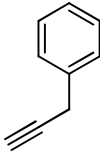
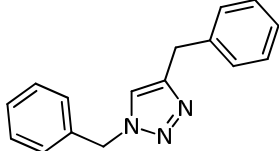
Die katalytische Aktivität des IPrCu(MeCN)-Almebat-Komplexes (**16**) wurde anhand der kupferkatalysierten [3+2]-Cycloaddition (CuAAC) von Benzylazid mit verschiedenen Alkinen getestet (**Schema 35**). Als Referenz wurde der IPrCuCl-Katalysatorkomplex (**15**) verwendet. Dabei wurden die Substrate ohne Verwendung von Lösungsmittel mit einer Katalysatorladung von 0,8 % analog Nolan *et al.*<sup>[102]</sup> umgesetzt.



**Schema 35:** IPrCuX-katalysierte Reaktion von Benzylazid mit verschiedenen Alkinen

In **Tabelle 5** sind die Ergebnisse der CuAAC-Reaktion mit den beiden Katalysatoren aufgelistet, wobei die isolierten Ausbeuten angegeben sind. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, ist die kupferkatalysierte [3+2]-Cycloaddition durch Verwendung des IPrCu(MeCN)-Almebat-Komplexes (**16**) prinzipiell möglich.

**Tabelle 5:** [(NHC)]CuX]-katalysierte [3 + 2] Cycloaddition von Aziden und Alkinen

Eintrag.	Alkin	Produkt	Ausbeute <sup>(a,b)</sup>	Ausbeute <sup>(a,c)</sup>
1			31 %	34 %
2			13 %	27 %
3			12 %	15 %
4			23 %	29 %

Standard-Reaktionsbedingungen: 1 mmol Phenylazid, 1.1 mmol Alkin, 0.8 mol % Katalysator, RT, 18 h. a) isolierte Ausbeuten b) 0.8 mol % IPrCuCl (**15**) c) 0.8 mol % IPrCu(MeCN)-Almebat (**16**)

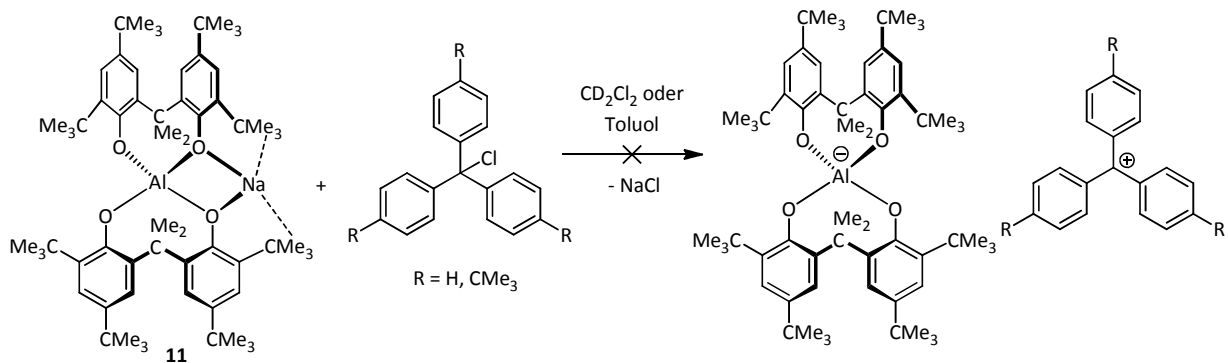
Mit den beiden Katalysator-Komplexen wurden vergleichbare Ausbeuten erhalten. Eine Aussage, ob der IPrCu(MeCN)-Almebat-Komplex (**16**), im Vergleich zu dem korrespondierenden IPrCuCl-Katalysator-Komplex (**15**), zu einer Erhöhung der Ausbeute führt, ist allerdings nicht zu treffen, da zum einen nicht elementaranalysenreine Katalysator-Komplexe verwendet wurden, und zum anderen die von Nolan erreichten Ausbeuten mit > 85 % bei weitem nicht erreicht wurden.

Es konnte allerdings gezeigt werden, dass der IPrCu(MeCN)-Katalysator-Komplex (**16**) einfach zugänglich ist und mit hoher Ausbeute synthetisiert werden kann. Um eine quantitative Aussage über die Aktivität dieses Katalysators zu treffen, sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

Nur durch Vergleich weiterer Katalysatorkomplexe mit verschiedenen Anionen kann eindeutig belegt werden, wie sich das Almebat-Anion auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Dabei wäre auch interessant, ob auch eine *in situ* Aktivierung des IPrCuCl-Komplexes (**15**) mit Natriumalmebat (**11**) möglich ist.

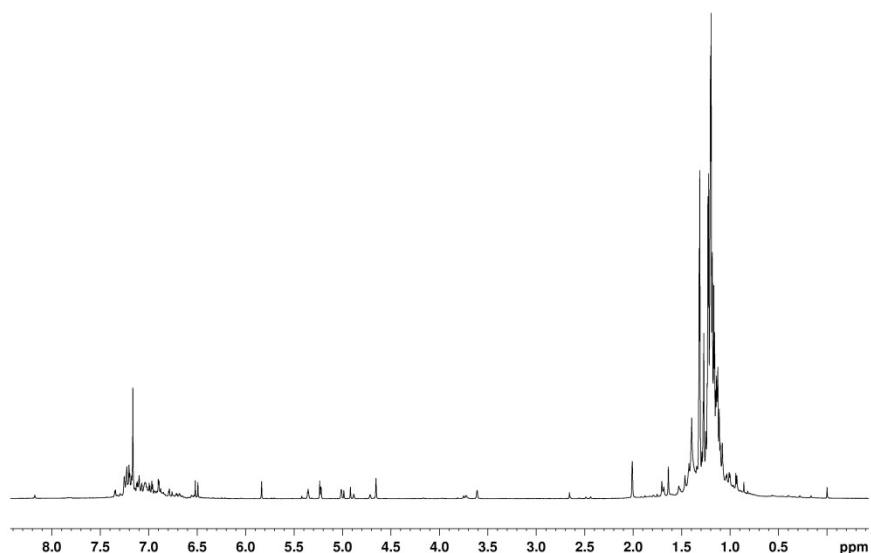
### 7.2.9 Versuchte Synthese eines Tritylcarbokations

Um herauszufinden, wie gut der schwach koordinierende Charakter sowie die Beständigkeit gegen reaktive Elektrophile ist, sollte die Synthese eines Trityliumkations erfolgen. Dazu wurde chemisch aktiviertes Natrium-Almebat (**11**) mit Triphenylmethylchlorid bzw. Tris(*para-tert*-butylphenyl)methylchlorid umgesetzt (**Schema 36**). Dabei entstand nach 10 Minuten eine farblos voluminöser Niederschlag sowie eine Farbänderung von farblos nach gelb-orange, was für eine erfolgreiche Abstraktion des Chlorid-Ions sprach.



**Schema 36:** Versuchte Synthese eines Tritylcarbokations

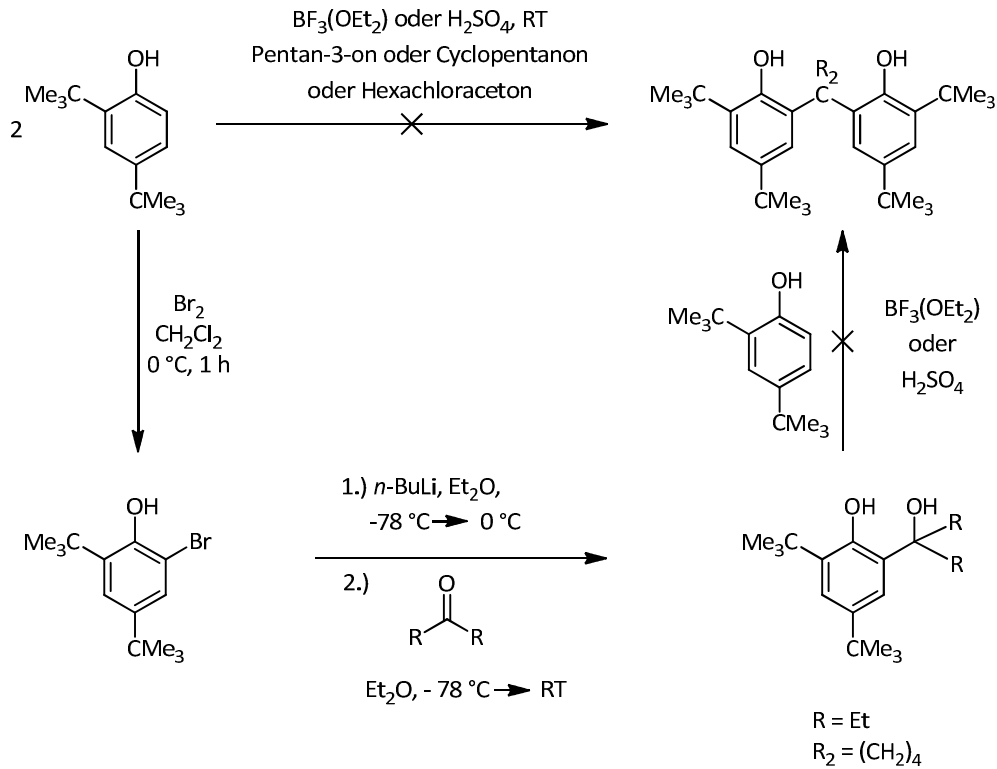
Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum konnte aber kein Produkt identifiziert werden (**Abbildung 29**). Man kann an der Vielzahl an Signalen, sowohl im Aromaten- als auch im Aliphatenbereich, erkennen, dass sich bei der Reaktion multiple Zersetzungsprodukte bildeten. Auf eine Aufreinigung und Identifizierung dieser Zersetzungsprodukte wurde verzichtet. Der Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol oder Benzol führte ebenso wenig zu einer erfolgreichen Produktbildung, wie das Absenken der Reaktionstemperatur auf  $0^\circ\text{C}$ . Verwendung des Tris(*p-tert*-Butylphenyl)methylchlorids führte ebenso nicht zu einer erfolgreichen Bildung des Carbokations.



**Abbildung 29:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der versuchten Synthese eines Triphenylmethyl-Kations in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (300.51 MHz, 300 K)

### 7.2.10 Grenzen der Erhöhung des sterischen Anspruchs

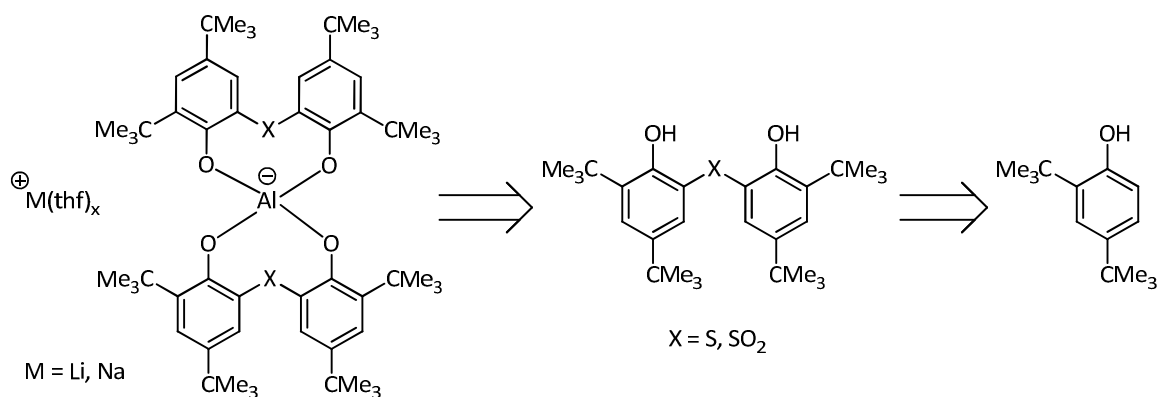
Um eine stärkere Abschirmung des Tetraoxoaluminiumkerns zu realisieren, wurde, von Ina Küppers (im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit<sup>[106]</sup>) versucht, den Dimethylmethylen-Linker des Bisphenols durch sterisch anspruchsvollere Substituenten, wie z.B. eines Diethylmethylen-Linkers, zu ersetzen (**Abbildung 30**). Sie konnte zeigen, dass durch Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Ketonen wie 3-Pentanon, Cyclopentanon oder Hexachloraceton, die Synthese weder mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , noch mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Lewis-Säure realisierbar war. Auch eine Mehrstufenreaktion führte nicht zu den gewünschten Bisphenolen. Ein Grund dafür könnte sein, dass die reaktiven Intermediate sterisch zu anspruchsvoll sind und somit die Aktivierungsbarriere zu hoch ist, um eine Bildung der Bisphenole zu ermöglichen.



**Abbildung 30:** Fehlgeschlagene Synthesen der Bisphenole zur Erhöhung des sterischen Anspruchs des Methylenlinkers<sup>[106a]</sup>

### 7.3 Aluminat-Ester auf Basis sulfid- und sulfonverbrückter Bisphenolate

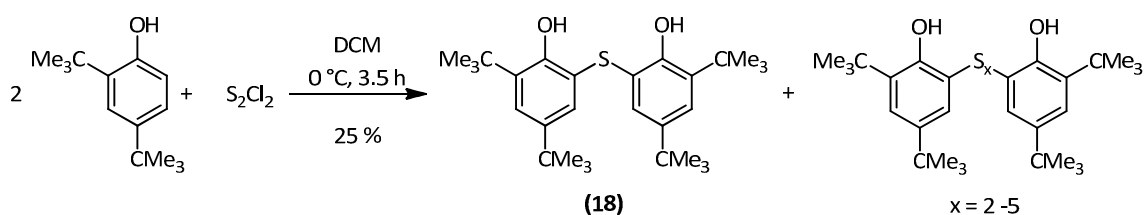
Die Synthesen der schwefelhaltigen lipophilen Aluminat-Ester wurden von Georg Ebert<sup>[107]</sup> im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt. Durch das Ersetzen des Dimethylmethylene-Linkers durch einen Sulfid- oder Sulfonlinker (**Schema 37**) sollte die sterische Abschirmung des Tetraoxoaluminiumzentrums erhöht werden, was wiederum zu einer besseren Hydrolysestabilität führen sollte.



**Schema 37:** Geplante Synthese der sulfid- und sulfonverbrückten Bisphenole

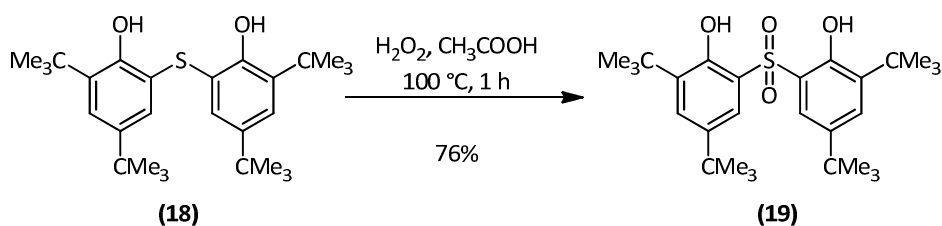
### 7.3.1 Synthese der sulfid- und sulfonverbrückten Bisphenole

Die Synthese des literaturbekannten 6,6'-Thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**18**) wurde nach einer Vorschrift von Ohba *et al.*<sup>[108]</sup> durchgeführt. Dazu wurde Di-*tert*-butylphenol mit Dischwefeldichlorid bei 0 °C umgesetzt. Dabei entsteht zunächst ein Gemisch des gewünschten Monosulfids mit dem Di-, Tri, Tetra- und Pentasulfid im Verhältnis 100:9:24:3:4. Das Verhältnis konnte aus den Intensitäten des ESI-Massenspektrums abgeschätzt werden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung und Waschen mit Pentan wurde das 6,6'-Thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**18**) mit einer Ausbeute von 25 % erhalten, was der Literatursausbeute von Ohba entsprach. Die in einer späteren Veröffentlichung von Ito *et al.*<sup>[109]</sup> beschriebene Ausbeute von 55 % konnte allerdings nie erreicht werden.



**Schema 38:** Synthese des 6,6'-Thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**18**) nach Ohba *et al.*<sup>[108]</sup>

Die Synthese des 6,6'-Sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**19**) wurde ebenfalls nach einer Vorschrift von Ohba *et al.*<sup>[110]</sup> durchgeführt. Durch Oxidation des Sulfids mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure wurde das 6,6'-Sulfonyl-bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**19**) mit einer Ausbeute von 76 % erhalten (**Schema 39**).

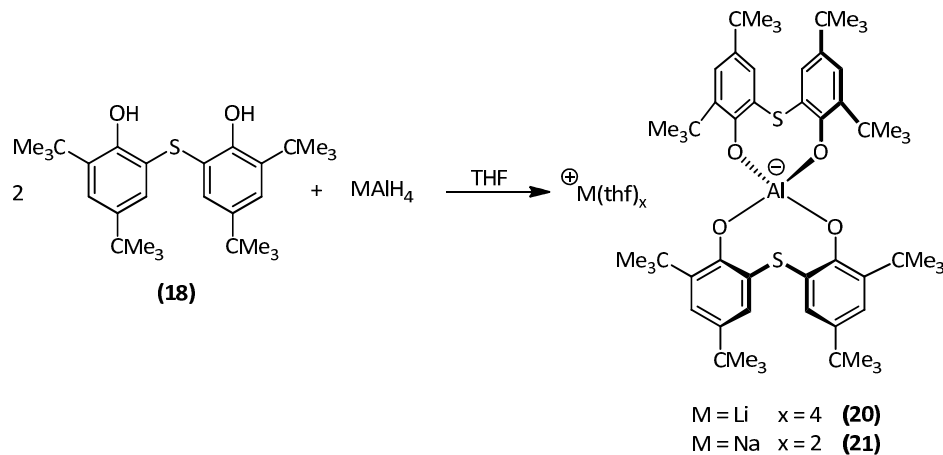


**Schema 39:** Synthese des 6,6'-Sulfonyl-bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**19**) nach Ohba *et al.*<sup>[110]</sup>



### 7.3.2 Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester

Die Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester der schwefelverbrückten Bisphenolate (**20** und **21**) gelang nach Standardprozedur mit Lithium- bzw. Natriumaluminiumhydrid in THF (**Schema 40**) durch Verwendung von zwei Äquivalenten 6,6'-Sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenol) und einem Äquivalent MAIH<sub>4</sub> (M = Li, Na).



**Schema 40:** Synthese des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminats(III) (**20**) sowie des Bis(tetrahydrofuran)natrium-bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminats(III) (**21**)

Wie auch bei der Synthese des Almebat-Anions führte die Synthese bei Raumtemperatur bei einer Reaktionszeit von vier Tagen nur zu einer geringen Ausbeute von 27 % (**Tabelle 6**). Allerdings wurde durch die Reaktion des Bisphenols mit Lithiumaluminiumhydrid unter Rückflussbedingungen ebenfalls keine Erhöhung der Ausbeute erreicht. Es wurde dabei ebenfalls nur eine Ausbeute von 28 % erhalten. Zudem bereitete die Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts große Probleme. Die Abtrennung des noch vorhandenen Edukts durch Pentan konnte nicht realisiert werden. Durch Zugabe des Pentans zu dem Rohprodukt war zwar eine Trübung zu erkennen; jedoch konnte das Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**20**) nicht ausgefällt werden. Andere Lösungsmittel führten ebenfalls nicht zur Isolierung des Aluminats. Zudem wurde festgestellt, dass das Anion sehr hydrolyseempfindlich ist. Die Verwendung von nicht trockenen deuterierten Lösungsmitteln für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie führte schon zu einer raschen Hydrolyse des Anions.

Im Gegensatz zu dem Lithium-Salz wurde bei der Umsetzung des Bisphenols mit Natriumaluminiumhydrid eine deutlich höhere Ausbeute von 90 % erzielt. Allerdings traten auch Probleme bei der Isolierung des Produkts auf. Auch in diesem Fall konnte das noch vorhandene Edukt mit Pentan oder

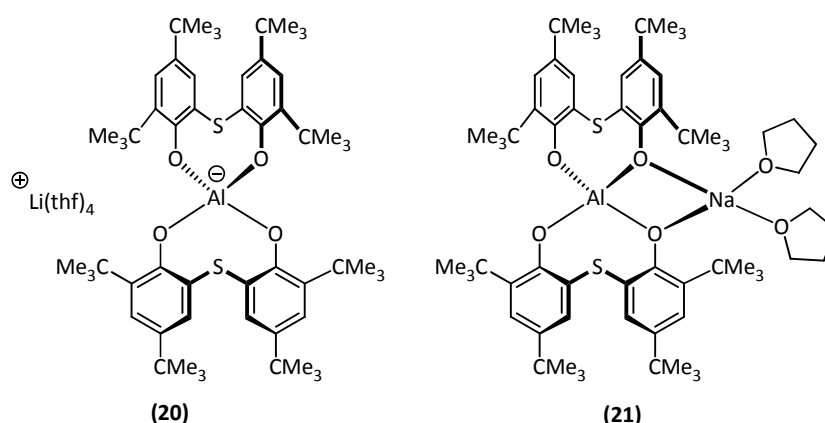
anderen unpolaren Lösungsmitteln nicht abgetrennt, und somit das Produkt nicht als Reinstoff isoliert werden.

**Tabelle 6:** Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester der Bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminats (III) (**20** und **21**)

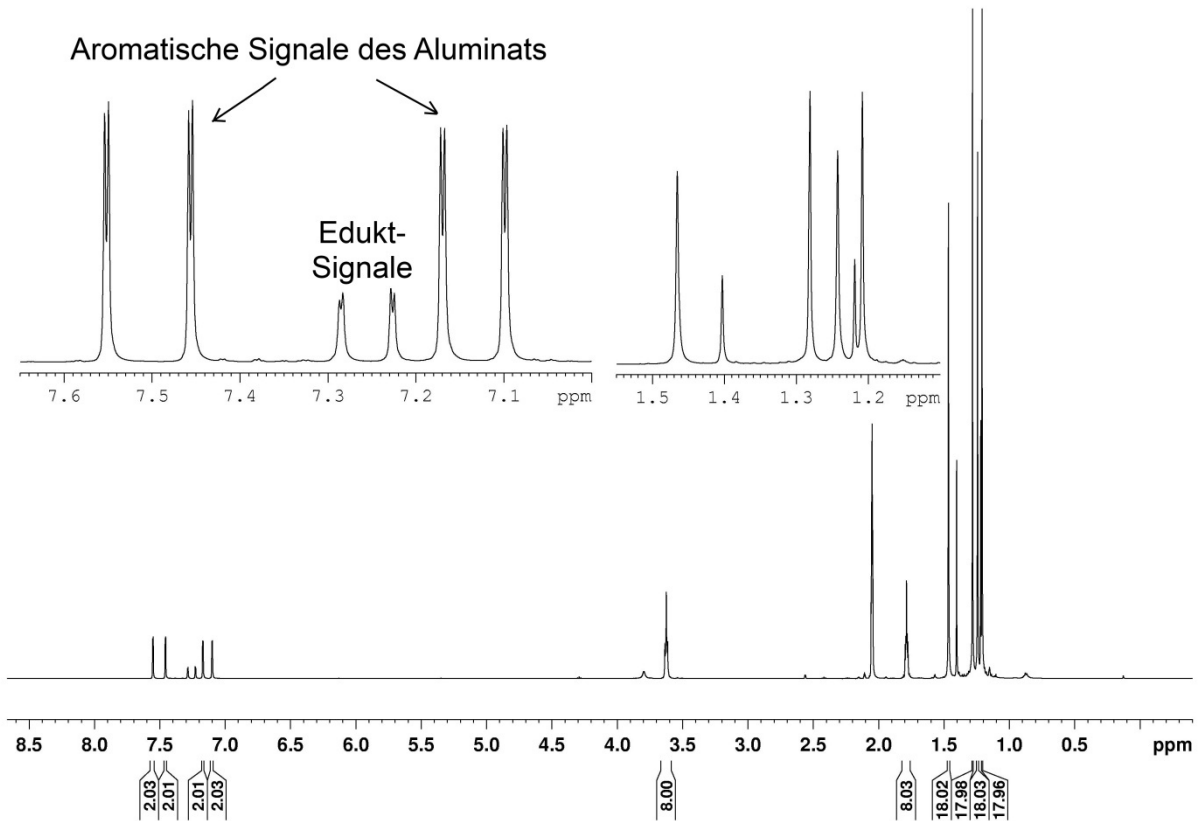
Eintrag	M	Reaktionsbedingungen	THF-Äq. x	Ausbeute <sup>a)</sup>
1	Li	Raumtemperatur, 4 d	4	27 %
2	Li	Rückfluss, 24 h	4	28 %
3	Na	Rückfluss, 18 h	2	90 %

a) Ausbeuten wurden anhand der Integralverhältnisse von Produkt und Edukt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt.

Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie der beiden Alkalimetall-Aluminat-Ester konnte noch festgestellt werden, dass in den jeweiligen Rohprodukten unterschiedliche Äquivalente an koordinierendem Lösungsmittel vorhanden waren. Das Lithium-Kation wird von vier Äquivalenten THF koordiniert, das Natrium-Kation dagegen von nur zwei Äquivalenten THF, was auf unterschiedliche Koordinationsmodi der Alkalimetallkationen schließen lässt (**Abbildung 31**). Das Natrium-Kation koordiniert sehr wahrscheinlich, analog dem Na(thf)<sub>2</sub>-Almebat (**9**), an zwei Sauerstoffe des Tetraoxoaluminiumzentrums und wird dementsprechend noch von zwei THF-Molekülen koordiniert. Die Anzahl der koordinierten THF-Moleküle des Lithiumsalzes lassen darauf schließen, dass das Lithium-Kation nicht an das Tetraoxoaluminiumzentrum koordiniert und zwei getrennte Ionen vorliegen. Eine genaue Interpretation dieses Sachverhaltes lässt sich allerdings nur durch die beiden Kristallstrukturen klären, was bisher allerdings noch nicht gelungen ist.



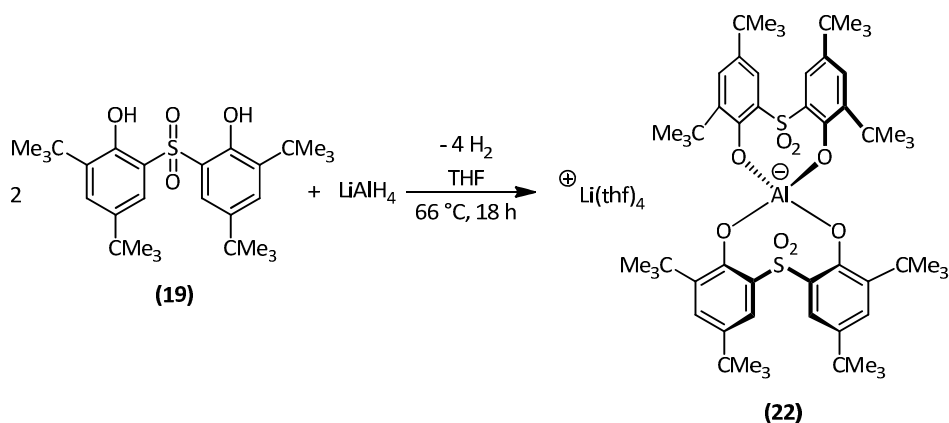
**Abbildung 31:** Vermutete Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenollato)]aluminats(III) (**20**) sowie des Bis(tetrahydrofuran)natrium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenollato)]aluminats(III) (**21**)



**Abbildung 32:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Rohprodukts des Bis(tetrahydrofuran)natrium bis[6,6'-thio-bis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminats(III) (**21**) in  $d_6$ -Aceton(600.24 MHz, 300 K)

Sowohl bei dem Lithium- als auch bei dem Natriumsalz dieser Aluminat-Ester liegt das Anion in  $C_2$ -Symmetrie vor. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man jeweils vier Signale im Alkylbereich für die *tert*-Butyl-Substituenten sowie vier Dublett-Signale für die C-H-Protonen im Aromatenbereich (**Abbildung 32**). Dies lässt ebenfalls darauf schließen, dass eine Flexibilität des Anions, wie es bei dem Almebat-Anion beobachtet wurde, nicht gegeben ist.

Die Synthese des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]-aluminat(III) (**22**) wurde ebenfalls durch Reaktion des Bisphenols (**19**) mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt.



**Schema 41:** Synthese des Tetrakis(tetrahydrofuran)natrium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminats(III) (**22**)

Im Gegensatz zu der Synthese des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**20**) wurde bei dieser Reaktion schon ein höherer Umsatz bei der Synthese bei Raumtemperatur erreicht (**Tabelle 7**). Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Rückflussbedingungen konnte der Umsatz dann nochmals von 60 % auf 93 % gesteigert werden. Überraschenderweise führte die Umsetzung mit Natriumaluminiumhydrid bei gleichen Reaktionsbedingungen nur zu einer Reisolierung des Edukts. Allerdings konnte auch das Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**22**) nicht als Reinstoff isoliert werden. Durch Zugabe von Pentan zu dem Rohprodukt war wieder eine Trübung der Lösung zu erkennen; eine Ausfällung des Produkts konnte allerdings auch durch mehrtägiges Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  nicht erreicht werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt wieder darauf schließen, dass das Anion in einer  $\text{C}_2$ -Symmetrie vorliegt. Man beobachtet wiederum vier Singulett-Signale für die *tert*-Butyl-Substituenten im Alkylbereich sowie vier Dublett-Signale für die aromatischen C-H-Protonen.

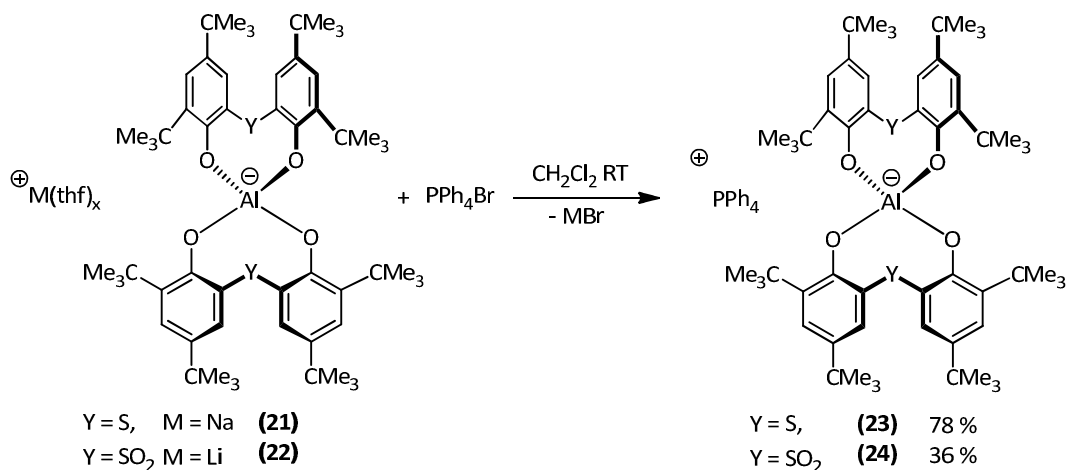
**Tabelle 7:** Synthese des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminats(III) (**22**)

Eintrag	M	Reaktionsbedingungen	Aufarbeitung	THF-Äq. x	Ausbeute <sup>a)</sup>
1	Li	RT, 24 h	nicht wasserfrei	4	60 %
2	Li	Rückfluss, 18 h	wasserfrei	4	93 %
3	Na	Rückfluss, 18 h	wasserfrei	nur Edukt wieder isoliert	

a) Ausbeuten wurden anhand der Integralverhältnisse von Produkt und Edukt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts bestimmt

### 7.3.3 Salzmetathese mit Tetraphenylphosphoniumbromid

Obwohl die beiden Aluminat-Ester nicht als Reinstoff isoliert werden konnten, ist es gelungen, die entsprechenden Tetraphenylphosphoniumsalze herzustellen. Dazu wurde das Bis(tetrahydrofuran)-natrium-bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**21**) bzw. das Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**22**) jeweils in Dichlormethan gelöst und mit Tetraphenylphosphoniumbromid umgesetzt, wobei sich das in Dichlormethan unlösliche LiBr respektive NaBr bildete (**Schema 42**). Zur Abtrennung des immer noch vorhandenen 6,6'-Thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**18**) beziehungsweise 6,6'-Sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**19**) wurden die beiden Tetraphenylphosphoniumsalze in Diethylether gerührt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Tetraphenylphosphoniumsalze konnte dadurch das Tetraphenylphosphonium-bis[6,6'-thio-bis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**23**) mit einer Ausbeute von 78 % sowie das Tetraphenylphosphonium-bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**24**) mit einer Ausbeute von 36 % erhalten werden (**Schema 42**).

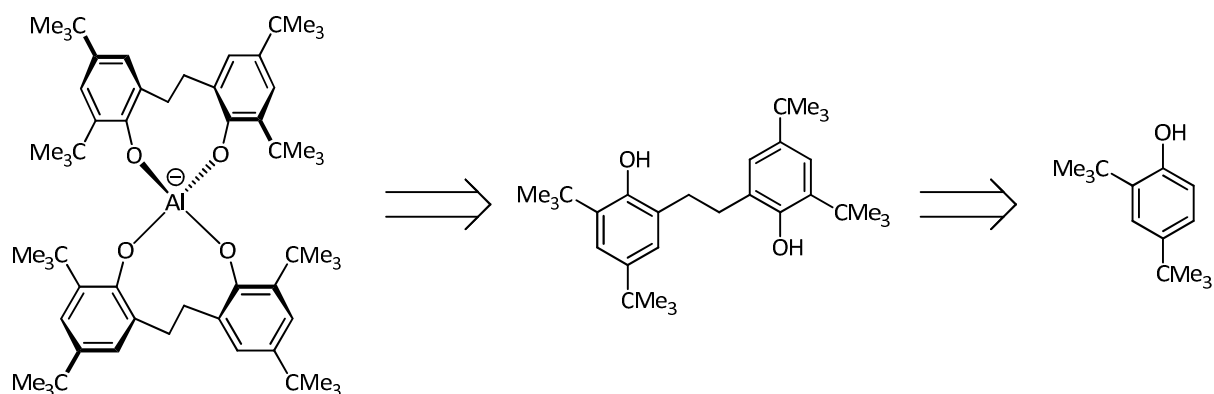


**Schema 42:** Synthese der Tetraphenylphosphonium-Aluminat-Ester (**23**, **24**)

Aufgrund der aufwändigen Synthese der schwefelhaltigen Bisphenole, der geringen Ausbeute bei der Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester, der schlechten Kristallisierbarkeit sowie der Hydrolyseempfindlichkeit, die sich schon bei der Aufarbeitung zeigt, wurden zu diesem Projekt keine weiteren Versuche durchgeführt.

## 7.4 Aluminat-Ester auf Basis von Ethylen-verbrückten Bisphenolaten

Zur Maximierung der Abschirmung des Tetraoxoaluminiumzentrums und um das Ziel der Synthese eines wasserstabilen Aluminat-Anions zu erreichen, wurde der Einfluss eines Ethylen-Linkers der Bisphenolate auf diese Eigenschaften untersucht. Das angestrebte Aluminat mit den Ethylen-verbrückten Bisphenolaten wird gemäß unserer Taxonomie als „Aletbat“ bezeichnet: ein Aluminat mit Ethylen-Linker und acht tert-Butylsubstituenten. Die Synthese sollte zudem wieder aus dem preisgünstigen 2,4-Di-tert-butylphenol in möglichst wenigen Synthesestufen realisiert werden (**Abbildung 33**).

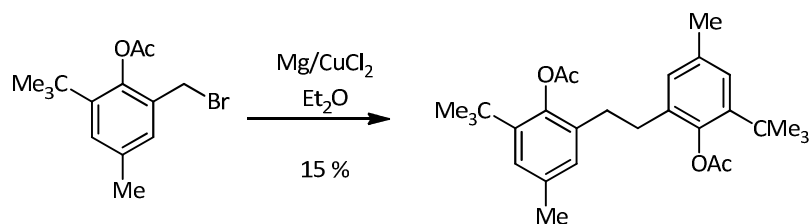


**Abbildung 33:** Geplante Synthese des Ethylen-verbrückten Aluminats

### 7.4.1 Synthese des Ethylen-verbrückten Bisphenols

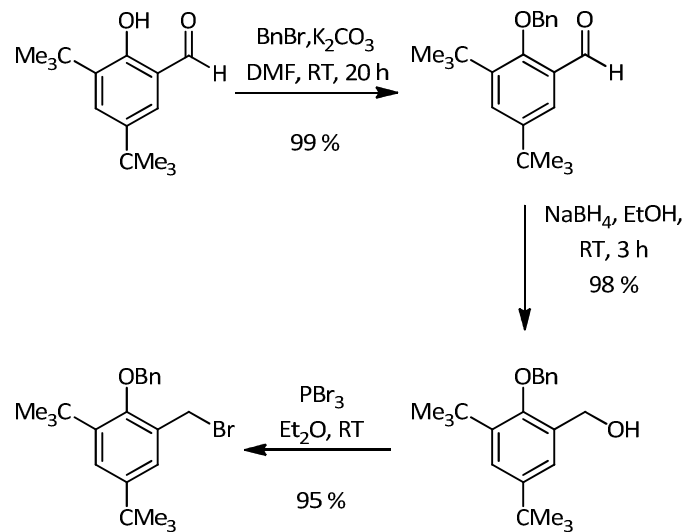
#### 7.4.1.1 Synthese durch Verwendung einer Schutzgruppe

Zunächst wurde die Synthese der Ethylen-verbrückten Bisphenole unter Verwendung einer Schutzgruppe angestrebt, da Okuda *et al.*<sup>[111]</sup> die Synthese eines strukturell ähnlichen Moleküls durch reduktive Kupplung eines acylierten  $\alpha$ -Brom-*ortho*-Kresols mit Magnesium/CuCl<sub>2</sub> mit einer Ausbeute von 15 % gelang (**Schema 43**).



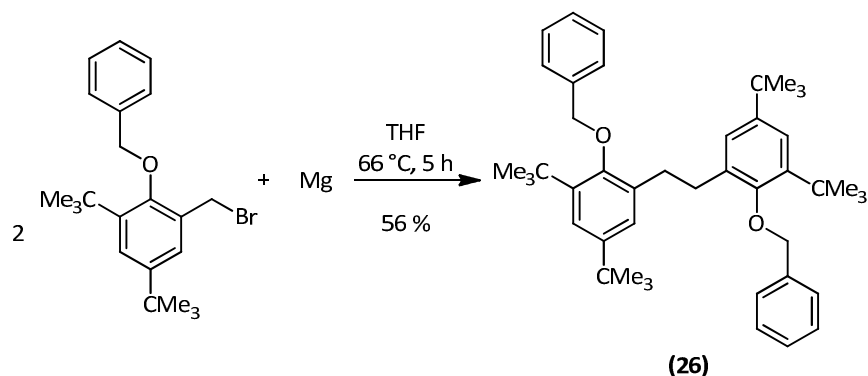
**Schema 43:** Reduktive Kupplung nach Okuda *et al.*<sup>[111]</sup>

Aufgrund der sehr geringen Ausbeute dieser Reaktion wurde zunächst, durch Verwendung der Benzylschutzgruppe, eine deutliche Erhöhung der Ausbeute angestrebt. Dazu wurde das 2-(Benzyloxy)-1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzen nach einer Vorschrift von M. G. Davidson<sup>[112]</sup> synthetisiert. Ausgehend von kommerziell erhältlichen 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd wurde mit Benzylbromid die Schutzgruppe eingeführt; anschließend erfolgte die Reduktion der Aldehydgruppe mit Natriumborhydrid und die Bromidierung mit Phosphortribromid in jeweils nahezu quantitativen Ausbeuten (**Schema 44**).



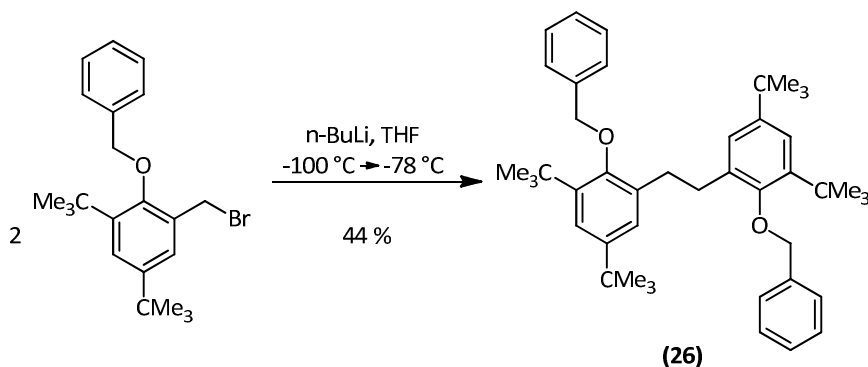
**Schema 44:** Synthese des 2-(Benzyloxy)-1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzols nach Davidson *et al.*<sup>[112]</sup>

Die reduktive Kupplung wurde nach einer Vorschrift von M. Albrecht<sup>[113]</sup> durchgeführt. Dazu wurde das 2-(Benzyloxy)-1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzen in THF mit Magnesium umgesetzt (**Schema 45**). Nach Aufarbeitung konnte das Kupplungsprodukt mit einer Ausbeute von 56 % erhalten werden.



**Schema 45:** Reduktive Kupplung des 2-(Benzyloxy)-1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzols (**26**) mit Magnesium nach M. Albrecht<sup>[113]</sup>

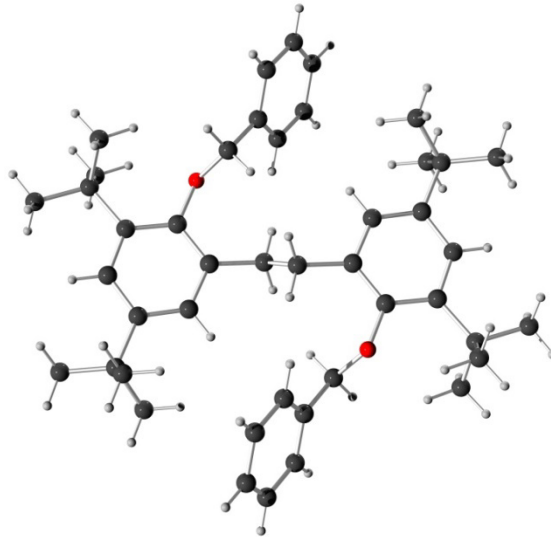
Eine alternative Synthese durch reductive Kupplung nach Wigley *et al.*<sup>[114]</sup> mit *n*-Butyllithium bei -100 °C führte indes nicht zu einer Steigerung der Ausbeute. Das Kupplungsprodukt 1,2-Bis(2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl)ethan (**26**) wurde nach dieser Methode mit einer Ausbeute von 44 % erhalten (**Schema 46**).



**Schema 46:** Reduktive Kupplung des 2-(Benzyloxy)-1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzols (**26**) mit *n*-Butyllithium nach Wigley *et al.*<sup>[114]</sup>

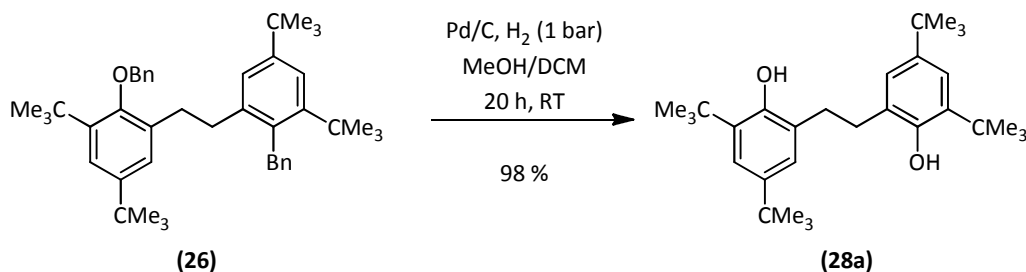
Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 34**).





**Abbildung 34:** Kugel-Stab-Modell des 1,2-Bis(2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl)ethans (**26**)  
Farben: C schwarz, H grau, O rot

Die Entschützung der Benzylschutzgruppe wurde nach Standardmethode mit Pd/C in Methanol durchgeführt. Auf Grund der geringen Löslichkeit des 1,2-Bis(2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl)ethans (**26**) in Methanol musste Dichlormethan zugegeben und die Reaktionszeit auf 20 h verlängert werden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde das 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**) mit einer Ausbeute von 98 % erhalten (**Schema 47**).



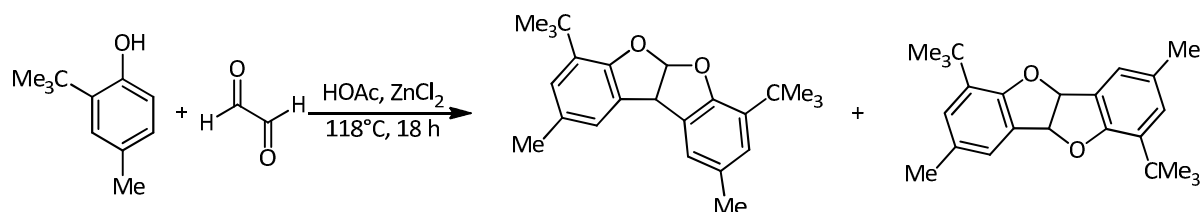
**Schema 47:** Entschützung des 1,2-Bis[2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl]ethans (**26**)

Zusammenfassend gelang die Synthese des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28a**) ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd durch Verwendung von Magnesium für die reduktive Kupplung mit einer Ausbeute von 51 % über fünf Stufen.

Durch Verwendung von *n*-Butyllithium als Kupplungsreagenz beträgt die Ausbeute dagegen lediglich 40 % über fünf Stufen.

### 7.4.1.2 Synthese ohne Verwendung einer Schutzgruppe

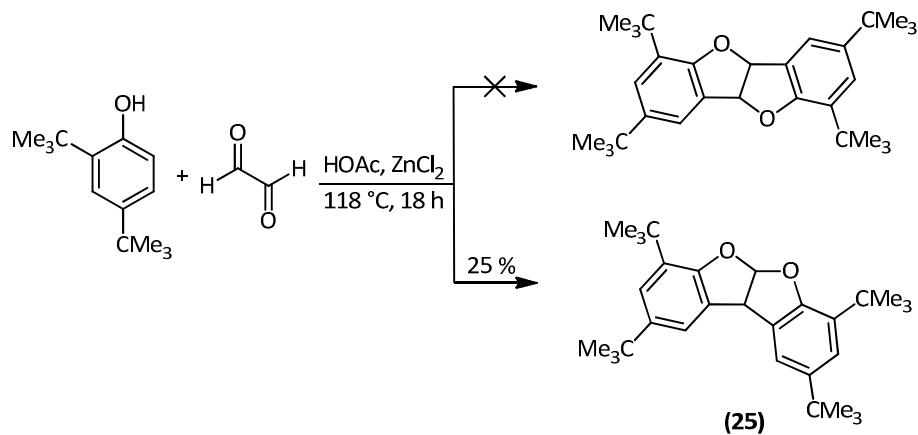
Um die Synthese zu vereinfachen bzw. um die Herstellungskosten zu senken, wurden auch Synthesestrategien ohne Verwendung von Schutzgruppen untersucht. Dazu wurde zunächst auf eine Synthese von D.R. Stevens zurückgegriffen.<sup>[115]</sup> In diesem Patent wurde die Umsetzung des 2-*tert*-Butyl-4-methylphenols mit Glyoxal und Zink-(II)-chlorid beschrieben.



**Schema 48:** Synthese nach D.R. Stevens<sup>[115]</sup>

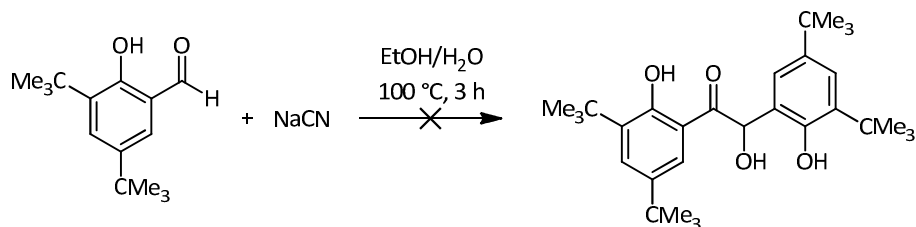
Da das Produkt allerdings nur durch Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert wurde und andere spektroskopische Daten fehlten, konnte nicht bestimmt werden, ob entweder das 4,7-Di-*tert*-butyl-2,9-dimethyl-5a,10b-dihydrobenzo-furo[2,3-b]benzofuran (**Schema 48**, links) oder das 1,6-di-*tert*-butyl-3,8-dimethyl-4b,9b-dihydrobenzofuro[3,2-b]benzofuran (**Schema 48**, rechts) oder aber ein Gemisch aus beiden Produkten entsteht.

Durch Umsetzung des 2,4-Di-*tert*-Butylphenols mit Glyoxal-Lösung und Zink-(II)-Chlorid (**Schema 49**) wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 25 % erhalten. Durch NMR-Spektroskopie konnte allerdings eindeutig bewiesen werden, dass bei dieser Reaktion nur ein Produkt entsteht. Das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die Methylen-Protonen (ein Dublett-Signal mit einer Verschiebung von 4.91 ppm sowie ein Dublett-Signal mit einer Verschiebung von 6.92 ppm sowie zwei unterschiedlicher Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit einer Verschiebung von 49.9 ppm bzw. 111.8 ppm) kann eindeutig dem 2,4,7,9-Tetra-*tert*-butyl-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran (**25**) zugeordnet werden (**Schema 49**, unten). Würde das gewünschte 1,3,6,8-Tetra-*tert*-butyl-4b,9b-dihydrobenzofuro[3,2-b]benzofuran entstehen, würde man sowohl im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch im <sup>13</sup>C-NMR –Spektrum nur ein Signal für die Methylen-Protonen erwarten. Auf eine anschließende Etherspaltung, z.B. mit elementarem Lithium, konnte verzichtet werden, da bei dieser Reaktion das Konstitutionsisomer 6,6'-(Ethan-1,1-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) entstünde, das in der Literatur schon bekannt und auch kommerziell erhältlich ist.



**Schema 49:** Synthese des 2,4-Di-*tert*-Butylphenols mit Glyoxal

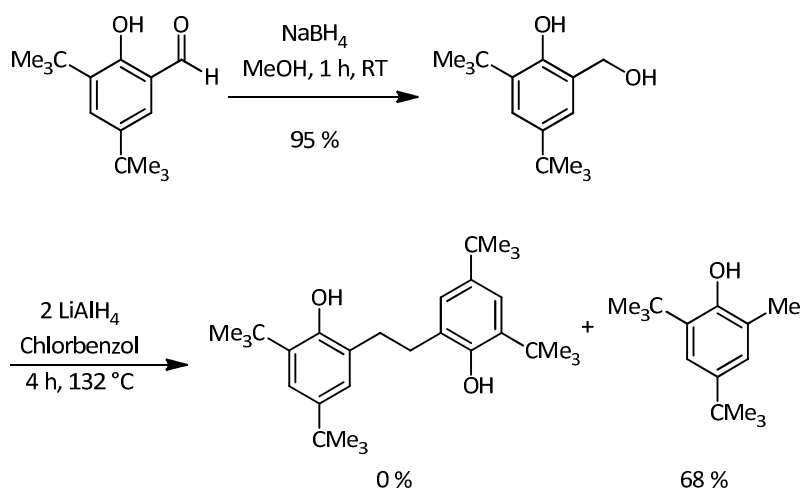
Ein weiterer Versuch zur Einführung des Ethylen-Linkers wurde durch eine Benzoinkondensation nach einer Vorschrift von Chen *et al.*<sup>[116]</sup> angestrebt. Dazu wurde das kommerziell erhältliche 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd mit Natriumcyanid unter Rückflussbedingungen erhitzt (**Schema 50**). Allerdings konnte im Rohprodukt weder durch NMR-Spektroskopie noch durch Massenspektrometrie das gewünschte Produkt nachgewiesen werden, sodass diese Idee wieder verworfen wurde.



**Schema 50:** Versuchte Einführung des Ethylen-Linkers durch Benzoinkondensation

Eine weitere Synthese wurde nach einer Vorschrift von Baik *et al.*<sup>[117]</sup> durchgeführt. Dieser beschreibt in seiner Arbeit die reduktive Dehydroxylierung von Hydroxybenzylalkoholen mit Lithiumaluminiumhydrid. Durch Erhöhung der Äquivalente an Lithiumaluminiumhydrid konnte er zeigen, dass anstatt der reduktiven Dehydroxylierung die reduktive Kupplung stattfindet.

## Diskussion und Ergebnisse



**Schema 51:** Reduktive Kupplung mit Lithiumaluminiumhydrid nach Baik *et al.*<sup>[117]</sup>

Die literaturbekannte Synthese des 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(hydroxymethyl)phenols wurde zunächst nach einer Vorschrift von Lee *et al.*<sup>[118]</sup> durch Reduktion der Aldehydgruppe des 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyds mit Natriumborhydrid durchgeführt und das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 95 % erhalten. Die anschließende reductive Kupplung mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Chlorbenzol führte allerdings nicht zu dem gewünschten Ethylen-verbrückten Produkt, sondern ausschließlich zu dem 2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylphenol (**Schema 51**). Auch eine Erhöhung der Äquivalente an Lithiumaluminiumhydrid führte nicht zu der gewünschten Synthese des Ethylen-verbrückten Bisphenols, sodass auch diese Synthesestrategie verworfen wurde.

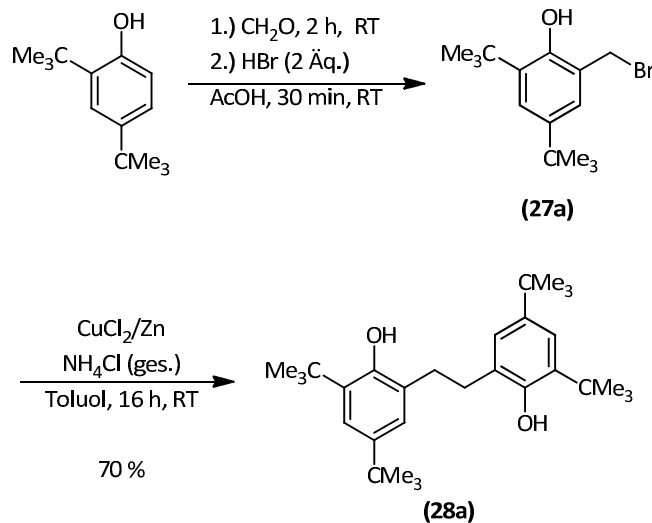
Eine weitere Methode zur reduktiven Kupplung wurde nach einer Methode von Malvestiti *et al.*<sup>[119]</sup> durchgeführt. Die Wurtz-ähnliche reductive Kupplung mit Zinkmetall kann sowohl für ungeschützte Benzylhalogenide als auch für ungeschützte Allyl- und Alkylhalogenide verwendet werden.

Der erste Schritt der Bisphenolsynthese ist eine Brommethylierung des 2,4-Di-*tert*-butylphenol. Diese wurde nach einer Methode von Miyatake *et al.*<sup>[120]</sup> durchgeführt. Dazu wurde 2,4-Di-*tert*-butylphenol mit Paraformaldehyd und HBr in Essigsäure umgesetzt. Einen nahezu vollständigen Umsatz wurde dabei auch durch die Verwendung von zwei, anstatt der von Miyatake verwendeten drei, Äquivalenten an HBr erreicht werden (**Schema 52**). Wurden nur zwei Äquivalente des HBr verwendet, entstand zusätzlich ein organisches Nebenprodukt. Auf Grund der beobachteten Integrale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelte es sich vermutlich um 2,4-Di-*tert*-butyl-2-methylphenol, welches aber nicht isoliert wurde. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt betrug durch Vergleich der

Integralverhältnisse im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ca. 1.5 %. Wurde die Menge an HBr auf nur noch 1.5 Äquivalente reduziert, erhöhte sich der Anteil an diesem Nebenprodukt auf 5 %.

Nach Ablauf der Reaktion und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein viskoses orange-farbenes Öl erhalten. Durch Lösen dieses Öls in Pentan und anschließender Filtration über Kieselgel wurde das 2-(Brommethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (**27a**), nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels, in nahezu reiner Form als gelbes Öl erhalten, welches langsam auskristallisierte. Das Produkt konnte zur zusätzlichen Reinigung bei 80 °C und 0,1 mbar sublimiert werden. Allerdings konnte durch diesen Reinigungsschritt die Ausbeute der anschließenden reduktiven Kupplung nicht gesteigert werden, sodass auf die zeitaufwändige Sublimation verzichtet wurde.

Ausschlaggebend bei dieser Synthese war die Verwendung von qualitativ hochwertigem Bromwasserstoff in Essigsäure. Wurde dieses nicht unter Schutzgas gelagert, veränderte sich die Farbe der Lösung langsam von gelb nach braun. Wurde diese dann für die Brommethylierung eingesetzt, führte dies zu einem Ausbeuteverlust, zum anderen zu einer aufwändigeren Aufarbeitung.



**Schema 52:** Synthese des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28a**) durch Brommethylierung und anschließender reduktiver Kupplung

Die reduktive Kupplung mit Zinkmetall, anschließender Aufarbeitung und Umkristallisation aus Acetonitril wurde mit einer Ausbeute von 70 % (über zwei Stufen) (**Schema 52**) erhalten.<sup>[121]</sup> Das in der Methode von Malvestiti verwendete giftige und krebserregende Cosolvens Benzol konnte durch Toluol ersetzt werden, wobei die gleiche Ausbeute erreicht wurde. Die Synthese ohne Cosolvens scheiterte dagegen sehr wahrscheinlich an der viel zu geringen Löslichkeit des 2-(Brommethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenols (**27a**) in der wässrigen Lösung. Auch die Reaktion in mit Ammoniumchlorid

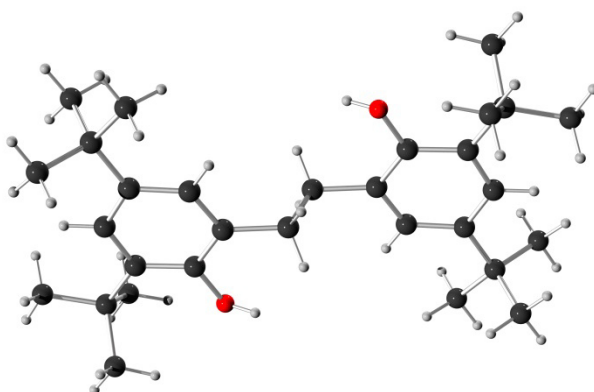
gesättigter methanolischer oder ethanolischer Lösung führte nicht zu dem gewünschten Kupplungsprodukt.

Zur Reinigung des Produkts wurde das Bisphenol (**28a**) aus Acetonitril umkristallisiert. Statt Acetonitril konnte auch Methanol oder die weniger giftige Essigsäure zur Umkristallisation verwendet werden; auf Grund der höheren Löslichkeit des Produkts in diesen Lösungsmitteln (**Tabelle 8**) ist allerdings mit einem Ausbeuteverlust zu rechnen. Zwar ist die Löslichkeit in Pentan ebenfalls gering; auf Grund der geringen Siedetemperatur des Pentans eignete sich dieses aber nicht zur Umkristallisation.

**Tabelle 8:** Löslichkeit des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28a**) in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Temperatur	Löslichkeit [mg / mL]
Pentan	- 30 °C	32
Acetonitril	- 30 °C	14
Methanol	- 30 °C	55
Essigsäure	10 °C	150

Durch Kristallisation aus Acetonitril konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 35**).

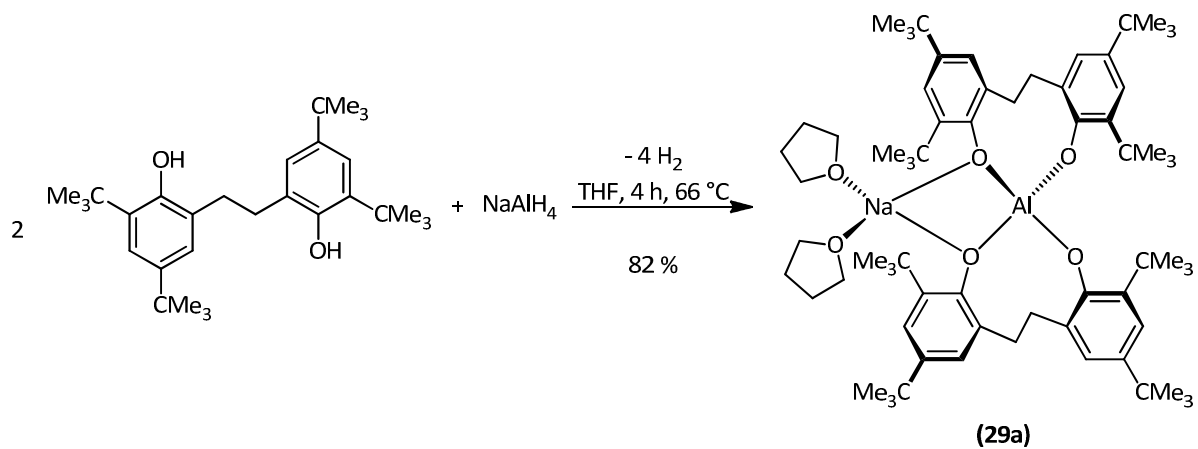


**Abbildung 35:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28a**) (CCDC 999516). Farben: C schwarz, H grau, O rot.

## 7.4.2 Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester

### 7.4.2.1 Synthese des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbats

Die Synthese des Bis(tetrahydrofuran)natrium-Aletbats (**29a**) wurde nach Standardvorschrift<sup>[59, 106a]</sup> durchgeführt. Dazu wurde das Bisphenol (**28a**) mit Natriumaluminiumhydrid in THF unter Rückflussbedingungen zur Reaktion gebracht (**Schema 53**). Durch das Vorhandensein von nur zwei koordinierenden Molekülen des Lösungsmittels (durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt) war davon auszugehen, dass die Struktur der des Na(Aceton)<sub>2</sub>-Almebats (**9**) ähnelt, bei der das Natrium-Kation an zwei Sauerstoffe des Tetraoxoaluminiumzentrums koordiniert.



**Schema 53:** Synthese des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbats (**29a**) mit optimierten Bedingungen

Zur Optimierung der Synthese wurde zunächst untersucht wie sich Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer auf die Produktbildung auswirken (**Tabelle 9**). Die Reaktion bei Raumtemperatur lieferte eine Ausbeute von 20 % nach 3 h Reaktionszeit und 40 % nach 20 h. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Rückflussbedingungen konnte die Ausbeute deutlich gesteigert werden. Eine optimale Ausbeute von 82 % wurde nach 4 h unter Rückflussbedingungen erreicht. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 h führte dagegen nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute (83 %); eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 20 h führte sogar zu einer Erniedrigung der Ausbeute auf 75 %.

**Tabelle 9:** Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbats (**29a**)

Eintrag	Reaktionsdauer	Temperatur	Ausbeute
1	3 h	Raumtemperatur	20 %
2	20 h	Raumtemperatur	40 %
3	3 h	Rückfluss	60 %
4	4 h	Rückfluss	78 %
5	5 h	Rückfluss	83 %
6	20 h	Rückfluss	75 %

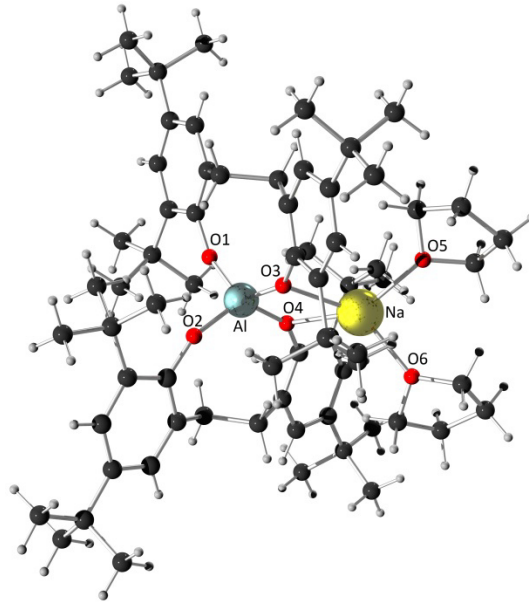
Nach Optimierung der Reaktionsdauer und –temperatur wurde, zur Maximierung der Ausbeute, die Synthese durch unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse von Bisphenol zu Lithiumaluminiumhydrid untersucht (**Tabelle 10**). Das optimale stöchiometrische Verhältnis von Bisphenol zu Lithiumaluminiumhydrid (2:1) lieferte eine Ausbeute von 83 %. Verwendung eines Überschusses an Bisphenol führte dagegen zu einer deutlich geringeren Ausbeute von 44 %; ebenso führte ein Überschuss an Natriumaluminiumhydrid zu einer Erniedrigung der Ausbeute auf 54 %, sodass das optimale Verhältnis an Bisphenol zu NaAlH<sub>4</sub> bei 2:1 lag.

**Tabelle 10:** Optimierung der Synthese

Eintrag	n (Bisphenol <b>28a</b> )	n [NaAlH <sub>4</sub> ]	Ausbeute
1	2.0 mmol (2.0 Äquivalente)	1.0 mmol	83 %
2	1.8 mmol (1.8 Äquivalente)	1.0 mmol	52 %
3	3.0 mmol (3.0 Äquivalente)	1.0 mmol	47 %

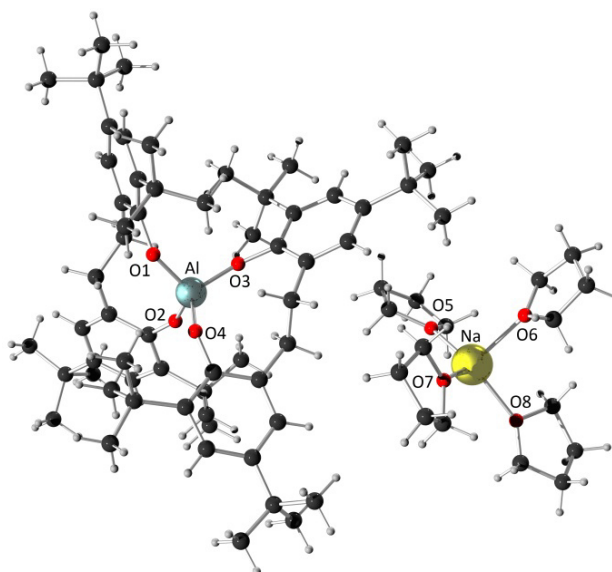
Durch Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die Einblick in die strukturellen Verhältnisse des Moleküls ergaben (**Abbildung 36**). Bei dem Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat handelt es sich nicht um ein Salz mit zwei getrennten Ionen. Das Natriumkation koordiniert, wie bei dem in Abschnitt **7.2.3** beschriebenen Na(aceton)<sub>2</sub>-Almebat (**10**), an zwei der Sauerstoffe des Tetraoxoaluminiumzentrums und wird weiterhin durch zwei THF-Moleküle koordiniert, woraus sich eine Koordinationszahl des Natrium-Kations von vier ergibt. Das Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (**29a**) kristallisiert in der Raumgruppe C2/c und besitzt, auf Grund der koordinierten THF-Moleküle am Natrium-Kation, C<sub>2</sub>-Symmetrie. Die Al-O Bindungslängen auf der Seite des koordinierten Natriums (1.739 Å) sind im Gegensatz zu den anderen beiden Al-O Bindungen (1.719 Å) leicht verlängert.





**Abbildung 36:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**) (CCDC 999518). Farben: C schwarz, H grau, O rot, Al hellblau. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al-O1 1.719(7), Al-O2 1.719(7), Al-O3 1.737(7), Al-O4 1.737(7), Na-O3 2.381(10), Na-O4 2.381(10), Na-O5 2.235(16), Na-O6 2.235(16).

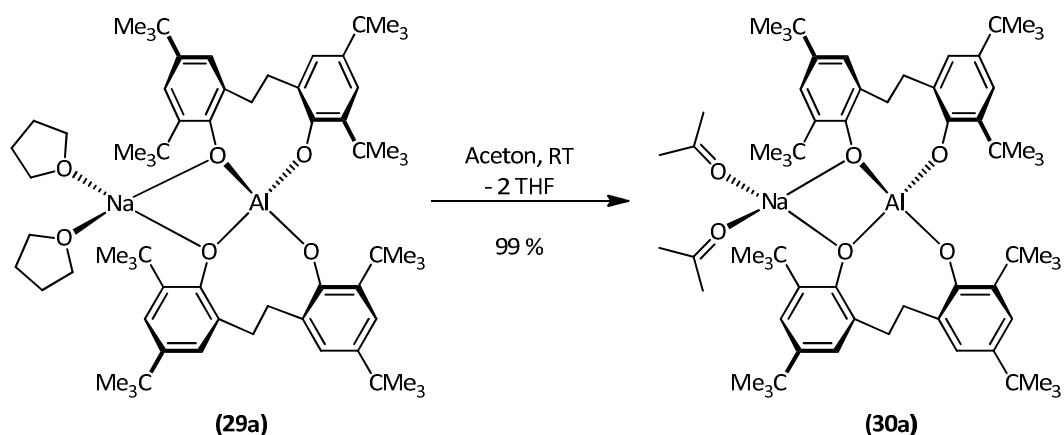
Durch Kristallisation aus THF/Pentan konnte ein weiterer Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, wobei es sich um das ionische Derivat  $\text{Na}(\text{thf})_4$ -Aletbat (**29a2**) handelte. In diesem Derivat liegen Kation und Anion als getrennte Ionen vor. Das Natrium wird dabei tetraedrisch von vier THF-Molekülen koordiniert. Das Anion besitzt eine leicht verzerrte  $D_2$ -Struktur. Das  $\text{Na}(\text{thf})_4$ -Aletbat (**29a2**) konnte allerdings nur durch die in **Abbildung 37** dargestellte Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Durch Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels im Vakuum wurde wieder  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbat (**29a**) erhalten. Dies könnte zum einen an der höheren Koordinationsstärke des chelatisierenden Aletbat-Anions liegen, zum anderen könnten auch Packungseffekte in der Kristallstruktur des Moleküls eine Rolle spielen.



**Abbildung 37:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Na}(\text{thf})_4$ -Aletbats (**29a2**) (CCDC 999514). Farben: C schwarz, H grau, O rot, Al hellblau. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al-O1 1.722(3), Al-O2 1.739(3), Al-O3 1.734(3), Al-O4 1.730(3), Na-O5 2.255(6), Na-O6 2.258(5), Na-O7 2.261(4), Na-O8 2.310(5).

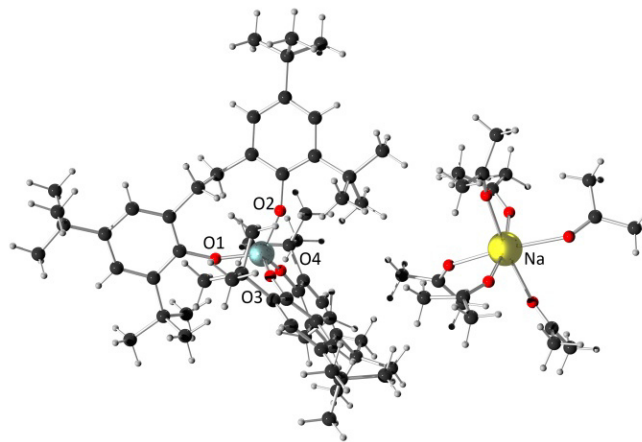
#### 7.4.2.2 Synthese des $\text{Na}(\text{aceton})_2$ -Aletbats

Die koordinierten THF-Moleküle des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**) lassen sich durch andere koordinierende Lösungsmittel leicht austauschen. Durch Rühren des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**) in Aceton und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels wurde so ein quantitativer Ligandenaustausch erreicht (Schema 54).



**Schema 54:** Synthese des  $\text{Na}(\text{Aceton})_2$ -Aletbats (**30**)

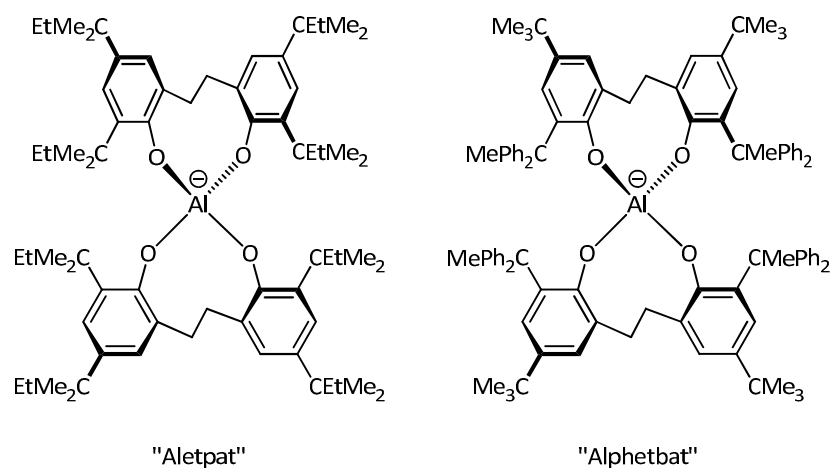
Auch in diesem Fall konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Durch Kristallisation aus Aceton/Pentan wurde auch hier ein ionisches Derivat des Na(aceton)<sub>2</sub>-Aletbat (**30a**) erhalten. Bei dem in **Abbildung 38** dargestellten Na(aceton)<sub>6</sub>-Aletbat (**30a2**) liegen wiederum Kation und Anion als getrennte Ionen vor. Das Natrium-Kation wird oktaedrisch von sechs Aceton-Molekülen koordiniert. Das Aletbat-Anion liegt in einer schwach verzerrten S<sub>4</sub>-Struktur vor, was in Widerspruch zu der Konformation des Anions in den Strukturen des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbats (**29a**) und des Na(thf)<sub>4</sub>-Aletbats (**29a2**) steht, bei der das Anion eine verzerrte D<sub>2</sub>-Konformation aufweist. Auch diese Verbindung konnte nur durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Durch Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels im Vakuum wurde wieder das Na(aceton)<sub>2</sub>-Aletbat (**30**) erhalten.



**Abbildung 38:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall Röntgenstrukturanalyse des Na(aceton)<sub>6</sub>-Aletbats (**30a2**). Farben: C schwarz, H grau, O rot, Al hellblau. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al-O1 1.721(7), Al-O2 1.707(8), Al-O3 1.724(8), Al-O4 1.725(7).

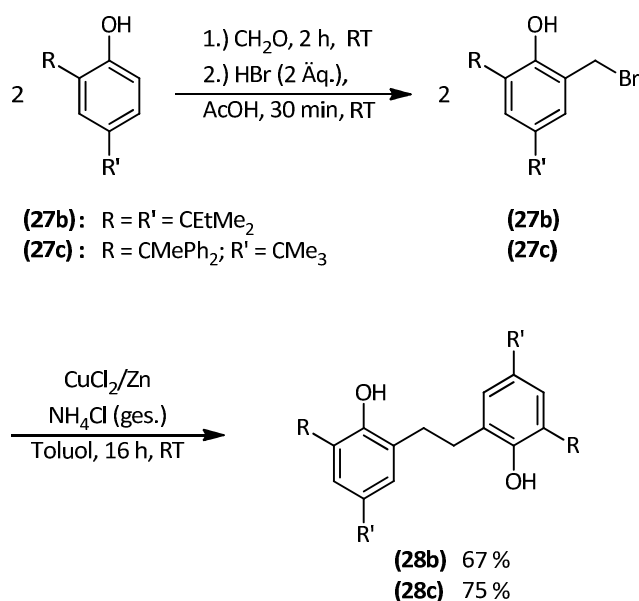
#### 7.4.2.3 Synthese des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpats und Na(thf)<sub>2</sub>-Alphetbats

Auf Grund der einfachen und kosteneffizienten Synthese der Bisphenole wurden noch zwei weitere Derivate synthetisiert (**Abbildung 39**), die zu optimalen Eigenschaften des Anions führen sollten. Das „Aletpat“-Anion, ein Aluminat mit Ethylen-Linker und acht tert-Pentyl-Substituenten, sollte zum einen durch die tert-Pentyl-Substituenten zu einer Verminderung der Fehlordnung der Substituenten in den Röntgenstrukturanalysen führen; zum anderen sollte die Löslichkeit der Aletpatsalze in unpolaren Lösungsmitteln gesteigert werden. Das zweite Derivat, das „Alphetbat“-Anion, ein Aluminat mit Ethylen-Linker, vier 1,1-Diphenylethyl-Substituenten in ortho-Position und vier tert-Butyl-Substituenten in para-Position, sollte zu einer Maximierung des sterischen Anspruchs und somit zu einer maximalen Hydrolysestabilität führen.



**Abbildung 39:** Strukturen des Aletpat- und Alphetbat-Anions

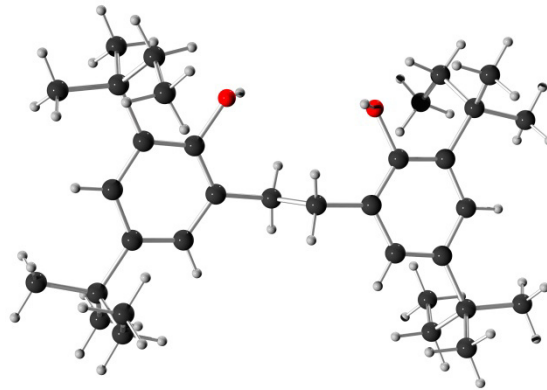
Die Bisphenol-Synthesen wurden mit den optimierten Bedingungen der Synthese des 6,6'-(ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28a**) durchgeführt (**Schema 55**).



**Schema 55:** Synthese der Bisphenole **28a** und **28b** durch Brommethylierung und anschließende reduktive Kupplung

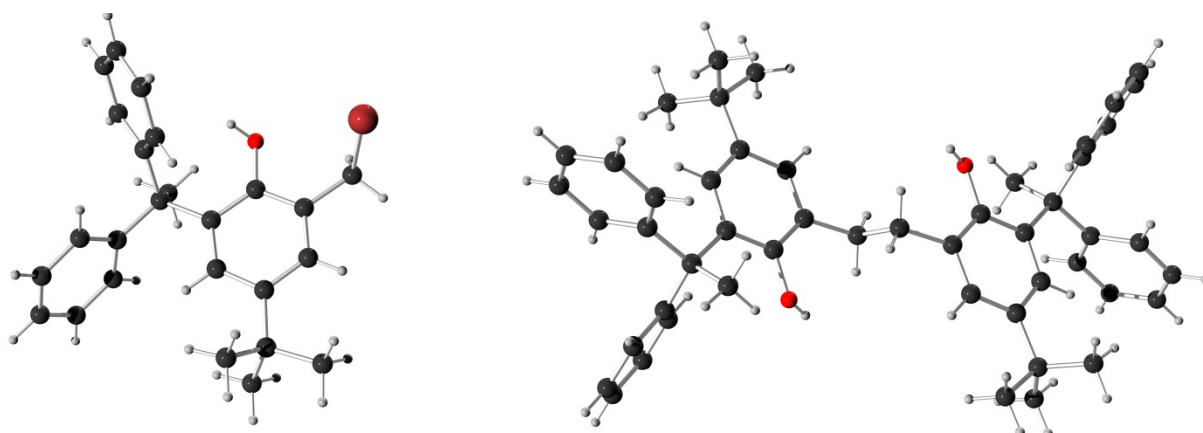
Die Synthese des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28b**) verlief dabei identisch zu der Synthese des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenols) (**28a**). Die Brommethylierung lief nahezu vollständig ab und nach Filtration über Kieselgel wurde ebenfalls nahezu reines Produkt erhalten. Bei dem synthetisierten 2-(Brommethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (**27b**) handelte es sich auf Grund der höheren Lipophilie durch die Einführung der *tert*-Butyl-Substituenten um ein hellgelbes

Öl. Durch die reduktive Kupplung wurde das 6,6'-(ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (**28b**) mit einer Ausbeute von 67 % über zwei Stufen erhalten. Durch Kristallisation aus Acetonitril konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 40**).



**Abbildung 40:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(2,4-di-*tert*-pentylphenols) (**28b**) (CCDC 999522). Farben: C schwarz, H grau, O rot.

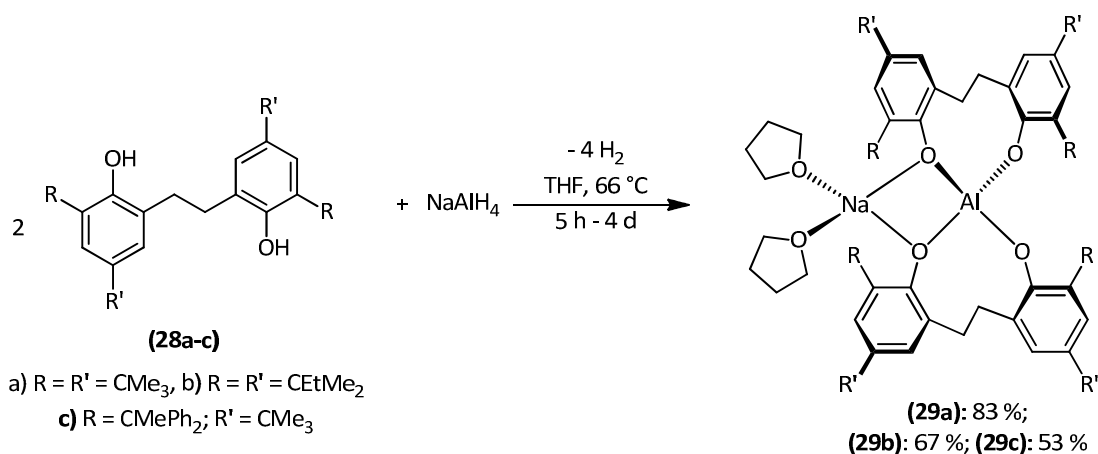
Die Brommethylierung des 4-*tert*-Butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol konnte ebenfalls mit hoher Ausbeute realisiert werden. Bei dem entstehenden 2-(Brommethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenol (**27c**) handelte es sich allerdings um einen Feststoff, der sich nicht in Pentan löste. Deshalb wurde auf eine Filtration über Kieselgel verzichtet und das 2-(Brommethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenol (**27c**) wurde ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt. Nach der reduktiven Kupplung musste zur Aufreinigung des Produkts statt Diethylether Dichlormethan verwendet werden, da sich das gebildete Bisphenol nicht in Diethylether löste. Die Ausbeute an 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenols] (**28c**) betrug nach Umkristallisation aus Essigsäure 75 % über zwei Stufen.



**Abbildung 41:** Kugel-Stab-Modelle der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 2-(Bromomethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenols (**27c**) (CCDC 999519) sowie des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenols] (**28c**) (CCDC 999520). Farben C schwarz, H grau, O rot, Br braun.

Durch Kristallisation aus Acetonitril bzw. THF konnten auch Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse des 2-(Bromomethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenols (**27c**) sowie des 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenols] (**28c**) erhalten werden (**Abbildung 41**).

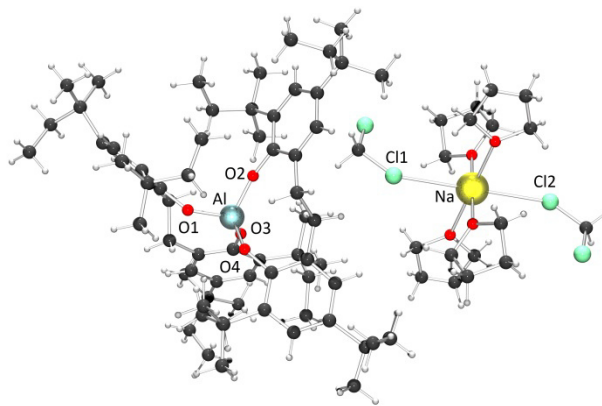
Die Synthese des Bis(tetrahydrofuran)natrium-Aletpats (**29b**) wurde mit den optimierten Bedingungen der Synthese des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpats (**29a**) durchgeführt. Durch Reaktion des Bisphenols (**28b**) mit Natriumaluminiumhydrid im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 bei einer Reaktionszeit von 4 h wurde das Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpat (**29b**) nach Umkristallisation aus THF/Pentan mit einer Ausbeute von 67 % erhalten.



**Schema 56:** Synthese der Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester (**29a-c**)

Durch Kristallisation aus einer Lösung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF mit Pentan wurde ein Derivat des Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpats (**29b**) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (**Abbildung 42**). Anion und Kation liegen als getrennte Ionen vor und das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c.

Interessanterweise wird das Natrium oktaedrisch von vier THF-Molekülen in äquatorialer Ebene und zwei Dichlormethan-Molekülen in axialer Ebene koordiniert. Das Aletpat-Anion kristallisiert mit verzerrter  $D_2$ -Struktur. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt zudem noch eine ausgeprägte Fehlordnung der *tert*-Pentyl-Substituenten. Dadurch ist die Qualität der Messung so gering, sodass eine vernünftige Diskussion der Bindungslängen eigentlich nicht möglich ist. Wie bei den ionischen Derivaten  $\text{Na}(\text{thf})_4$ -Aletpat (**29a2**) und  $\text{Na}(\text{aceton})_6$ -Aletpat (**30a**) konnte die Verbindung nur durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Durch Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels im Vakuum wird erneut das  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletpat (**29b**) erhalten.

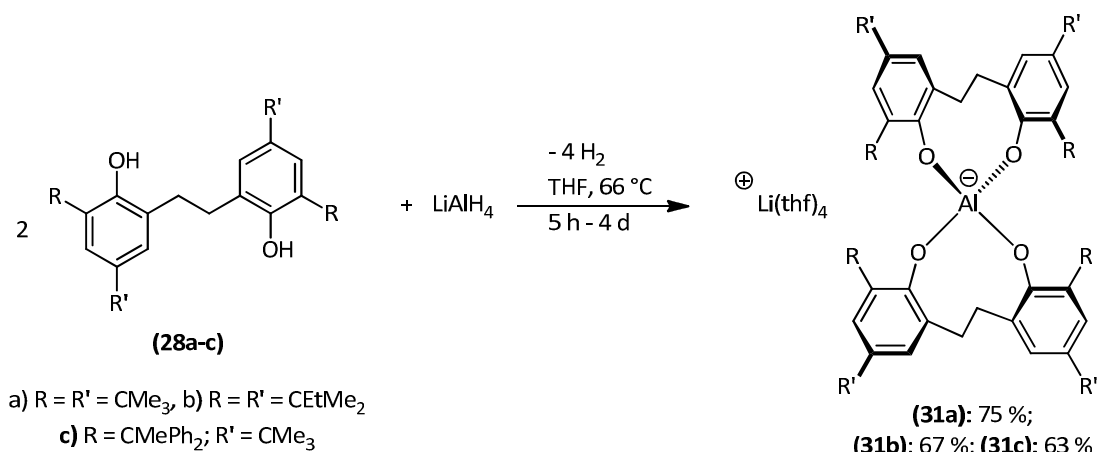


**Abbildung 42:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Na}(\text{thf})_4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ -Aletpats Farben: C schwarz, H grau, O rot, Al hellblau, Cl Aquamarin.

Im Gegensatz zum  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletpat (**29a**) bzw.  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletpat (**29b**) musste bei der Synthese des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Alphetbats (**29c**) die Reaktionszeit von fünf Stunden auf vier Tage verlängert werden. Der erhöhte sterische Anspruch der 1,1-Diphenylethyl-Substituenten in *ortho*-Position führt zu einer erhöhten Repulsion dieser Substituenten, was zu einer höheren Reaktionsbarriere und deshalb zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Ebenso war die Aufarbeitung des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Alphetbats (**29c**) aufwändiger. Im Gegensatz zu den Bisphenolen (**28a**) und (**28b**) war das Bisphenol (**28c**) nicht in Pentan löslich, wodurch eine Umkristallisation aus THF/Pentan nicht möglich war. Dagegen konnte die geringe Löslichkeit des Bisphenols (**28c**) in Methanol ausgenutzt werden. Durch Rühren des Rohprodukts in Methanol konnte das Edukt nahezu vollständig durch Filtration abgetrennt werden, da sich das  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alphetbat sehr gut in Methanol löste. Nach Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats und anschließender Umkristallisation aus THF/Pentan wurde das  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Alphetbat mit einer Ausbeute von 52 % erhalten.

#### 7.4.2.4 Synthese der Li(thf)<sub>4</sub>-Aluminat-Ester

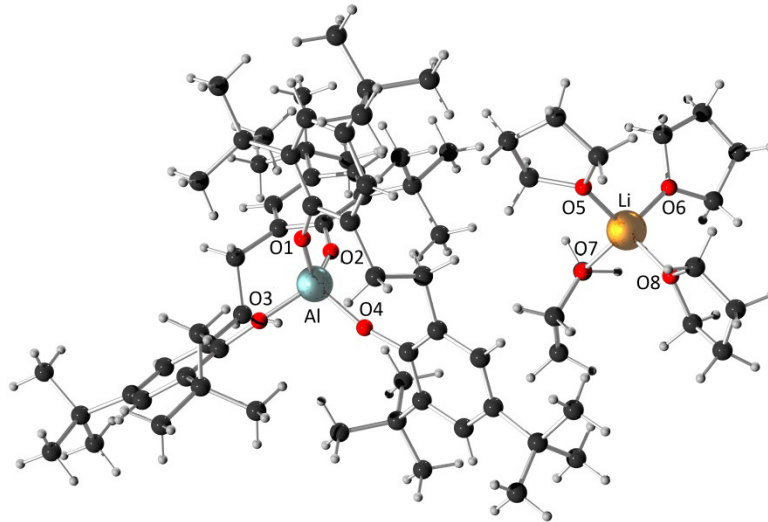
Die Synthese der Lithiumsalze der Aluminat-Ester wurde nach den optimierten Reaktionsbedingungen der Natriumsalze durchgeführt. Die Bisphenole (**28a-c**) und LiAlH<sub>4</sub> wurden im stöchiometrischen Verhältnis (2:1) eingesetzt und unter Rückflussbedingungen erhitzt. Dadurch konnten Ausbeuten von 75 % für das Li(thf)<sub>4</sub>-Aletbat (**31a**), 67 % für das Li(thf)<sub>4</sub>-Aletpat (**31b**) und 63 % für das Li(thf)<sub>4</sub>-Alphetbat (**31c**) erhalten werden.



**Schema 57:** Synthese des Li(thf)<sub>4</sub>-Aletbats (**31a**), des Li(thf)<sub>4</sub>-Aletpats (**31b**) sowie des Li(thf)<sub>4</sub>-Alphetbats (**31c**)

Durch Kristallisation des Li(thf)<sub>4</sub>-Aletbats (**31a**) aus Dichlormethan/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 43**). Man erkennt, dass bei der Struktur zwei getrennte Ionen vorliegen. Das Aletbat-Anion besitzt wie bei dem Na(aceton)<sub>6</sub>-Aletbat (**30a**) eine S<sub>4</sub>-Symmetrie; das Lithium-Kation wird tetraedrisch von vier THF-Liganden koordiniert. Die Al-O Bindungslängen des Aletbat-Anions liegen im Bereich von 1.719 – 1.721 Å. Im Gegensatz zu den Natrium-Aluminat-Estern ist eine Entfernung weiterer THF-Moleküle nicht möglich. Eine Koordination des Lithium-Kations an die Sauerstoffe des Bisphenolats, wie bei dem Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (**29a**), könnte auf Grund des geringeren Ionenradius des Lithium-Kations nicht möglich sein.





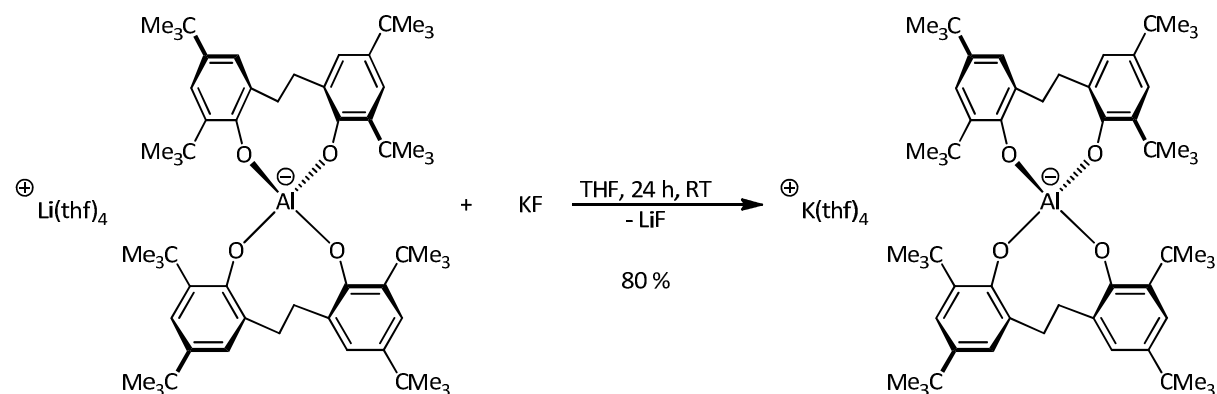
**Abbildung 43:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Li}(\text{thf})_4\text{-Aletbats}$  (**29a**) (CCDC 999513). Farben: C schwarz, H grau, Aluminium hellblau, Li gelb. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al-O1 1.7179(19), Al-O2 1.721(2), Al-O3 1.7182(19), Al-O4 1.7129(19), Li-O5 1.932(6), Li-O6 1.918(6), Li-O7 1.915(7), Li-O8 1.928(6).

Sowohl die  $\text{Li}(\text{thf})_4\text{-Aluminat-Ester}$  als auch die  $\text{Na}(\text{thf})_2\text{-Aluminat-Ester}$  weisen eine sehr gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln auf. Außer in Pentan sind sie in den eher unpolaren Lösungsmitteln Diethylether, Toluol und Benzol als auch in den polareren Lösungsmitteln Essigsäureethylester, Aceton, Acetonitril und Methanol gut löslich.

#### 7.4.2.5 Synthese des $\text{K}(\text{thf})_4\text{-Aletbats}$ (**32a**) und des $\text{Cs-Aletbats}$ (**32b**)

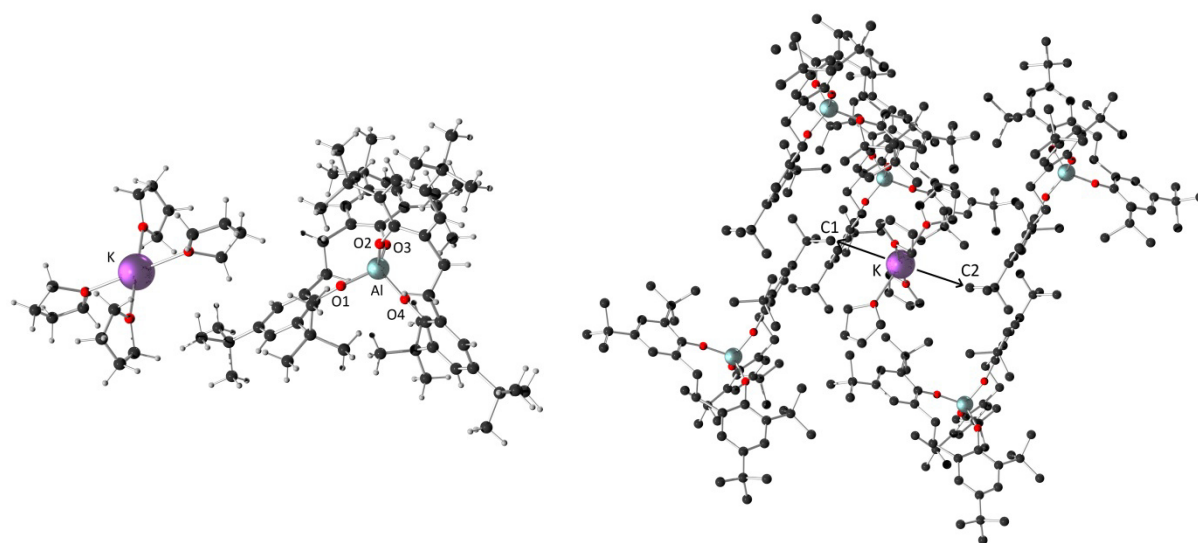
Die Synthese des Tetrakis(tetrahydrofuran)kalium-Aletbats (**32a**) wurde durch die Salzmetathese-reaktion des  $\text{Li}(\text{thf})_4\text{-Aletbats}$  (**31**) mit Kaliumfluorid durchgeführt. Dabei wurde das  $\text{Li}(\text{thf})_4\text{-Aletbat}$  (**31**) in Tetrahydrofuran gelöst und mit Kaliumfluorid bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von 24 h gerührt. Die Triebkraft der Reaktion ist die hohe Gitterenergie ( $\Delta H = 1034 \text{ kJ/Mol}$ ) und somit geringere Löslichkeit des Lithiumfluorids im Vergleich zum Kaliumfluorid ( $\Delta H = 569 \text{ kJ/Mol}$ ). Nach Umkristallisation aus THF/Pentan konnte das Produkt mit 80 % Ausbeute erhalten werden.

## Diskussion und Ergebnisse



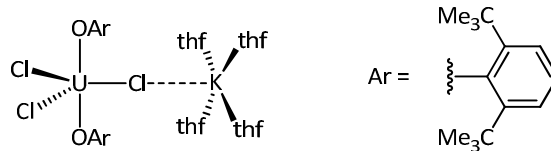
**Schema 58:** Synthese des  $\text{K}(\text{thf})_4$ -Alatbats (**32**)

Durch Kristallisation aus THF/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 44, links**). Dabei liegen das Kation und das Anion getrennt voneinander vor. Das Anion besitzt eine verzerrte  $D_2$ -Struktur mit Al-O Bindungslängen von 1.719 - 1.722 Å. Das Kaliumkation ist überraschenderweise quadratisch planar von vier THF-Liganden koordiniert. Quadratisch planar koordinierte Strukturen des Kaliums sind äußerst selten, da Kalium auf Grund seiner Größe eigentlich oktaedrisch von sechs Lösungsmittelmolekülen koordiniert ist.



**Abbildung 44:** Kugel-Stab-Modelle der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des  $\text{K}(\text{thf})_4$ -Alatbats (**32**). Farben: C schwarz, H grau, Aluminium hellblau, K lila. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-K 3.938; C2-K 3.938. Ausgewählte Bindungswinkel: C1-K-C2 179.9°

Die einzige Veröffentlichung eines quadratisch planar koordinierten Kalium-Kations stammt von Burns *et al.*<sup>[122]</sup> Bei diesem Uran(IV)-Komplex (**Abbildung 45**) konnte durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, dass noch eine schwache Wechselwirkung zu den Chloridliganden vorliegt, was zu einer formalen oktaedrischen Koordination des Kalium-Kations führt.

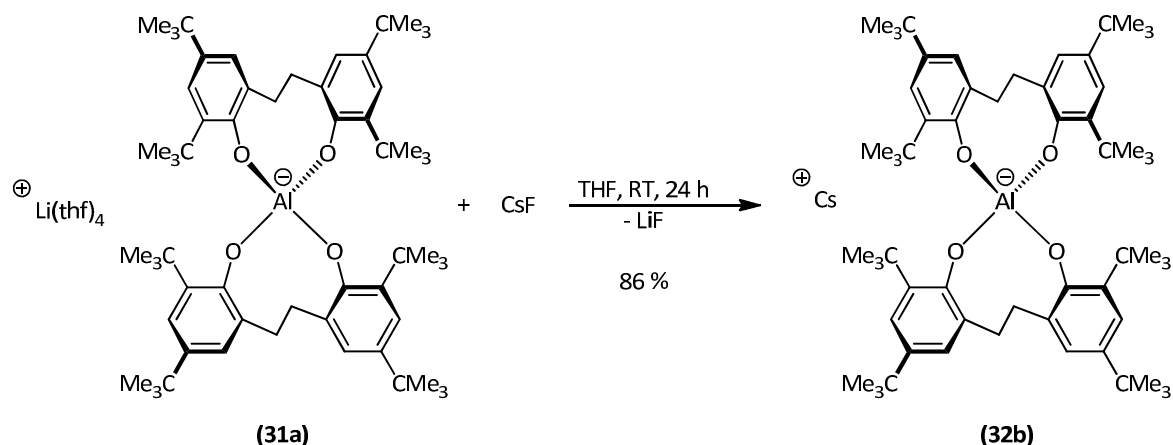


**Abbildung 45:**  $\text{UCl}_3(\text{OAr})_2$ -Komplex mit quadratisch planar koordiniertem Kalium-Kation

Betrachtet man die übergeordnete Kristallstruktur des  $\text{K}(\text{thf})_4$ -Aletbats (**32**) (**Abbildung 44, rechts**) ist zu erkennen, dass durch Koordination des Kaliums zu den *tert*-Butyl-Substituenten des Aletbat-Anions mit hoher Wahrscheinlichkeit eine agostische Wechselwirkung vorliegt. Der Abstand des Kalium-Kations zu den *tert*-Butyl-Substituenten beträgt ca. 3.938 Å, der Bindungswinkel C1-K-C2 liegt bei 179.9°. Die agostische Wechselwirkung zu den *tert*-Butyl-Substituenten führt damit formal zu einer oktaedrischen Koordination des Kalium-Kations.

Das Cs-Aletbat (**32b**) wurde ebenfalls durch Salzmetathese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aletbats (**31a**) mit Caesiumfluorid hergestellt. Auch hier ist die Triebkraft der Reaktion die höhere Gitterenergie des  $\text{LiF}$  ( $\Delta H = 1034 \text{ kJ/Mol}$ ) im Vergleich zu der Gitterenergie des  $\text{CsF}$  ( $\Delta H = 759 \text{ kJ/Mol}$ ). Im Gegensatz zu dem  $\text{K}(\text{thf})_4$ -Aletbat (**32a**) konnten nach der Umkristallisation aus THF/Pentan im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine koordinierten Lösungsmittel-Moleküle am Cäsium-Kation beobachtet werden, was ein „nacktes“ Cs-Kation vermuten lässt. Aufgrund fehlender Elementaranalyse und Kristallstruktur dieser Verbindung ist die Struktur dieses „nackten“ Cs-Kations allerdings noch nicht gesichert.

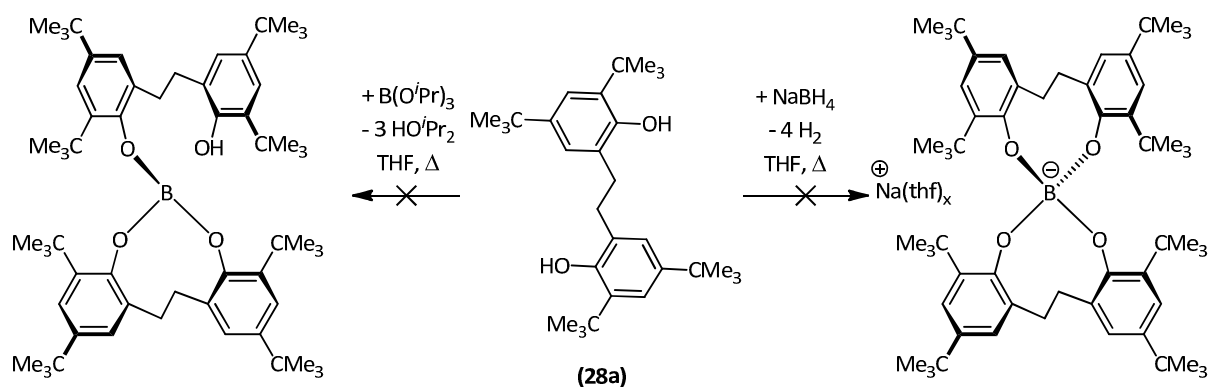
## Diskussion und Ergebnisse



**Schema 59:** Synthese des Cs-Aletbats (**32a**)

### 7.4.3 Versuchte Synthese der Boranaloga der Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester

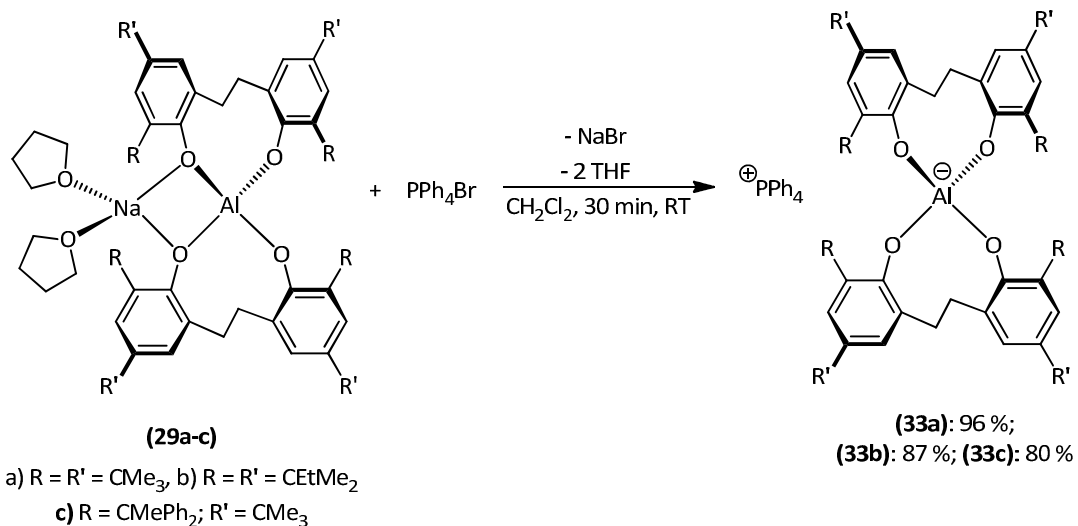
Die Synthese der analogen Borspezies des Aletbats, des hypothetischen „Boretbats“, konnte nicht realisiert werden (**Schema 60**). Selbst nach mehrtägigem Erhitzen des Bisphenols (**28a**) mit Natriumborhydrid konnte weder durch NMR-Spektroskopie noch durch Massenspektrometrie das Boretbat-Anion nachgewiesen werden. Ebenso scheiterte die Umsetzung des Bisphenols (**28a**) mit Borsäureisopropylester und führte nicht zu der gewünschten Verbindung. Der geringere Atomradius des Bors, im Vergleich zum Aluminium, führt zu einer erhöhten sterischen Repulsion der Substituenten in *ortho*-Position der Bisphenolate, was wiederum zu einer erhöhten Reaktionsbarriere führt. Diese Reaktionsbarriere ist sehr wahrscheinlich zu hoch um die „Boretbate“ zu synthetisieren.



**Schema 60:** Versuchte Synthese des hypothetischen „Boretbats“

#### 7.4.4 Salzmetathesen der Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester mit Tetraphenylphosphoniumbromid

Durch Salzmetathese lassen sich auch bei den Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester die Lithium- oder Natrium-Kationen leicht durch sterisch anspruchsvolle organische Kationen ersetzen. Die Reaktion der Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester (**29a-c**) mit Tetraphenylphosphoniumbromid in Dichlormethan im stöchiometrischen Verhältnis lieferte hohe Ausbeuten. So wurde Tetraphenylphosphonium-Aletbat (**33a**) mit einer Ausbeute von 96 %, das Tetraphenylphosphonium-Aletpat (**33b**) mit 87 % und das Tetraphenylphosphonium-Alphetbat (**33c**) mit 80 % erhalten. Die Aufarbeitung gestaltete sich ebenso denkbar einfach. Das entstehende Natrium- oder Lithiumbromid wurde abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels konnten die Salze aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan ausgefällt werden.



**Schema 61:** Synthese von PPh<sub>4</sub>-Aletbat (**33a**), PPh<sub>4</sub>-Aletpat (**33b**) sowie PPh<sub>4</sub>-Alphetbat (**33c**).

#### 7.4.5 Salzmetathesen der Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester mit Tetraphenylphosphoniumbromid in nicht-chlorierten Lösungsmitteln

Wie in Abschnitt 5.4.7 schon erwähnt wurde, ist Dichlormethan im Labormaßstab oftmals das Lösungsmittel der Wahl. Aus ökologischer Sicht werden halogenierte Lösungsmittel in großem Maßstab allerdings vermieden, da sie einen hohen Dampfdruck besitzen und zudem giftig sind.

Aus diesem Grund wurde die Synthese des Tetraphenylphosphonium-Aletbats (**33a**) zusätzlich noch in verschiedenen, nicht chlorierten, „grünere“ Lösungsmitteln getestet (**Tabelle 11**). Voraussetzung ist zudem, dass sich das sich bildende NaBr nicht in dem Lösungsmittel löst, was zu einer auf-

wändigeren Aufarbeitung führen würde. Deshalb wurde auf eine Synthese in Ethanol und Methanol verzichtet.

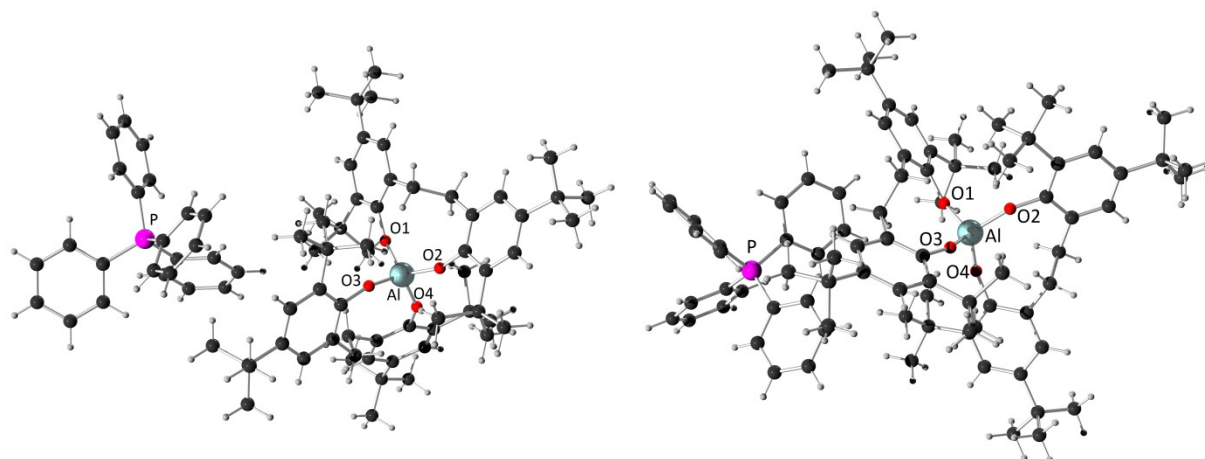
Mit Dichlormethan als Lösungsmittel wurde die höchste Ausbeute mit 96 % erhalten. Eine ähnlich hohe Ausbeute wurde mit Aceton (93 %) erreicht, während in Essigsäureethylester die Ausbeute mit 76 % deutlich niedriger lag. Die geringe Ausbeute von 20 % in Toluol ist vor allem damit zu erklären, dass sich zum einen das Tetraphenylphosphoniumbromid eine sehr geringe Löslichkeit in Toluol aufweist; zum anderen ist auch das gebildete Tetraphenylphosphonium-Aletbat (**33a**) nur mäßig in Toluol löslich.

**Tabelle 11:** Salzmetathese der Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester (**29a-c**) mit Tetraphenylphosphoniumbromid in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Ausbeute [%]	Zeit [min]
Dichlormethan	96	30
Aceton	93	60
Essigsäureethylester	76	60
Toluol	20	60

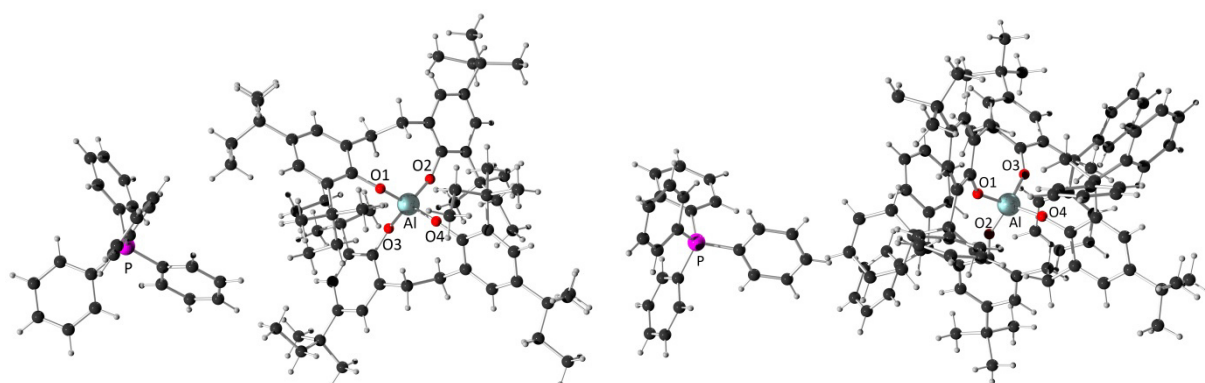
Prinzipiell ist es also möglich, Salzmetathesen in nicht-chlorierten Lösungsmitteln durchzuführen. Da sich das Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (**29a**) und das Li(thf)<sub>4</sub>-Aletbat (**31a**) in nahezu allen gängigen organischen Lösungsmitteln lösen, hängt die Wahl des Lösungsmittels vor allem an dem in der Salzmetathese verwendeten Gegensubstrat. Mit weniger polaren Substraten sollte somit auch die Reaktion in Toluol oder Diethylether gelingen.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalysen der Tetraphenylphosphonium Aluminat-Ester konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan erhalten werden. Interessant dabei ist, dass die Festkörperstruktur des PPh<sub>4</sub>-Aletbats (**33a**) zwei verschiedene Aletbat-Anion-Konformationen in unterschiedlichen Symmetrien enthält (**Abbildung 46**). Zum einen die Struktur mit S<sub>4</sub>-Symmetrie des Anions, zum anderen die Struktur mit C<sub>2</sub>-Symmetrie bzw. verzerrter D<sub>2</sub>-Konformation des Anions. Die Al-O-Bindungslängen sind in der S<sub>4</sub>-Konformation des Anions etwas kürzer als in der D<sub>2</sub>-Konformation.



**Abbildung 46:** Kugel-Stab-Modelle der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des PPh<sub>4</sub>-Aletbats (**33a**) mit S<sub>4</sub>-Struktur (links) und D<sub>2</sub>-Struktur des Aletbat-Anions (CCDC 999512). Farben: C schwarz, H grau, Aluminium hellblau, P magenta. Ausgewählte Bindungslängen (Å): S<sub>4</sub> (links): Al-O1 1.709(10), Al-O2 1.710(8), Al-O3 1.713(8), Al-O4 1.721(8) und D<sub>2</sub> (rechts): Al-O1 1.713(4), Al-O2 1.731(4), Al-O3 1.713(4), Al-O4 1.732(4).

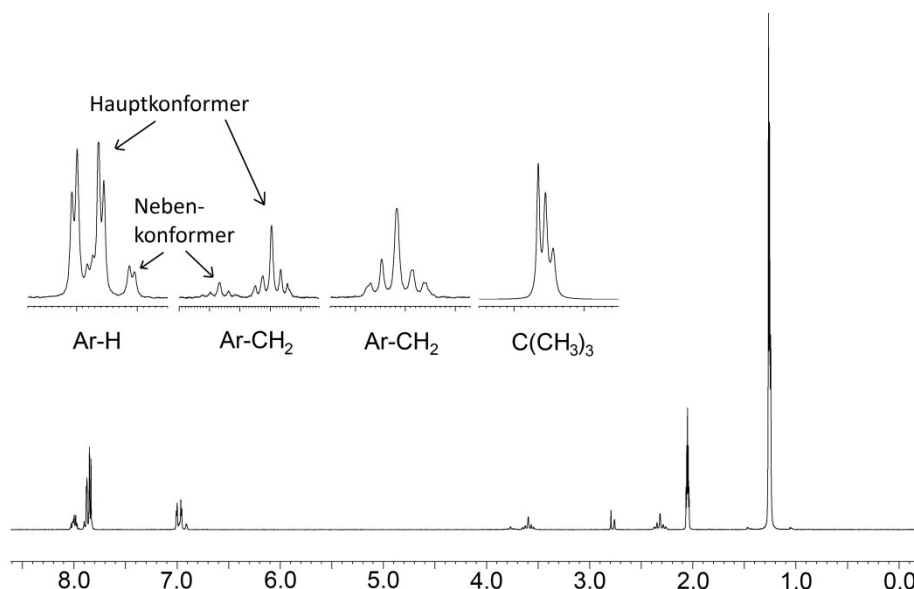
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tetraphenylphosphonium-Aletpats (**33b**) (**Abbildung 47, links**) und des Tetraphenylphosphonium-Alphetbats (**33c**) (**Abbildung 47, rechts**) zeigen jeweils das Anion ausschließlich mit verzerrter D<sub>2</sub>-Konformation und nicht, wie beim PPh<sub>4</sub>-Aletbat (**33a**), eine Mischung aus S<sub>4</sub>- und D<sub>2</sub>-Konformation. Durch die Einführung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Pentyl bzw. 1,1-Diphenylethyl-Substituenten scheint es, als wäre durch Erhöhung des sterischen Anspruchs die D<sub>2</sub>-Konformation bevorzugt.



**Abbildung 47:** Kugel-Stab-Modelle der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des PPh<sub>4</sub>-Aletpats (**33b**) (links) (CCDC 999521) und des PPh<sub>4</sub>-Alphetbats (**33c**) (rechts) (CCDC 999523) jeweils mit D<sub>2</sub>-Konformation des Anions. Farben: C schwarz, H grau, Aluminium hellblau, P magenta. Ausgewählte Bindungslängen (Å): (a) PPh<sub>4</sub>-Aletpat: Al-O1 1.720(6), Al-O2 1.738(6), Al-O3 1.729(6), Al-O4 1.740(6) (b) PPh<sub>4</sub>-Alphetbat: Al-O1 1.736(4), Al-O2 1.719(4), Al-O3 1.727(4), Al-O4 1.725(4).

### 7.4.6 NMR-Spektren und Konformationen der Aluminat-Ester

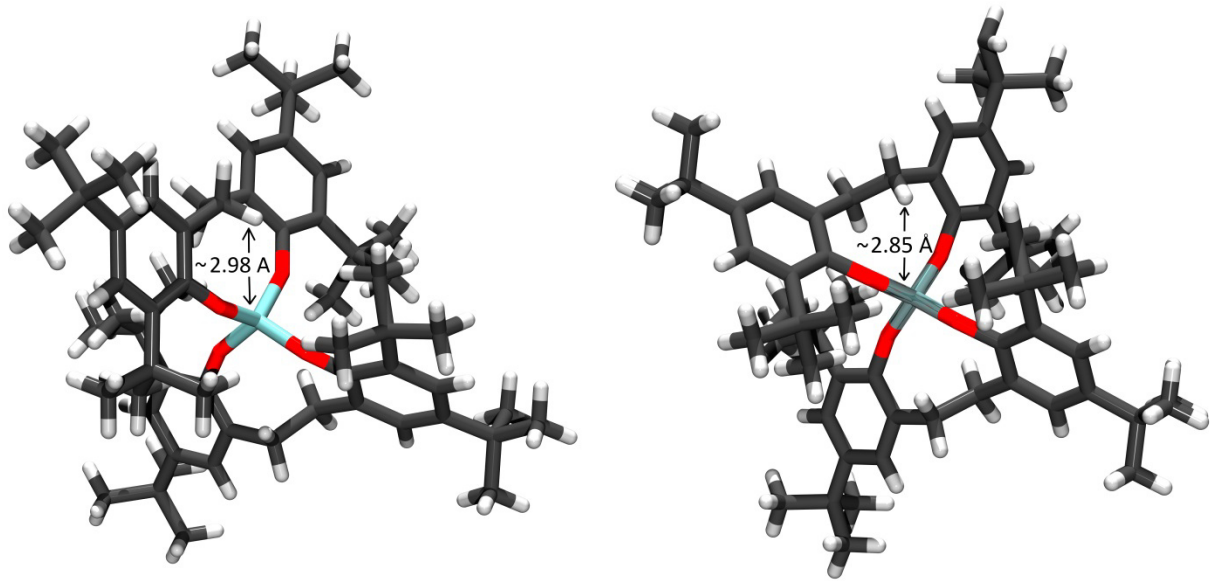
Durch Röntgenstrukturanalyse konnten zwei Konformere des Aletbat-Anions identifiziert werden: Ein Konformer mit  $S_4$ -Symmetrie, sowie eines mit verzerrierter  $D_2$ -Symmetrie. Diese beiden Konformere konnten ebenfalls im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (**Abbildung 48**). Bedingt durch die  $S_4$ - bzw.  $D_2$ -Symmetrie erwartet man zwei Dublett-Signale im Aromatenbereich, zwei Signale für den Ethylen-Linker, sowie zwei Singulett-Signale für die *tert*-Butyl-Substituenten. Wie man allerdings im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in **Abbildung 48** erkennen kann, erhält man im Aromatenbereich je zwei Dublett-Signale im Verhältnis 4:1, was auf das Vorhandensein zweier Konformere hindeutet. Im Bereich von 3.55 – 3.85 ppm erhält man ebenso zwei Signale im gleichen Verhältnis von 4:1 für ein Set der Ethylen-Protonen. Diese Ethylen-Protonen sind in Richtung des Tetraoxoaluminiumkerns gerichtet und somit stärker abgeschirmt, was zu einer Tieffeldverschiebung dieser Signale führt. Die nach außen gerichteten Ethylen-Protonen führen zu dem Multiplett-Signal bei ca. 2.27 -2.37 ppm, das wahrscheinlich aus zwei überlappenden Signalen der beiden Konformere besteht. Im aliphatischen Bereich von 1.20 -1.30 ppm erkennt man ebenfalls ein Multiplett-Signal für die *tert*-Butyl-Substituenten, das ebenfalls aus einer Überlappung von je zwei Singulett-Signalen entsteht.



**Abbildung 48:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des  $\text{PPh}_4$ -Aletbats (**33a**) in  $d_6$ -Aceton (300.51 MHz, 300 K)

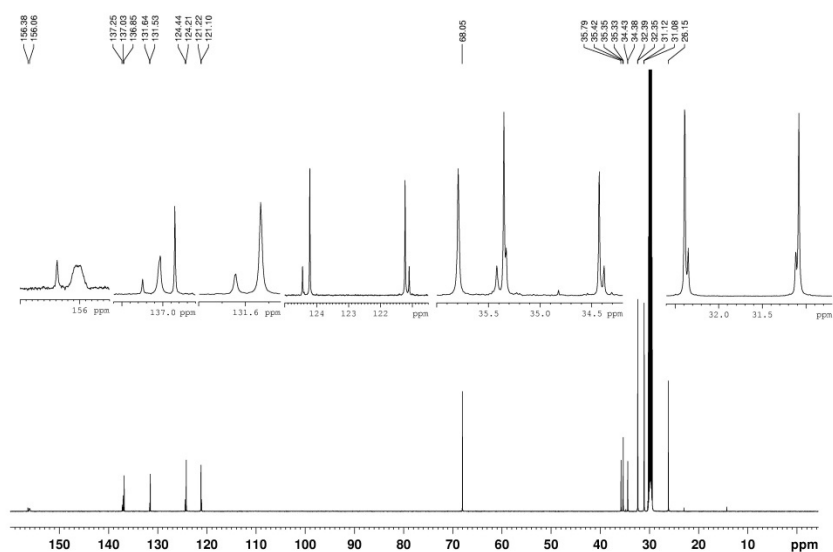


Betrachtet man die Röntgenstrukturanalysen der beiden Konformere (**Abbildung 49**), erkennt man, dass der Abstand der Ethylen-Protonen, die in Richtung des Tetraoxoaluminiumkerns deuten, bei dem  $S_4$ -Konformer mit  $\sim 2.98 \text{ \AA}$  etwas länger sind im Vergleich zu dem  $D_2$ -Konformer mit einem Abstand von  $\sim 2.85 \text{ \AA}$ . Bedingt durch den kürzeren Abstand werden diese Protonen stärker abgeschirmt, sodass diese Protonen den Signalen im Bereich von 3.70 – 3.81 ppm zugeordnet werden können. Durch diese experimentellen Hinweise ist das Nebenkonformer des Aletbat-Anions dem  $D_2$ -Konformer zuzuordnen.



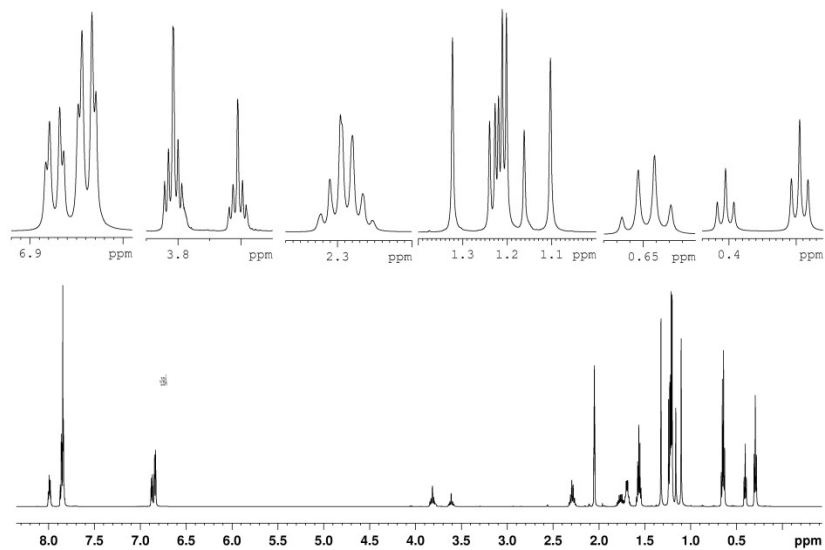
**Abbildung 49:** Stab-Modelle des Aletbat-Anions mit  $S_4$ -Symmetrie (links) und Richtung  $C_2$ -Symmetrie verzerter  $D_2$ -Symmetrie (rechts)

Die beiden Konformere sind nicht nur im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu beobachten. Ebenso führen die beiden Konformere des Aletbat-Anions zu einem doppelten Signalsatz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (**Abbildung 50**). Zur Übersichtlichkeit ist das Spektrum des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aletbats (**31a**) dargestellt. Neben den Signalen für die THF-Liganden des Lithium-Kations (26.1 bzw. 68.0 ppm) erkennt man für alle Signale jeweils ein schwächeres Signal, das wiederum dem  $D_2$ -Konformer zuzuordnen ist.



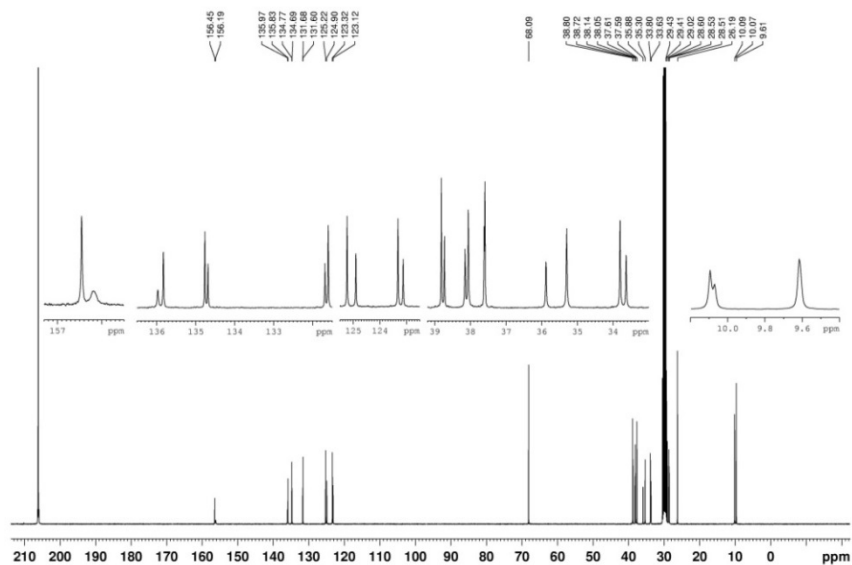
**Abbildung 50:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aletbats in  $d_6$ -Aceton (150.94 MHz, 300 K)

Für das Aletpat-Anion konnten diese beiden Konformere ebenfalls im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte bisher allerdings nur das  $D_2$ -Konformer nachgewiesen werden. Betrachtet man das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{PPh}_4$ -Aletpat (**33b**) in **Abbildung 51**, erkennt man ebenfalls, wie bei dem Aletbat-Anion, jeweils zwei Paare an Dublett-Signalen für die beiden Konformere im Aromatenbereich. Allerdings beträgt das Verhältnis von Haupt- zu Nebenkonformer 63:37. Das gleiche Verhältnis tritt für die Ethylenprotonensignale im Bereich 3.55 – 3.85 ppm auf. Im Gegensatz zu den Signalen des Aletbat-Anions ist allerdings das tieffeldverschobene Signal dem Hauptkonformer zuzuordnen. Geht man davon aus, dass diese Protonen wie bei dem Aletbat-Anion in der  $D_2$ -Struktur näher an dem Tetraoxoaluminiumkern liegen und somit stärker tieffeldverschoben sind, kann man davon ausgehen, dass bei dem Aletpat-Anion diese  $D_2$ -Konformation bevorzugt ist. Im Aliphatenbereich lassen sich die beiden Konformere im Bereich von 1.05 – 1.35 ppm durch je vier Singulett-Signale für die Methylprotonen der *tert*-Pentyl-Substituenten sowie im Bereich von 0.25 - 0.43 ppm durch die Triplett-Signale der Ethylprotonen erkennen.



**Abbildung 51:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{PPh}_4$ -Aletpats (**33b**) in  $d_6$ -Aceton (400.18 MHz, 300 K)

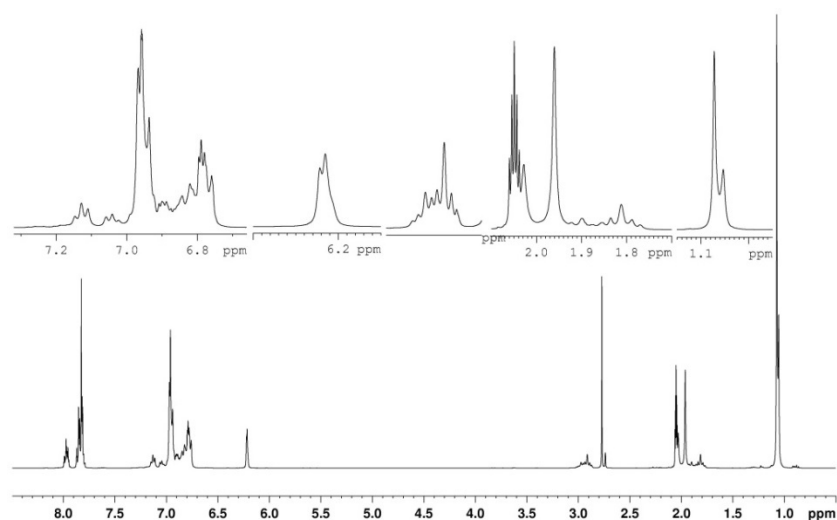
Die beiden Konformere lassen sich ebenso im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachten. In **Abbildung 52** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aletpats (**31b**) dargestellt. Auch hier ergibt sich, bedingt durch das Vorhandensein der beiden Konformere, ein doppelter Signalsatz.



**Abbildung 52:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aletpats (**31b**) in  $d_6$ -Aceton (400.18 MHz, 300 K)

## Diskussion und Ergebnisse

Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Alphetbat-Anions (**33c**) lassen sich ebenfalls die beiden Konformere nachweisen (**Abbildung 53**). So erhält man im Aliphatenbereich zwei Singulett-Signale für die *tert*-Butyl-Substituenten im Verhältnis 4:1 mit einer Verschiebung von 1.05 ppm bzw. 1.07 ppm. Das gleiche Verhältnis kann man für die beiden Methylprotonen-Signale des 1,1-Diphenylethyl-Substituenten mit einer Verschiebung von 1.95 ppm bzw. 2.02 ppm beobachten. Die Signale für die tieffeldverschobenen Ethylenprotonen-Signale liegen im Bereich von 2.86 – 3.03 ppm und liegen im Vergleich zum Aletbat-Anion (3.55 – 3.85 ppm) und Aletpat-Anion (3.55 – 3.81 ppm) deutlich hochfeldverschoben vor, was auf einen deutlich größeren Abstand zum Tetraoxoaluminiumkern und somit zu einer weniger starken Abschirmung dieser Protonen, hindeutet. Allerdings ist es nicht möglich, die Signale den Konformeren zuzuordnen.



**Abbildung 53:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{PPh}_4$ -Alphetbats (**33c**) in  $\text{d}_6$ -Aceton (400.18 MHz, 300 K)

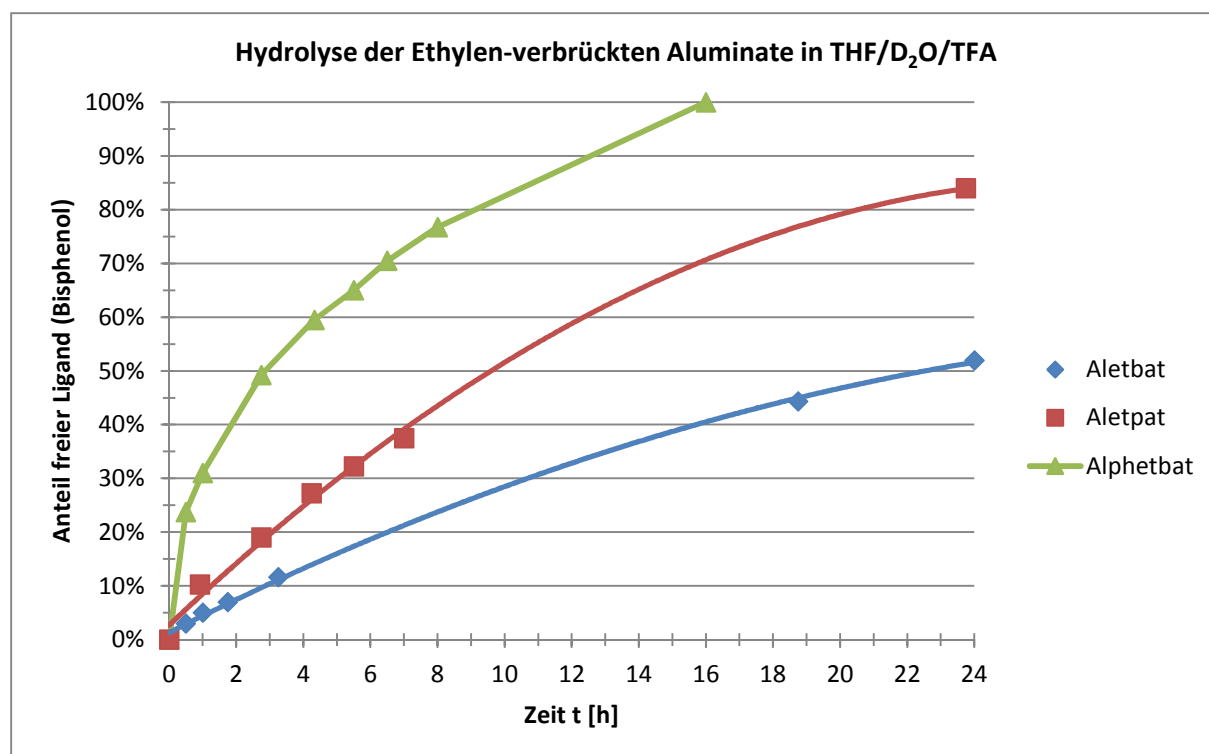
### 7.4.7 Hydrolysestabilitäten

Zur Untersuchung der Hydrolysestabilität in wässrigem, neutralem Milieu wurden die Tetraphenylphosphonium-Aluminat-Ester (**33a-c**) in einer Mischung aus  $d_8$ -THF und  $D_2O$  im Verhältnis 4:1 gelöst und bei Raumtemperatur über mehrere Tage durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Bei allen drei Aluminat-Estern konnte auch nach Wochen keine Hydrolyse festgestellt werden. Sowohl in wässrigem, schwach basischem Milieu mit einem zehnfachen Überschuss an Triethylamin und in wässrigem, stark basischem Milieu mit einem zehnfachen Überschuss an NaOH wurde ebenfalls nach Wochen keine Hydrolyse der Aluminat-Ester beobachtet.

In wässriger, saurer Lösung hingegen sind die Aluminat-Ester nur bedingt stabil. So betrug die Hydrolysegeschwindigkeit mit einem zehnfachen Überschuss an Essigsäure für das Aletbat-Anion 1.6 % und für das Aletpat-Anion 3 % nach sieben Tagen. Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position im Falle des Alphetbat-Anions nimmt auch die Hydrolysegeschwindigkeit zu und beträgt 30 % nach einer Woche. In wässriger, stark saurer Lösung ist dieser Effekt noch signifikanter (**Abbildung 54**). So betrug die Hydrolyse des Aletbat-Anions 6 % nach einer Stunde, 50 % nach 24 h und 90 % nach 67 h. Im Fall des Aletpat-Anions betrug die Hydrolyse 10 % nach einer Stunde, 38 % nach sieben Stunden und 84 % nach 24 h. Das Alphetbat-Anion dagegen wurde schon nach 16 h vollständig hydrolysiert.

Die Unterschiede in den Stabilitäten des Aletbat- und Aletpat-Anions können durch die in Abschnitt **7.4.6** gezeigten unterschiedlichen Verhältnisse der Konformere erklärt werden. Da das Hauptkonformer des Aletbat-Anions das  $S_4$ -Konformer ist, während beim Aletpat-Anion das  $D_2$ -Konformer bevorzugt ist, scheint das  $D_2$ -Konformer der Anionen weniger hydrolysestabil zu sein. Durch diese  $D_2$ -Struktur ist die Abschirmung der Sauerstoffe des  $AlO_4$ -Zentrums geringer, wodurch ein schnellerer Angriff des Protons in der sauren Hydrolyse erfolgt.

Die deutlich geringere Hydrolysestabilität des Alphetbat-Anions liegt sehr wahrscheinlich an der hohen sterischen Spannung, die durch die Diphenylethyl-Substituenten in *ortho*-Position verursacht wird. Dies spiegelte sich schon durch die deutlich längere Reaktionszeit von mehreren Tagen wider.



**Abbildung 54:** Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse der Aluminat-Ester in wässriger, stark saurer Lösung

#### 7.4.8 Zusammenfassung der Hydrolysestabilitäten

Betrachtet man zusammenfassend die Stabilitäten, der in unserem Arbeitskreis synthetisierten, halogenfreien, lipophilen Anionen, ist folgendes festzuhalten:

Bei den Anionen, basierend auf Bisphenolaten, zeigt das Altebat-Anion die geringste Stabilität (**Tabelle 12**). Selbst in methanolischer Lösung findet schon Alkoholyse statt. In wässriger, neutraler Lösung beträgt die Hydrolyse nach 24 h ca. 20 % und in wässriger, stark alkalischer Lösung 33 % nach 24 h. Erhöht man den sterischen Anspruch des Aluminats, durch Ersetzen der *tert*-Butyl Substituenten durch 1,1-Diphenylethyl-Substituenten, erhöht sich auch die Stabilität des Anions. Das Alphetbat-Anion ist in methanolischer Lösung stabil; die Hydrolyse in wässriger Lösung beträgt nur 12 % nach 24 h, in stark alkalischer Lösung 20 % nach 24 h. Allerdings sind die beiden Aluminat-Ester in wässriger, saurer Lösung hydrolyselabil und wurden schon nach wenigen Stunden vollständig hydrolysiert.

Im Vergleich dazu erhält man durch das Ersetzen des Aluminiumatoms durch das Boratom eine weitaus bessere sterische Abschirmung. So ist das Bortebat in wässriger, neutraler und wässriger,

alkalischer Lösung stabil und zeigt keine Anzeichen von Hydrolyse. Allerdings ist auch das Bortebat-Anion gegenüber wässriger saurer Lösung äußerst labil und wird ebenfalls innerhalb weniger Stunden vollständig hydrolysiert.

**Tabelle 12:** Übersicht der Hydrolysegeschwindigkeiten der Anionen auf Basis von [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diolen

	<b>Altebat</b>	<b>Alphebat</b>	<b>Bortebat</b>
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in methanolischer Lösung</b>	nicht stabil	stabil	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, neutraler Lösung</b>	20 % nach 24 h	12 % nach 24 h	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark alkalischer Lösung</b>	33 % nach 24	20 % nach 24 h	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach saurer Lösung</b>	Vollständige Hydrolyse innerhalb weniger Stunden		
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark saurer Lösung</b>			

Erhöht man den sterischen Anspruch des Aluminats durch Einführung eines Dimethylmethylen-Linkers, führt dies zu einer deutlichen Erhöhung der Hydrolysestabilität (**Tabelle 13**). Das Almebat-Anion ist in methanolischer Lösung über Wochen stabil, in wässriger neutraler Lösung und wässriger, alkalischer Lösung beträgt die Hydrolysegeschwindigkeit 2.5 % pro Woche. Allerdings ist auch dieses Anion säurelabil und wird in wässriger, saurer Lösung hydrolysiert. Die Hydrolysestabilität in schwach saurer Lösung ist mit 12 % nach 24 h dennoch deutlich besser, verglichen mit dem Aletbat-, Alphebat- und Bortebat-Anion. In stark saurer Lösung wird es dennoch innerhalb einer Stunde vollständig hydrolysiert.

**Tabelle 13:** Geschwindigkeit der Hydrolyse des Almetbat-Anions

	<b>Almetbat</b>
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in Methanolischer Lösung</b>	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger Lösung</b>	2.5 % pro Woche
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach</b>	2.5 % pro Woche
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark alkalischer</b>	2.5 % pro Woche
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach saurer</b>	12 % nach 24 h
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark saurer</b>	100 % nach 1 h

Die Einführung des Ethylen-Linkers führt noch einmal zu einer deutlichen Erhöhung der Abschirmung des Tetraoxoaluminiumkerns und somit auch zu einer Erhöhung der Hydrolysestabilität. Das Almetbat-Anion ist in methanolischer, wässriger neutraler und wässriger, alkalischer Lösung auch nach Wochen stabil und es ist keine Hydrolyse zu beobachten. Selbst in wässriger, schwach saurer Lösung beträgt die Hydrolysegeschwindigkeit nur 1.6 % pro Woche. In stark saurer Lösung dagegen ist nach einer Woche die Hälfte des Aluminats hydrolysiert.

Die Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position der Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester führt im Gegensatz zu den Almetbaten nicht zu einer Erhöhung der Hydrolysestabilität. Zwar sind alle drei Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester in wässriger, neutraler und wässriger, alkalischer Lösung stabil; in wässriger, saurer Lösung allerdings gibt es deutliche Unterschiede (**Tabelle 14**). Durch Substitution der *tert*-Butyl-Substituenten durch die *tert*-Pentyl-Substituenten, ist die Hydrolysestabilität in schwach saurer Lösung mit 3 % pro Woche der des Almetbat-Anions noch recht ähnlich, in stark saurer Lösung allerdings beträgt die Hydrolyse nach 24 h schon 84 %. Der negative Einfluss der Substituenten in *ortho*-Position auf die Hydrolysestabilität ist bei dem Alphetbat-Anion mit den 1,1-Diphenylethyl-Substituenten noch deutlicher. Die Hydrolysegeschwindigkeit beträgt in wässriger,



schwach saurer Lösung bereits 30 % nach einer Woche; in wässriger, stark saurer Lösung ist das Anion innerhalb von 16 h vollständig hydrolysiert.

**Tabelle 14:** Hydrolysegeschwindigkeit der Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester

	<b>Aletbat</b>	<b>Aletpat</b>	<b>Alphetbat</b>
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in methanolischer Lösung</b>	stabil	Stabil	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger Lösung</b>	stabil	Stabil	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach alkalischer Lösung</b>	stabil	Stabil	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach alkalischer Lösung</b>	stabil	Stabil	stabil
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark alkalischer Lösung</b>	1.6 % pro Woche	3 % pro Woche	30 % pro Woche
<b>Hydrolysegeschwindigkeit in stark saurer wässriger Lösung</b>	50 % nach 24 h	84 % nach 24 h	100 % nach 16 h

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass bei den Anionen auf Basis von Bisphenolaten durch Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position bzw. durch Ersetzen des Aluminiums durch Bor zwar eine Verbesserung der Hydrolysestabilität in wässrigem, neutralen und wässrigen, alkalischen Milieu erreicht werden kann; die Säureempfindlichkeit dieser Anionen schränkt allerdings deren Verwendung stark ein. Durch Einführen des Dimethylmethylen-Linkers erreicht man zwar eine deutliche Erhöhung der Hydrolysestabilität in wässriger, neutraler und wässriger, alkalischer Lösung; allerdings sind auch diese Aluminat-Ester säureempfindlich.

Durch Einführung des Ethylen-Linkers erhält man die höchste Hydrolysestabilität. Alle Ethylen-verbrückten Aluminat-Ester sind in wässriger, neutraler und wässriger, alkalischer Lösung über Wochen stabil. Allerdings führt die Erhöhung des sterischen Anspruchs in *ortho*-Position zu einer Verminderung der Hydrolysestabilität in saurer Lösung. Nachfolgend sind die Anionen mit zunehmender Hydrolysestabilität aufgeführt:

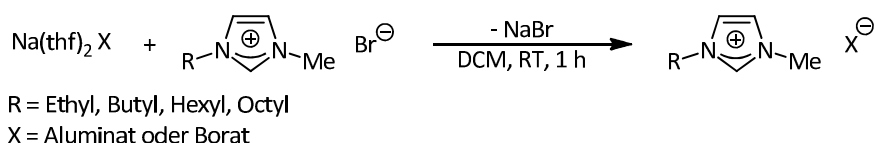
**Altebat < Alphebat < Bortebat << Almebat < Alphetbat < Aletpat < Aletbat**

### 7.4.9 Imidazoliumsalze der Aluminat-Ester

Imidazoliumsalze werden heutzutage in den verschiedensten Bereichen der Chemie verwendet. Ein Hauptanwendungsgebiet ist die homogene Katalyse. Die Imidazoliumsalze dienen dabei als Vorläufermoleküle für die *N*-heterocyclischen Carbene.<sup>[102, 123]</sup> Diese sind aktuell aus den Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen nicht mehr wegzudenken.

Ein zweites Anwendungsgebiet, die ionische Flüssigkeiten, d.h. ein Salz mit einem Schmelzpunkt von < 100 °C, führte zu einem regen Interesse an den Imidazoliumsalzen in den vergangenen Jahren.<sup>[124]</sup> Imidazoliumsalze sind bekannt dafür, ionische Flüssigkeiten zu bilden. Diese können als Elektrolyte<sup>[125]</sup> oder „grüne“ Lösungsmittel verwendet werden, da sie Eigenschaften wie geringen Dampfdruck und hohe chemische Stabilität aufweisen. Die Imidazoliumsalze bestehen aus einem asymmetrischen Kation und einem (meist) anorganischen Anion. Die Asymmetrie im Kation schwächt die Packung der Moleküle im Kristall und führt so zu einer deutlichen Erniedrigung der Schmelztemperatur. Angewendet werden ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der organischen Synthese,<sup>[126]</sup> zur Phasentrennung und Extraktion<sup>[127]</sup> oder auch in der Biologie.<sup>[128]</sup>

In diesem Abschnitt werden asymmetrische Imidazoliumsalze mit den in unserem Arbeitskreis entwickelten Aluminat-Ester bzw. Borat-Ester vorgestellt. Die Synthesen der Imidazoliumsalze wurden durch Standard-Salzmetathesereaktion der Aluminat-Ester durchgeführt (**Schema 62**). Das entsprechende Imidazoliumbromid wurde zunächst in Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wurde der entsprechende Aluminat- respektive Borat-Ester zugegeben und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des gebildeten Natriumhalogenids und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt mit Diethylether oder Pentan ausgefällt. Die Imidazoliumsalze wurden dadurch in guten Ausbeuten von 85 – 94 % erhalten (**Tabelle 15**).



**Schema 62:** Allgemeine Synthese der Imidazolium-Aluminat-Ester

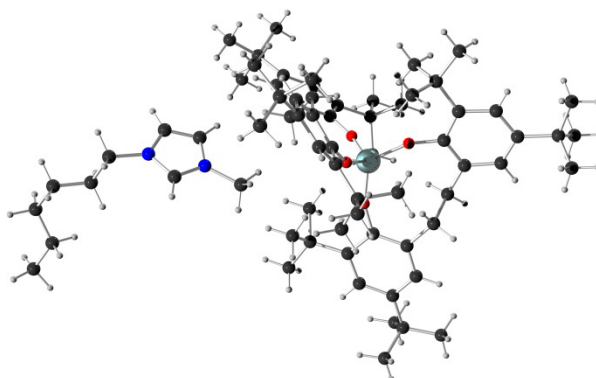
In **Tabelle 15** sind die Ausbeuten sowie die Schmelzpunkte der synthetisierten Imidazoliumsalze dargestellt. Wie sich zeigt, sind diese Salze keine ionischen Flüssigkeiten. Bei allen Salzen finden sich Schmelzpunkte < 200 °C. Die Aletbat-Salze weisen besonders hohe Schmelzpunkte auf. Die Salze des EMIM-Aletbat, BMIM-Aletbat und BMIM-Bortebat weisen sogar einen Schmelzpunkt von > 330°C

auf, wobei bei diesen Verbindungen, bis zu dieser Temperatur, keine Zersetzung zu beobachten ist. Die geringsten Schmelztemperaturen werden für das BMIM-Aletpat mit 233 °C erreicht, was mit der Freisetzung von acht zusätzlichen Freiheitsgraden durch die acht *tert*-Pentyl-Substituenten zu erklären ist. Dennoch liegt die Schmelztemperatur deutlich höher, verglichen mit anderen 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumsalzen mit schwach koordinierenden Anionen. So beträgt die Schmelztemperatur von BMIM-BArF<sub>20</sub> nur 146 °C.<sup>[129]</sup>

**Tabelle 15:** Synthese der Imidazolium-Aluminat-Ester und deren Schmelzpunkte

Kation	X	Nummer	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt
1-Ethyl-3-methylimidazolium	Aletbat	(34)	91	> 330 °C
1-Butyl-3-methylimidazolium	Aletbat	(35)	92	> 330 °C
1-Hexyl-3-methylimidazolium	Aletbat	(36)	85	255 °C
1-Octyl-3-methylimidazolium	Aletbat	(37)	88	211 °C
1-Butyl-3-methylimidazolium	Bortebat	(38)	87	> 330 °C
1-Butyl-3-methylimidazolium	Almebat	(39)	92	272 °C
1-Butyl-3-methylimidazolium	Aletpat	(40)	94	233 °C
1-Butyl-3-methylimidazolium	Alphetbat	(41)	93	241 °C

Durch Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse des HMIM-Aletbats (**36**) erhalten (**Abbildung 55**). Das HMIM-Aletbat kristallisiert in der Raumgruppe C2/c und das Aletbat-Anion liegt in S<sub>4</sub>-Symmetrie vor.



**Abbildung 55:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Hexyl-methylimidazolium-Aletpat (**36**) Farben: C schwarz, H grau, N blau, Aluminium hellblau.

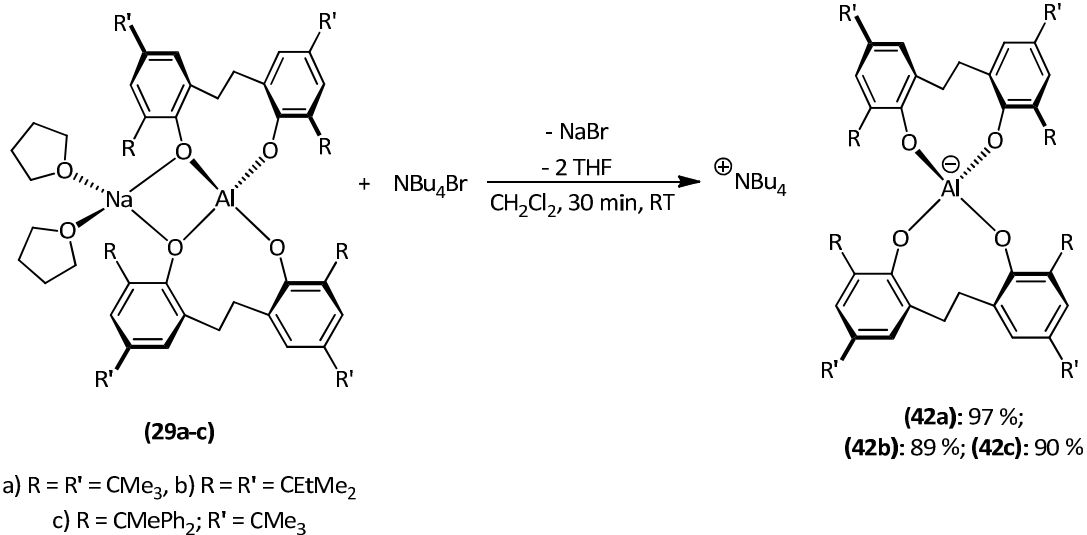
Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass mit den in unserem Arbeitskreis entwickelten Aluminat und Borat-Estern die Synthese von Imidazoliumsalze in hohen Ausbeuten möglich ist. In die Klasse der ionischen Flüssigkeiten können sie allerdings nicht eingeordnet werden. Nichtsdestotrotz zeigen diese Imidazoliumsalze bei Erhitzen keine Anzeichen von Zersetzung, was zeigt, dass die Aluminat und Borat-Ester eine hohe Temperaturstabilität aufweisen.

### 7.4.10 Tetrabutylammoniumsalze und Löslichkeit

Tetraalkylammoniumsalze von komplexen Anionen spielen vor allem in der Elektrochemie eine wichtige Rolle, bei der sie vor allem als Leitelektrolyt für Anwendungen wie Cyclovoltammetrie in nicht-wässrigen Lösungen verwendet werden. Nichtsdestotrotz reagieren die durch Oxidation entstehenden reaktiven Spezies oft mit den Anionen. Deshalb forscht man ständig weiter, um neue Salze herzustellen, die einen großen elektrochemischen Stabilitätsbereich aufweisen und damit unter den experimentellen Bedingungen stabil gegen Oxidation und Reduktion sind. Dabei sollen sie auch in nicht-koordinierenden organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform und Toluol eine hohe Löslichkeit aufweisen.

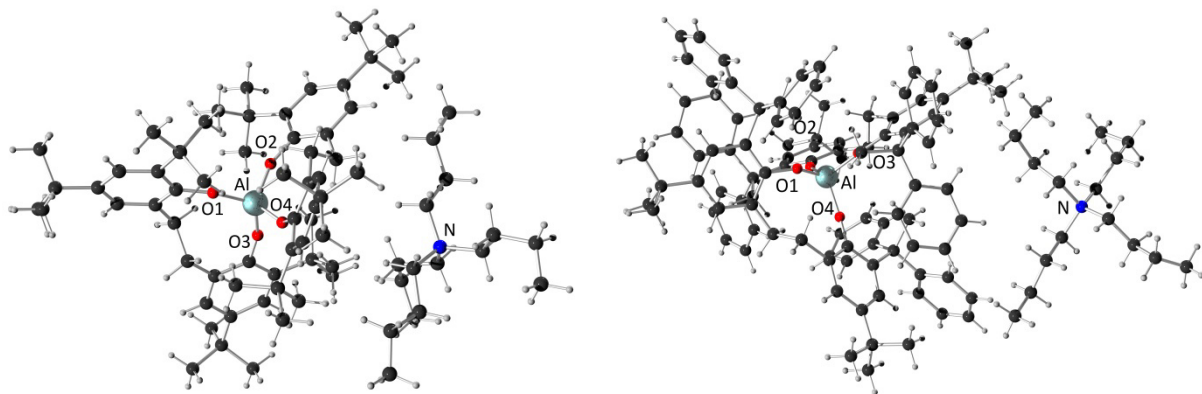
Ein weiteres Anwendungsgebiet der Tetrabutylammoniumsalze sind die sogenannten „Superkondensatoren“. Wie in (Abschnitt 5.4.1) schon dargestellt, werden in modernen Systemen Elektrolytsalze, vor allem Tetraalkylammoniumsalze, verwendet. Anstatt wässriger Elektrolytsysteme, wird auf Grund seines elektrochemischen Stabilitätsbereichs das aprotische Acetonitril verwendet. Dadurch wird die Anwendung vieler Elektrolytsalze zum einen durch ihre Redox-Empfindlichkeit, aber auch durch ihre Löslichkeit in Acetonitril limitiert.

Wie M. Wrede schon zeigen konnte, sind die Albetat- und Bortebatsalze selbst in *n*-Pentan hervorragend löslich.<sup>[59-60]</sup> Um die Löslichkeit der synthetisierten, wasserstabilen Aluminat-Ester in *n*-Pentan und natürlich auch in anderen Lösungsmitteln zu quantifizieren, wurden deshalb durch Salzmetathese mit Tetrabutylammoniumbromid die entsprechenden Tetrabutylammoniumsalze synthetisiert. Dazu wurden die Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester (**29a-c**) in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumbromid bei Raumtemperatur umgesetzt (**Schema 63**). Nach Abfiltrieren des gebildeten NaBr, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan wurde das NBu<sub>4</sub>-Aletbat (**42a**) mit einer Ausbeute von 97 %, das NBu<sub>4</sub>-Aletpat (**42b**) mit 89 %iger und das NBu<sub>4</sub>-Alphetbat (**42c**) mit 90 %iger Ausbeute erhalten.



**Schema 63:** Synthese des NBu<sub>4</sub>-Aletbats (**42a**), des NBu<sub>4</sub>-Aletpats (**42b**) sowie des NBu<sub>4</sub>-Alphetbats (**42c**)

Durch Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In **Abbildung 56** sind die Röntgenstrukturanalysen des NBu<sub>4</sub>-Aletbats (**42a**) (links) und des NBu<sub>4</sub>-Alphetbats (**42c**) (rechts) dargestellt. Das Aletbat-Anion liegt ausschließlich in S<sub>4</sub>-Symmetrie vor, das Alphetbat-Anion liegt, im Gegensatz zu der Röntgenstrukturanalyse des PPh<sub>4</sub>-Alphetbats (**33c**), ebenfalls in S<sub>4</sub>-Symmetrie vor. Die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle wurden, der Übersichtlichkeit wegen, nicht dargestellt.



**Abbildung 56:** Kugel-Stab-Modelle der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des NBu<sub>4</sub>-Aletbats (**42a**) (links) (CCDC 999515) und des NBu<sub>4</sub>-Alphetbats (**42c**) (rechts). Farben: C schwarz, H grau, Aluminium hellblau, N blau

Wie schon in Abschnitt **7.4.5** gezeigt, lassen sich Salzmetathesen mit sterisch anspruchsvollen organischen Kationen ebenfalls in nicht-chlorierten Lösungsmitteln durchführen, wobei eine starke Abhängigkeit der Löslichkeiten der Edukte sowie auch der Produkte zu erkennen war. Da Tetrabutylammoniumsalze in der Regel sehr hohe Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln besitzen, wurde die Synthese in Aceton, Essigsäureethylester und Toluol durchgeführt (**Tabelle 16**). Im Gegensatz zu den Tetraphenylphosphoniumsalzen lieferte die Synthese in diesen organischen Lösungsmitteln Ausbeuten, die nahe an denen in Dichlormethan liegen. So betrug die Ausbeute in Toluol und Essigsäureethylester jeweils 90 %, in Aceton als Lösungsmittel wurden sogar 94 % Ausbeute erreicht.

**Tabelle 16:** Synthese des NBu<sub>4</sub>-Aletbats (**42a**) in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Ausbeute [%]	Zeit [min]
Dichlormethan	97	30
Aceton	94	60
Essigsäureethylester	90	60
Toluol	90	60

Die bessere Löslichkeit der Edukte und Produkte ist sehr wahrscheinlich der Grund für die hohen Ausbeuten des Tetrabutylammonium-Aletbats (**42a**). Um die Löslichkeit der Tetrabutylammoniumsalze zu quantifizieren, wurden für jedes Lösungsmittel gesättigte Lösungen des Tetrabutylammoniumsalzes hergestellt. Nach Filtration des zurückbleibenden Feststoffs wurde ein definiertes Volumen entnommen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gewogen. Dadurch wurde die maximale Konzentration des Tetrabutylammoniumsalzes bestimmt. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurden mögliche vorhandene Lösemittelreste bestimmt und die Werte dementsprechend korrigiert. In **Tabelle 17** sind die maximalen Konzentrationen der Tetrabutylammonium-Aluminate in verschiedenen Lösungsmitteln in Bezug auf Reichardts  $E_T^N$ -Werte<sup>[130]</sup> aufgelistet.

Betrachtet man sich die Löslichkeiten der Tetrabutylammoniumsalze in den verschiedenen Lösungsmitteln in **Tabelle 17**, stellt man fest, dass sie beinahe in jedem organischen Lösungsmittel gut löslich sind. In Wasser ist dagegen gar keine Löslichkeit zu beobachten ist, was die Lipophilie dieser Aluminat-Ester unterstreicht.

Eine Ausnahme bei den Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln stellt das NBu<sub>4</sub>-Alphetbat (**42c**) dar, das vor allem in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, Diethylether und Cyclohexen nur sehr schlecht löslich ist.

Ebenso ist die Löslichkeit aller dargestellten Tetrabutylammonium-Aluminat-Ester in den unpolaren Lösungsmitteln Pentan und Hexan äußerst gering. Die Löslichkeit des NBu<sub>4</sub>-Altebats von M. Wrede mit einer Löslichkeit von 33 mg/mL konnte allerdings bei weitem nicht erreicht werden.

**Tabelle 17:** Maximale Löslichkeiten von NBu<sub>4</sub>-Almebat (**12**), NBu<sub>4</sub>-Aletbat (**42a**), NBu<sub>4</sub>-Aletpat (**42b**) und NBu<sub>4</sub>-Alphetbat (**42c**) in verschiedenen Lösungsmitteln bei T = 296 K ± 2 K

Lösungsmittel	$E_T^N$	$c_{\max}$ (mg/mL) <sup>[a]</sup> von NBu <sub>4</sub> - Almebat (13)	$c_{\max}$ (mg/mL) <sup>[a]</sup> von NBu <sub>4</sub> - Alphetbat (42a)	$c_{\max}$ (mg/mL) <sup>[a]</sup> von NBu <sub>4</sub> - Aletbat (42b)	$c_{\max}$ (mg/mL) <sup>[a]</sup> von NBu <sub>4</sub> - Aletpat (42c)
Pentan	0.009	0.5 <sup>[b,c]</sup>	< 0.01 <sup>[b,c]</sup>	0.5 <sup>[b,c]</sup>	0.5 <sup>[b,c]</sup>
Hexan	0.009	1 <sup>[b,c]</sup>	< 0.01 <sup>[b,c]</sup>	1 <sup>[b,c]</sup>	1 <sup>[b,c]</sup>
Cyclohexen	0.046	5 <sup>[b,c]</sup>	0.5 <sup>[b,c]</sup>	7 <sup>[d]</sup>	249 <sup>[d]</sup>
Toluol	0.099	319	2 <sup>[b,c]</sup>	40 <sup>[b]</sup>	620
Diethylether	0.117	345	2 <sup>[b,c]</sup>	43 <sup>[b]</sup>	664
Methyl- <i>tert</i> -butylether	0.124	367	2 <sup>[b,c]</sup>	111	768
Tetrahydrofuran	0.207	564	605	570	820
Ethylacetat	0.228	664	---	378	658
Chloroform	0.257	686	550	543	590
Dichlormethan	0.309	755	---	596	532
Aceton	0.355	554	---	400	530
Acetonitril	0.460	768	---	318	660
2-Propanol	0.546	76 <sup>[d]</sup>	8 <sup>[b]</sup>	7 <sup>[b]</sup>	290
Ethanol	0.654	91 <sup>[d]</sup>	20 <sup>[b]</sup>	30 <sup>[b]</sup>	150
Methanol	0.762	14 <sup>[b]</sup>	17 <sup>[b]</sup>	24 <sup>[b]</sup>	30 <sup>[b]</sup>
Wasser	1.000	< 0.01 <sup>[b]</sup>	< 0.01 <sup>[b]</sup>	< 0.01 <sup>[b]</sup>	< 0.01 <sup>[b]</sup>

Bestimmung der Löslichkeit durch Mittelwert einer Doppelbestimmung der gesättigten Lösung und anschließender Entfernung des Lösungsmittels. Vorhandene Lösungsmittelreste wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt und die Werte dementsprechend korrigiert. [a] Verwendung von 0,5 mL Probe mit einer Reproduzierbarkeit von 2 %, [b] Verwendung von 10 mL Proben, [c] Reproduzierbarkeit innerhalb 10 %, [d] Verwendung von 2 mL Proben.

Das NBu<sub>4</sub>-Aletbat (**42a**) ist in den Lösungsmitteln mit einem  $E_T^N$ -Wert von 0.207 (THF) bis 0.460 (Acetonitril) sehr gut löslich; in deutlich unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether, oder Toluol ist die Löslichkeit deutlich geringer. Auch in polaren Medien wie Methanol oder auch Isopropanol ist die Löslichkeit sehr gering.

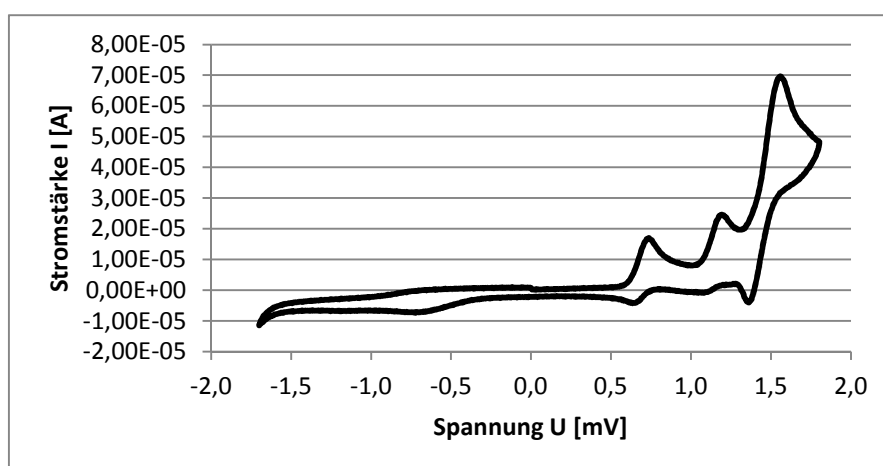
Im Gegensatz dazu ist die Löslichkeit des  $\text{NBu}_4$ -Almebats (**12**) in den Lösungsmitteln Toluol und Diethylether deutlich höher im Vergleich zum  $\text{NBu}_4$ -Aletbat. Eine außerordentlich hohe Löslichkeit wird in Acetonitril mit 768 mg/mL erreicht. In polaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, wird ebenso eine höhere Löslichkeit, im Vergleich zum  $\text{NBu}_4$ -Aletbat (**42a**), erreicht.

Die höchsten Konzentrationen werden allerdings mit dem  $\text{NBu}_4$ -Aletpat (**42b**) erreicht. Vor allem in Methyl-*tert*-butylether ist die maximale Konzentration mit 768 mg/mL doppelt so hoch verglichen mit dem  $\text{NBu}_4$ -Almebat (**12**), und acht Mal so hoch, verglichen mit dem  $\text{NBu}_4$ -Aletbat (**42a**). Ebenso ist die Löslichkeit in den unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether, Toluol und Cyclohexen herausragend. Cyclohexen besitzt einen ähnlichen  $E_T^N$ -Wert wie flüssiges Kohlenstoffdioxid, was eine Verwendung der Aletpat-Salze in diesem Medium möglich machen könnte.

Die hohe Löslichkeit der Aletpat-Salze im Vergleich zu den Almebat- und Aletbatsalzen kann damit erklärt werden, dass, durch Lösung der Salze, auf Grund der *tert*-Pentyl-Substituenten eine deutlich höhere Lipophilie durch Freisetzung von acht zusätzlichen Freiheitsgraden erreicht werden kann.

### 7.4.11 Cyclovoltammetrische Untersuchung des $\text{NBu}_4$ -Aletpats (**42b**)

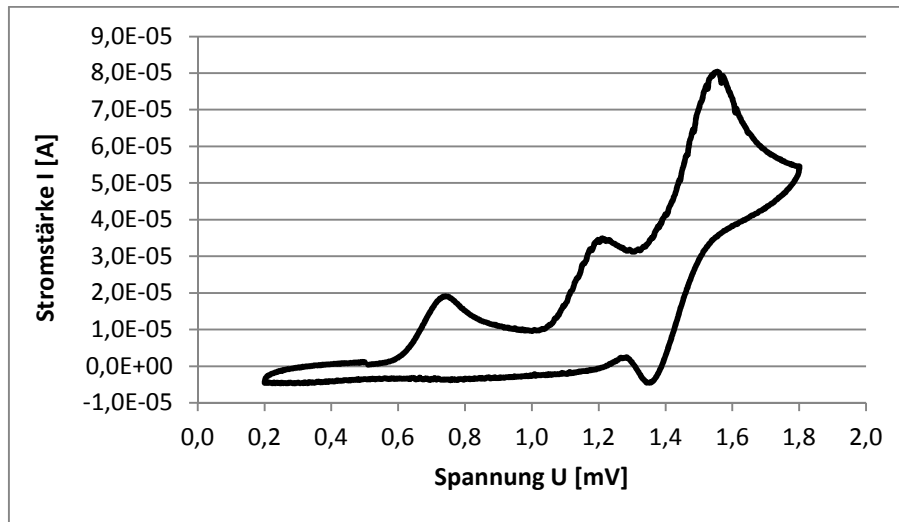
Zur Untersuchung der elektrochemischen Stabilität wurde eine cyclovoltammetrische Messung des  $\text{NBu}_4$ -Aletpats (**42b**) ( $10^{-3}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) durchgeführt. Für die Messung wurde eine standardisierte Drei-Elektrodenzelle mit einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Kohlenstoff-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M) verwendet.



**Abbildung 57:** Cyclovoltammogramm des  $\text{NBu}_4$ -Aletpats (**42b**) in Dichlormethan ( $1 \times 10^{-3}$  M); Leitelektrolyt:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , Pt-Arbeits Elektrode, Glassy Carbon Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode,  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

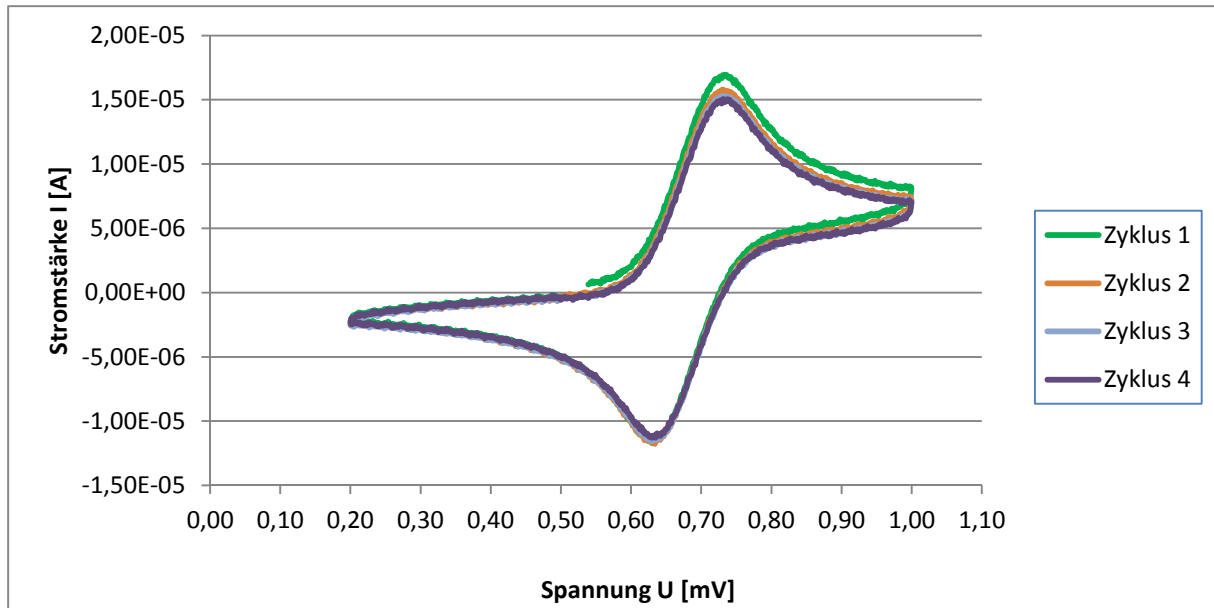


Betrachtet man sich den gesamten Spannungsbereich von -2,0 bis +2,0 mV (**Abbildung 57**), wird deutlich, dass das NBu<sub>4</sub>-Aletpat im Bereich des reduktiven Potentials stabil ist, d.h. kein Reduktionspeak zu erkennen ist. Im oxidativen Potentialbereich erkennt man drei Oxidationspeaks, die durch Vergleich mit Ferrocen als externen Standard als Einelektronenübergänge aufgefasst werden können. Damit wurde ein Einelektronenübergang bei 0.72 mV und 1.19 mV, sowie einem Übergang bei 1.56 mV, der sehr wahrscheinlich aus zwei Einelektronenübergängen besteht, bestimmt.

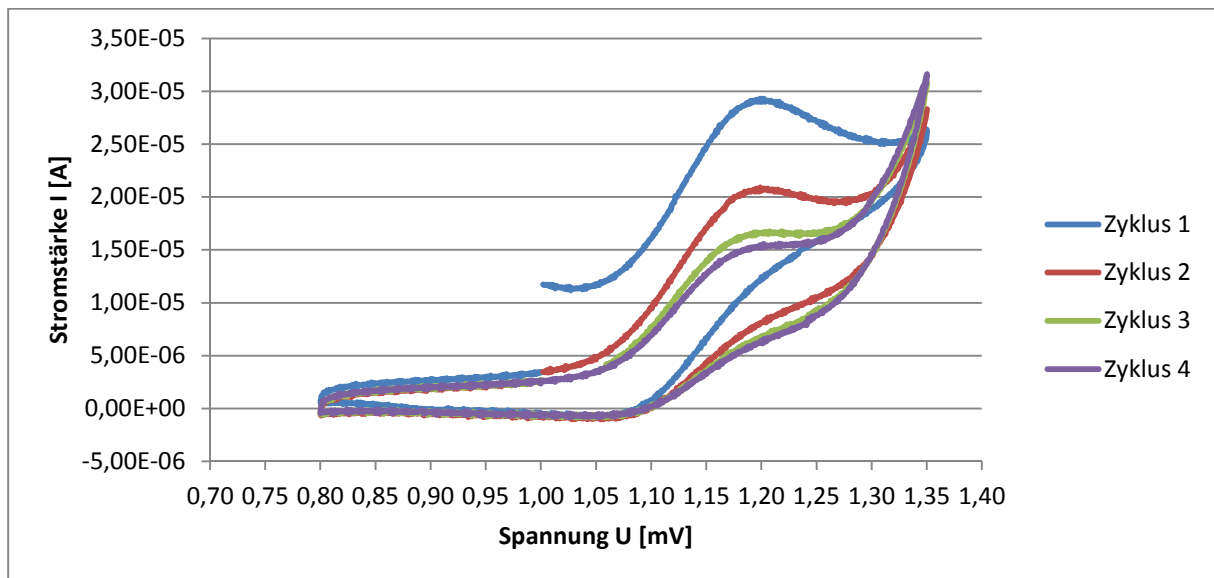


**Abbildung 58:** Cyclovoltammogramm des NBu<sub>4</sub>-Aletpats (**42a**) in Dichlormethan ( $1 \times 10^{-3}$  M); Leitelektrolyt: NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, Pt-Arbeits Elektrode, Glassy Carbon Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

Wie weitere Messungen gezeigt haben, ist nur der erste Einelektronenübergang bei 0.72 mV reversibel (**Abbildung 59**). Hier ist eindeutig der Oxidations- und Reduktionspeak zu erkennen, wobei die Oxidation sehr wahrscheinlich an einem der vier Phenolate stattfindet.



**Abbildung 59:** Reversibler Einelektronenübergang des  $\text{NBu}_4\text{-Aletpats (42a)}$  in Dichlormethan ( $10^{-3}$  M) im Bereich von 0,0-1,0 mV; Leitelektrolyt:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , Pt-Arbeits Elektrode, Glassy Carbon Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode,  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$



**Abbildung 60:** Irreversibler Einelektronenübergang des  $\text{NBu}_4\text{-Aletpats (42a)}$  in Dichlormethan ( $10^{-3}$  M) im Bereich von 0.80-1.30 mV; Leitelektrolyt:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , Pt-Arbeits Elektrode, Glassy Carbon Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode,  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$

Der zweite Einelektronenübergang bei einer Spannung von 1.19 mV ist allerdings nicht mehr reversibel. In **Abbildung 60** ist dieser irreversible Einelektronenübergang dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass der Reduktionspeak nicht vorhanden ist; zudem nimmt der Oxidationspeak auch stark ab, was auf eine irreversible Zersetzung des  $\text{NBu}_4\text{-Aletpats (42a)}$  hindeutet.

Im Vergleich zu den Redoxstabilitäten anderer halogenerter schwach koordinierender Verbindungen,<sup>[22]</sup> weist das verwendete NBu<sub>4</sub>-Aletpat (**42b**) ein deutlich geringeren elektrochemischen Stabilitätsbereich auf. Allerdings sind zu den cyclovoltammetrischen Messungen noch weitere Untersuchungen notwendig.

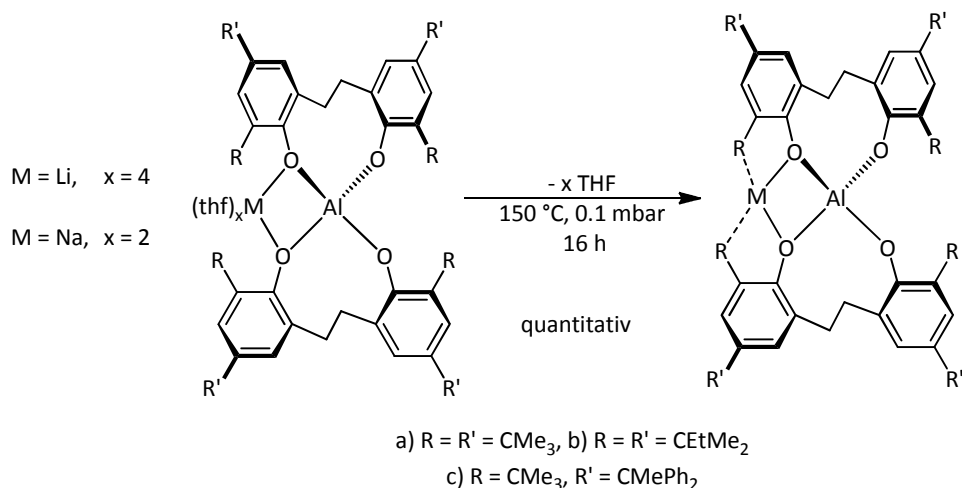
Durch Vergleich der in unserem Arbeitskreis synthetisierten, halogenfreien Aluminat und Borat-Ester, sollte es möglich sein, eine qualitative Aussage über das Redoxverhalten dieser Verbindungen zu treffen. Dabei wäre es interessant, wie sich die strukturellen Merkmale auf das Redoxpotential auswirken, wie z.B.:

1. der Einfluss des Substituenten in *ortho*-Position (*tert*-Butyl vs. *tert*-Pentyl vs. 1,1-Diphenylethyl)
2. der Einfluss der Linkerlänge (Vergleich Altebat, Almebat und Aletbat) sowie
3. der Einfluss des Zentralatoms (Aluminium vs. Bor)

Zudem ist aus den cyclovoltammetrischen Messungen abzuleiten, dass der erste Einelektronenübergang reversibel ist. Dadurch könnte es möglich sein, stabile Radikale des NBu<sub>4</sub>-Aletpats (**42b**) zu isolieren und charakterisieren.

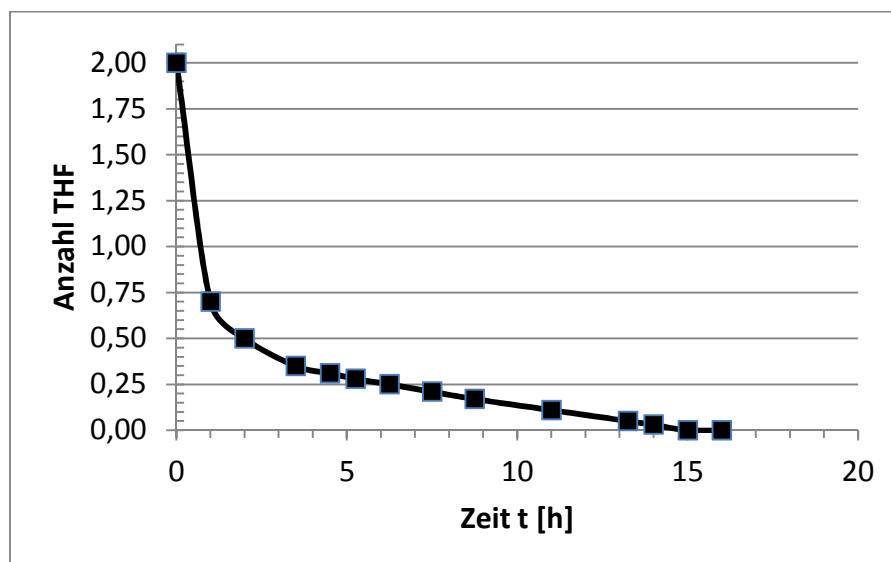
#### 7.4.12 Synthese der aktivierten Alkalimetall-Aluminat-Ester

Wie bei der Synthese der Tetraphenylphosphonium-, Tetrabutylammonium- und Imidazoliumsalze gezeigt werden konnte, lassen sich die Alkalimetall-Kationen leicht durch sterisch anspruchsvolle organische Elektrophile in Salzmetathesereaktionen ersetzen, wobei die umgesetzten Salze schon als getrennte Ionen vorliegen. Um stärker gebundene Halogenide zu abstrahieren, wie sie beispielsweise bei Übergangsmetallkatalysatoren oder Tritylhalogeniden zu finden sind, ist es notwendig, die Alkalimetall-Aluminat-Ester zu aktivieren. Dies kann durch Erhitzen der Salze im Vakuum (0.1 mbar) bei 150 °C erreicht werden (**Schema 64**). Dadurch wird ein chemisch „aktives“, koordinativ ungesättigtes Natrium-Kation erhalten, welches nur noch an die Sauerstoffatome des Tetraoxoaluminiumkerns koordiniert. Möglicherweise wird das Natrium-Kation aber noch in einer pseudotetraedrischen Koordination durch agostische Wechselwirkungen zu den *tert*-Butylgruppen koordiniert.



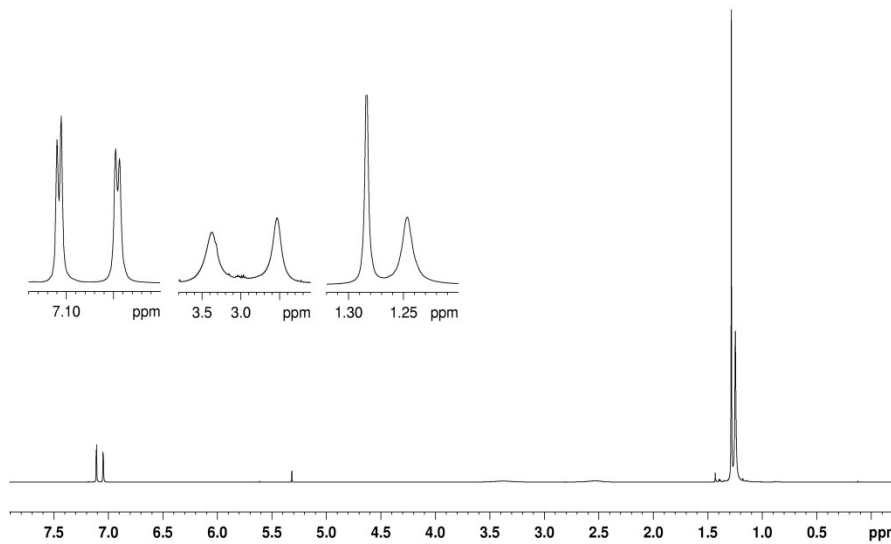
**Schema 64:** Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester durch Erhitzen im Vakuum

In **Abbildung 61** ist der zeitliche Verlauf der Eliminierung der THF-Moleküle am Beispiel des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**) dargestellt. Das Erste der beiden koordinierten THF-Moleküle lässt sich noch relativ leicht innerhalb einer Stunde entfernen. Die weitere Entfernung der THF-Moleküle findet jedoch deutlich langsamer statt, und die vollständige Entfernung der koordinierten THF-Moleküle wird erst nach 15 h erreicht.



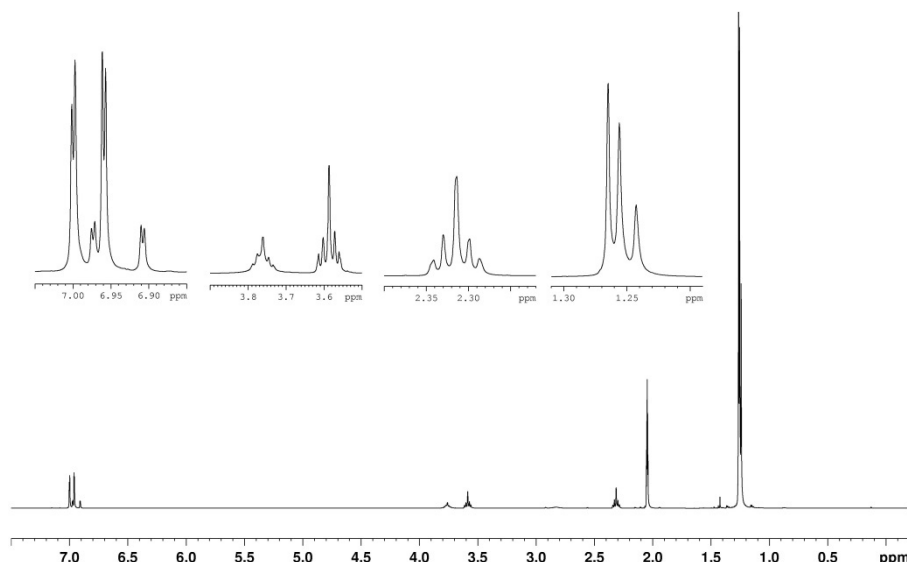
**Abbildung 61:** zeitlicher Verlauf der Eliminierung der koordinierten THF-Moleküle des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**)

Betrachtet man die beiden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Natriumaletbats (**44a**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**Abbildung 62**) und  $\text{d}_6$ -Aceton (**Abbildung 63**), ist folgendes zu erkennen: In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Natriumaletbats in  $\text{d}_6$ -Aceton lassen sich wieder Signale für die beiden Konformere beobachten, während die Signale der beiden Konformere in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nicht zu erkennen sind. Stattdessen erhält man zwei Dublett-Signale im Aromatenbereich, zwei stark verbreiterte Signale für die nach innen und außen gerichteten Ethylen-Protonen, sowie zwei Singulett-Signale für die *tert*-Butyl-Substituenten. Es liegt daher nahe, dass es sich um ein Kontaktionenpaar handelt, bei dem das Natrium-Kation nur an das Anion-Rückgrat koordiniert. Da gezeigt werden konnte, dass durch Koordination des Natrium-Kations an die Sauerstoffe des  $\text{AlO}_4$ -Zentrums das Anion in  $\text{D}_2$ -Konformation vorliegt, ist eine konformative Umwandlung dieses Konformers gehindert.



**Abbildung 62:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Natriumaletbats (**44a**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (600.24 MHz, 300 K)

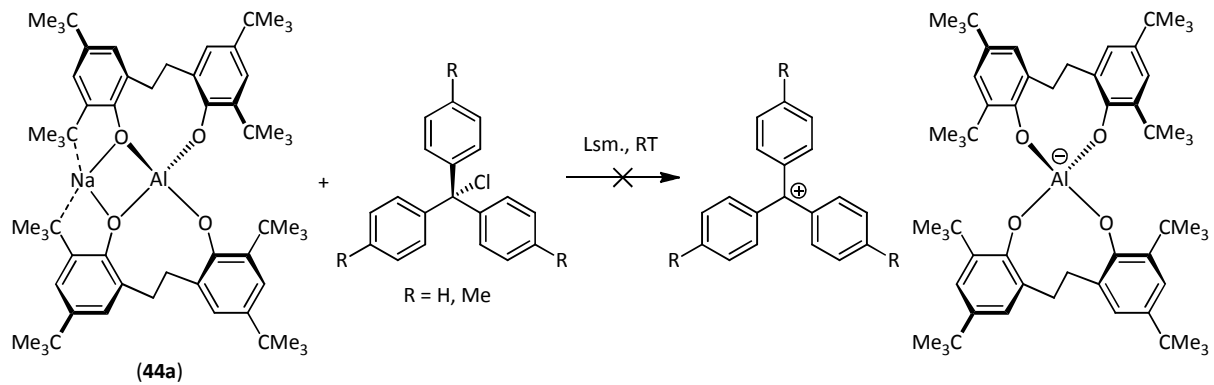
Löst man stattdessen das Natriumalebat (**44a**) in  $\text{d}_6$ -Aceton, liegen wieder zwei getrennte Ionen vor: auf der einen Seite das Alebat-Anion, auf der anderen Seite das, wie in Abschnitt **7.4.2.2** durch Röntgenstrukturanalyse beschriebene, durch sechs Aceton-Moleküle koordinierte Natrium-Kation.



**Abbildung 63:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Natriumaletbats (**44a**) in  $\text{d}_6$ -Aceton (600.24 MHz, 300 K)

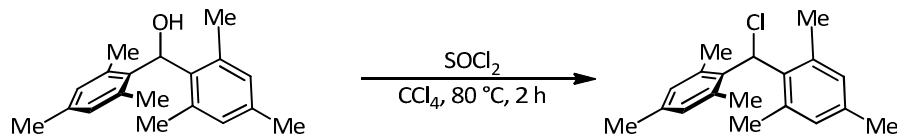
#### 7.4.13 Versuchte Synthese von reaktiven Carbokationen

Zu den Eigenschaften von schwach koordinierenden Anionen zählt, unter anderem, die hohe Stabilität gegenüber reaktiven Elektrophilen. Zur Untersuchung, ob die hier synthetisierten Aluminat-Ester in die Klasse der schwach koordinierenden Anionen einzuordnen sind, wurde versucht verschiedene Tritylkationen zu synthetisieren. Dazu wurden die THF-freien Natrium-Aluminat-Ester (**44a-c**) sowie das Lithium-Aletbat (**43**) in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan mit den entsprechenden Tritylmethylchloriden umgesetzt (**Schema 65**). Allerdings schlugen alle Versuche fehl, die Tritylkationen zu synthetisieren bzw. zu stabilisieren. Sowohl mit dem Lithium-Aletbat (**43**), als auch mit den Natrium-Aluminat-Estern (**44a-c**), konnte die Reaktion in Dichlormethan nicht erfolgreich durchgeführt werden. Zwar wurde bei Zugabe der Aluminat-Ester zu den Tritylmethylchloriden eine Farbänderung und die Ausfällung eines farblosen Feststoffs beobachtet; im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte sich jedoch, dass sich bei der Reaktion multiple Zersetzungsprodukte bilden, auf deren Isolierung und Charakterisierung verzichtet wurde. Durch Verwendung von Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol oder Toluol, gelang es ebenso wenig das Carbokation zu synthetisieren, wie auch durch Absenken der Temperatur auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .



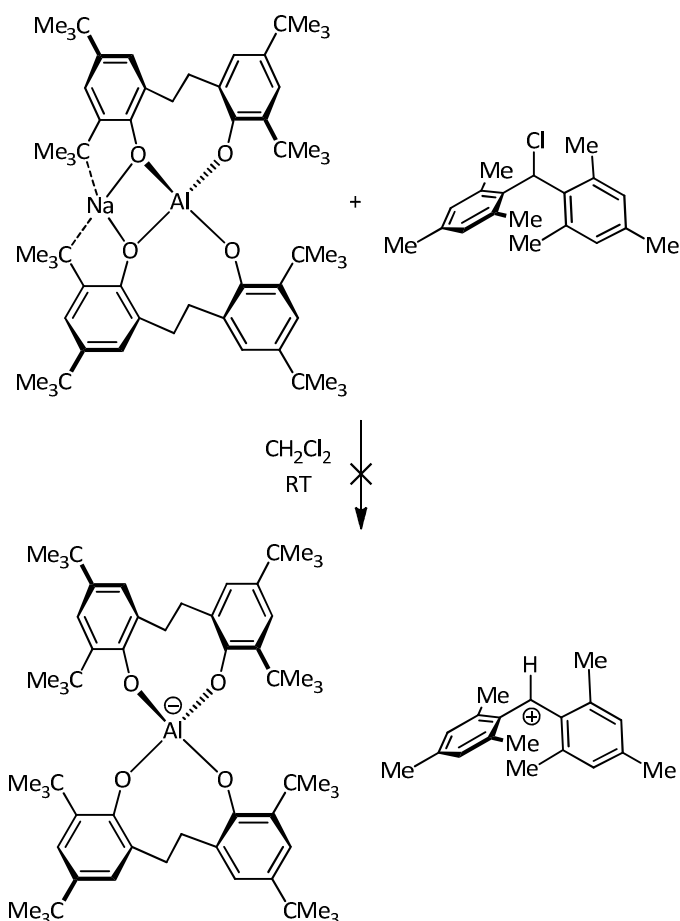
**Schema 65:** Versuchte Umsetzung des Natrium-Aletbats (**44a**) mit Tritylmethylchloriden

Ein weiterer Versuch zur Synthese reaktiver Carbokationen stellt die Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester mit Dimesitylmethylchlorid dar. Das Dimesitylmethylchlorid wurde nach einer Methode von Hegarty *et al.*<sup>[131]</sup> durch Umsetzung des Dimesitylmethanols mit Thionylchlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff synthetisiert (**Schema 66**).



**Schema 66:** Synthese des Dimesitylmethylchlorids

Die weitere Synthese wurde analog den oben genannten Bedingungen durchgeführt. Dazu werden wiederum die Natrium-Aluminat-Ester (**44a-c**) mit dem Dimesitylchlorid in Dichlormethan umgesetzt (**Schema 67**). Dabei war ein sofortiger Farbumschlag nach intensiv violett zu beobachten, das für dieses Kation charakteristisch ist.<sup>[131]</sup> Allerdings konnte auch hier das Produkt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Zudem entfärbte sich die Lösung innerhalb von Stunden, sodass es ebenfalls nicht gelungen ist das reaktive Carbokation zu stabilisieren.



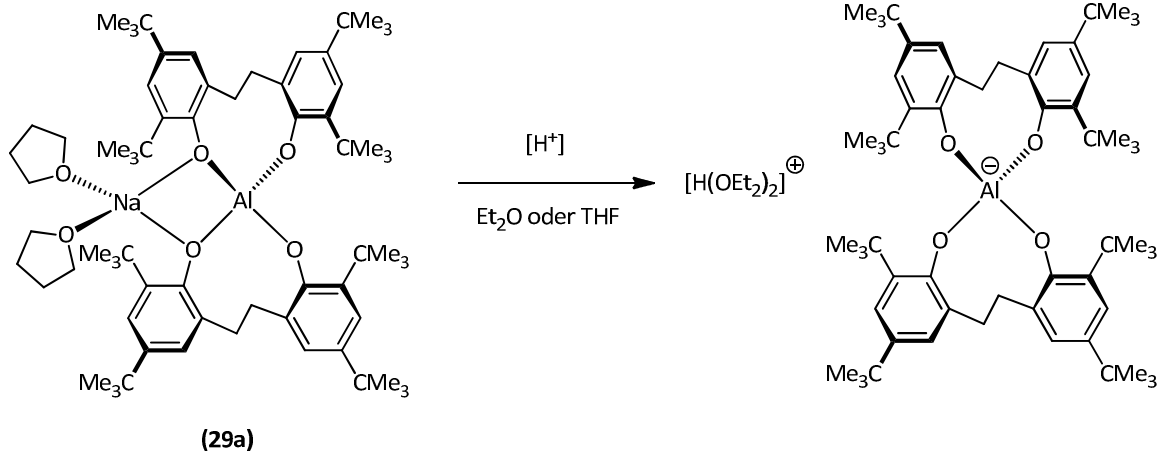
**Schema 67:** Versuchte Umsetzung des Dimesitylmethylchlorids mit Natrium-Aletbat (**44a**)

#### 7.4.14 Versuchte Synthese der Aletbatsäure

Zur Synthese der Aletbatsäure sollte das Natrium(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (**29a**) mit einer Protonenquelle umgesetzt werden. In einem ersten Versuch wurde Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (**29a**) in Dichlormethan gelöst und versucht, es mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Zweiphasengemisch umzusetzen. Das entstehende Natriumsulfat sollte sich in der Schwefelsäurephase gut lösen, während sich die Aletbatsäure in der organischen Phase besser lösen sollte. Da allerdings in der verwendeten Schwefelsäure noch Spuren von Wasser enthalten waren, konnte nur das Bisphenol nachgewiesen werden.

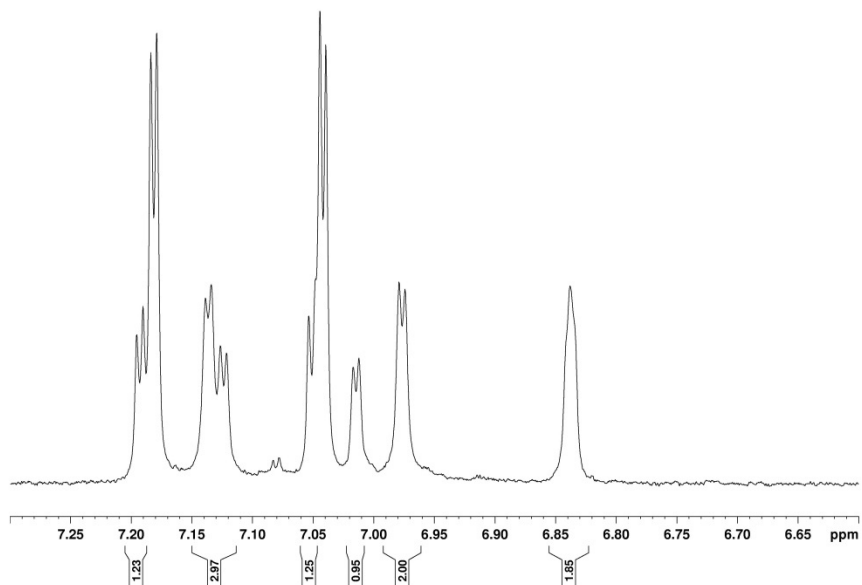
Anschließend sollte eine Umsetzung mit wasserfreier  $\text{HBF}_4 \times \text{OEt}_2$  versucht werden, was aber ebenso durch Wasserspuren scheiterte, sodass wieder nur das Bisphenol erhalten werden konnte.





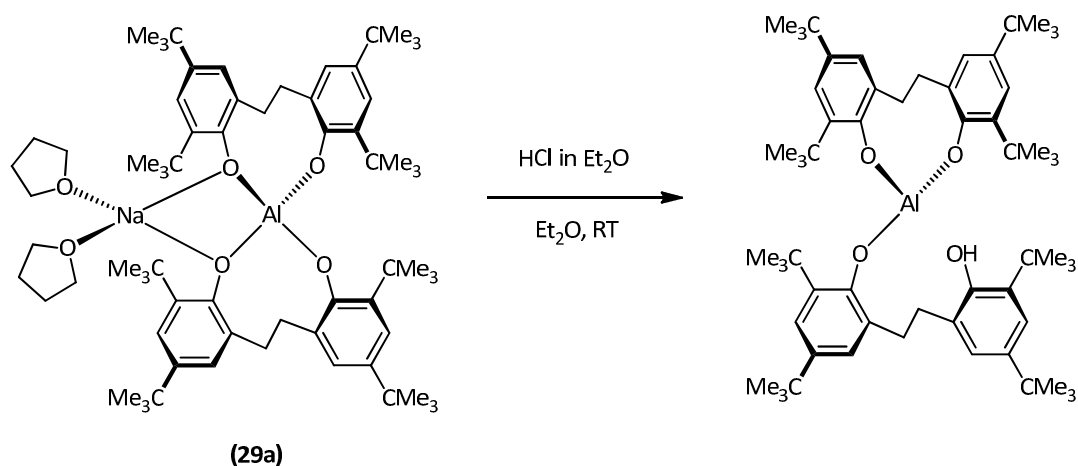
### Schema 68: Versuchte Synthese der Aletbatsäure

Als letztes wurde noch die Umsetzung des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**) mit HCl in Diethylether durchgeführt, wobei das  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbat im Überschuss eingesetzt wurde. Bei Zugabe der etherischen Chlorwasserstoff-Lösung entstand sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Filtration dieses Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels konnte jedoch das gewünschte Produkt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Betrachtet man den Aromatenbereich in **Abbildung 64**, kann man neben den aromatischen Signalen des Aletbat-Anions noch zusätzliche Signale erkennen.



**Abbildung 64:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbats (**29a**) mit etherischer Chlorwasserstoff-Lösung (300.54 MHz, 300 K)

Die Signale deuten darauf hin, dass bei der Reaktion eine der Al-O-Bindungen protoniert wurde (**Schema 69**). Dadurch entsteht ein nicht-ionisches Produkt, bei dem drei der Al-O-Bindungen noch intakt sind. Durch Aufhebung der  $S_4/D_2$ -Symmetrie erwartet man acht verschiedene Signale für die aromatischen CH-Protonen, was in etwa mit dem in **Abbildung 64** dargestellten Spektrum entspricht. Dieses mögliche Produkt konnte bisher allerdings noch nicht isoliert und genauer untersucht werden.

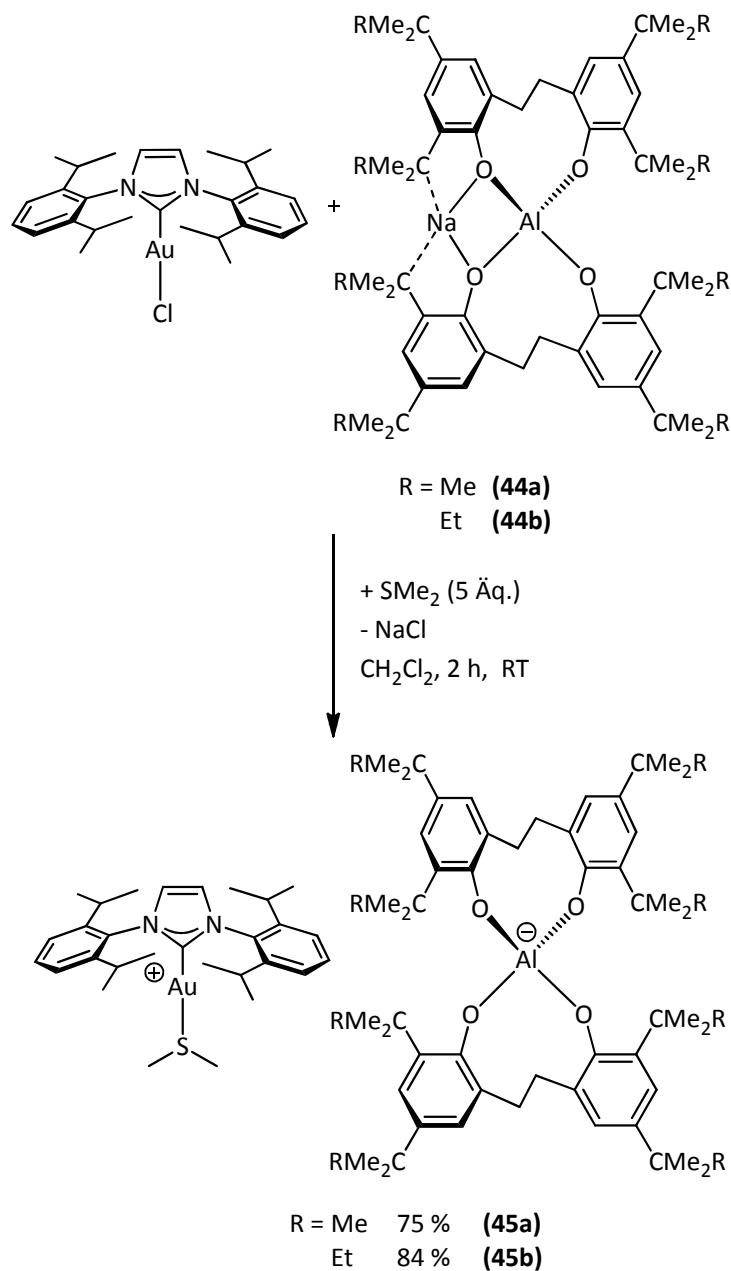


**Schema 69:** Mögliches Produkt der Umsetzung des Na(thf)<sub>2</sub>-Alatbats (**29a**) mit etherischer Chlorwasserstoff-Lösung

#### 7.4.15 Synthese der Gold-Aluminat-Ester

NHC-Gold-Komplexe werden in zahlreichen katalytischen Reaktionen verwendet. Neben klassischen Reaktionen<sup>[123]</sup> wie der Hashmi-Phenolsynthese,<sup>[74]</sup> der Hydratisierung von Alkinen,<sup>[73-74, 132]</sup> Hydroaminierungsreaktionen<sup>[133]</sup> sowie der Dreikomponentenreaktion von Benzaldehyd, Phenylacetylen und Piperidin,<sup>[132a, 134]</sup> finden gold-katalysierte Reaktionen auch Anwendung in der Naturstoffsynthese,<sup>[135]</sup> in der Biomedizin<sup>[136]</sup> und in den Materialwissenschaften.<sup>[137]</sup> Zur Aktivierung der Gold-Komplexe werden, wie z.B. bei Au-NHC-Halogenid-Komplexen, die koordinierten Halogenid-Ionen durch schwach koordinierende Gegenionen wie [BARF<sub>20</sub>]<sup>-</sup> oder auch [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ersetzt. Wie schon in Abschnitt **7.2.7** gezeigt werden konnte, lässt sich das Chlorid-Ion von IPrAuCl durch das Almetat-Anion ersetzen. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass diese Reaktion ebenfalls mit den Ethylenverbrückten Aluminat-Estern möglich ist.

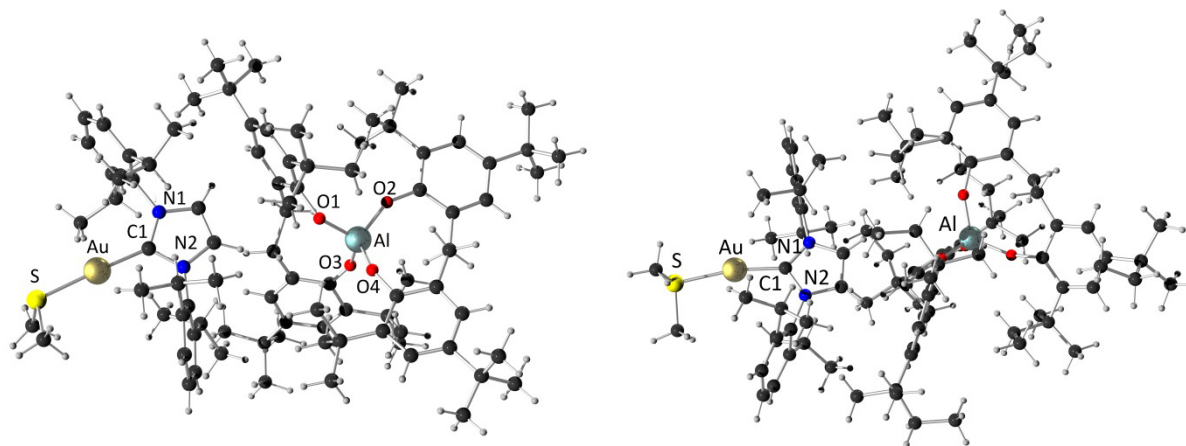
Die Gold-Aluminat-Ester konnten durch Reaktion der aktivierten Natrium-Aluminat-Ester in Dichlormethan hergestellt werden. Dazu wurde IPrAuCl in Dichlormethan mit Natrium-Aletbat (**44a**) bzw. Natriumaletpat (**44b**) und fünf Äquivalenten Dimethylsulfid umgesetzt (**Schema 70**). Nach Filtration des Natriumchlorids, Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Dimethylsulfids, sowie Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan, wurde das IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletbat (**45a**) mit einer Ausbeute von 75 % und das IPrAu(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Aletbat (**45b**) mit einer Ausbeute von 84 % erhalten. Die Reaktion mit Natrium-Alphetbat (**44c**) gelang allerdings aus bisher noch unbekannten Gründen nicht.



**Schema 70:** Synthese der IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aluminat-Ester (**45a**) und (**45b**)

## Diskussion und Ergebnisse

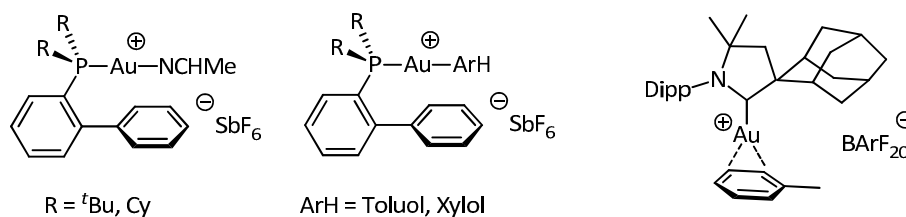
Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan konnten für die beiden Moleküle Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 65**). Die Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird allerdings durch die schlechte Qualität der Röntgenstrukturen unmöglich gemacht und die Strukturen dienen ausschließlich als Konstitutionsnachweis. Das Aletbat-Anion liegt dabei in  $S_4$ -Konformation vor, das Aletpat-Anion in verzerrter  $D_2$ -Konformation.



**Abbildung 65:** Kugel-Stab-Modelle der Röntgenstrukturanalysen des IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletbats (**45a**) (links) (CCDC 999517) und des IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletpats (**45b**) (rechts). Farben: C schwarz, H grau, O rot, N blau, S gelb, Au gold, Al hellblau.

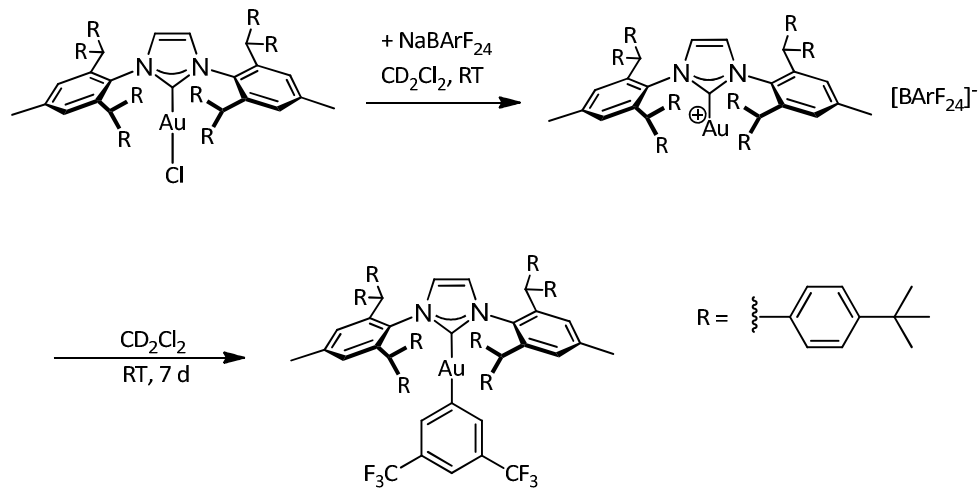
Durch erfolgreiche Abstraktion des Chlorids von dem IPrAuCl-System, sollte weiterhin untersucht werden, ob es möglich ist, das von S. G. Weber sterisch anspruchsvolle IPr\*\*AuCl<sup>[138]</sup> mit Lithium-Aletbat (**43**) bzw. Natrium-Aletbat (**44**) umzusetzen, jedoch ohne koordinierendes Dimethylsulfid oder ein anderes koordinierendes Substrat. Dadurch sollte ein hochreaktiver 12-Elektronen-Goldkomplex synthetisiert und isoliert werden.

Goldkomplexe, die durch Lösungsmittel wie Toluol oder Acetonitril stabilisiert werden, sind in der Literatur schon weitreichend bekannt.<sup>[139]</sup> In **Abbildung 66** sind Beispiele für solche Lösungsmittel-stabilisierten Goldkomplexe dargestellt. Um die kationischen Komplexe zu isolieren und stabilisieren, ist zudem noch die Anwesenheit eines unreaktiven, schwach koordinierenden Anions wie [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> oder [BARF<sub>20</sub>]<sup>-</sup> notwendig.



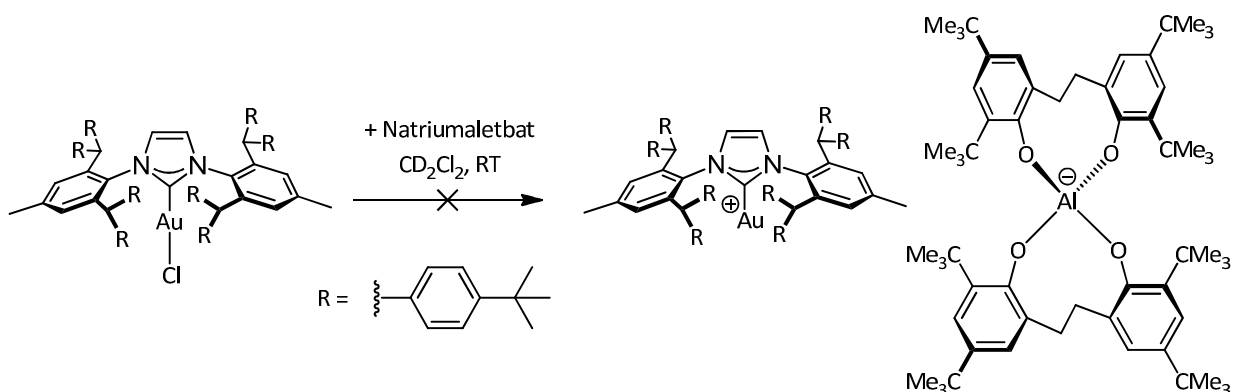
**Abbildung 66:** Durch Lösungsmittel stabilisierte Goldkomplexe

Goldkomplexe, die nicht durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden, konnten bisher noch nicht isoliert werden. S. G. Weber konnte zwar zeigen, dass bei der Reaktion des  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  mit  $\text{NaBARF}_{24}$  der gewünschte kationische Goldkomplex kurzzeitig entsteht (**Schema 71**); der gebildete  $\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}$ -Komplex ist jedoch nicht stabil und innerhalb von sieben Tagen findet eine oxidative Addition in die C-B-Bindung statt.<sup>[140]</sup> Dies ist eines der wenigen Beispiele, bei der eine Zersetzung des  $[\text{BARF}_{24}]^{-}$ -Anions stattfindet.



**Schema 71:** versuchte Synthese des  $[\text{IPr}^{**}\text{AuBARF}_{24}]^{-}$ -Komplexes nach S. G. Weber<sup>[140]</sup>

Aufgrund der strukturellen Eigenschaften des Aletbat-Anions, bei der keine C-B-Bindungen vorhanden sind und somit eine oxidative Addition nicht möglich ist, sowie der sehr guten sterischen Abschirmung des Aletbat-Anions, sollte versucht werden, den kationischen  $\text{IPr}^{**}\text{Au}$ -Komplex mit Aletbat als Gegenion herzustellen. Allerdings konnte die Synthese mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  mit Lithiumaletbat (**43**) bzw. Natriumaletbat (**44a**) nicht erfolgreich durchgeführt werden (**Schema 72**).

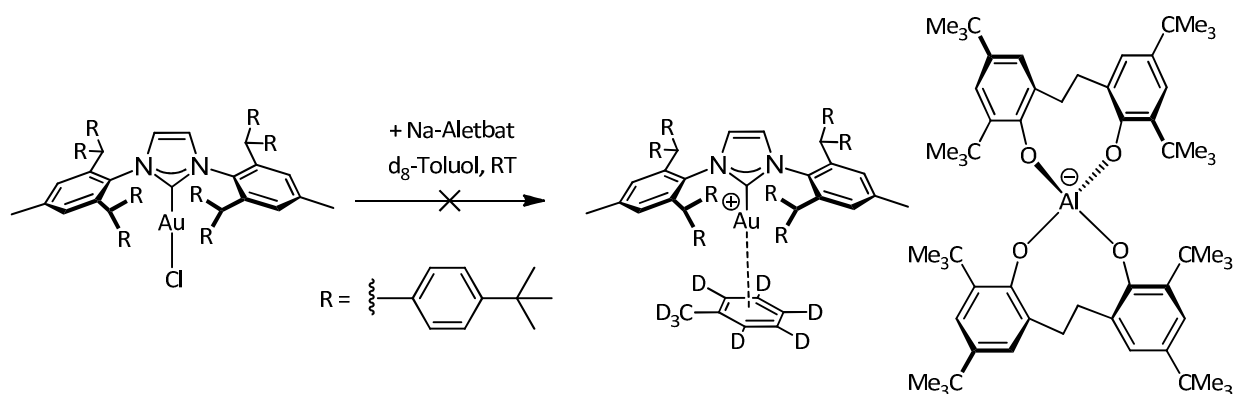


**Schema 72:** Versuchte Umsetzung des  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  mit Natriumaletbat (**44a**)

Zwar entstand sofort nach Zugabe der Natrium-Aluminat-Ester (**44a-c**) ein farbloser Niederschlag, was auf eine erfolgreiche Abstraktion des Natriumchlorids hindeutete, allerdings zersetzte sich das gebildete Produkt sofort und die Farbe der Lösung veränderte sich von farblos nach tiefbraun, sodass bisher noch kein Nachweis für die Bildung eines  $\text{IPr}^{**}\text{Au}$ -Aletbat-Komplexes erhalten werden konnte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten viele verschiedene Signale beobachtet werden, die ebenfalls auf Zersetzung hindeuteten und nicht zugeordnet werden konnten. Weder durch Variation des Lösungsmittels, noch durch Absenken der Temperatur ist es gelungen, das gewünschte Produkt zu erhalten.

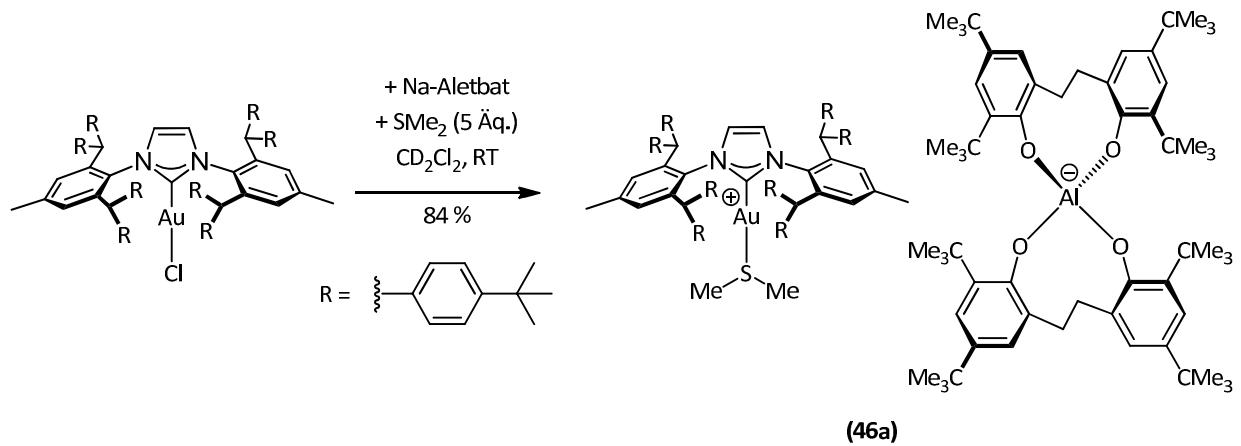
Möglicherweise besitzt das  $\text{IPr}^{**}\text{Au}$ -Kation eine so hohe Acidität, dass im ersten Schritt eine Art Retro-Friedel-Crafts-Alkylierung stattfindet. Findet dieser Angriff auf die *ortho*-Substituenten des Anions statt, wird dadurch die sterische Abschirmung des Tetraoxoaluminiumkerns des Aluminats zerstört und es findet dadurch ein Angriff auf die Sauerstoffatome des Tetraoxoaluminiumkerns statt, der zu weiterer Zersetzung führt.

Da zumindest die Abstraktion des Chlorids bei Raumtemperatur möglich ist, wurde zunächst noch versucht, die Synthese des Lithium-Aletbat (**43**) bzw. des Natriumaletbat (**44a**) mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  in den Lösungsmitteln  $d_8$ -Toluol und  $d_6$ -Benzol durchzuführen, um die entsprechenden  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{Aren})$ -Aletbate herzustellen (**Schema 73**). S. G. Weber gelang diese Synthese ebenfalls mit  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$  und  $\text{AgSbF}_6$  in  $d_8$ -Toluol.<sup>[141]</sup> Allerdings führte auch dieser Ansatz nicht zu dem gewünschten Produkt und es entstanden wiederum multiple Zersetzungsprodukte, auf deren Identifizierung verzichtet wurde.



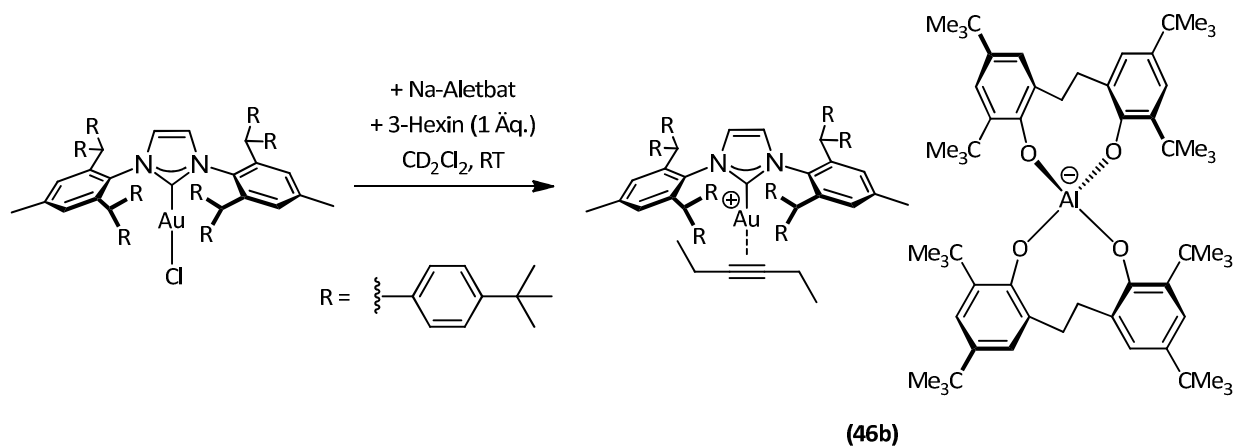
**Schema 73:** Versuchte Synthese des  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(d_8\text{-toluol})$ -Aletbats

Dagegen lässt sich die Synthese des  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)$ -Aletbats (**46a**) problemlos durchführen. Analog den Synthesen des  $\text{IPrAu}(\text{SMe}_2)$ -Aletbats (**45a**) und des  $\text{IPrAu}(\text{SMe}_2)$ -Aletbats (**45b**) gelang die Reaktion in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur durch Zugabe des koordinierenden Dimethylsulfids (**Schema 74**). Nach Aufarbeitung konnte das  $\text{IPr}^{**}\text{Au}(\text{SMe}_2)$ -Aletbat (**46a**) mit einer Ausbeute von 84 % erhalten werden.



**Schema 74:** Synthese des IPr\*\*Au(SMe<sub>2</sub>)-Aletbats (**46a**)

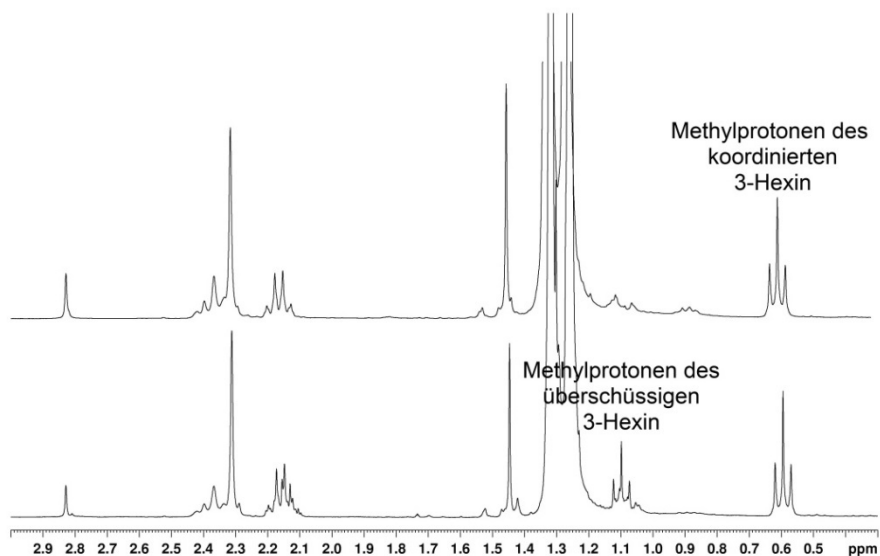
Statt Dimethylsulfid als koordinierendes Reagenz konnte auch 3-Hexin verwendet werden. Erste Versuche haben gezeigt, dass es möglich ist, den IPr\*\*Au-Hexin-Aletbat Komplex (**46b**) zu synthetisieren. Dazu wurde IPr\*\*AuCl in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und zwei Äquivalente 3-Hexin zugegeben. Nach Zugabe von Natriumalebat (**44a**) entstand innerhalb von 16 h ein farbloser flockiger Niederschlag (**Schema 75**). Nach Filtration, Entfernen des Lösungsmittels sowie des überschüssigen 3-Hexins wurde ein farbloser Schaum erhalten.



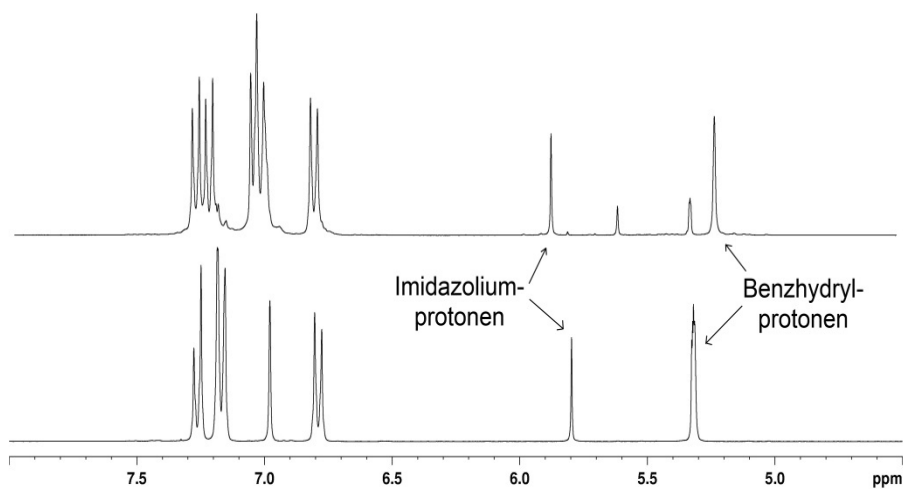
**Schema 75:** Synthese des IPr\*\*Au(3-Hexin)-Aletbats (**46b**)

Beim Versuch, den IPr\*\*Au(3-Hexin)-Aletbat-Komplex (**46b**) zu kristallisieren, zersetzte sich die Substanz allerdings und es wurden noch keine weiteren Versuche unternommen diesen Komplex erneut zu synthetisieren. Anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in **Abbildung 67** ist zumindest zu erkennen, dass durch die Koordination des 3-Hexins eine Hochfeldverschiebung der Methylprotonen des 3-Hexins von 1.1 ppm zu 0.6 ppm zu beobachten ist. Ebenso ist bei den Signalen der Imidazolium-Protonen eine Tieffeldverschiebung von 5.80 ppm nach 5.87 ppm zu erkennen, sowie eine Hochfeldverschiebung der Benzhydrylprotonen-Signalen von 5.32 ppm nach 5.23 ppm (**Abbildung 68**), was

auf eine andere koordinative Umgebung um das NHC-Gold-Kation hinweist. Es sind allerdings noch weitere Untersuchungen nötig, um diesen Sachverhalt vollständig zu quantifizieren.



**Abbildung 67:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des IPr\*\*Au(3-Hexin)-Aletbats (**46b**) (300.54 MHz, 300 K) vor (unten) und nach (oben) Aufarbeitung



**Abbildung 68:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des IPr\*\*Au(3-Hexin)-Aletbats (**46b**) (oben) und des IPr\*\*AuCl (unten) (300.54 MHz, 300 K)



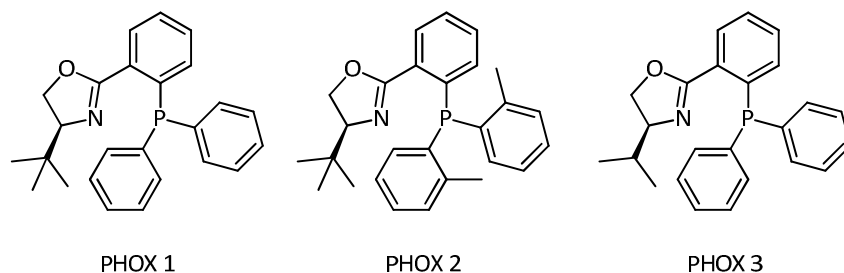
### 7.4.16 Synthese der [Ir(PHOX)(cod)-Aluminat-Ester und deren Anwendung in der Iridium-katalysierten Hydrierung

Die Weiterentwicklung des Katalysators von Crabtree<sup>[78]</sup> hat zu einer enormen Entwicklung im Bereich der asymmetrischen Hydrierungsreaktionen geführt. Vor allem durch die Verwendung der von Helmchen,<sup>[80b]</sup> Pfaltz<sup>[80a]</sup> und Williams<sup>[81]</sup> entwickelten, chelatisierenden Phosphinooxazolin-Liganden ist ein entscheidender Fortschritt gelungen. Die bekanntesten dieser Hydrierungsreaktionen sind die Hydrierung von Alkenen,<sup>[142]</sup> Iminen<sup>[5, 143]</sup> und Enonen.<sup>[85, 144]</sup> In den letzten 15 Jahren sind etliche Publikationen mit chelatisierenden P,N-Liganden erschienen. Dazu zählen sowohl theoretische Studien,<sup>[145]</sup> als auch Untersuchungen zum Einfluss des Gegenions,<sup>[146]</sup> die eine genauere Einsicht in den Reaktionsmechanismus ergaben. Ein wichtiges Ergebnis ist die starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von dem verwendeten Gegenion. Durch Verwendung eines Gegenions mit geringer Nukleophilie wird eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum generiert, die sich in einer erhöhten Aktivität des Katalysators auswirkt. Zur Aktivierung des Katalysators wird im Großteil der Veröffentlichungen das kommerziell erhältliche, schwach koordinierende [BArF<sub>20</sub>]<sup>-</sup>- oder [BArF<sub>24</sub>]<sup>-</sup>-Anion verwendet. Veröffentlichungen, die diese Aktivierung durch ein halogenfreies Substrat erreichen, sind äußerst selten. Die Arbeitsgruppe von Feringa<sup>[87]</sup> konnte diese Aktivierung mit MAO (Methylaluminoxan) erzielen; allerdings wird die Anwendung durch Verwendung von mindestens 50 Äquivalenten an MAO stark limitiert. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde das Aletbat-Anion als Gegenion in der Iridium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung von Iminen und Enonen getestet.

#### 7.4.16.1 Synthese der Katalysatorkomplexe

Zur Synthese der Katalysator-Komplexe der katalytischen Hydrierungen wurden die in **Abbildung 69** dargestellten Phosphinooxazolin-Liganden verwendet:

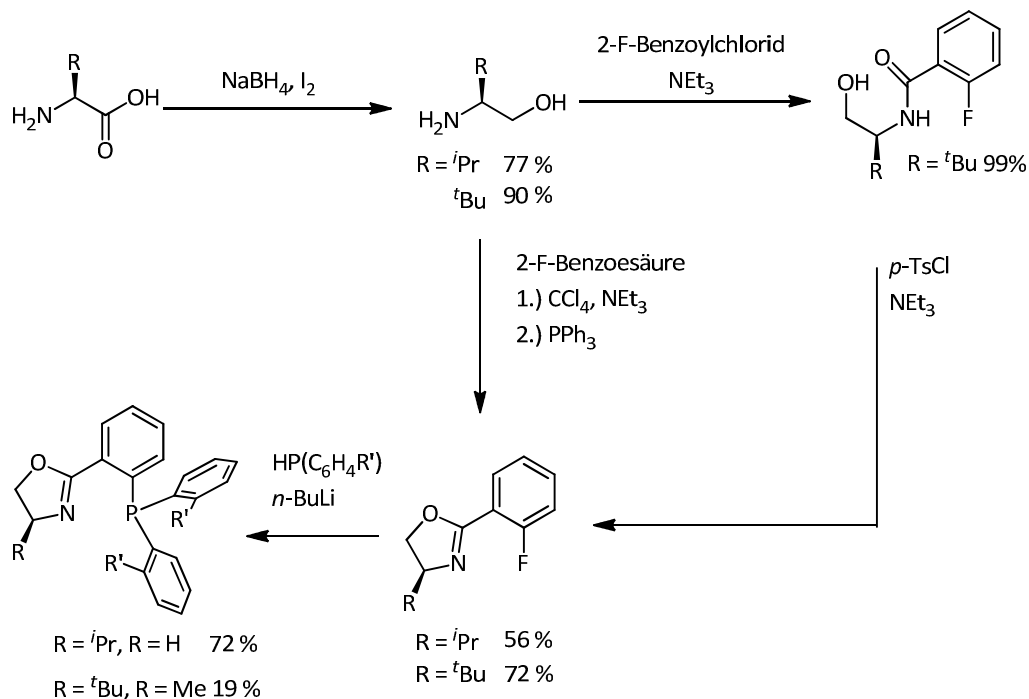
- i. (S)-2-(2-Diphenylphosphino-phenyl)-4-*tert*-butyl-oxazolin (**PHOX1**)
- ii. (S)-2-(2-Di-*ortho*-tolyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-oxazolin (**PHOX2**)
- iii. (S)-2-(2-Diphenylphosphino-phenyl)-4-isopropyl-oxazolin (**PHOX3**)



**Abbildung 69:** verwendete Phosphinooxazolin-Liganden

Der Ligand (S)-2-(2-Diphenylphosphino-phenyl)-4-*tert*-butyl-oxazolin (**PHOX1**) wurde von der Arbeitsgruppe Helmchen zur Verfügung gestellt. Die Synthese der Phosphinooxazolin-Liganden (**PHOX2** und **PHOX3**) (**Schema 76**) wurde von Felix Braun im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

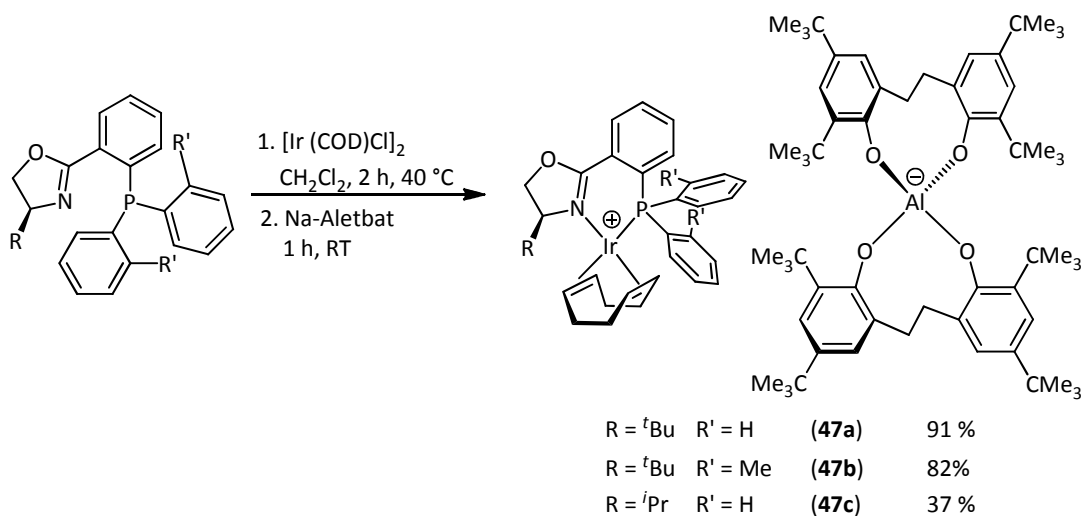
Der erste Schritt zur stereospezifischen Synthese der Phosphinooxazolin-Liganden war die Reduktion der enantiomerenreinen natürlich vorkommenden Aminosäuren. Diese wurde nach einer Vorschrift von Meyers *et al.*<sup>[147]</sup> durch Reduktion der Aminosäuren L-Valin und L-*tert*-Leucin mit Natriumborhydrid und elementarem Iod erreicht. Die entsprechenden Aminoalkohole L-Valinol und L-*tert*-Leucinol wurden mit einer Ausbeute von 77 % bzw. 90 % erhalten.



**Schema 76:** Synthese der Phosphinooxazolin-Liganden

Die nachfolgenden Schritte zur Synthese der Phosphinooxazolin-Liganden wurden nach einer Vorschrift von Helmchen *et al.*<sup>[148]</sup> durchgeführt. Die Synthese der Aryloxazoline gelang durch zwei unterschiedliche Synthesestrategien. Die Synthese des (*S*)-2-(2-Fluorphenyl)-4-isopropyl-4,5-oxazolin wurde in einem Syntheseschritt durch Reaktion des L-Valinols mit 2-Fluorbenzoesäure und Triethylamin in Tetrachlorkohlenstoff mit einer Ausbeute von 56 % erhalten. Die Synthese des (*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(2-fluor-phenyl)-4,5-oxazolin musste in zwei Schritten durchgeführt werden, da zum einen die vorhandene Versuchsvorschrift eine geringe Ausbeute beschrieb, und zum anderen ein erster Versuch zur direkten Synthese scheiterte. Im ersten Syntheseschritt erfolgte die Umsetzung zum Amid durch Synthese des L-*tert*-Leucinols mit 2-Fluorbenzoylchlorid und Triethylamin, wobei eine Ausbeute von 99 % erhalten wird. Der zweite Schritt, der Ringschluss zum Oxazolin mit *para*-Tosylchlorid und Triethylamin, wurde mit einer Ausbeute von 72 % erhalten. Der letzte Schritt der Ligandensynthese war die nukleophile, aromatische Substitution der Aryloxazoline durch die lithiierten Diarylphosphine. Dabei wurde eine Ausbeute von 72 % für das (*S*)-2-(2-Diphenylphosphino-phenyl)-4-isopropyl-oxazolin (**PHOX3**) sowie 19 % für das (*S*)-2-(2-Di-*ortho*-tolyl-phenyl)-4-*tert*-butyl-oxazolin (**PHOX2**) erhalten.

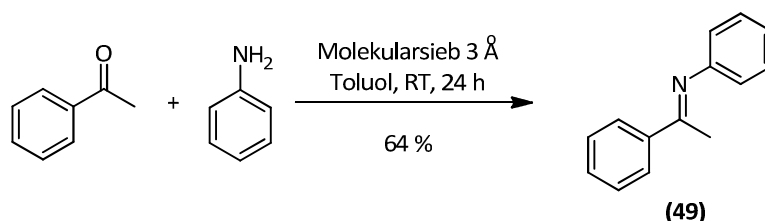
Die Synthese der Katalysatorkomplexe wurde nach einer modifizierten Synthese von Pfaltz *et al.*<sup>[83]</sup> durchgeführt. Dazu wurde im ersten Schritt der zweikernige Iridiumkomplex  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  mit den jeweiligen Phosphinooxazolin-Liganden für 1 h in siedendem Dichlormethan erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde Natrium-Aletbat (**44a**) zugegeben, wobei sich sofort ein Niederschlag bildet. Nach Filtration des NaCl, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan wurden die Katalysatorkomplexe (**47a-c**) mit Ausbeuten von 37 - 91 % erhalten (**Schema 77**).



**Schema 77:** Synthese der Katalysatorkomplexe (**47a-c**)

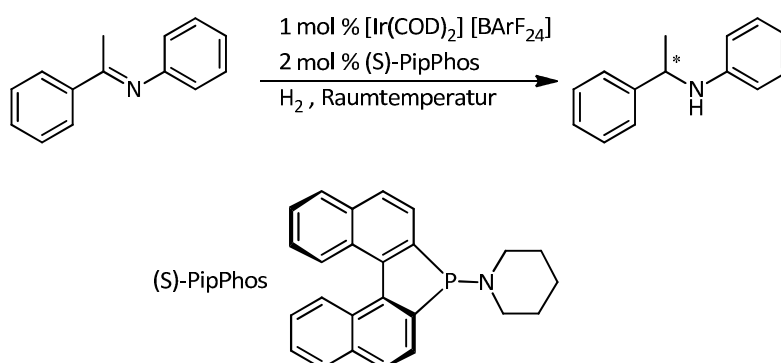
### 7.4.16.2 Asymmetrische Hydrierung von Iminen

Zur Untersuchung der asymmetrischen Hydrierung von Iminen wurde das prochirale Substrat (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilin gewählt. Dieses wurde nach Standardvorschrift durch Reaktion von Acetophenon und Anilin in Anwesenheit von Molekularsieb synthetisiert (**Schema 78**) und konnte nach Kugelrohrdestillation mit einer Ausbeute von 64 % erhalten werden.



**Schema 78:** Synthese des (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilins (**49**)

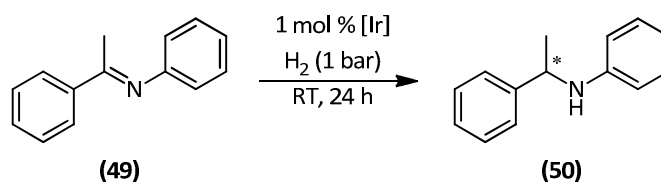
Die asymmetrische Hydrierung des prochiralen (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilins (**49**) wurde mit den Reaktionsbedingungen von de Vries *et al.*<sup>[143b]</sup> durchgeführt. Dazu wurde eine Katalysatormenge von 1 mol % sowie ein Wasserstoffdruck von 1 bar verwendet. An Stelle des PipPhos-Liganden wurden die in Abschnitt 7.4.16.1 synthetisierten Katalysator-Komplexe (**47a-c**) verwendet.



**Schema 79:** Asymmetrische Hydrierung des (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilins (**49**) nach de Vries *et al.*<sup>[143b]</sup>

Es sollte gezeigt werden, dass zum einen die asymmetrische Hydrierung mit den in Abschnitt 7.4.16.1 synthetisierten Komplexen prinzipiell möglich ist, und dass das Katalysator-Gegenion  $[\text{BArF}_{24}]^-$  durch Aletbat ersetzt werden kann. Die Arbeitsgruppe um Feringa konnte schon zeigen, dass das  $[\text{BArF}_{24}]^-$ -Anion prinzipiell durch das kosteneffiziente MAO (Methylaluminoxan) ersetzt werden kann und ähnliche Ausbeuten und Enantioselektivitäten erzielt werden können; allerdings wird der Einsatz durch die Verwendung von 50 Äquivalenten MAO doch stark limitiert.

Zur Untersuchung der katalytischen Hydrierung des (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilins (**49**) (Schema 80) wurde zunächst ein Lösemittel-Screening durchgeführt. Wie aus der **Tabelle 18** zu entnehmen ist, ist die Iridium-katalysierte Hydrierung stark lösungsmittelabhängig.



**Schema 80:** katalytische Hydrierung des (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilins (**49**)

**Tabelle 18:** Hydrierung des (E)-N-(1-Phenylethyliden)anilins (**49**) mit den Iridium-Katalysatoren (**47a-c**)

Lösungsmittel	Katalysator	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47a</b> (1 mol%)	24	63	77
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47a</b> (2 mol%)	24	91	68
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47a</b> (1 mol%)	48	63	n.b.
Toluol	<b>47a</b> (1 mol%)	24	66	71
Heptan	<b>47a</b> (1 mol%)	24	17	n.b.
Acetonitril	<b>47a</b> (1 mol%)	24	27	n.b.
Methanol	<b>47a</b> (1 mol%)	24	0	-
Toluol	<b>47c</b> (1 mol%)	24	62	77
Toluol	<b>47b</b> (1 mol%)	24	10	n.b.
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[Ir(cod)PHOX1]Cl	24	0	n.b.

Reaktionsbedingungen: Substrat (1.0 mmol), Katalysator (1 mol %), Lösungsmittel (1mL); 24 h, Raumtemperatur; Umsätze wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Rohprodukts bestimmt; ee-Werte wurden durch HPLC (Säule: Chiralcel OJ) bestimmt.

In den schwach koordinierenden Lösungsmitteln CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol wurden die höchsten Umsätze erzielt. Mit Dichlormethan als Lösungsmittel wurde ein Umsatz von 63 % bei einem ee-Wert von 77 % erzielt. In Toluol dagegen konnte ein etwas höherer Umsatz mit 66 % beobachtet werden; jedoch lag der ee-Wert mit 71 % etwas niedriger. Die Verwendung von koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril führte dagegen zu einem starken Einbruch der Umsätze. Dies ist wahrscheinlich auf eine Deaktivierung der aktiven Katalysatorspezies durch die Koordination der Lösungsmittel an den aktiven Katalysator-Komplex zurückzuführen. Ebenso führte die Verwendung

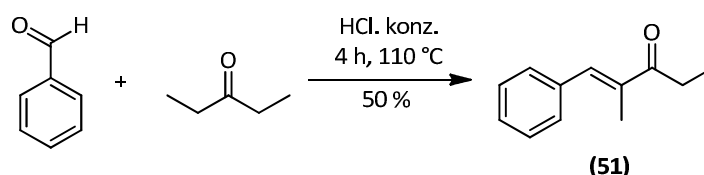
von Heptan als Lösungsmittel zu einem deutlichen Umsatzeinbruch, was allerdings an der geringen Löslichkeit des Katalysator-Komplexes in diesem Lösungsmittel lag. Im Vergleich dazu konnte mit dem  $[\text{Ir}(\text{PHOX1})(\text{cod})]\text{Cl}$ -Komplex gar kein Umsatz erzielt werden, dass die Abhängigkeit dieser Reaktion von dem Katalysator-Gegenion widerspiegelt.

Eine Erhöhung der Katalysatorladung von 1 mol % auf 2 mol % führte zwar zu einer Erhöhung des Umsatzes von 63 % auf 91 %. Gleichzeitig verringerte sich allerdings der Enantiomerenüberschuss von 77 % auf 68 %. Diese Beobachtung wurde auch schon von der Gruppe von Pfaltz<sup>[143a]</sup> beschrieben; eine Erklärung dafür wurde allerdings noch nicht gefunden.

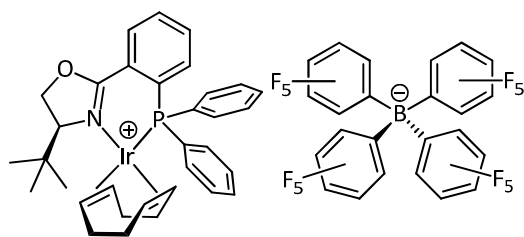
Die Katalysator-Komplexe (**47b** und **47c**) wurden ebenfalls getestet. In Toluol als Lösungsmittel führte die Hydrierung mit dem Katalysator-Komplex (**47b**) nur zu einem Umsatz von 10 %. Dies lag vermutlich an dem erhöhten sterischen Anspruch der vorhandenen *o*-Tolyl-Substituenten, die eine Annäherung des Substrats an die aktive Katalysatorspezies verhindert. Die Verwendung des Katalysator-Komplexes (**47c**) mit dem Isopropyl-Substituenten führte zu einem vergleichbarem Umsatz und Enantiomerenüberschuss wie durch Verwendung des Katalysators (**47a**) mit dem *tert*-Butyl-Substituenten.

### 7.4.16.3 Asymmetrische Hydrierung von aliphatischen Enonen

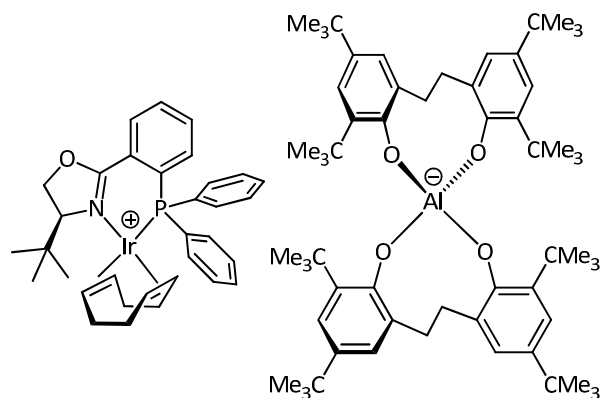
Die Katalystorkomplexe (**47a-c**) wurden zusätzlich in der asymmetrischen Hydrierung von Enonen getestet. Als Referenzsubstrat wurde (*E*)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-on (**51**) verwendet. Die Synthese des Enons wurde nach einer Vorschrift von Bolm *et al.*<sup>[85]</sup> durchgeführt, bei der Benzaldehyd mit 3-Pentanon in Salzsäure vier Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde (**Schema 81**). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 50 % erhalten werden.



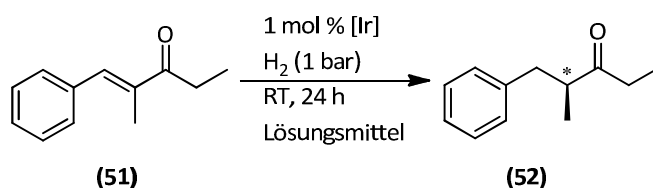
**Schema 81:** Synthese des (*E*)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-ons (**51**)



Katalysator nach Bolm

**(47a)****Abbildung 70:** Vergleich der Katalysatoren

Um einen Vergleich der Katalysatorumsätze und Enantiomerenüberschüsse zu erhalten, wurde die katalytische Hydrierung analog der Synthesevorschrift von Bolm *et al.*<sup>[85]</sup> mit einer Katalysatorladung von 1 mol % durchgeführt. Statt des verwendeten Wasserstoffdrucks von 2 bar, wurde allerdings nur ein Druck von 1 bar verwendet und die Reaktionszeit auf 24 h verlängert (**Schema 82**).

**Schema 82:** katalytische Hydrierung des (E)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-ons (**51**)

Die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung des (E)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-ons (**51**) mit den Katalysatoren (**47a-c**) lassen sich mit den Ergebnissen von Bolm *et al.*<sup>[85]</sup> vergleichen. In Dichlormethan als Lösungsmittel wurde mit den Katalysatoren (**47a**) und (**47b**) jeweils ein vollständiger Umsatz mit *ee*-Werten von 99 % nach 24 h bei Raumtemperatur erhalten (**Tabelle 19**). Durch Verwendung des Katalysator-Komplexes (**47c**) wurde ebenfalls ein Umsatz von 99 % erhalten. Der *ee*-Wert lag mit 98 % allerdings geringfügig niedriger, was auf den geringeren sterischen Anspruch der Isopropylgruppe zurückzuführen ist.

**Tabelle 19:** katalytische Hydrierung des (E)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-ons (**51**) mit den Katalysatoren (**47a-c**)

Lösungsmittel	Katalysator	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47a</b> (1 mol%)	24	100	99
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47b</b> (1 mol%)	24	100	99
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47c</b> (1 mol%)	24	100	98

Reaktionsbedingungen: Substrat (1.0 mmol), Katalysator (1 mol %), Lösungsmittel (4 mL); 24 h, Raumtemperatur; Umsätze wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Rohprodukts bestimmt; ee-Werte wurden durch HPLC (Säule: Chiralcel OJ) bestimmt.

Wie in Abschnitt **7.4.16.2** schon gezeigt wurde, sind die Umsätze und ee-Werte stark lösungsmittelabhängig. Hydrierungen in polaren koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol und Acetonitril führen zu einem drastischen Einbruch der Ausbeuten, wohingegen nichtkoordinierende Lösungsmittel zu hohen Ausbeuten führen. Die katalytische Hydrierung des (E)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-on (**51**) in Dichlormethan, Toluol und Methyl-*tert*-butylether ist in **Tabelle 20** dargestellt. Im Gegensatz zu dem Katalysatorsystem von Bolm mit [BarF<sub>20</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion (**Abbildung 70**) wurde in Toluol ein deutlich geringerer Umsatz im Vergleich zu Dichlormethan erreicht. Mit dem Katalysator (**47a**) wird in Toluol nur ein Umsatz von 82 % erhalten; mit dem Katalysator (**47b**) wurden sogar nur 12 % Umsatz erzielt. Im Gegensatz dazu konnte mit beiden Katalysatoren in Dichlormethan ein vollständiger Umsatz mit ee-Werten von 99 % erhalten werden. Die Hydrierung gelang mit dem Katalysator (**47a**) sogar in Methyl-*tert*-butylether bei vollständigem Umsatz und einem ee-Wert von 99 %. Im Gegensatz dazu wurde in Methyl-*tert*-butylether mit dem Katalysator (**47b**) nur einen Umsatz von 48 % erzielt.

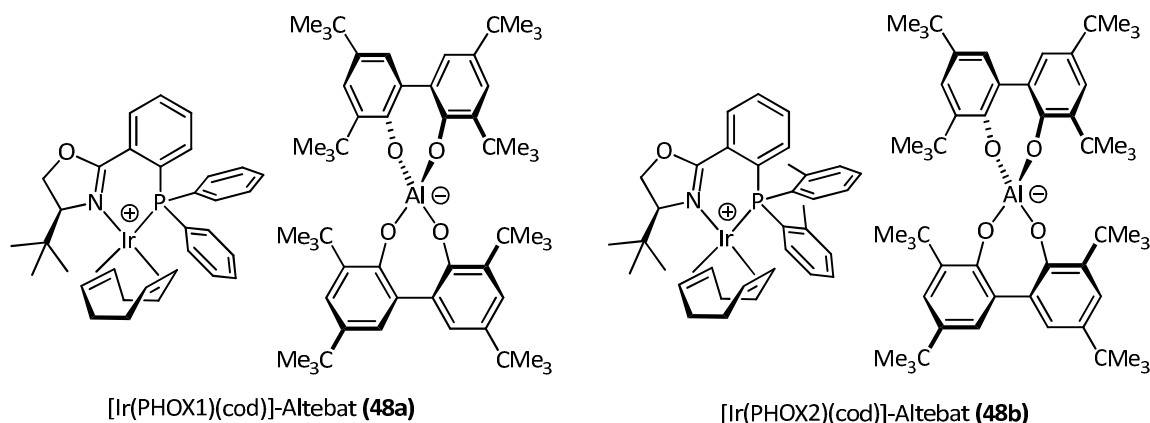


**Tabelle 20:** katalytische Hydrierung von (**51**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol und Methyl-*tert*-butylether

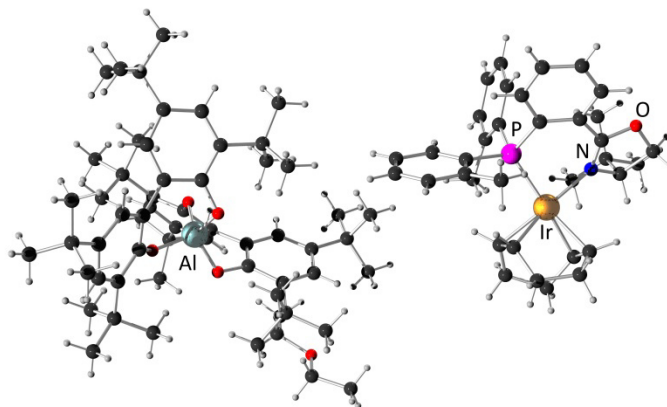
Lösungsmittel	Katalysator	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47a</b> (1 mol%)	24	<99	99
Toluol	<b>47a</b> (1 mol%)	24	82	n.b.
Methyl- <i>tert</i> -butylether	<b>47a</b> (1 mol%)	24	<99	99
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>47b</b> (1 mol%)	24	<99	99
Toluol	<b>47b</b> (1 mol%)	24	13	n.b.
Methyl- <i>tert</i> -butylether	<b>47b</b> (1 mol%)	24	48	n.b.

Reaktionsbedingungen: Substrat (1.0 mmol), Katalysator (1 mol %), Lösungsmittel (4 mL); 24 h, Raumtemperatur; Umsätze wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Rohprodukts bestimmt; ee-Werte wurden durch HPLC (Säule: Chrialcel OJ) bestimmt.

Zum Vergleich mit anderen in unserem Arbeitskreis entwickelten, lipophilen Aluminat-Estern wurden noch zwei weitere Katalysatoren eingesetzt. Der Katalysatorkomplex [Ir(PHOX1)(cod)]-Altebat (**48a**) wurde schon von M. Wrede<sup>[149]</sup> synthetisiert, charakterisiert und zur Untersuchung von substituierten Alkenen eingesetzt.

**Abbildung 71:** [Ir(PHOX1)(cod)]-Altebat (**48a**) und [Ir(PHOX2)(cod)]-Altebat (**48b**)

Der Katalysatorkomplex [Ir(PHOX1)(cod)]-Altebat (**48b**) wurde ebenfalls nach Standardmethode wie die in Abschnitt 7.4.16.1 beschriebenen Katalysatorkomplexe synthetisiert und nach Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 99 % erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan konnten zudem Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 72**).



**Abbildung 72:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des [Ir(PHOX2)(cod)]-Altebats (**48b**). Farben: C schwarz, H grau, O rot, N, blau, P Magenta, Ir gelbbraun.

Die Hydrierung des (E)-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-ons (**51**) wird analog zu den oben genannten Bedingungen durchgeführt. Wie aus der **Tabelle 21** zu entnehmen ist, wurde mit den beiden Katalysatorkomplexen (**48a**) und (**48b**) wiederum in Dichlormethan vollständiger Umsatz mit hohen *ee*-Werten erhalten. Im Gegensatz zu den Iridium-Altebat-Komplexen (**47a**) und (**47b**) wurde in Toluol ein deutlich geringerer Umsatz von nur 20 % erzielt; in Methyl-*tert*-butylether als Lösungsmittel fand sogar gar keine Umsetzung statt.

**Tabelle 21:** katalytische Hydrierung von (**51**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol und Methyl-*tert*-butylether mit den Iridium-Altebat-Komplexen

Lösungsmittel	Katalysator	Dauer [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>48a</b> (1 mol%)	24	<99	98.7
Toluol	<b>48a</b> (1 mol%)	24	20	n.b.
Methyl- <i>tert</i> -butylether	<b>48a</b> (1 mol%)	24	0	n.b.
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>48b</b> (1 mol%)	24	<99	98.8
Toluol	<b>48b</b> (1 mol%)	24	20	n.b.
Methyl- <i>tert</i> -butylether	<b>48b</b> (1 mol%)	24	0	n.b.

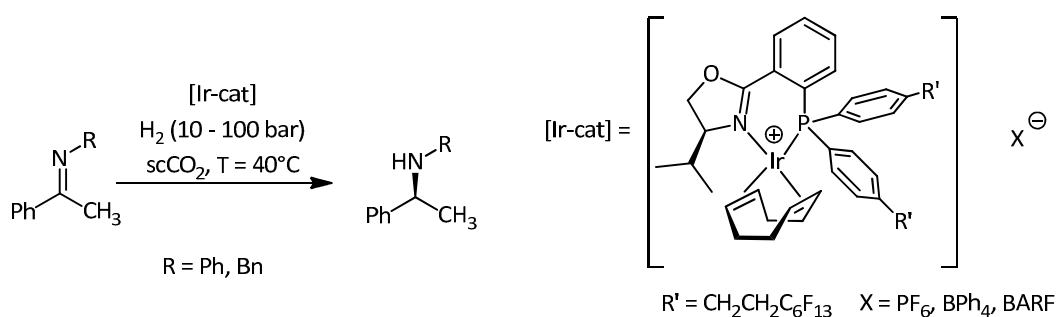
Reaktionsbedingungen: Substrat (1.0 mmol), Katalysator (1 mol %), Lösungsmittel (4 mL); 24 h, Raumtemperatur; Umsätze wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Rohprodukts bestimmt; *ee*-Werte wurden durch HPLC (Säule: Chiralcel OJ) bestimmt.

Wie die kinetischen Studien von Pfaltz *et al.*<sup>[84]</sup> schon zeigten, ist die Iridium-katalysierte Hydrierung stark von dem Gegenion abhängig. Schwach koordinierende Anionen wie  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$  oder Krossings  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$  führen zu weitaus höheren Ausbeuten und TOFs im Vergleich zu  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  oder  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ . Die oben gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die synthetisierten Iridium-Katalysatoren mit den Ethylen-verbrückten Aluminat-Estern als Gegenionen vergleichbare Ergebnisse liefern, sodass sie auf lange Sicht möglicherweise die teuren, halogenierten, schwach koordinierenden Gegenionen ersetzen können.

Allerdings sind noch weitere Untersuchungen nötig. Es sollten dazu noch weitere Substrate untersucht werden, um die Anwendbarkeit auf ein breites Spektrum an Verbindungen auszuweiten.

Weiterhin spielt wohl die Art des schwach koordinierenden Aluminats eine große Rolle. Es konnte bisher noch nicht erklärt werden, wieso mit dem Iridium-Aletbat-Katalysator (**47a**) in Methyl-*tert*-butylether vollständiger Umsatz erreicht wurde, während mit dem Iridium-Altebat-Komplex (**48a**) in diesem Lösungsmittel gar kein Umsatz erzielt werden konnte. Hier würde sich eine Untersuchung der Abhängigkeit, der in unserem Arbeitskreis entwickelten Aluminat- und Borat-Ester als Gegenionen, im Vergleich zu den gängigen Gegenionen wie  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BARF}_{20}]^-$  usw. anbieten.

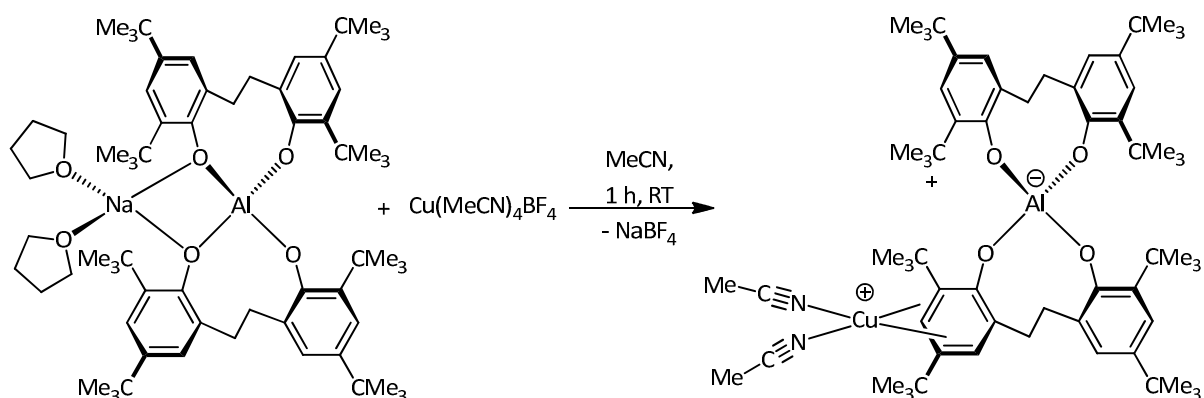
Mit dem Aletpat-Anion, das sich durch herausragende Löslichkeit auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und Cyclohexan auszeichnet, könnte sogar die katalytische Hydrierung in flüssigem oder überkritischem  $\text{CO}_2$  gelingen. Die Arbeitsgruppe von A. Pfaltz konnte schon zeigen, dass durch Modifizierung des Katalysator-Kations, z.B. durch Einführung eines langkettigen Fluoralkans, die Hydrierung mit guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen gelingt (**Schema 83**). Da eine erfolgreiche Katalyse in flüssigem oder überkritischem  $\text{CO}_2$  sehr stark von der Löslichkeit des Katalysatorkomplexes und auch der aktiven Katalysatorspezies abhängt, würde sich das Aletpat-Anion, auf Grund seiner herausragenden Löslichkeit, als schwach koordinierendes lipophiles Anion eignen.



**Schema 83:** Iridium-katalysierte Hydrierung von Iminen in überkritischem  $\text{CO}_2$  nach Pfaltz *et al.*<sup>[5]</sup>

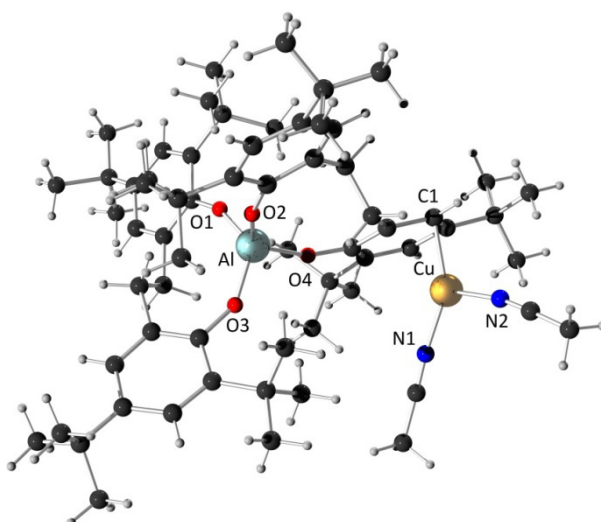
### 7.4.17 Synthese des Bis(acetonitril)-Kupfer-Aletbats

Die Synthese des  $\text{Cu}(\text{MeCN})_2$ -Aletbats (**53**) gelang durch Salzmetathese des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbat (**29a**) mit Tetrakis(acetonitril)kupfer-tetrafluoroborat in Acetonitril. Direkt nach Zugabe des  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$  konnte ein farbloser Niederschlag ( $\text{NaBF}_4$ ) beobachtet werden. Nach Rühren der Suspension für eine Stunde bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und mit Dichlormethan/Pentan das Produkt ausgefällt, wobei das Produkt mit einer Ausbeute von 77 % erhalten wurde.



**Schema 84:** Synthese des  $\text{Cu}(\text{MeCN})_2$ -Aletbats (**53**)

Durch Kristallisation aus Dichlormethan konnten auch hier Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 73**). Überraschenderweise koordiniert das Kupferkation nicht, analog dem  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aletbat (**29a**), an die Sauerstoffe des Tetraoxoaluminiumkerns, sondern wird über eine  $\pi$ -Wechselwirkung an eine Phenolateinheit des Aletbat-Anions gebunden.



**Abbildung 73:** Kugel-Stab-Modell der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Cu}(\text{MeCN})_2$ -Aletbats (**53**). Farben: C schwarz, H grau, N blau, O rot, Al hellblau, Cu kupferfarben

Dies ist das erste Beispiel einer Kristallstruktur, bei der das Kupfer-(I)-kation an eine Phenolateinheit über eine  $\pi$ -Wechselwirkung koordiniert ist. Die Kation- $\pi$ -Wechselwirkung beruht auf einer nicht-kovalenten Anziehung zwischen einem Kation und einem  $\pi$ -System. Diese Wechselwirkung ist eine wichtige Triebkraft in der Erkennung molekularer Systeme in biologischen Systemen. Die Bedeutung dieser Wechselwirkung führte zu einem besseren Verständnis vieler biologischer Systeme wie Rezeptoren und Enzymen.

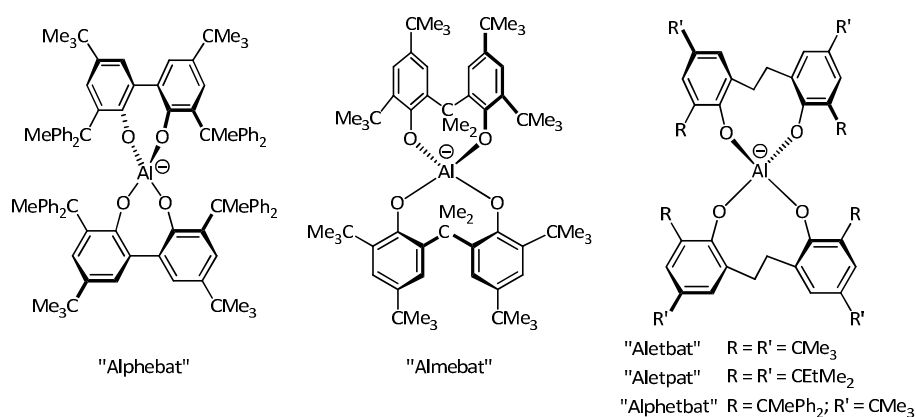
Zudem wird Kupfer in der organischen Chemie unter anderem für Kreuzkupplungen eingesetzt, wobei viele Mechanismen noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Auch hierzu gibt es theoretische Studien, bei der Cu- $\pi$ -Wechselwirkungen im Reaktionsmechanismus eine Rolle spielen.

Auf Grund der schwachen  $\pi$ -Bindung ist auch ein Einsatz in homogenen Katalyse denkbar, wie z.B. in der Kupfer-katalysierten Cyclopropanierung oder Aziridierung.<sup>[71]</sup>

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

### 8.1 Benennung der Aluminat-Anionen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Entwicklung der Synthese von wasserstabilen, halogenfreien, lipophilen, nicht persistenten Aluminat-Anionen und deren Anwendung vorgestellt. Diese Anionen sind zudem in wenigen Reaktionsschritten unter Einsatz kostengünstiger Ausgangsmaterialien verfügbar. Die in dieser Arbeit synthetisierten Aluminat-Ester sind in **Abbildung 74** dargestellt.



**Abbildung 74:** Halogenfreie, lipophile Aluminat-Ester

Da die Benennung der Aluminat-Ester nach der IUPAC-Nomenklatur sehr lang und kompliziert ist, wurden zur Vereinfachung kürzere Namen eingeführt, die sich je nach Verwendung des Linkers sowie der Substituenten in *ortho*- und *para*-Position am Bisphenolat herleiten lassen (**Tabelle 22**):

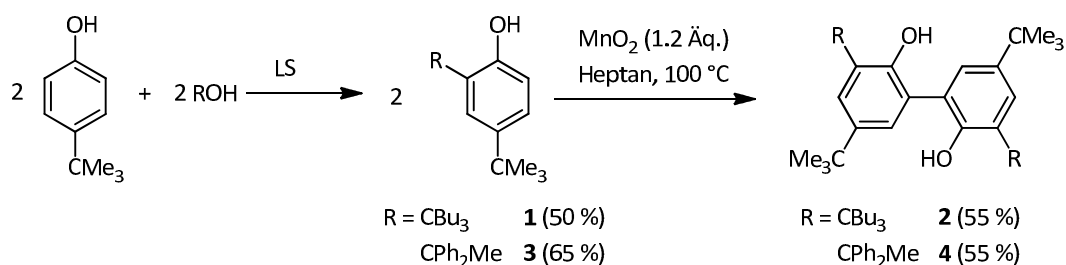
- Alphebat: ein **Aluminat** mit vier **Diphenylethyl**-Substituenten in *ortho*-Position und vier **tert-Butyl**-Substituenten in *para*-Position
- Almebat: ein **Aluminat** mit **Dimethylmethylen**-Linker und acht **tert-Butyl**-Substituenten
- Aletbat: ein **Aluminat** mit **Ethylen**-Linker und acht **tert-Butyl**-Substituenten
- Aletpat: ein **Aluminat** mit **Ethylen**-Linker und acht **tert-Pentyl**-Substituenten
- Alphetbat: ein **Aluminat** mit **Ethylen**-Linker und vier **Diphenylethyl**-Substituenten in *ortho*-Position sowie vier **tert-Butyl**-Substituenten in *para*-Position

**Tabelle 22:** Strukturelle Eigenschaften der Aluminat-Anionen

Name des Aluminat	Bisphenolat-Linker	<i>ortho</i> -Substituent	<i>para</i> -Substituent
<b>Alphebat</b>	---	CMe <sub>2</sub> Ph	<i>tert</i> -Butyl
<b>Almebat</b>	CMe <sub>2</sub>	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl
<b>Aletbat</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl
<b>Aletpat</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>tert</i> -Pentyl	<i>tert</i> -Pentyl
<b>Alphetbat</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CMe <sub>2</sub> Ph	<i>tert</i> -Butyl

## 8.2 Zusammenfassung

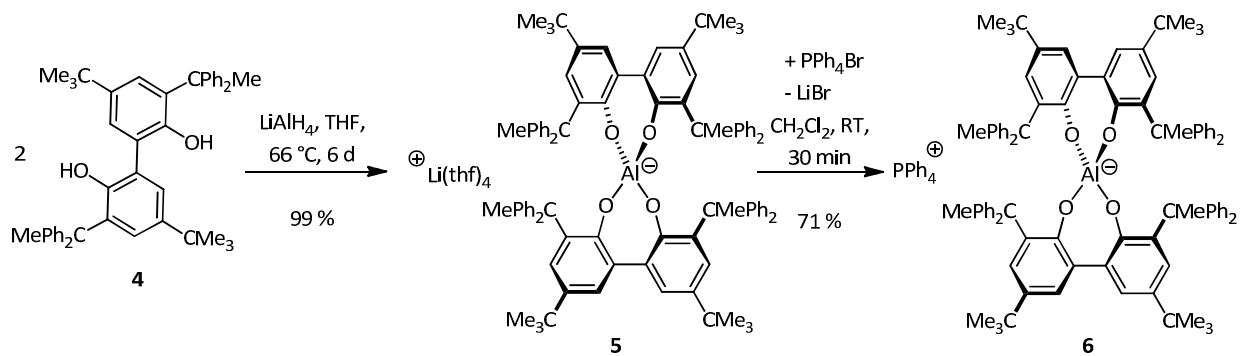
Durch Derivatisierung der Bisphenolate des von M. Wrede entwickelten Altebat-Anions konnten zunächst durch Lewis-Säure katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung die 2,4-disubstituierten Phenole 4-(*tert*-Butyl)-2-(5-butylnonan-5-yl)phenol (**1**) mit einer Ausbeute von 50 % sowie das 4-(*tert*-Butyl)-2-(1,1-diphenylethyl)-phenol (**3**) mit einer Ausbeute von 65 % erhalten werden (**Schema 85**). Die anschließende oxidative Kupplung zu den Bisphenolen konnte mit Ausbeuten von jeweils 55 % für das 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(5-butylnonan-5-yl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (**2**) sowie das 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (**4**) erhalten werden.

**Schema 85:** Synthese der Bisphenole (**2**) und (**4**) ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol

Das Li(thf)<sub>4</sub>-Alphebat (**5**) wurde durch Synthese des Bisphenols (**3**) mit Lithiumaluminiumhydrid quantitativ erhalten; die anschließende Salzmetathese mit PPh<sub>4</sub>Br zu Tetraphenylphosphonium-Alphebat (**6**) konnte mit einer Ausbeute von 71 % durchgeführt werden (**Schema 86**). Aufgrund zu hoher sterischer Repulsion gelang die Synthese des Bisphenols (**2**) mit Lithiumaluminiumhydrid nicht. Hydrolyseexperimente mit dem PPh<sub>4</sub>-Alphebat (**6**) haben gezeigt, dass dieses Anion in wässriger

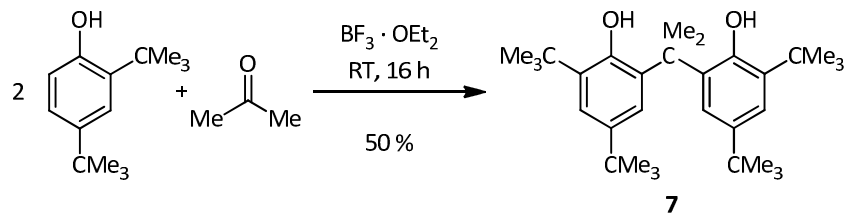
## Zusammenfassung und Ausblick

neutraler Lösung bereits nach vier Tagen zu 50 % und in schwach saurer Lösung bereits nach acht Stunden zu 25 % hydrolysiert wird.



**Schema 86:** Synthese des  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Alphebats (**5**) und des Tetraphenylphosphonium-Alphebats (**6**)

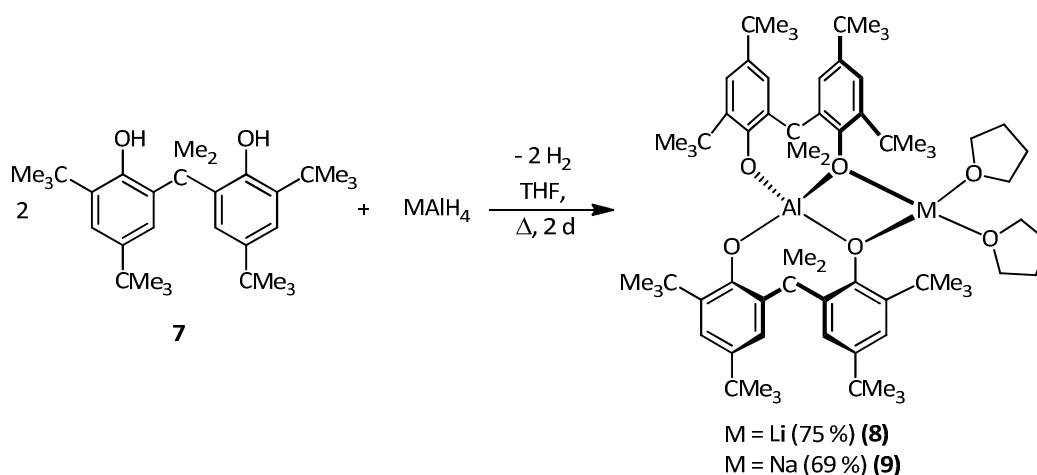
Durch Einführung des Dimethylmethylene-Linkers konnten die Eigenschaften deutlich verbessert werden. Zur Synthese des Alphebat-Anions konnte zunächst das 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**7**) durch Lewis-Säure katalysierte Reaktion des 2,4-Di-*tert*-butylphenols mit Aceton mit einer Ausbeute von 50 % erhalten werden (**Schema 87**).



**Schema 87:** Synthese von 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**7**)

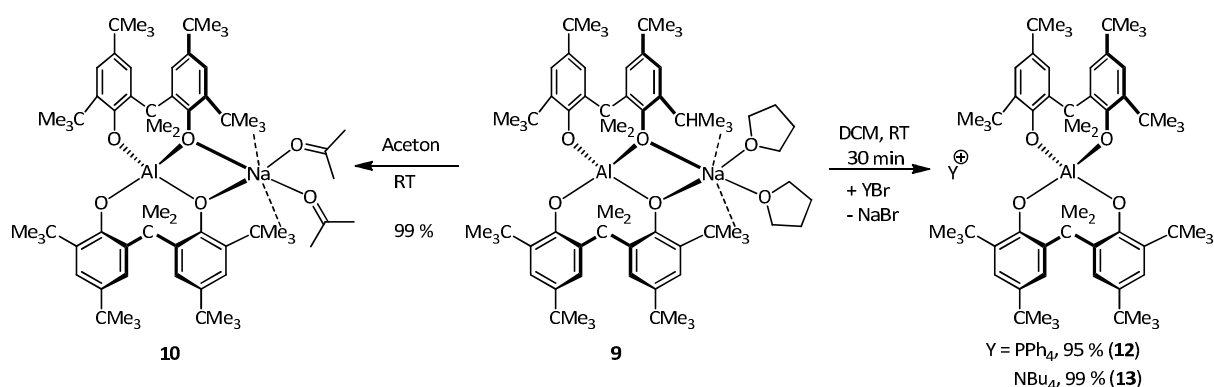
Die Synthese von  $\text{Li}(\text{thf})_2$ -Alphebat (**8**) und  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Alphebat (**9**) wurde durch Reaktion des Bisphenols mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw.  $\text{NaAlH}_4$  im stöchiometrischen Verhältnis (2:1) unter Rückflussbedingungen mit Ausbeuten von 75 % bzw. 69 % (**Schema 88**) erhalten.





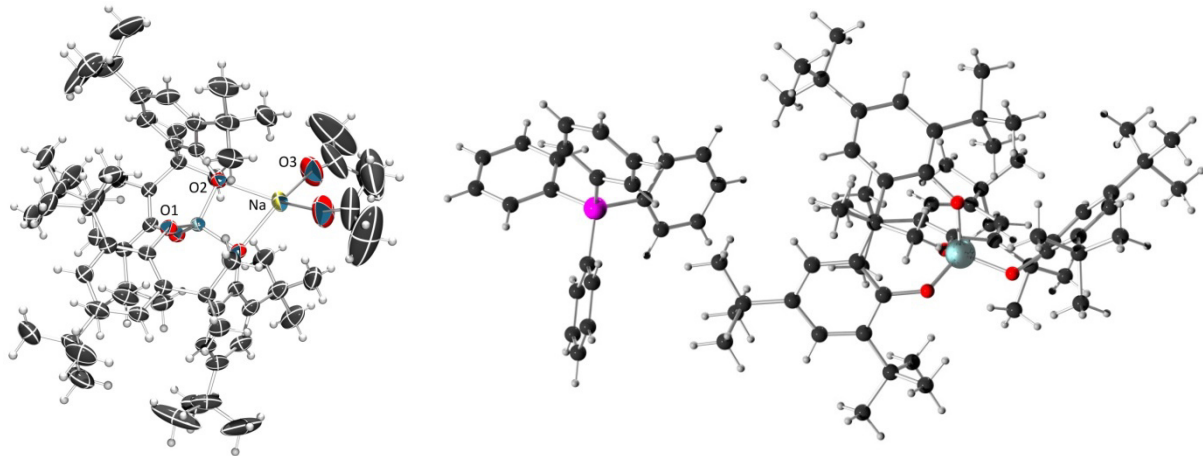
**Schema 88:** Synthese von  $\text{Li}(\text{thf})_2$ -Almebat (**8**) und  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebat (**9**)

Die koordinierten THF-Liganden am Natrium-Kation lassen sich leicht durch andere koordinierende Lösungsmittelmoleküle wie Aceton quantitativ substituieren. Zudem lässt sich das Natrium-Kation ebenso durch sterisch anspruchsvolle, organische Kationen wie Tetraphenylphosphonium oder Tetrabutylammonium in hohen Ausbeuten austauschen (**Schema 89**).



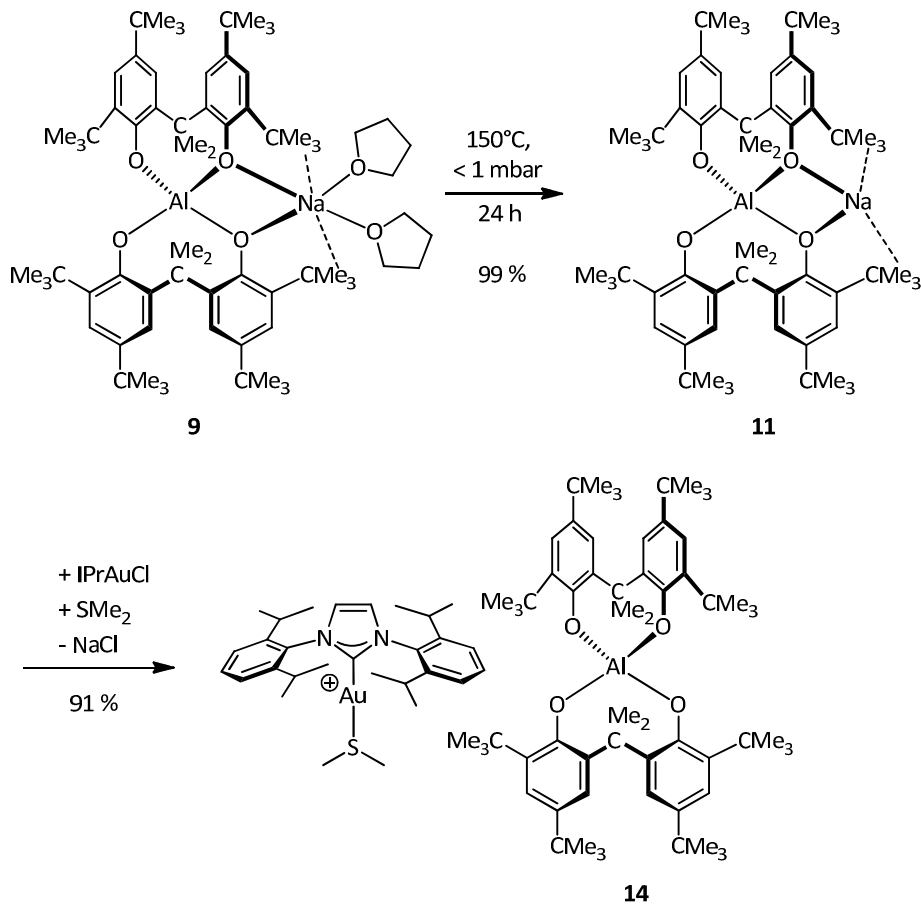
**Schema 89:** Substitution (links) und Eliminierung der koordinierten THF-Liganden

Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des  $\text{Na}(\text{Aceton})_2$ -Almebats (**10**) sowie des  $\text{PPh}_4^+$ -Almebats (**13**) konnte Einblick in die räumliche Struktur des Almebat-Anions erhalten werden (**Abbildung 75**). Das Almebat-Anion kristallisiert in einer  $\text{C}_2$ -Symmetrie. Das Natrium-Kation koordiniert dabei an zwei Al-O-Bindungen des Bisphenolats und wird zusätzlich durch zwei THF-Moleküle koordiniert. Nach Austausch des Natrium-Kations gegen sterisch anspruchsvolle, organische Kationen liegen die Ionen getrennt voneinander vor.



**Abbildung 75:** Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des Na(Aceton)<sub>2</sub>-Almebats (**10**) und des PPh<sub>4</sub>-Almebats (**13**)

Durch Hydrolyseexperimente konnte gezeigt werden, dass das Almebat-Anion in neutraler und alkalischer wässriger Lösung mit einer Geschwindigkeit von 2.5 % pro Woche hydrolysiert wird. In saurer Lösung ist das Anion dagegen weit weniger stabil. In schwach saurer Lösung wird das Anion nach einer Woche zu 45 % hydrolysiert, in stark saurer Lösung ist das Anion nach 30 Minuten bereits vollständig hydrolysiert.

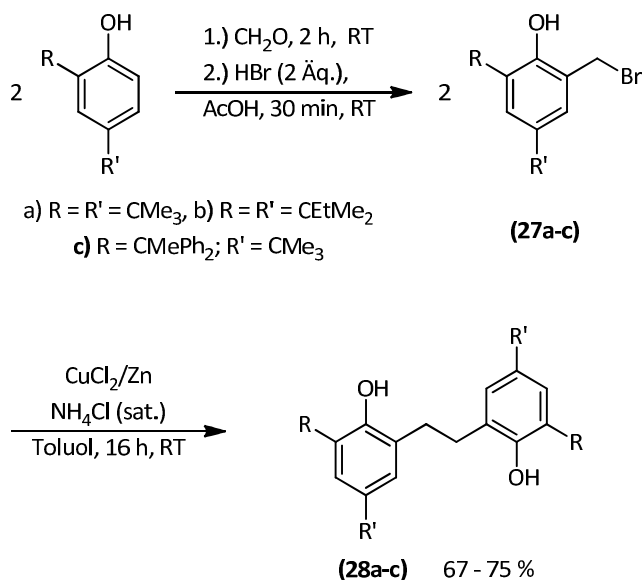


**Schema 90:** Entfernen der koordinierten THF-Moleküle und Synthese von IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Almebat (**14**)

## Zusammenfassung und Ausblick

Weiterhin ist es gelungen, die koordinierten THF-Moleküle des  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Almebats (**9**), durch Erhitzen im Vakuum, quantitativ zu entfernen. Dadurch wurde chemisch aktives Natriumalmebat (**11**) erhalten, mit dem es möglich war, koordinierte Chlorid-Liganden von  $\text{IPrAuCl}$  zu abstrahieren. Das  $\text{IPrAu}(\text{SMe}_2)$ -Almebat (**14**) konnte dadurch mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden.

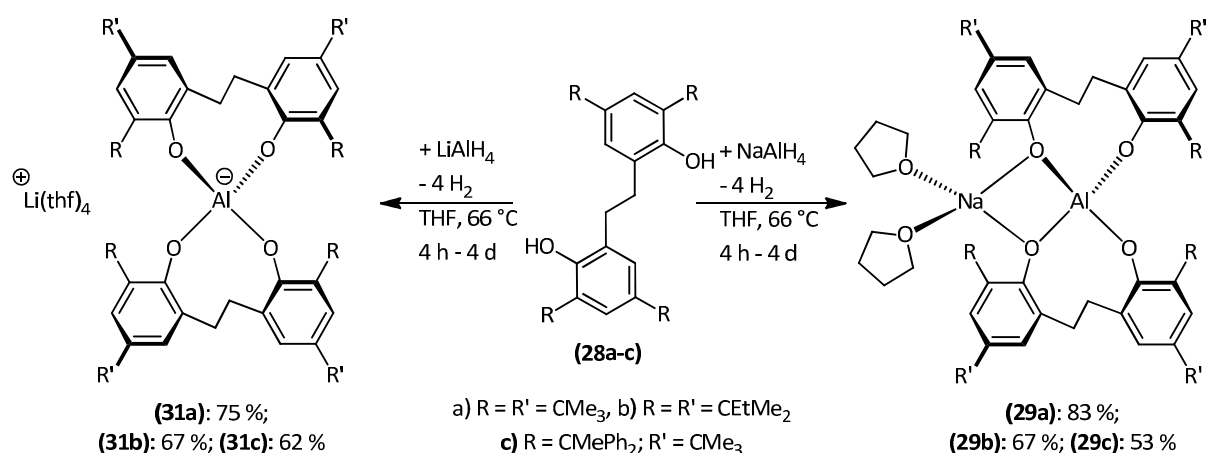
Zur weiteren Erhöhung der Hydrolysestabilität konnten Aluminat-Ester mit Ethylen-verbrückten Bisphenolaten synthetisiert werden. Zur Synthese der Ethylen-verbrückten Bisphenole (**28a-c**) konnte eine Synthese ohne Verwendung von Schutzgruppen entwickelt werden (**Schema 91**). Die Synthese gelang durch die Brommethylierung des entsprechenden 2,4-Di-alkylphenols und anschließender reduktiver Kupplung in einem Dreiphasensystem mit Ausbeuten von 67 – 75 %, wobei die Produkte durch einfache Umkristallisation gereinigt werden konnten.



### Schema 91: Synthese der Ethylen-verbrückten Bisphenole (**28a-c**)

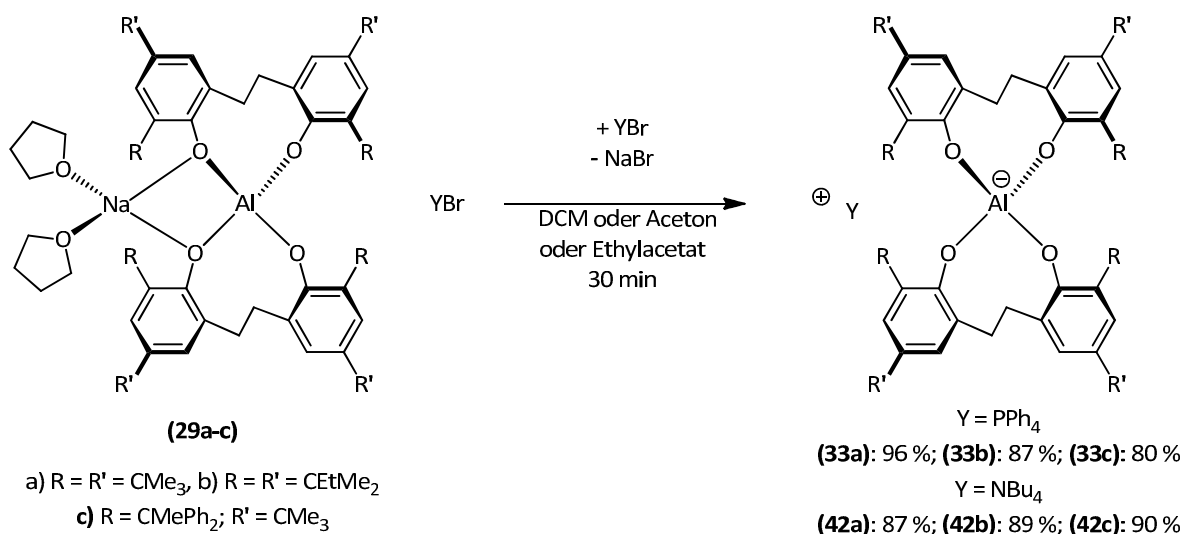
Die Synthese der Alkalimetall-Aluminat-Ester konnte durch Synthese der Ethylen-verbrückten Bisphenole (**28a-c**) und den Alkalimetallallanen im stöchiometrischen Verhältnis (2:1) unter Rückflussbedingungen erhalten werden. Die Ausbeuten lagen dabei für die  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aluminat-Ester (**31a-c**) bei 62 - 75 %, für die  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aluminat-Ester (**29a-c**) wurden Ausbeuten von 53 – 83 % erreicht.

## Zusammenfassung und Ausblick



**Schema 92:** Synthese der  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aluminat-Ester (**29a-c**) und der  $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Aluminat-Ester (**31a-c**)

Sowohl das Lithium- als auch das Natrium-Kation lässt sich leicht durch sterisch anspruchsvolle Elektrophile wie Tetraphenylphosphonium- oder Tetrabutylammonium-Kationen in Salzmetathese-reaktionen ersetzen (**Schema 93**). Die Salzmetathesereaktionen ergaben nicht nur in Dichlormethan gute Ausbeuten; auch in weniger giftigen, halogenfreien Lösungsmitteln wie Aceton oder Essigsäureethylester wurden hervorragende Ausbeuten erhalten.

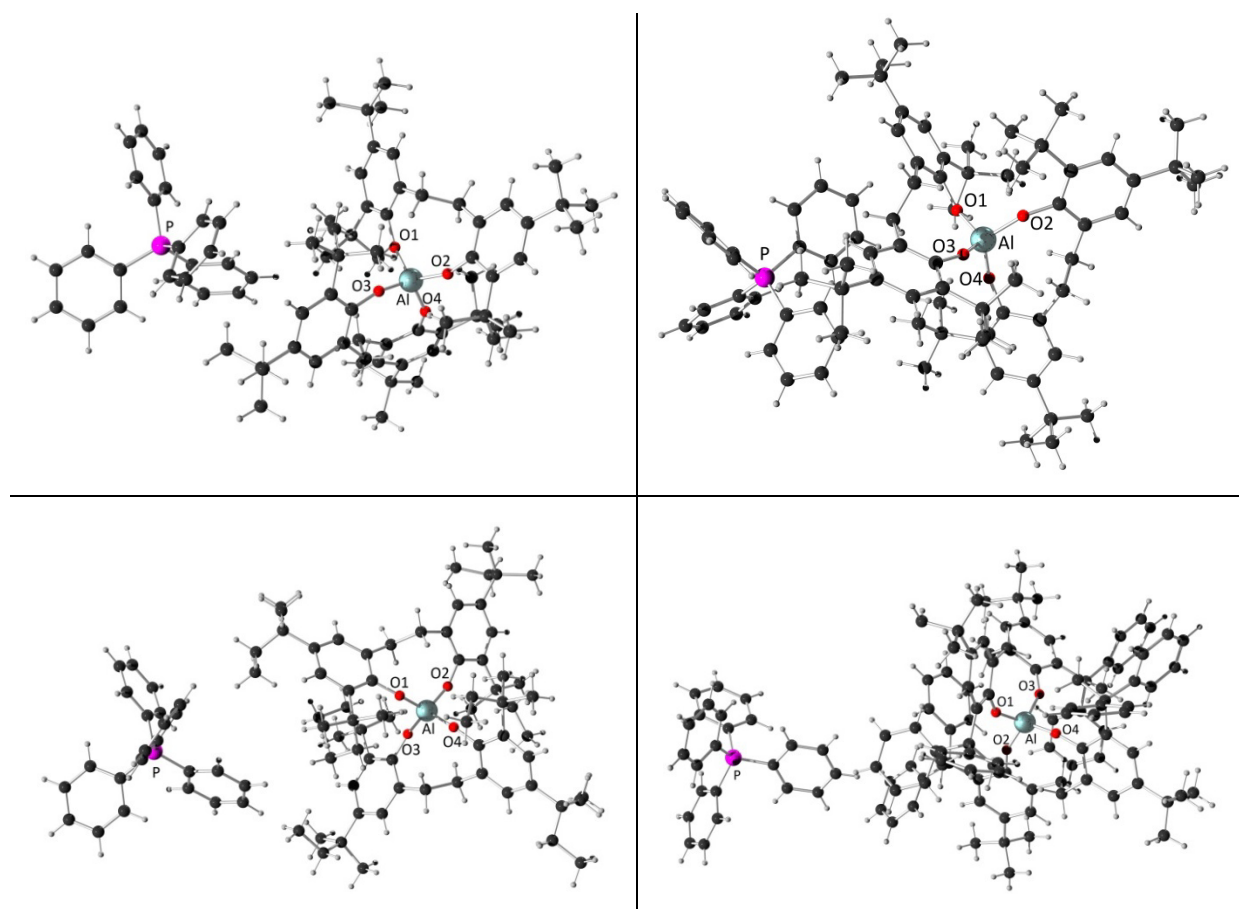


**Schema 93:** Salzmetathesen der  $\text{Na}(\text{thf})_2$ -Aluminat-Ester (**29a-c**) mit  $\text{PPh}_4\text{Br}$  und  $\text{NBu}_4\text{Br}$

Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte Einblick in die Struktur der Aluminat-Ester erhalten werden (**Abbildung 76**). Die Röntgenstrukturanalyse des  $\text{PPh}_4$ -Aletbat (**33a**) zeigt die Besonderheit der Aletbat-Anionen, die sowohl in  $\text{S}_4$ -Konformation als auch in schwach verzerrter  $\text{D}_2$ -Konformation vorliegen. In diesem besonderen Fall liegen beide Konformere in einer Elementarzelle vor. Durch

NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass diese beiden Konformere auch in Lösung vorliegen, wobei das Verhältnis  $S_4$  zu  $D_2$  bei 4:1 liegt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des Aletpat-Anions konnten bisher nur mit verzerter  $D_2$ -Konformation erhalten werden, jedoch wurde durch NMR-Spektroskopie belegt, dass in diesem Fall ebenfalls beide Konformere in Lösung enthalten sind. Das Verhältnis  $S_4$  zu  $D_2$  beträgt dabei 37:63. Eine Verschiebung dieses Verhältnisses, im Vergleich zum Aletpat-Anion, beruht sehr wahrscheinlich auf der Erhöhung des sterischen Anspruchs durch die *tert*-Pentyl-Substituenten in *ortho*-Position der Bisphenolate, was zu einer höheren sterischen Repulsion dieser Substituenten führt.



**Abbildung 76:** Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des  $PPh_4$ -Aletpats (**33a**) mit  $S_4$ -Konformation (oben links) und  $D_2$ -Konformation (oben rechts) des Anions, des  $PPh_4$ -Aletpats (**33b**) (unten links) und des  $PPh_4$ -Alphetpats (**33c**) (unten rechts). Farben: C schwarz, H grau, O rot, Al hellblau, P magenta.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Hydrolysestabilitäten sind in **Tabelle 23** zusammengefasst. Die Aluminat-Ester mit Ethylen-Linker sind sowohl in wässriger neutraler als auch in wässriger basischer Lösung über Wochen stabil. In schwach saurer Lösung wird das Aletbat- und Aletpat-Anion nur sehr langsam hydrolysiert, während das Alphetbat-Anion deutlich schneller hydrolysiert wird. Das stabilste Anion in stark saurer Lösung ist das Aletbat-Anion, das nach 24 h zu 50 % hydrolysiert ist, während das Aletpat-Anion bereits zu 84 % hydrolysiert ist. Das Alphetbat-Anion ist dagegen schon nach 16 h vollständig hydrolysiert.

**Tabelle 23:** Geschwindigkeit der Hydrolyse der Aluminat-Ester mit Ethylen-Linker

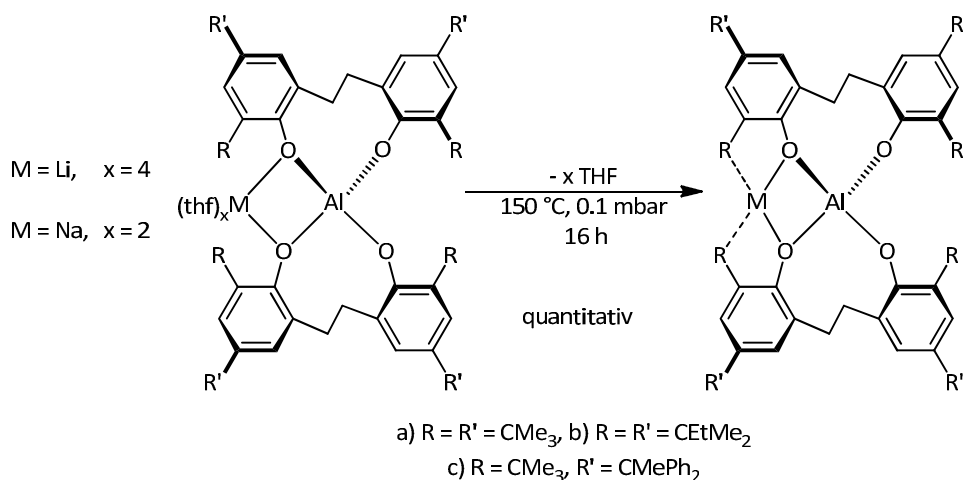
	<b>Aletbat</b>	<b>Aletpat</b>	<b>Alphetbat</b>
Hydrolysegeschwindigkeit in methanolischer Lösung	stabil	stabil	stabil
Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger Lösung	stabil	stabil	stabil
Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach alkalischer Lösung	stabil	stabil	stabil
Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, schwach alkalischer Lösung	stabil	stabil	stabil
Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark alkalischer Lösung	1.6 % pro Woche	3 % pro Woche	30 % pro Woche
Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, stark saurer Lösung	50 % nach 24 h	84 % nach 24 h	100 % nach 16 h

Die maximale Konzentration der Tetrabutylammonium-Aluminat-Ester in organischen Lösungsmitteln (**Tabelle 24**) unterstreicht die Lipophilie der halogenfreien Aluminat-Anionen. Die höchsten Löslichkeiten werden in Lösungsmitteln mit  $E_T^N$  – Werten zwischen 0,207 (Tetrahydrofuran) und 0,460 (Acetonitril) erreicht, während in polaren Lösungsmitteln die Löslichkeit erwartungsgemäß gering ist. Eine außerordentlich hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wird mit dem NBu<sub>4</sub>-Aletpat (**42c**) erreicht. Die maximale Konzentration ist in Methyl-*tert*-butylether (768 mg/mL), Diethylether (664 mg/mL) und Toluol (620 mg/mL) deutlich höher im Vergleich mit den anderen Aluminat-Estern. Eine herausragende Löslichkeit wird vor allem in Cyclohexen (249 mg/mL) erreicht.

**Tabelle 24:** Maximale Löslichkeiten von NBu<sub>4</sub>-Almebat (**13**), NBu<sub>4</sub>-Aletbat (**42a**), NBu<sub>4</sub>-Aletpat (**42b**) und NBu<sub>4</sub>-Alphetbat (**42c**) in verschiedenen Lösungsmitteln bei T = 296 K ± 2 K

Lösungsmittel	$E_T^N$	$c_{\max}$ (mg/mL) von NBu <sub>4</sub> - Almebat (13)	$c_{\max}$ (mg/mL) von NBu <sub>4</sub> - Alphetbat (42c)	$c_{\max}$ (mg/mL) von NBu <sub>4</sub> - Aletbat (42a)	$c_{\max}$ (mg/mL) von NBu <sub>4</sub> - Aletpat (42b)
Pentan	0.009	0.5	< 0.01	0.5	0.5
Hexan	0.009	1	< 0.01	1	1
Cyclohexen	0.046	5	0.5	7	249
Toluol	0.099	319	2	40	620
Diethylether	0.117	345	2	43	664
Methyl-tert-butylether	0.124	367	2	111	768
Tetrahydrofuran	0.207	564	605	570	820
Ethylacetat	0.228	664	---	378	658
Chloroform	0.257	686	550	543	590
Dichlormethan	0.309	755	---	596	532
Aceton	0.355	554	---	400	530
Acetonitril	0.460	768	---	318	660
2-Propanol	0.546	76	8	7	290
Ethanol	0.654	91	20	30	150
Methanol	0.762	14	17	24	30
Wasser	1.000	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

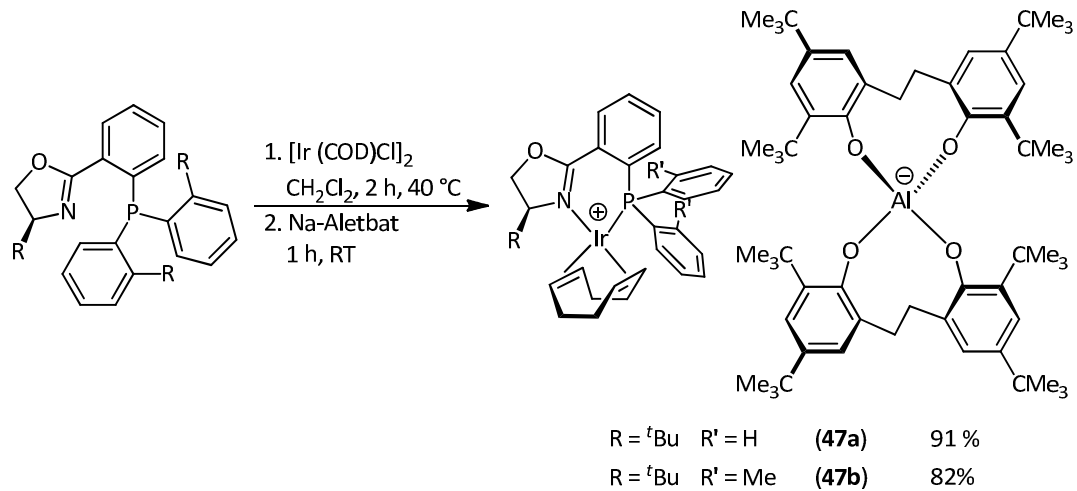
Neben den typischen Salzmetathesereaktionen lassen sich die Li(thf)<sub>4</sub>- und Na(thf)<sub>2</sub>-Aluminat-Ester ebenso wie die Alkalimetall-Almebate thermisch aktivieren. Durch Erhitzen der Salze im Vakuum können die koordinierten THF-Moleküle quantitativ entfernt werden (**Schema 94**). Dadurch lassen sich ungesättigte, „aktivierte“ Alkalimetallsalze erhalten, mit denen es möglich ist, koordinierte Chlorid-Liganden von Übergangsmetall-Komplexen oder auch Triphenylmethylchlorid zu entfernen.

**Schema 94:** Thermische Aktivierung der Alkalimetall-Aluminat-Ester

## Zusammenfassung und Ausblick

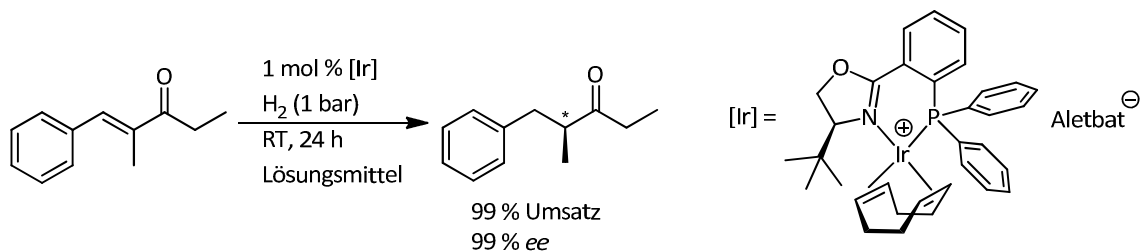
Bisher ist es allerdings noch nicht gelungen, reaktive Elektrophile wie das Triphenylmethyl-Kation durch die synthetisierten halogenfreien Aluminat-Ester zu stabilisieren.

Allerdings ist es sowohl möglich, Chlorid-Liganden von Gold-Komplexen wie  $\text{IPrAuCl}$  und  $\text{IPr}^{**}\text{AuCl}$ , als auch von Iridium-Komplexen in hohen Ausbeuten zu abstrahieren (**Schema 95**).



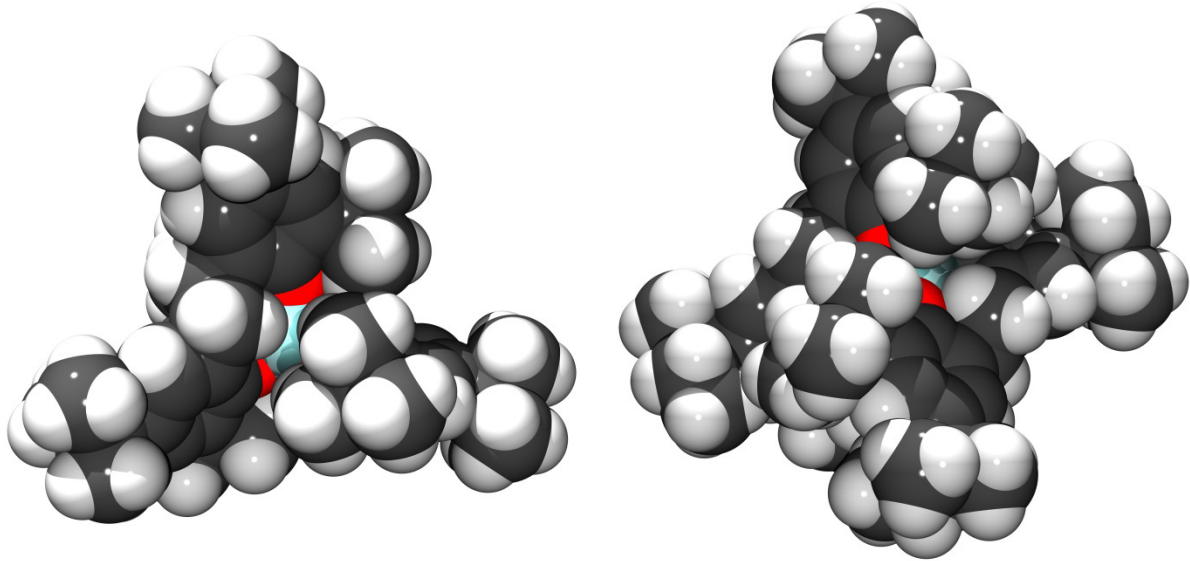
### Schema 95: Abstraktion von Chlorid-Liganden von Iridium-Komplexen mit Natriumaletbat (**44a**)

Die  $\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{cod})$ -Aletbat-Komplexe wurden erfolgreich in der enantioselektiven katalytischen Hydrierung von Enonen getestet (**Schema 96**). Dabei konnten vergleichbare Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse wie mit korrespondierenden Katalysatorkomplexen mit fluorierten, schwach koordinierenden Anionen erhalten werden.



### Schema 96: Enantioselektive katalytische Hydrierung eines Enons mit dem $[\text{Ir}(\text{PHOX1})(\text{cod})]$ -Aletbat-Komplex





**Abbildung 77:** Kalottenmodelle des Aletbat- Anions (links) und des Aletpat-Anions (rechts)

Aus den Kalottenmodellen des Aletbat- und Aletpat-Anions in **Abbildung 77** ist zu erkennen, dass durch Verwendung der Ethylen-verbrückenden Bisphenolate eine fast vollständige Abschirmung des Tetraoxoaluminiumzentrums erreicht wird. Daraus ergeben sich eine Reihe von Vorteilen und nur sehr wenige Nachteile, die im Folgenden aufgeführt sind:

**Vorteile des Aletbat- und Aletpat-Anions:**

- Herstellung dieser Anionen im Multigramm-Maßstab durch wenige Synthesestufen und in hohen Ausbeuten möglich
- Hydrolysestabil gegenüber wässriger und wässriger, basischer Lösung
- Hydrolyse in wässriger, schwach saurer Lösung erst nach Wochen
- Salzmetathesen in diversen organischen Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten durchführbar
- Geringe Tendenz zur Koordination an organische Kationen
- Hohe Löslichkeit in Lösungsmitteln mittlerer Polarität
- Nicht persistent

**Vorteile des Aletbat-Anions:**

- Durch die hohe Tendenz zur Kristallisation eignet sich das Aletbat-Anion ideal zur Isolierung und Reinigung von Salzen.
- Das Aletbat-Anion kann als Gegenion in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Iminen und Enonen eingesetzt werden. Dabei werden vergleichbare Ausbeuten und Enantioselektivitäten erreicht wie mit entsprechenden fluorierten Anionen.

**Vorteile des Aletpat-Anions:**

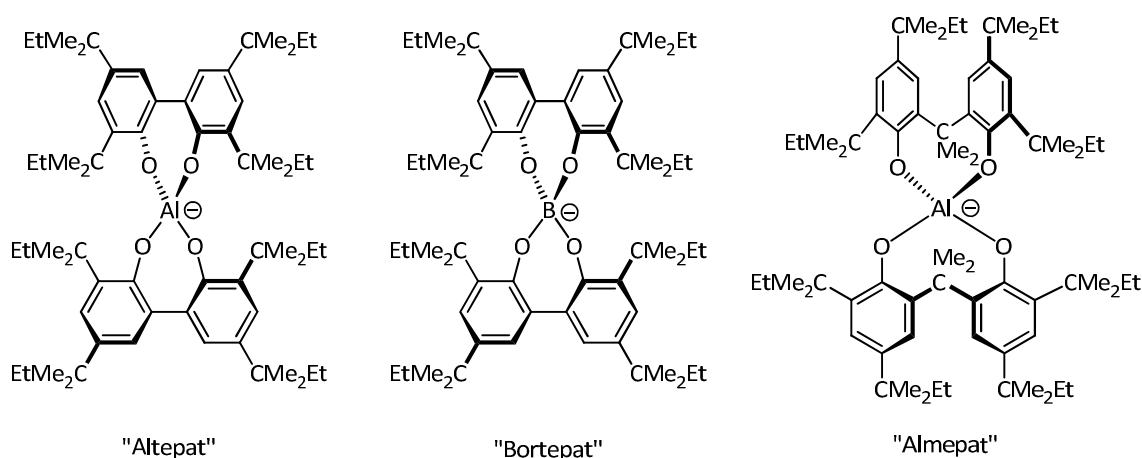
- Die herausragende Löslichkeit des Aletpat-Anions in den meisten organischen Lösungsmitteln macht dieses Anion ideal zur Solubilisierung schwerlöslicher Kationen und zu einem Gegenion für potentielle Anwendungen in flüssigem CO<sub>2</sub>.

**Nachteile:**

- Beide Anionen sind in wässrigen, stark sauren Lösungen nicht stabil und hydrolysieren innerhalb von Tagen.
- Das Aletbat-Anion ist in Lösungsmitteln geringer Polarität wie Toluol, Diethylether und Cyclohexen nur mäßig löslich.
- Die *tert*-Pentyl-Substituenten des Aletpat-Anions führen zu einer ausgeprägten Fehlordnung in der Röntgenstrukturanalyse und dadurch zu einer geringen Qualität der Kristalle.

### 8.3 Ausblick

Die in dieser Arbeit beschriebenen schwach koordinierenden Aluminat-Ester weisen alle eine sehr hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Allerdings konnte die Löslichkeit des  $\text{NBu}_4$ -Altebat-Anions von M. Wrede<sup>[59]</sup> in Pentan (33 mg/mL) nicht erreicht werden. Potentielle Aluminat- und Borat-Ester, die eine ähnliche oder sogar höhere Löslichkeit aufweisen könnten, sind in **Abbildung 78** dargestellt. Auch diese Anionen sollten in wenigen Reaktionsschritten in hohen Ausbeuten zugänglich sein. Kann dabei eine hohe Löslichkeit in den unpolaren Lösungsmitteln Pentan, Hexan oder Cyclohexan erreicht werden, besteht die Möglichkeit diese Salze auch in flüssigem oder überkritischem  $\text{CO}_2$  zu lösen.



**Abbildung 78:** noch nicht verwirklichte Aluminat- und Borat-Ester

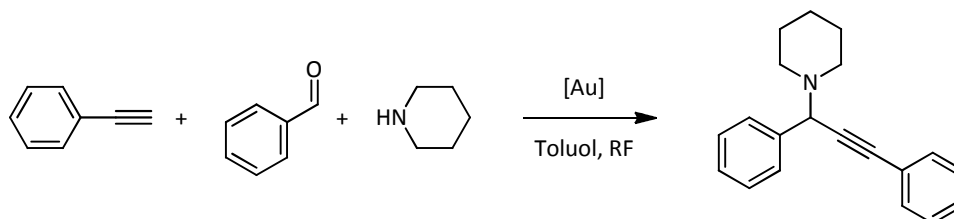
In Abschnitt **7.4.11** wurde durch cyclovoltammetrische Untersuchungen gezeigt, dass eine reversible Oxidation des Tetrabutylammonium-Aletpats möglich ist. Hier besteht die Möglichkeit einer Synthese und Isolierung eines stabilen  $\text{NBu}_4$ -Aletpat-Radikals durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen.

Zudem konnte durch cyclovoltammetrische Messungen gezeigt werden, dass das Aletpat-Anion bei einer Spannung von ca. 1.2 Volt irreversibel oxidiert wird. Durch weitere Untersuchungen der in unserem Arbeitskreis synthetisierten Tetrabutylammonium-Aluminat-Ester und Tetrabutylammonium-Borat-Ester können Rückschlüsse auf die Redoxstabilität dieser Salze gezogen werden, vor allem in Bezug auf:

1. Einfluss des Substituenten in *ortho*-Position (*tert*-Butyl vs. *tert*-Pentyl vs. 1,1-Diphenylethyl)
2. Einfluss der Linkerlänge (Altebat vs. Almebat vs. Aletbat) und
3. Einfluss des Zentralatoms (Aluminium vs. Bor)

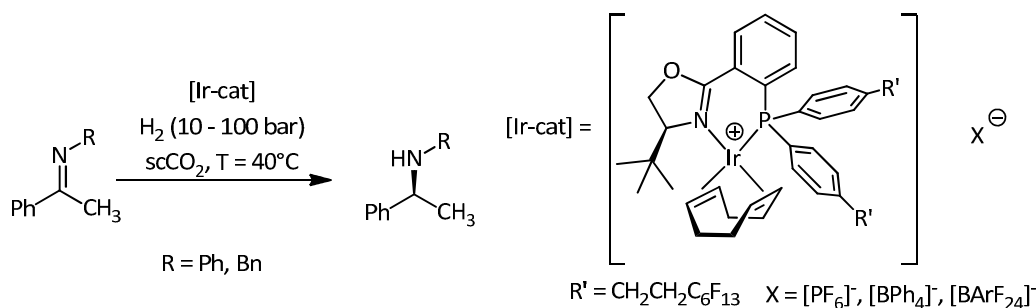
## Zusammenfassung und Ausblick

Da es möglich ist, koordinierte Chlorid-Liganden von Übergangsmetallkatalysatoren zu abstrahieren, könnte eine Anwendung des Aletbat- oder Aletpat-Anions in diversen Gold-katalysierten Reaktionen durch *in situ* Aktivierung des Katalysators möglich sein. Beispiele hierfür sind die Hashmi-Phenolsynthese, Gold-katalysierte Hydratisierungs- oder Hydroaminierungsreaktionen sowie die Dreikomponentenreaktion von Benzaldehyd, Phenylacetylen und Piperidin (**Schema 97**). Ein großer Vorteil der *in situ* Aktivierung ist dabei die Verwendung eines Natriumsalzes, wodurch auf die Verwendung von Silbersalzen, die zu Nebenreaktionen führen können, verzichtet werden kann.



**Schema 97:** Gold-katalysierte Dreikomponenten-Reaktion von Phenylacetylen, Benzaldehyd und Piperidin

Wie gezeigt werden konnte, weist das Tetrabutylammonium-Aletpat hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Hohe Löslichkeit wurde dabei auch in Cyclohexen erreicht. Da Cyclohexen einen ähnlichen  $E_T^N$ -Wert wie flüssiges  $\text{CO}_2$  besitzt, ist eine mögliche Anwendung für das Aletpat-Anion die enantioselektive katalytische Hydrierung in flüssigem oder überkritischem  $\text{CO}_2$ . Die Arbeitsgruppe um A. Pfaltz<sup>[5]</sup> hat diese Reaktion in überkritischem  $\text{CO}_2$  schon erfolgreich mit anderen schwach koordinierenden Anionen getestet (**Schema 98**). Da die Lipophilie und die damit verbundene Löslichkeit eines Stoffes eine der vielen Faktoren ist, die die Löslichkeit in flüssigem oder überkritischem  $\text{CO}_2$  beeinflussen, wäre das Aletpat-Anion durch seine herausragende Löslichkeit ein potentiell geeignetes Gegenion für eine solche Reaktion.

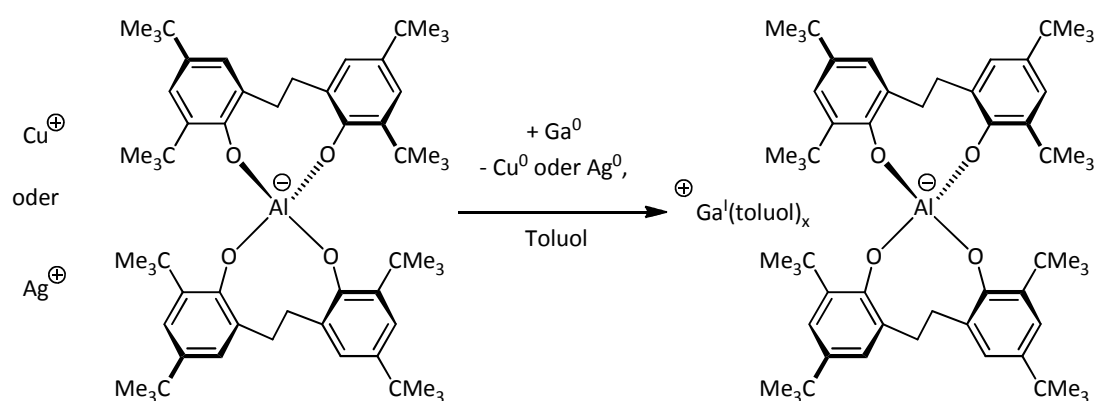


**Schema 98:** Iridium-katalysierte Hydrierung von Iminen in überkritischem  $\text{CO}_2$  nach Pfaltz *et al.*<sup>[5]</sup>

## Zusammenfassung und Ausblick

Natürlich ist die enantioselective, katalytische Hydrierung nicht die einzige Möglichkeit Katalysen in überkritischem  $\text{CO}_2$  durchzuführen. Potentielle Anwendungsgebiete für das Aletpat-Anion sind, durch geeignetes Design des kationischen Katalysators, prinzipiell viele weitere monokationische Katalysatorsysteme.

Neben dem synthetisierten  $\text{Cu}(\text{MeCN})_2$ -Aletbat (**53**) wäre noch die Synthese des lösungsmittelfreien Cu-Aletbat sowie der entsprechenden Silbersalze hochinteressant. Dadurch könnte es möglich sein, durch Umsetzung dieser Salze mit elementarem Gallium, lösliche Gallium-(I)-Komplexe herzustellen.



**Schema 99:** Mögliche Synthese eines löslichen  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Aletbat

## 9 Experimental Section / Experimenteller Teil

### 9.1 General procedures

#### General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in dry glassware under a dry and oxygen free argon atmosphere. For spectroscopic and analytic characterizations the following devices were available:

**Analytical thin layer chromatography (TLC)** was performed on Macherey & Nagel Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV254 precoated plastic sheets. Components were visualized by observation under UV light (254 nm) or aqueous KMnO<sub>4</sub> solution (1.5 g KMnO<sub>4</sub>, 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 250 mL H<sub>2</sub>O).

**Flash column chromatography** was carried out using silica gel S (0.032 mm-0.062 mm), purchased from Macherey, Nagel & Co, according to G. Nill, unless otherwise stated as noted, Celite<sup>®</sup> 545, coarse, (Fluka) was used for filtration.

**Melting points** were determined in open glass capillaries on a Gallenkamp apparatus and were not corrected.

**<sup>1</sup>H NMR** spectra were recorded at room temperature (unless otherwise stated (on the following spectrometers: Bruker ARX 250 MHz, Bruker Avance III 300 MHz, Bruker Avance DRX 300 MHz, Bruker Avance III 400 MHz, Bruker Avance DRX 500 MHz, Bruker Avance III 500 MHz and Bruker Avance III 600 MHz. The data were interpreted in first order spectra. The spectra were recorded in CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CD<sub>3</sub>CN and d<sub>6</sub>-acetone as indicated in each case. Chemical shifts are reported in  $\delta$  units relative to the solvent residual peak (CHCl<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub> at  $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm, CD<sub>2</sub>HOD in CD<sub>3</sub>OD at  $\delta_{\text{H}} = 3.31$  ppm, CDHCl<sub>2</sub> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at  $\delta_{\text{H}} = 5.32$  ppm, d<sub>5</sub>-acetone at  $\delta_{\text{H}} = 2.05$  ppm and CHD<sub>2</sub>CN in CD<sub>3</sub>CN at  $\delta_{\text{H}} = 1.94$  ppm).<sup>[150]</sup> The following abbreviations are used to indicate the signal multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), qi (quintet), sext (sextet), dd (doublet of doublet), dt (doublet of triplet), ddd (doublet of doublet of doublet), etc., bs (broad singulett), m (multiplet). All NMR spectra were integrated and processed using Bruker TopSpin 3.0.b.8 software.

**$^{13}\text{C}$  NMR** spectra were recorded at room temperature (unless otherwise stated) on the following spectrometers: Bruker Avance III 300 MHz (75 MHz), Bruker Avance DRX 300 MHz (75 MHz), Bruker Avance III 400 MHz (100 MHz), Bruker Avance DRX 500 MHz (125 MHz), Bruker Avance III 500 MHz (125 MHz), Bruker Avance III 600 MHz (150 MHz). The spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  and  $d_6$ -acetone as indicated in each case. Chemical shifts are reported in  $\delta$  units relative to the solvent signal:  $\text{CDCl}_3$  [ $\delta_{\text{C}} = 77.16$  ppm (central line of the triplet)],  $\text{CD}_3\text{OD}$  [ $\delta_{\text{C}} = 49.00$  ppm (central line of the septet)],  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  [ $\delta_{\text{C}} = 53.84$  ppm (central line of the quintet)],  $\text{CD}_3\text{CN}$  [ $\delta_{\text{C}} = 1.32$  ppm (central line of the triplet)] and  $d_6$ -acetone [ $\delta_{\text{C}} = 29.84$  ppm (central line of the septet)]. If no coupling constants are given, the multiplicity refers to  $^1\text{H}$ -decoupled spectra, otherwise the coupling constants belong to heteroatoms.

**High resolution mass spectra (HR-MS)** were either recorded on the JEOL JMS-700 (EI, FAB), Finnigan MAT LCQ (ESI) or Bruker ICR Apex-Qe (HR-ESI) spectrometer at the Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

**Infrared-spectroscopy (IR)** were carried out at a Bruker Vector 22 FTIR. The state of the absorption bands are indicated in wave lengths  $\tilde{\nu}$  with the unit  $\text{cm}^{-1}$ . The following abbreviations are used to indicate the signal strength: w (weak), m (middle) and s (strong).

**X-Ray diffraction** were carried out at the Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg by Dr. F. Rominger and his co-workers at the following devices: Bruker Smart 1000 diffraktometer and Bruker Smart Apex diffraktometer. For analysis and graphical representation of the data the following software were used: PoVRay 3.6<sup>[151]</sup> and Ortep3v2.<sup>[152]</sup>

**Elemental Analyses** were carried out at Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg at a Elementar vario EL and a Elementar vario MIKRO cube device.

**High Performance Liquid Chromatography (HPLC)** was carried out on HP 1090 or HP 1100 instruments from Hewlett-Packard. Operation and analysis were under control of HP Chemstation<sup>®</sup> software. As silica gel column for determination of diastereomeric ratio the prefabricated column LiChroCART<sup>®</sup> SiO<sub>2</sub> (250 x 4.6 mm, 7 μm) from Merck was used. As chiral columns for determination of enantiomeric excess, the following prefabricated columns from Daicel were used:

Chiralcel<sup>®</sup> OD-H (250 x 4.6 mm, 5 μm) with guard cartridge OD-H (10 x 4 mm, 5 μm),

Chiralcel<sup>®</sup> OJ-H (250 x 4.6 mm, 5 μm) with guard cartridge OJ-H (10 x 4 mm, 5 μm).

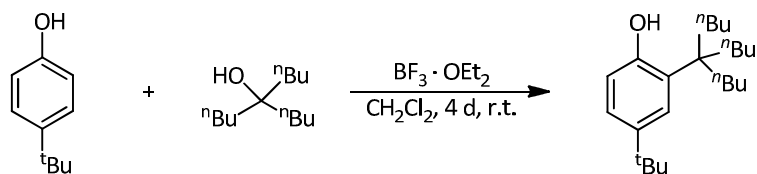
### Reagents and Solvents

Solvents were purchased from the chemical store at Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg and distilled prior use (unless stated otherwise). Dry solvents were prepared according to standard procedures and stored under argon and appropriately sized molecular sieves. Absolute THF, diethyl ether, toluene, dichloromethane and acetonitrile were purchased from Sigma-Aldrich (Chromasolv<sup>®</sup>) and purified by a solvent purification system (MBraun, MB SPS-800, filter material: MB-KOL-A, MB-KOL-M; catalyst: MB-KOL-C). Chemicals except solvents were either purchased from the chemical store at Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg or from commercial laboratory suppliers, unless reported otherwise. Deuterated Solvents for NMR-spectroscopy were purchased from Deutero GmbH or euriso-top.



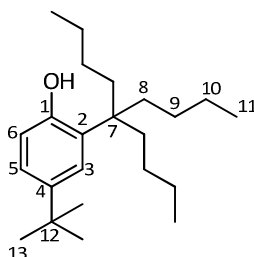
## 9.2 Syntheses

### 9.2.1 4-(*tert*-Butyl)-2-(5-butylnonane-5-yl)phenol (1)



A flask was charged with 2,4-di-*tert*-butylphenol (601 mg, 4.0 mmol, 2 eq) and borontrifluoride diethyl etherate (0.25 mL, 2.0 mmol, 1 eq) in 1 mL dichloromethane. 4-(*tert*-butyl)-2-(5-butylnonane-5-yl)phenol (400 mg, 2.0 mmol, 1 eq) was added slowly via syringe and the solution stirred at room temperature for 4 d. After removing the solvent *in vacuo* the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane/diethyl ether 20:1, *R<sub>f</sub>* = 0,43), to give the title product as a light yellow oil.

**Yield:** 330 mg (1.0 mmol, 50 %)



**Molecular formula:** C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O (M = 332.56 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.86 (t, 9 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-11), 0.99 – 1.09 (m, 6 H, H-9), 1.23 – 1.31 (m, 15 H, H-10 and H-13), 1.76 – 1.85 (m, 6 H, H-8), 4.75 (s, 1 H, O-H), 6.55 (d, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H-6), 7.04 (dd, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5), 7.18 (d, 1 H, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 14.4 (C-11), 24.0 (C-10), 26.7 (C-9), 31.7 (C-13), 34.5 (C-12), 35.6 (C-8), 44.1 (C-7), 116.1 (C-6), 123.4 (C-5), 127.0 (C-3), 132.7 (C-2), 142.8 (C-4), 152.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

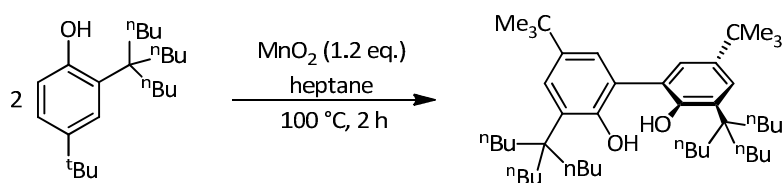
[M-H]<sup>-</sup> = C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>O: found: 331.30045 calc.: 331.30064

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3610 (w), 3524 (m), 2957 (s), 2872 (s), 1709 (w), 1606 (w), 1506 (m), 1468 (m), 1405 (m), 1377 (m), 1363 (m), 1335 (w), 1265 (m), 1168 (w), 1141 (w), 1126 (w), 1085 (m), 897 (w), 817 (m), 728 (w).

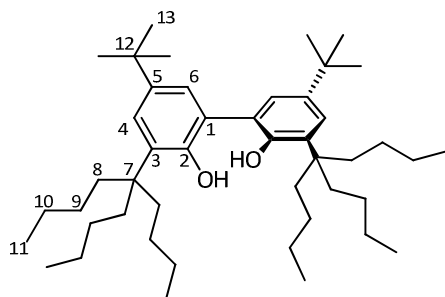
**Elemental analysis No. 31228**

	C	H
Calculated for C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> O:	83.07	12.12
Found:	83.34	12.19

**9.2.2 5,5'-Di-tert-butyl-3,3'-bis(5-butylnonane-5-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (2)**

A flask was charged with 0.77 g (2.1 mmol) 4-(tert-butyl)-2-(5-butylnonane-5-yl)phenol (**1**) in 8 mL heptane. Manganese dioxide (0.18 g, 2.1 mmol, 1.2 eq) was added and the suspension was heated for 19 h under reflux conditions. After cooling to room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane, *R<sub>f</sub>* = 0.35), to give the title product as a light yellow oil.

**Yield:** 0.48 g (0.7 mmol, 55 %)



**Molecular formula:** C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub> (M = 663.11 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.19 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 0.89 (t, 9 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-11), 1.04 – 1.17 (m, 6 H, H-9), 1.26 – 1.32 (m, 6 H, H-10), 1.33 (s, 9 H, H-13), 1.76 – 1.95 (m, 6 H, H-8), 5.11 (s, 1 H, O-H), 7.04 (d, 1 H, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-4), 7.31 (d, 1 H, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 14.4 (C-11), 24.0 (C-10), 26.9 (C-9), 31.8 (C-13), 34.7 (C-12), 35.5 (C-8), 44.6 (C-7), 122.6 (C-1), 125.1 (C-6), 127.9 (C-4), 133.8 (C-3), 142.9 (C-5), 150.1 (C-2).

**HR-MS (ESI<sup>+</sup>)**

$[\text{M} + \text{Na}]^+ = \text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{NaO}_2$ : found: 685.58938 calc.: 685.58940

$[\text{M} + \text{K}]^+ = \text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{KO}_2$ : found: 701.56332 calc.: 701.56334

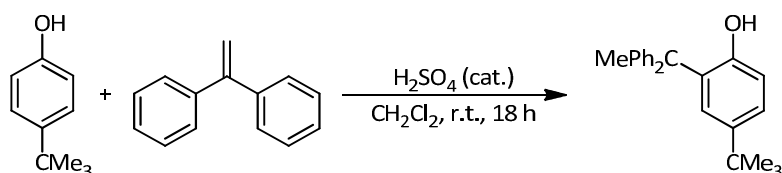
$[\text{M} + \text{NMe}_3]^+ = \text{C}_{49}\text{H}_{87}\text{NO}_2$ : found: 722.68121 calc.: 722.68096

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3610 (w), 3524 (m), 2957 (s), 2872 (s), 1709 (w), 1606 (w), 1506 (m), 1468 (m), 1405 (m), 1377 (m), 1363 (m), 1335 (w), 1265 (m), 1168 (w), 1141 (w), 1126 (w), 1085 (m), 897 (w), 817 (m), 728 (w).

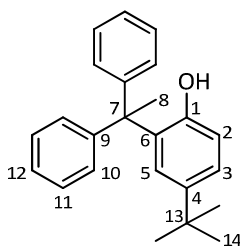
**Elemental analysis No. 32038**

	C	H
Calculated for $\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{O}_2$ :	83.32	11.86
Found:	83.61	11.93

**9.2.3 4-(*tert*-Butyl)-2-(1,1-diphenylethyl)phenol (3)**

To a solution of 30.0 g (0.2 mol) 4-*tert*-butylphenol and 18.0 g (0.1 mol, 0.5 eq) diphenylethene in 200 mL dichloromethane, slowly 2 mL of concentrated sulfuric acid was added. The solution was stirred for 18 h at room temperature. After adding of 150 mL NaOH solution (1 M) and stirring for additional 30 min the phases were separated. The organic layer was extracted with NaOH solution (1 M) and brine. The organic layer was dried with  $\text{MgSO}_4$ , and the solvent was removed *in vacuo* to give a brown viscous oil. Pentane (20 mL) was added and the crude product was crystallized at  $-20^\circ\text{C}$  in two days. After filtration the product was washed with a small amount of pentane and dried *in vacuo*.

**Yield:** 21.4 g (0.65 mol, 65 %)



**Molecular formula:** C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O (M = 330.46 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.09 (s, 9 H, H-14), 2.14 (s, 3 H, H-8), 4.26 (s, 1 H, O-H), 6.66 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, H-2), 6.80 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5), 6.96 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3), 7.14 -7.20 (m, 6 H, H-10 and H-12), 7.14 -7.20 (m, 4 H, H-11).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

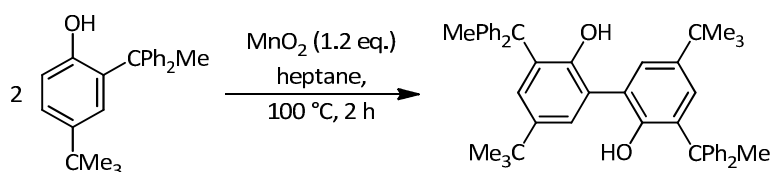
$\delta$  (ppm) = 28.9 (C-8), 31.5 (C-14), 34.3 (C-13), 51.4 (C-7), 117.3 (C-2), 125.0 (C-3), 126.6 (C-5), 126.8 (C-12), 128.4 (C-10), 128.6 (C-11), 133.8 (C-6), 143.1 (C-4), 146.9 (C-9), 151.17 (C-1).

**HR-MS (EI<sup>+</sup>)**

[M]<sup>+</sup> = C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O: found: 330.1983 calc.: 330.1983

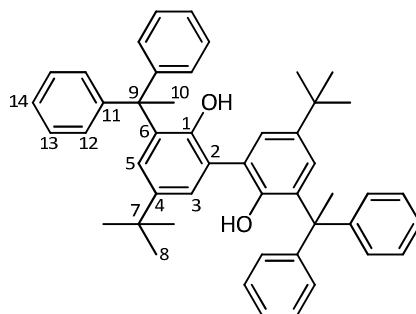
The spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[93]</sup>

## 9.2.4 Synthesis of 5,5'-di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (**4**)



A flask was charged with 3.54 g (10.6 mmol) 4-(*tert*-butyl)-2-(1,1-diphenylethyl)phenol (**3**) in 20 mL heptane. Manganese dioxide (1.2 g, 12.6 mmol, 1.2 eq) was added and the suspension was heated for 2 h under reflux conditions. After cooling to room temperature, the suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo* to give a yellow foam. Recrystallization from acetonitrile gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 1.93 g (2.9 mmol, 55 %)



**Molecular formula:** C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (M = 658.90 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.18 (s, 18 H, H-8), 2.33 (s, 6 H, H-10), 5.17 (s, 2 H, OH), 6.76 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5), 7.18 – 7.37 (m, 22 H, H-3, H-12, H-13 and H-14).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 28.1 (C-10), 31.5 (C-8), 34.3 (C-7), 52.1 (C-9), 125.4 (C-2), 126.2 (C-14), 126.7 (C-3), 128.1 (C-5), 128.2 (C-12/13), 128.4 (C-12/13), 135.3 (C-6), 142.9 (C-4), 147.9 (C-11), 149.0 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>+</sup>)**

[M-H]<sup>+</sup> = C<sub>48</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>: found: 657.37331 calc.: 657.37380

**IR (KBr)**

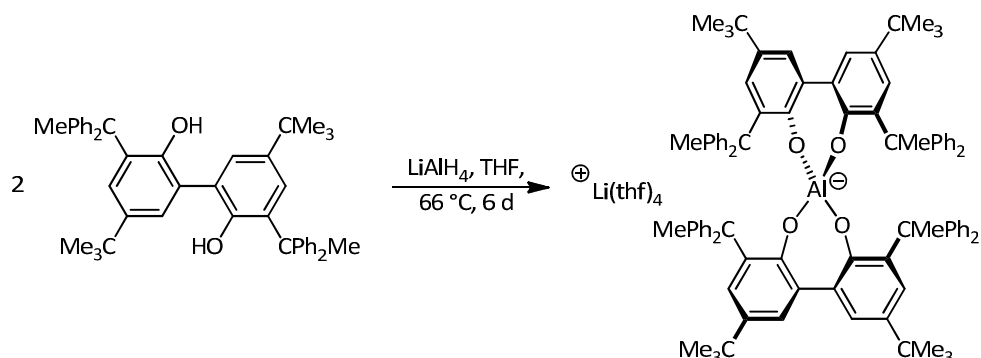
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3505 (w), 3057 (w), 3028 (w), 2964 (m), 2868 (w), 1958 (w), 1888 (w), 1740 (w), 1598 (w), 1492 (w), 1460 (w), 1443 (w), 1417 (w), 1406 (w), 1363 (w), 1316 (w), 1270 (w), 1226 (w), 1206 (w), 1121 (w), 1091 (w), 1065 (w), 1027 (w), 1002 (w), 969 (w), 927 (w), 886 (w), 843 (w), 830 (w), 817 (w), 791 (w), 768 (w), 754 (m), 700 (w), 682 (w), 659 (w), 641 (w), 619 (w).

**Elemental analysis No.35971**

	C	H
Calculated for C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> :	87.50	7.65
Found:	86.97	7.79

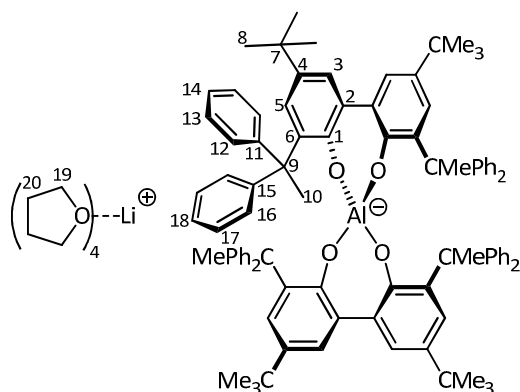
**Melting point:** 193 °C

### 9.2.5 Synthesis of Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium alphebate (5)



Under inert gas a solution of 5,5'-di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (**4**) (1.3 g, 2.0 mmol, 2 eq) in 10 ml dry THF was added slowly to a solution of  $\text{LiAlH}_4$  (38.0 mg, 1 mmol) in 3 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 6 d, and filtered through Celite. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colorless foam was recrystallized from THF/pentane.

**Yield:** 1.60 g (0.99 mmol, 99 %).



**Molecular formula:**  $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{AlLiO}_8$  ( $M = 1636.13$  g/mol)

**$^1\text{H}$  NMR (600.24 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.10 (s, 36 H, H-8), 1.74 (s, 12 H, H-10), 1.76 – 1.80 (m, 16 H, H-20), 3.61 – 3.65 (m, 16 H, H-19), 6.30 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-5), 6.87 (d, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, H-12/16), 6.93 – 6.97 (m, 8 H, H-12/16), 7.05 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3), 7.05 – 7.09 (m, 12 H, H-13 and H-14 or H-16 and H-17), 7.14 – 7.19 (m, 12 H, H-13 and H-14 or H-16 and H-17).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.93 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 26.0 (C-20), 29.4 (C-10), 32.0 (C-8), 34.2 (C-7), 53.4 (C-9), 67.9 (C-19), 125.0 (C-14/18), 125.4 (C-14/18), 127.5 (C-12/13/16/17), 127.7 (C-12/13/16/17), 127.8 (C-5), 128.8 (C-3), 129.1 (C-12/13/16/17), 130.1 (C-12/13/16/17), 133.1 (C-2), 137.3 (C-4), 138.4 (C-6), 150.5 (C-11/15), 153.7 (C-11/15), 156.4 (C-1).

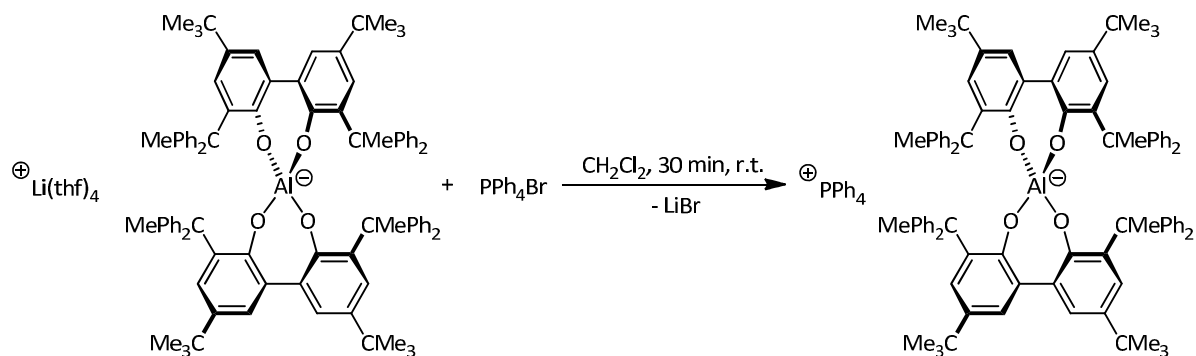
**HR-MS (ESI)**

$[\text{M}]^- = \text{C}_{96}\text{H}_{96}\text{AlO}_4$ : found: 1339.71327 calc.: 1339.71295

**IR (KBr)**

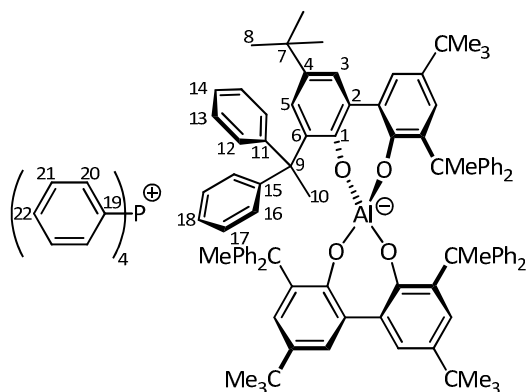
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3056 (w), 2960 (w), 1598 (w), 1492 (w), 1435 (m), 1403 (w), 1361 (w), 1277 (w), 1223 (w), 1134 (w), 1047 (w), 1028 (w), 873 (w), 798 (w), 760 (w), 728 (w), 698 (s), 637 (w), 616 (w).

**Melting point:** 214 °C

**9.2.6 Tetraphenylphosphonium alphebate (6)**

Under inert gas, tetraphenylphosphonium bromide (83 mg, 0.2 mmol) was added to a solution of tetrakis(tetrahydrofuran)lithium alphebate (**5**) (327 mg, 0.2 mmol, 1 eq) in 10 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (LiBr) precipitated. After stirring for 30 min at room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from diethyl ether gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 240 mg (0.14 mmol, 71 %).



**Molecular formula:** C<sub>120</sub>H<sub>116</sub>AlO<sub>8</sub>P (M = 1680.15 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.09 (s, 36 H, H-8), 1.73 (s, 12 H, H-10), 6.29 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.86 (d, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H-12/16), 6.92 – 6.96 (m, 8 H, H-12/16), 7.04 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.05 – 7.09 (m, 12 H, H-13 and H-14 or H-16 and H-17), 7.14 – 7.19 (m, 12 H, H-13 and H-14 or H-16 and H-17), 7.81 – 7.87 (m, 16 H, H-20 u. H-21), 7.95 – 8.02 (m, 4 H, H-22).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 29.6 (C-10), 32.0 (C-8), 34.3 (C-7), 53.5 (C-9), 118.9, (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 89.5 Hz, C-19), 125.0 (C-14/18), 125.4 (C-14/18), 127.6 (C-12/13/16/17), 127.7 (C-12/13/16/17), 127.8 (C-5), 128.8 (C-3), 129.1 (C-12/13/16/17), 130.2 (C-12/13/16/17), 131.3, (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.0 Hz, C-20), 133.2 (C-2), 135.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.3 Hz, C-21), 136.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.9 Hz, C-22), 137.4 (C-4), 138.4 (C-6), 150.5 (C-11/15), 153.8 (C-11/15), 156.5 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup> =	C <sub>96</sub> H <sub>96</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 1340.71378	calc.: 1340.71374
[M] <sup>+</sup> =	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> P:	found: 339.12954	calc.: 339.12971

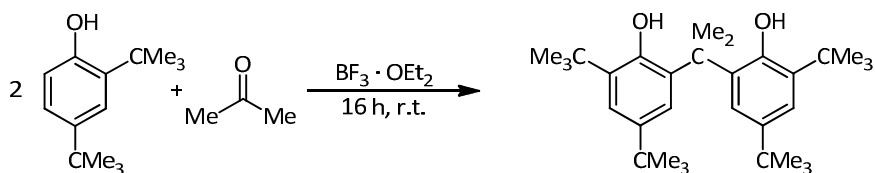
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2957 (s), 2866 (w), 1603 (w), 1511 (w), 1472 (s), 1442 (m), 1416 (w), 1388 (w), 1360 (w), 1320 (w), 1285 (m), 1268 (m), 1238 (w), 1202 (w), 1170 (w), 1109 (w), 1019 (w), 918 (w), 873 (s), 840 (w), 808 (w), 776 (w), 765 (w), 742 (w), 694 (w), 652 (w), 629 (w), 613 (w).

**Melting point:** 310 °C

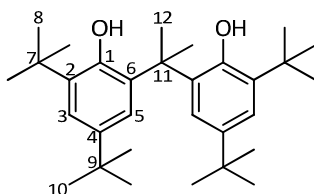


### 9.2.7 6,6'-(Propane-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (7)



Under inert gas conditions, borontrifluoride diethyl etherate (5.6 ml, 46.0 mmol, 1 eq) was slowly added to a solution of 2,4-di-*tert*-butylphenol (19.0 g, 92 mmol, 2 eq) in acetone (2.6 g, 46.0 mmol, 1 eq) at room temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 h; then, Methanol at 0 °C was added and stirred for 1 h. The resulting suspension was filtered, and the crude product was washed with methanol (0 °C). The crude product was purified by recrystallization from acetic acid.

**Yield:** 10.5 g (23.1 mmol, 50 %)



**Molecular formula:** C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (M = 452.7 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.23 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.30 (s, 9 H, H-8), 1.37 (s, 9 H, H-10), 1.75 (s, 6 H, H-12), 5.00 (s, 2 H, OH), 7.32 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, H-5), 7.43 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.45 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 28.9 (C-12), 29.5 (C-8), 31.7 (C-10), 34.7 (C-9), 35.2 (C-7), 40.4 (C-11), 119.7 (C-3), 124.0 (C-5), 130.7 (C-6), 137.4 (C-2), 143.0 (C-4), 151.8 (C-1).

**HR-MS (EI<sup>+</sup>)**

[M]<sup>+</sup> = C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>: found: 452.3662 calc.: 452.3654

**IR (KBr)**

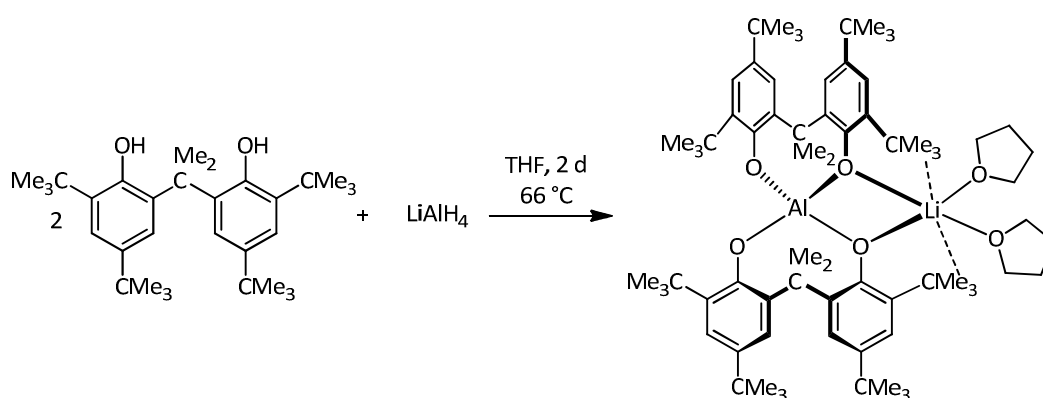
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3465 (s), 2963 (s), 2909 (m), 2872 (m), 1467 (m), 1438 (m), 1418 (w), 1392 (m), 1362 (m), 1331 (w), 1296 (w), 1272 (w), 1250 (w), 1220 (m), 1199 (m), 1163 (m), 876 (w), 821 (w), 796 (w), 771 (w).

**Elemental analysis No. 35706**

	<b>C</b>	<b>H</b>
Calculated for C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> :	82.24	10.69
Found:	82.05	10.72

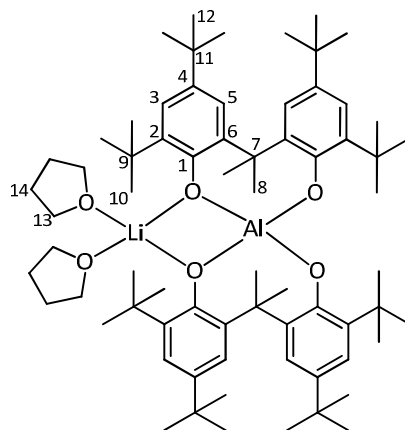
**Melting point:** 191 °C

**9.2.8 Bis(tetrahydrofuran)lithium almebate (8)**



Under inert gas a solution of 6,6'-(propane-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**7**) (1.8 g, 4.0 mmol, 2 eq) in 12 ml dry THF was added slowly to a solution of LiAlH<sub>4</sub> (38.0 mg, 1 mmol) in 3 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 2 d, then filtered through Celite. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colorless foam was recrystallized from THF/pentane.

**Yield:** 1.6 g (1.5 mmol, 75 %)



**Molecular formula:**  $C_{70}H_{108}AlLiO_6$  ( $M = 1079.52$  g/mol)

**$^1H$  NMR (300.08 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.72 – 1.32 (br s, 36 H, H-10), 1.25 (s, 36 H, H-12), 1.75 – 1.82 (m, 8 H, H-14), 1.67 – 2.01 (br s, 12 H, H-8), 3.56 – 3.68 (m, 8 H, H-13), 6.82 – 6.95 (br s, 4 H, H-5), 7.27 (d, 4 H,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, H-3).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75.45 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-14), 28.9 (C-10), 29.5 (C-12), 32.3 (C-8), 34.5 (C-11), 35.6 (C-9), 42.8 (C-7), 68.0 (C-13), 120.8 (C-3), 123.2 (C-5), 136.1 (C-4), 137.3 (C-2), 138.6 (C-6), 157.2 (C-1).

**HR-MS (ESI):**

$[M]^- = C_{62}H_{92}AlO_4$ : found: 927.67914 calc.: 927.68165

**IR (KBr):**

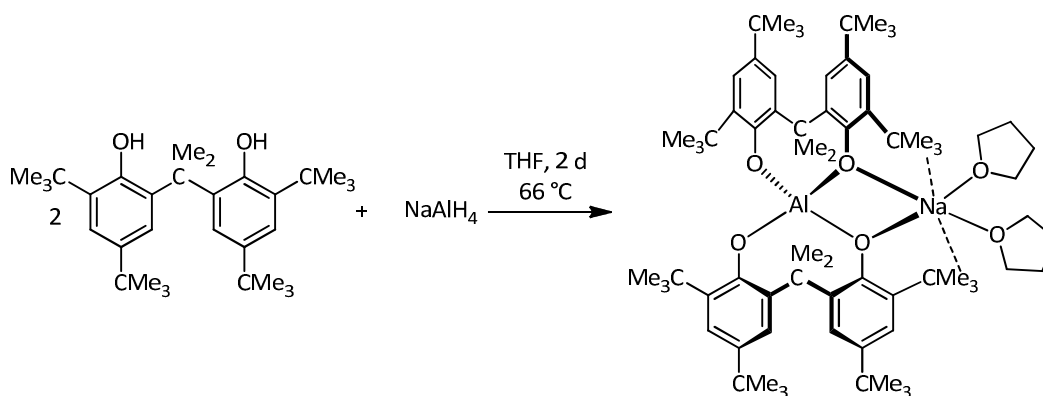
$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3472 (br s), 2957 (s), 2870 (m), 1623 (w), 1477 (s), 1435 (s), 1390 (m), 1360 (m), 1295 (m), 1271 (m), 1237 (m), 1202 (m), 1178 (m), 1044 (w), 880 (m), 830 (w), 783 (w), 775 (w), 660 (w), 611 (w).

**Elemental analysis No. 31767**

	C	H
Calculated for $C_{70}H_{108}AlLiO_6$ :	77.88	10.08
Found:	74.99	10.21

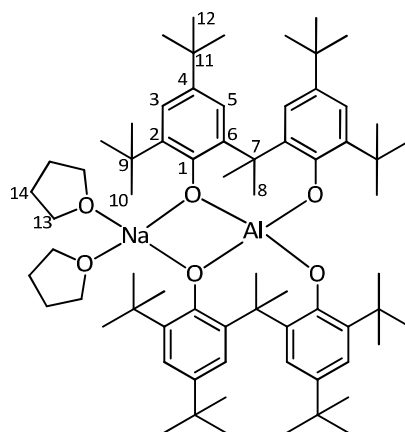
**Melting point:** 141 °C

### 9.2.9 Bis(tetrahydrofuran)sodium almebate (9)



Under inert gas a solution of 6,6'-(propane-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**7**) (13.6 g, 30.0 mmol, 2 eq) in 90 ml dry THF was added slowly to a solution of NaAlH<sub>4</sub> (0.87 g, 15.0 mmol, 1 eq) in 10 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 2 d, and filtered through Celite. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colorless foam was recrystallized from THF/pentane.

**Yield:** 11.5 g (10.6 mmol, 70 %)



**Molecular formula:** C<sub>70</sub>H<sub>108</sub>AlNaO<sub>6</sub> (M = 1095.57 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.65 – 1.32 (br s, 36 H, H-10), 1.26 (s, 36 H, H-12), 1.75 – 1.82 (m, 8 H, H-14), 1.67 – 2.01 (br s, 12 H, H-8), 3.56 – 3.68 (m, 8 H, H-13), 6.78 – 6.98 (br s, 4 H, H-5), 7.27 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.45 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

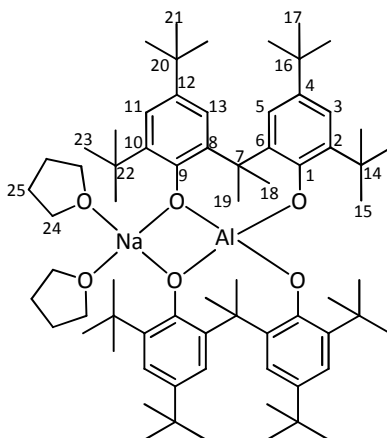
$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-14), 28.9 (C-10/12), 29.5 (C-10/12), 32.3 (C-8), 34.5 (C-9/11), 35.6 (C-9/11), 42.8 (C-7), 68.0 (C-13), 120.8 (C-3), 123.3 (C-5), 136.1 (C-4), 137.3 (C-2), 138.7 (C-6), 157.2 (C-1).

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.66 – 1.22 (br s, 36 H, H-10), 1.25 (s, 36 H, H-12), 1.64 – 2.13 (m, 20 H, H-8 and H-14), 3.64 – 3.83 (m, 8 H, H-13), 6.75 – 7.00 (br s, 4 H, H-5), 7.24 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.56 MHz CD<sub>3</sub>OD, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.5 (C-14), 31.9 (C-10), 32.5 (C-12), 34.9 (C-11), 35.3 (C-8), 36.1 (C-9), 43.3 (C-7), 68.9 (C-13), 121.3 (C-3), 123.7 (C-5), 137.0 (C-4), 138.0 (C-2/6), 139.5 (C-2/6), 157.5 (C-1).

**<sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 215 K)**

$\delta$  (ppm) = 0.40 – 0.80 (br s, 18 H, CMe<sub>3</sub>), 1.20-1.35 (br s, 36 H, CMe<sub>3</sub>), 1.38 - 70 (br s, 24 H, CMe<sub>3</sub> and H-18/19), 1.82 – 1.92 (br s, 8 H, H-25), 1.93 – 2.20 (br s, 6 H, H-18/19), 3.70 – 3.81 (br s, 8 H, H-24), 6.65 – 6.85 (br s, 2 H, Ar-H), 6.95 – 7.07 (br s, 2 H, Ar-H), 7.08 -7.32 (br s, 4 H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.75 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 215 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 26.5, 31.2, 31.5, 32.0, 32.4, 34.8, 34.9, 35.6, 35.7, 42.9, 68.8, 121.4 (C<sub>Ar</sub>), 122.7 (C<sub>Ar</sub>) 124.2 (C<sub>Ar</sub>), 136.2 (C<sub>Ar</sub>) 137.1 (C<sub>Ar</sub>), 137.3 (C<sub>Ar</sub>), 137.7 (C<sub>Ar</sub>), 138.2 (C<sub>Ar</sub>), 138.9 (C<sub>Ar</sub>), 156.7 (C<sub>Ar</sub>).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M]<sup>-</sup> = C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 927.67930 calc.: 927.68110

**IR (KBr)**

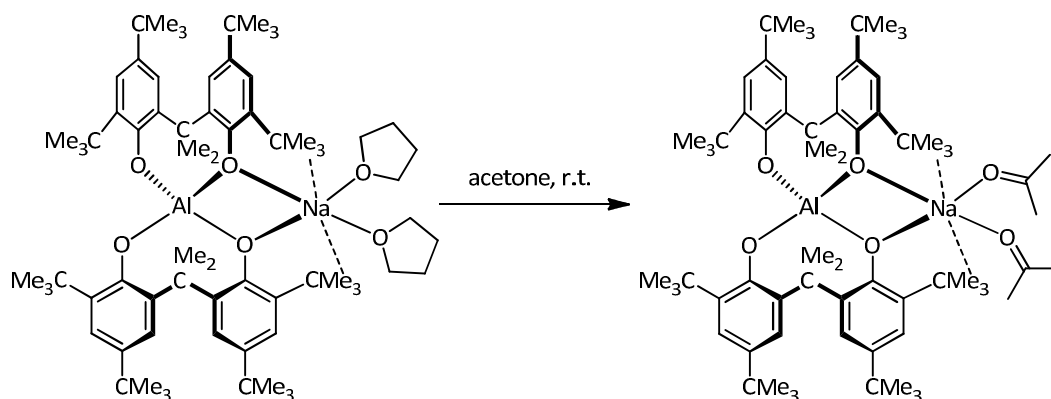
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3472 (br s), 2961 (s), 2870 (m), 1621 (w), 1477 (m), 1434 (s), 1389 (m), 1360 (m), 1271 (m), 1236 (m), 1202 (m), 1179 (m), 1049 (w), 885 (m), 832 (m), 783 (m), 775 (w), 751 (w), 660 (w), 610 (w).

**Elemental analysis No. 33085**

	<b>C</b>	<b>H</b>
Calculated for C <sub>70</sub> H <sub>108</sub> AlNaO <sub>6</sub> :	76.74	9.94
Found:	76.52	9.54

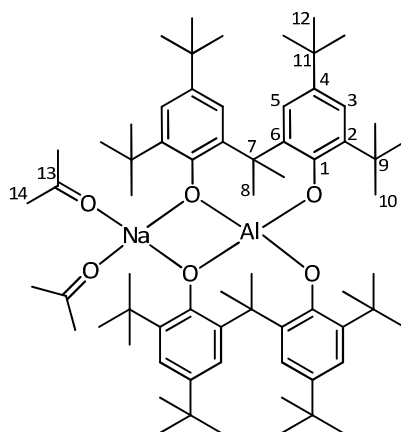
**Melting point:** 237 °C (decomposition)

## 9.2.10 Bis(acetone)sodium almebate (10)



The ligand exchange at sodium was performed by dissolving bis(tetrahydrofuran)sodium almebate (**9**) (1.56 g, 1.41 mmol) in acetone. Removal of the solvent *in vacuo* and recrystallization from acetone/pentane gave the product quantitatively.

**Yield:** 1.51 g (1.40 mmol, 99 %)



**Molecular formula:** C<sub>68</sub>H<sub>104</sub>AlNaO<sub>6</sub> (M = 1057.52 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.13 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.65 – 1.31 (br s, 36 H, H-10), 1.25 (s, 36 H, H-12), 1.75 – 2.08 (br s, 12 H, H-8), 2.08 (s, 12 H, H-14), 6.80 – 6.95 (br s, 4 H, H-5), 7.27 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.45 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 30.2 (C-14), 30.5 (C-10), 31.4 (C-12), 32.2 (C-8), 34.4 (C-11), 35.4 (C-9), 42.6 (C-7), 120.6 (C-3), 123.1 (C-5), 136.0 (C-4), 137.1 (C-2), 138.5 (C-6), 157.1 (C-1), 209.9 (C-13).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M]<sup>-</sup> = C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 927.67911 calc.: 927.68165

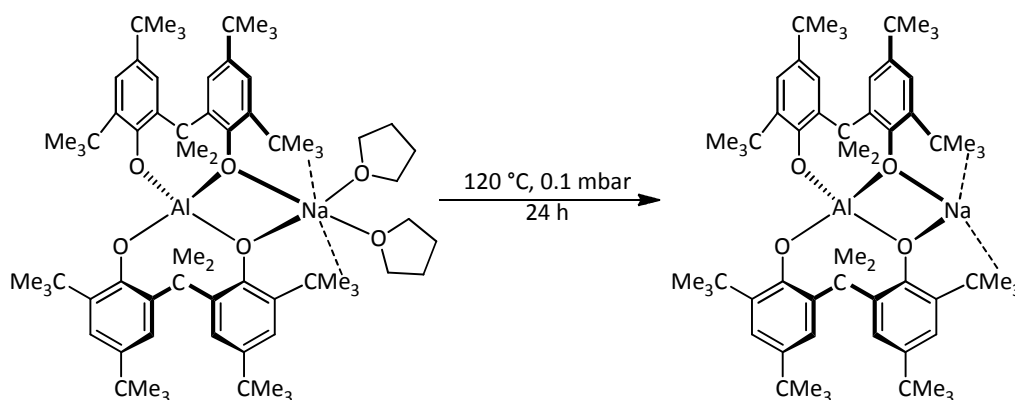
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3413 (br s), 2961 (s), 2868 (m), 1710 (w), 1620 (w), 1478 (m), 1433 (s), 1389 (w), 1360 (w), 1271 (m), 1233 (m), 1202 (m), 1157 (w), 928 (w), 878 (m), 832 (w), 783 (w), 776 (w), 660 (w), 611 (w).

**Elemental analysis No. 32421**

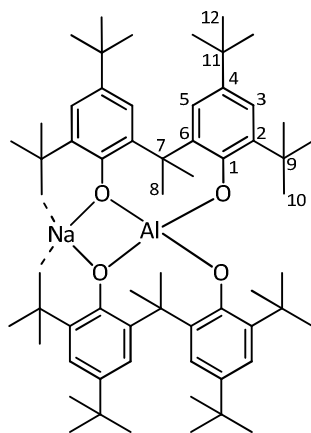
	C	H
Calculated for C <sub>68</sub> H <sub>104</sub> AlNaO <sub>6</sub> :	76.51	9.82
Found:	76.44	10.02

**Melting point:** 253 °C

**9.2.11 Sodium almebate (11)**

This compound was obtained by elimination of the THF ligands at 120 °C and 0.1 mbar over 24 h in the solid state. The product was obtained as a colorless solid in quantitative yield.

**Yield:** 0.22 g (0.22 mmol, 99 %)



**Molecular formula:** C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlNaO<sub>4</sub> (M = 951.31 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.23 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 0.40 – 1.33 (br s, 72 H, H-10 and H-12), 1.62 – 2.04 (br s, 12 H, H-8), 6.78 – 6.96 (br s, 4 H, H-5), 7.27 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.95 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 30.3 (C-10), 31.5 (C-12), 32.3 (C-8), 34.5 (C-11), 35.5 (C-9), 42.7 (C-7), 120.7 (C-3), 123.2 (C-5), 136.0 (C-4), 137.2 (C-2), 138.5 (C-6), 157.1 (C-1).

**<sup>1</sup>H NMR (400.12 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 0.10 – 1.05 (br s, 18 H, H-10/12), 1.28 (s, 36 H, H-10/12), 1.06 – 1.72 (br s, 18 H, H-10/12), 1.75 – 2.45 (br s, 12 H, H-8), 6.80 – 7.18 (br s, 8 H, H-3 and H-5).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.66 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 29.5 (C-10), 30.5 (C-12), 31.9 (C-8), 34.5 (C-11), 35.3 (br s C-9), 43.0 (C-7), 124.4 (br s, C-3), 124.4 (C-5), 136.9 (br s, C-4), 138.5 (br s, C-2/6), 139.5 (br s, C-2/6), 153.7 (br s, C-1).

**HR-MS (ESI)**

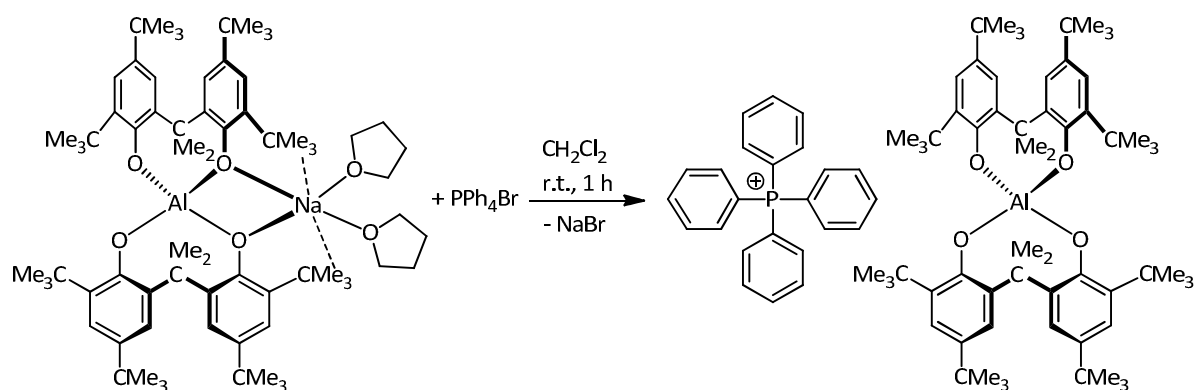
[M]<sup>-</sup> = C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 927.67974 calc.: 927.68165

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3472 (m), 2961 (s), 2870 (m), 1621 (w), 1477 (s), 1434 (s), 1389 (m), 1360 (m), 1271 (m), 1236 (m), 1202 (m), 1179 (m), 1049 (w), 885 (m), 832 (m), 783 (m), 775 (m), 751 (w) 660 (w), 610 (m).

**Melting point:** 274 °C

**9.2.12 Tetraphenylphosphonium almebate (12)**

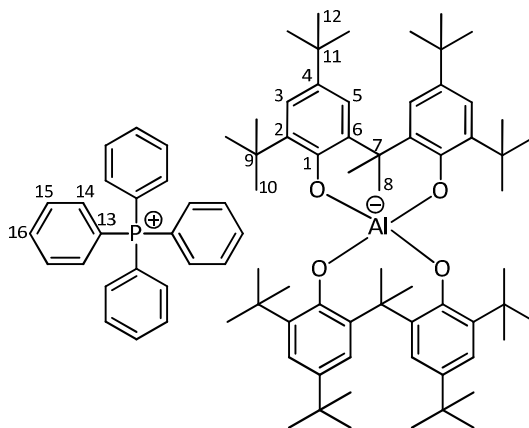


Under inert gas, tetraphenylphosphonium bromide (100 mg, 0.25 mmol) in 4 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium almebate (**9**) (270 mg, 0.25 mmol) in



4 mL dichloromethane whilst stirring; a colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 1 h at room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/diethyl ether gave the title product.

**Yield:** 300 mg (0.24 mmol, 95 %)



**Molecular formula:** C<sub>86</sub>H<sub>112</sub>AlO<sub>4</sub>P (M = 1267.76 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

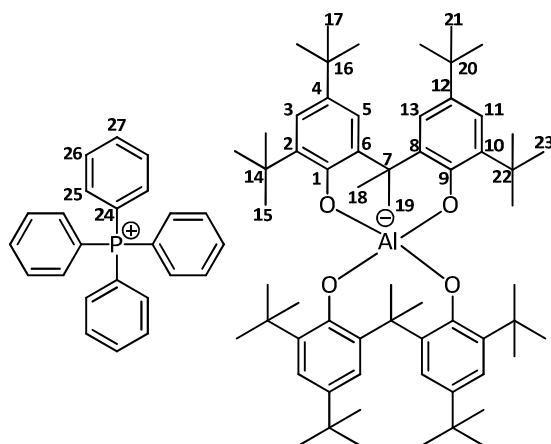
$\delta$ (ppm) = 0.72 – 1.41 (br s, 36 H, H-10), 1.26 (s, 36 H, H-12), 1.65 – 2.05 (br s, 12 H, H-8), 6.78 – 6.96 (br s, 4 H, H-5), 7.27 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, H-3), 7.80 – 7.90 (m, 16 H, H-14 and H-15), 7.94 – 8.04 (m, 4 H, H-16).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.91 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 31.8 (C-10), 32.4 (C-12), 33.4 (C-8), 34.7 (C-11), 35.8 (C-9), 42.9 (C-7), 119.1 (<sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 89.6 Hz, C-13), 121.0 (C-3), 123.4 (C-5), 131.5 (<sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 12.9 Hz, C-14), 135.8 (<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.4 Hz, C-15), 136.3 (C-4), 136.5 (<sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C-16), 137.5 (C-2), 138.8 (C-6), 157.4 (C-1).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: (121.648 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 23.04.



**<sup>1</sup>H NMR (300.132 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 205 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.95 – 1.18 (br s, 18 H, CMe<sub>3</sub>), 0.52 – 0.82 (br s, 18 H, CMe<sub>3</sub>), 1.19 – 1.28 (br s, 18 H, CMe<sub>3</sub>), 1.32 – 1.58 (br s, 24 H, CMe<sub>3</sub> and CMe<sub>2</sub>), 1.98 – 2.12 (br s, 6 H, CMe<sub>2</sub>), 6.62 – 6.74 (br s, 2 H, Ar-H), 6.94 – 7.10 (br s, 4 H, Ar-H), 7.29 – 7.43 (br s, 2 H, Ar-H), 7.79 – 7.91 (br s, 16 H, H-25/26), 7.95 – 8.16 (br s, 4 H, H-27).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.45 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 205 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 31.3, 31.6, 31.8, 32.6, 32.7, 34.8, 35.1, 35.9, 36.3, 42.8, 118.3 (C<sub>Ar</sub>), 119.4 (C<sub>Ar</sub>), 121.2 (C<sub>Ar</sub>), 121.5 (C<sub>Ar</sub>), 123.7 (C<sub>Ar</sub>), 123.8 (C<sub>Ar</sub>), 131.6 (C<sub>Ar</sub>), 131.8 (C<sub>Ar</sub>), 135.8 (C<sub>Ar</sub>), 136.0 (C<sub>Ar</sub>), 136.2 (C<sub>Ar</sub>), 136.7 (C<sub>Ar</sub>), 136.8 (C<sub>Ar</sub>), 137.5 (C<sub>Ar</sub>), 137.9 (C<sub>Ar</sub>), 138.5 (C<sub>Ar</sub>), 156.9 (C<sub>Ar</sub>), 157.5 (C<sub>Ar</sub>).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>+</sup> = C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P: found: 339.12933 calc.: 339.12971

[M]<sup>-</sup> = C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 927.68089 calc.: 927.68165

**IR (KBr)**

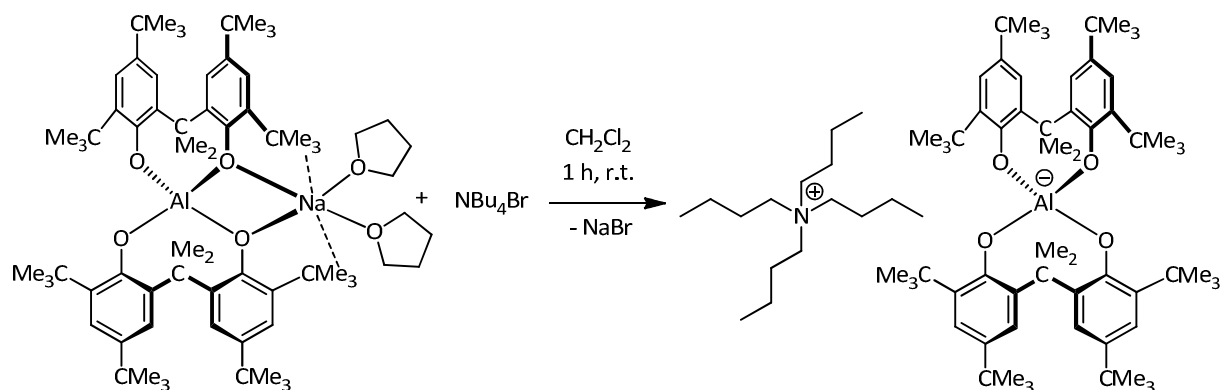
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2950 (s), 2903 (m), 2866 (m), 1477 (m), 1437 (s), 1386 (w), 1358 (w), 1296 (m), 1271 (m), 1238 (m), 1201 (w), 1109 (m), 876 (m), 853 (w), 786 (w), 779 (w), 724 (m), 690 (m), 619 (w), 528 (m).

**Elemental analysis No. 32237**

	C	H
Calculated for C <sub>124</sub> H <sub>124</sub> AlO <sub>4</sub> P:	81.48	8.90
Found:	81.43	9.02

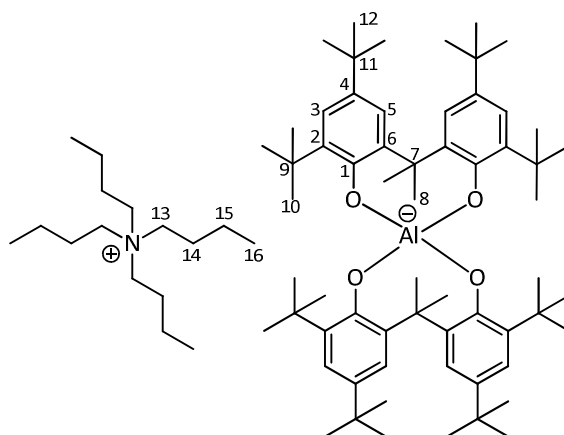
**Melting point:** > 300 °C

## 9.2.13 Tetrabutylammonium almebate (13)



Under inert gas tetrabutylammonium bromide (80 mg, 0.25 mmol) in 4 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium almebate (**9**) (270 mg, 0.25 mmol) in 4 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 1 h at room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from diethyl ether/pentane gave the product as a colorless solid.

**Yield:** 290 mg (0.25 mmol, 99 %)



**Molecular formula:** C<sub>78</sub>H<sub>128</sub>AlNO<sub>4</sub> (M = 1169.97 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.22 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.72 – 1.41 (br s, 36 H, H-10), 0.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 12 H, H-16), 1.25 (s, 36 H, H-12), 1.40 – 1.48 (m, 8 H, H-15), 1.69 – 2.02 (br s, 20 H, H-8 and H-14), 3.44 – 3.49 (m, 8 H, H-13), 6.80 – 6.99 (br s, 4 H, H-5), 7.28 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 4 H, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.75 MHz,  $\text{d}_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 13.8 (C-16), 20.3 ( $^2J_{\text{C-N}} = 1.2$  Hz, C-15), 24.4 (C-14), 31.6 (C-10), 32.4 (2C, C-12 and C-8), 34.6 (C-11), 35.6 (C-11), 42.8 (C-7), 59.4 ( $^1J_{\text{C-N}} = 2.7$  Hz, C-13), 120.8 (C-3), 123.2 (C-5), 136.1 (C-4), 137.4 (C-2), 138.7 (C-2), 157 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}$ : found: 242.28404 calc.: 242.28423

$[\text{M}]^- = \text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{AlO}_4$ : found: 927.68103 calc.: 927.68165

**IR (KBr)**

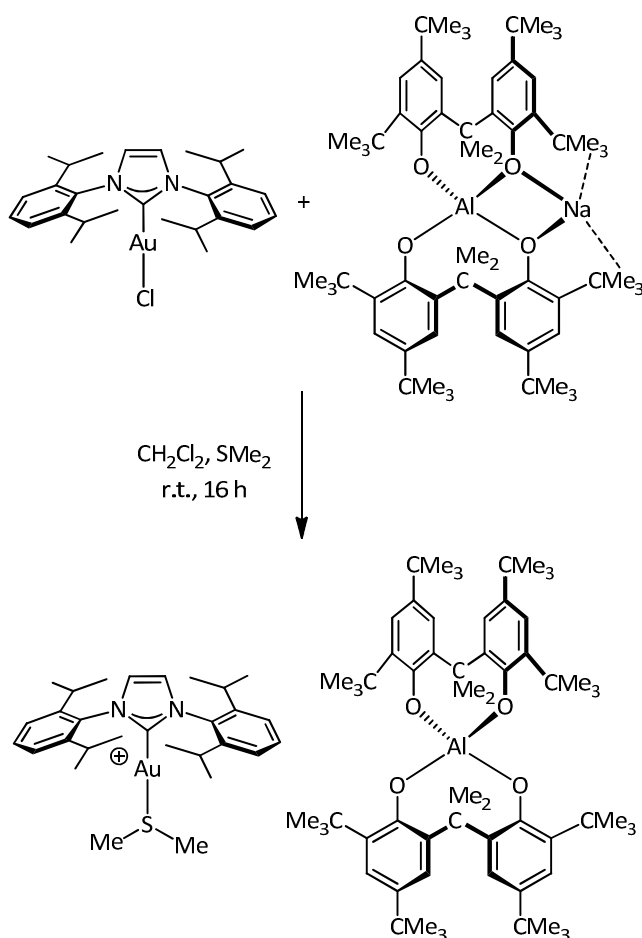
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3423 (br s), 2961 (s), 1478 (s), 1433 (s), 1386 (m), 1358 (m), 1295 (s), 1271 (s), 1238 (w), 1201 (w), 1180 (w), 1157 (w), 925 (w), 875 (s), 806 (w), 786 (m), 778 (w), 767 (w), 661 (w), 619 (w).

**Elemental analysis No. 31811**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for $\text{C}_{78}\text{H}_{128}\text{AlNO}_4$ :	80.01	11.02	1.20
Found:	79.56	11.05	1.22

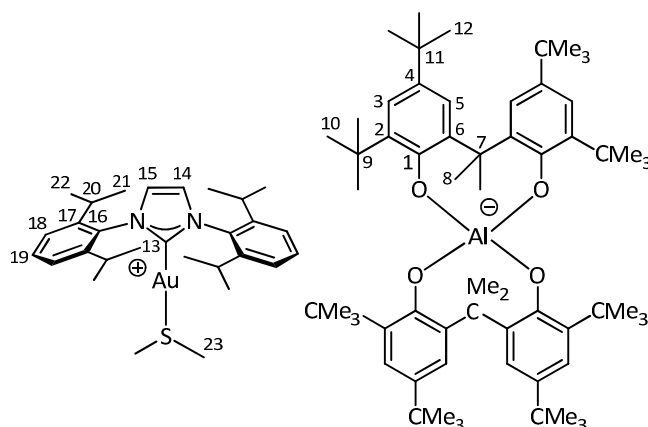
**Melting point:** 210 °C

### 9.2.14 [Bis-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazole-2-ylidene]-(dimethylsulfide) gold almebate (14)



Under inert gas a solution of sodium almebate (**11**) (88 mg 0.08 mmol) in 10 mL dry dichloromethane was added to a solution of (IPr)AuCl (50 mg, 0.09 mmol) and dimethylsulfide (0.10 ml, 0.14 mmol) at room temperature whilst stirring. A colorless solid (NaCl) precipitated. The resulting suspension was stirred for 1 h at room temperature. The suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product.

**Yield:** 0.115 g (0.07 mmol, 91 %)



**Molecular formula:** C<sub>91</sub>H<sub>134</sub>AlAuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (M = 1576.42 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.22 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.39 – 1.03 (br s, 36 H, H-10), 1.17 – 1.21 (br s, 36 H, H-12), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-21/22), 1.36 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-21/22) 1.51 – 2.03 (br s, 12 H, H-8), 2.13 (s, 6 H, H-23), 2.38 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 6.76 – 6.85 (br s, 4 H, H-5) 7.16 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.20 (s, 2 H, H-14 and H-15), 7.29 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-18), 7.50 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-19).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.75 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 24.2 (C-20/21), 25.3 (C-20/21), 29.8 (C-20), 30.2 (C-23), 30.5 (C-8), 31.8 (C-10), 32.6 (C-12), 34.7 (C-11), 35.8 (C-9), 43.0 (C-7), 121.0 (C-3), 123.5 (C-5), 125.4 (C-18), 126.4 (C-14/15), 132.2 (C-19), 134.7 (C-17), 136.3 (C-4), 137.6 (C-2), 138.9 (C-6), 146.9 (C-16), 157.4 (C-1), 177.4 (C-13).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> = C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 927.67929 calc.: 927.68165

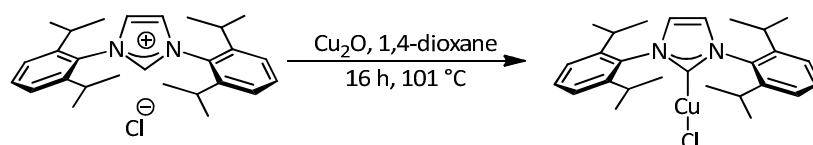
[M]<sup>+</sup> = C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>AuN<sub>2</sub>S: found: 647.27207 calc.: 647.27287

**IR (KBr)**

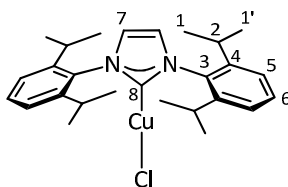
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3445 (br s), 3158 (w), 3112 (w), 3075 (w), 2961 (s), 2869 (m), 1595 (w), 1550 (w), 1458 (s), 1433 (s), 1386 (m), 1358 (m), 1295 (s), 1271 (s), 1238 (w), 1201 (w), 1180 (w), 1157 (w), 1129 (w), 1059 (w), 1033 (w), 987 (m), 948 (w), 925 (w), 875 (s), 856 (w), 804 (w), 786 (m), 778 (m), 758 (w), 704 (m), 661 (w), 619 (w).

**Elemental analysis No. 32645**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
Calculated for C <sub>91</sub> H <sub>134</sub> AlAuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S:	69.30	8.63	1.78	2.03
Found:	69.09	8.70	1.78	2.10

**Melting point:** 198 °C**9.2.15 [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]copper(I) chloride (15)**

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium chloride (0.659 g, 1.50 mmol, 1.0 eq) and Cu<sub>2</sub>O (0.162 g, 1.13 mmol, 0.75 eq) were suspended in 40 mL of dioxane. The reaction mixture was heated at 100 °C for 16 h; then the reaction mixture was cooled to room temperature. The unreacted Cu<sub>2</sub>O was removed by filtration, and the remaining solvent was evaporated. The solid was washed with water to remove any salts and then dried *in vacuo*. The product was obtained by recrystallization from dichloromethane/pentane as a red powder.

**Yield:** 0.68 g (1.40 mmol, 93 %)**Molecular Formula:** C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>ClCuN<sub>2</sub> (M = 487.51 g/mol)**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.26 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-1/1'), 1.34 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-1/1'), 2.60 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-2), 7.11 - 7.21 (br s, 2 H, H-7), 7.32 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-5), 7.53 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR (75.56 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

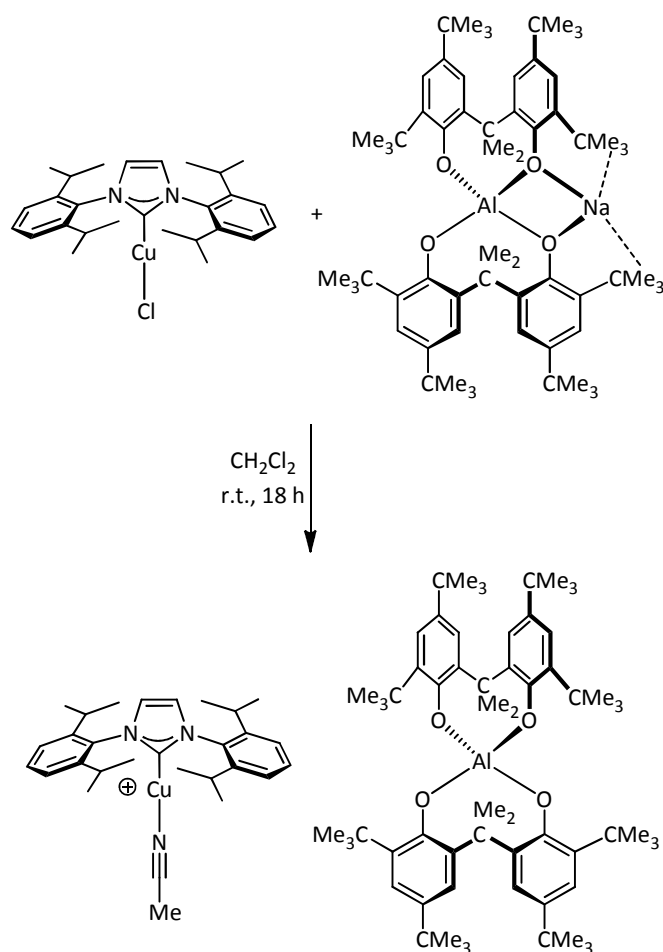
$\delta$ (ppm) = 23.9 (C-1/1'), 24.8 (C-1/1'), 28.7 (C-2), 124.2 (C-5), 125.0 (C-4), 125.4 (C-7), 130.5 (C-6), 145.5 (C-3), 180.8 (C-8).

**HR-MS (ESI<sup>+</sup>)**

[M-Cl]<sup>+</sup> = C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>CuN<sub>2</sub> found: 389.29547 calculated: 389.29513

Spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[104]</sup>

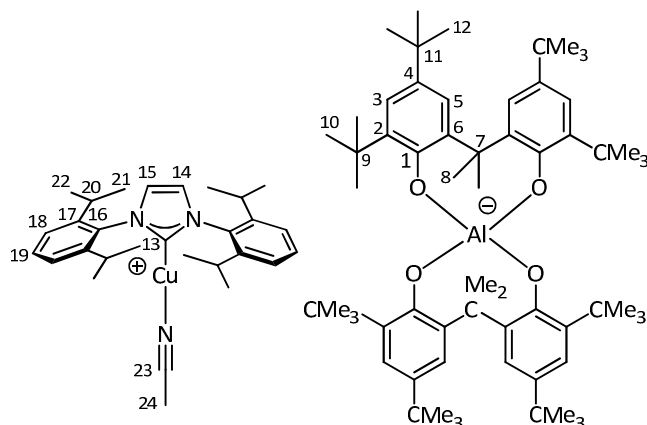
**9.2.16 Mono acetonitrile [1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene-copper(I)] almebate (16)**



Under inert gas atmosphere [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]-copper(I)-chloride (**15**) was dissolved (0.19 g, 0.40 mmol, 1.0 eq) in 10 mL dry dichloromethane. To Sodium almebate (**11**) (0.37 g, 0.40 mmol, 1.0 eq) was added in 10 mL dichloromethane this solution. After stirring for 10 minutes acetonitrile (10 mL) was added, and the solution was additionally stirred for 18 h. After filtration over Celite, the solvent was removed *in vacuo*. By recrystallization from dichloromethane/pentane, the product was obtained as a colorless solid.

**Yield:** 0.41 g (0.30 mmol, 75 %)





**Molecular formula:**  $C_{91}H_{131}AlCuN_3O_4$  ( $M = 1422.12$  g/mol)

**$^1H$  NMR (600.24 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 0.52 – 1.26 (m, 84 H, H-10, H-12 and H-21/22), 1.28 (d, 12 H,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, H-21/22), 1.65 - 2.03 (br s, 12 H, H-8), 2.08 (s, 3 H, H-24), 2.71 (sept, 4 H,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, H-2), 6.87 (br s, 4 H, H-5), 7.27 (d, 4 H,  $^3J_{HH} = 2.4$  Hz, H-3), 7.42 (d, 4 H,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz, H-18), 7.60 (t, 2 H,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz, H-19), 7.78 (s, 2 H, H-14 and H-15).

**$^{13}C$ -NMR (150.94 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 0.4 (C-24). 23.3 (C-21/22), 23.8 (C-21/22), 28.5 (C-20), 30.7 (C-10), 31.5 (C-12), 31.6 (C-8), 34.7 (C-9/11), 34.7 (C-9/11), 41.9 (C-8), 119.9 (C-3), 122.4 (C-5), 124.0 (C-18), 124.2 (C-14/15), 130.4 (C-19), 135.0 (C-17), 135.2 (C-4), 136.4 (C-2), 137.8 (C-6), 145.7 (C-16), 153.4 (C-13), 156.3 (C-1).

**MS (ESI)**

$[M]^- = C_{62}H_{92}AlO_4$ : found: 927.68062 calc.: 927.68165

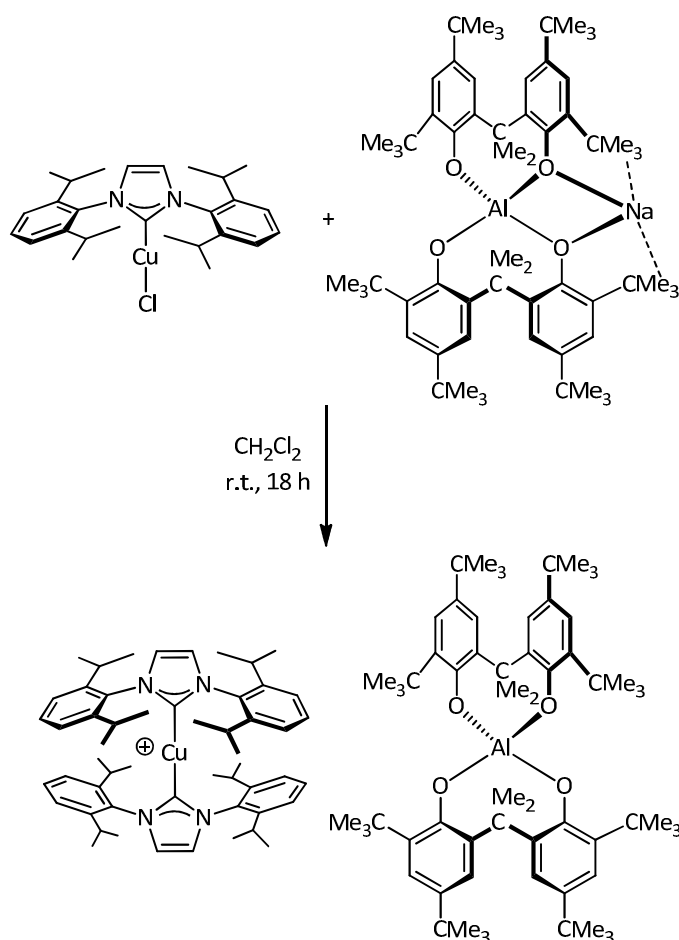
$[M]^+ = C_{29}H_{39}CuN_3$ : found: 492.24363 calc.: 492.24345

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3675 (w), 2959 (m), 2868 (w), 1739 (w), 1461 (m), 1432 (w), 1386 (w), 1358 (w), 1295 (w), 1271 (w), 1237 (w), 1203 (w), 1181 (w), 1013 (s), 935 (w), 875 (w), 853 (w), 804 (w), 786 (w), 758 (w), 665 (w), 619 (w), 607 (w).

**Melting point:** 184 °C

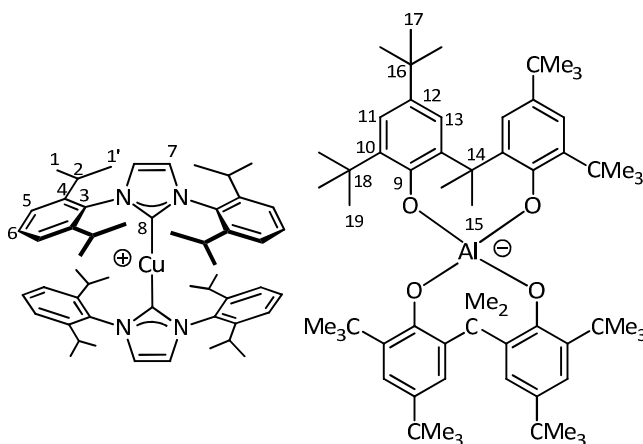
### 9.2.17 Bis[1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene]copper(I) almebate (17)



Under inert gas atmosphere [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]-copper(I)-chloride (**15**) (0.24 g, 0.50 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 10 mL dry dichloromethane. Sodium almebate (**11**) (0.47 g, 0.50 mmol, 1.0 eq) in 10 mL dichloromethane was added to this solution. The solution was additionally stirred for 18 h; and after filtration through Celite, the solvent was removed *in vacuo*. By recrystallization from dichloromethane/pentane the product was obtained as a colorless solid.

**Yield:** 0.07 g (0.04 mmol, 7 %)

**Molecular formula:**  $\text{C}_{116}\text{H}_{164}\text{AlCu}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 1830.51 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.95 – 1.20 (br s, 36 H, H-17/19), 1.23 – 1.42 (m, 48 H, H-1/1'), 1.28 (s, 36 H, H-17/19), 1.83 – 1.97 (br s, 12 H, H-15), 2.68 (sept., 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-2), 6.89 – 6.92 (br s, 4 H, H-11/13), 7.30 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-11/13), 7.43 (d, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, H-5), 7.56 (t, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, H-6), 7.70 (s, 4 H, H-7).

**<sup>13</sup>C-NMR (150.94 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 23.9 (C-1/1'), 25.0 (C-1/1'), 29.4 (C-2), 31.6 (C-17/19), 31.9 (C<sub>q</sub>), 32.4 (CH<sub>3</sub>, C-17/19), 34.6 (C<sub>q</sub>), 35.6 (C<sub>q</sub>), 42.8 (C<sub>q</sub>), 120.8 (CH, C-11/13), 123.3 (CH, C-11/13), 124.1 (CH), 124.9 (CH), 131.2 (CH), 135.7 (C<sub>q</sub>), 136.2 (C<sub>q</sub>), 137.4 (C<sub>q</sub>), 138.7 (C<sub>q</sub>), 146.6 (C<sub>q</sub>), 157.3 (C<sub>q</sub>).

**MS (ESI<sup>-</sup>)**

$m/z$  (%) = 927.9 (100)

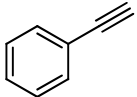
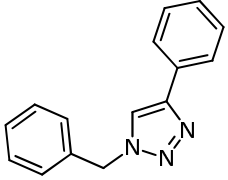
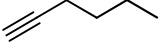
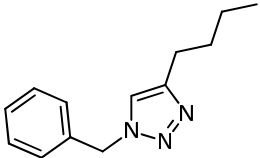
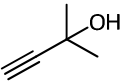
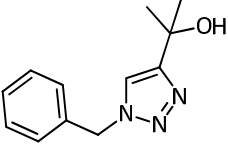
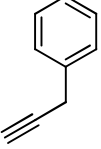
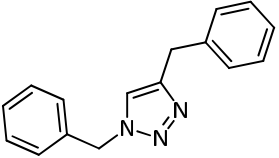
**MS (ESI<sup>+</sup>)**

$m/z$  (%) = 492.1 (100)

**General procedure for [(NHC)CuX]-catalyzed [3 + 2] cycloaddition of azides and alkynes**

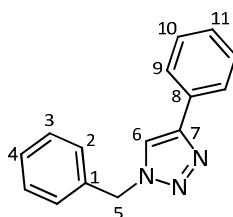
In a Schlenk flask azide (1.0 mmol), alkyne (1.1 mmol) and [(NHC)CuX] (4.4 mg if **16** or 3.6 mg if **15**, 0.8 mol %) were loaded. The reaction was allowed to proceed at room temperature for 18 h. Then the solid product was dissolved in EtOAc, and concentrated or alternatively collected by filtration and washed with pentane. Reported yields are isolated yields.

**Table 1:** [(NHC)]CuX]-catalyzed [3 + 2] cycloaddition of azides and alkynes

Entry	alkyne	product	yield <sup>a)</sup> (cat. Cu(I)- NHC-Cl <sup>b)</sup>	Yield <sup>a)</sup> (cat. Cu(I)- almebate <sup>b)</sup>
1			31 %	34 %
2			13 %	27 %
3			12 %	15 %
4			23 %	29 %

a) isolated yields, b) standard reaction conditions: 1 mmol phenyl azide, 1.1 mmol alkyne, 0.8 mol % catalyst, r.t., 18 h.

### 9.2.18 1-Benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole



**Molecular formula:** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (M = 235.10 g/mol)

<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)

δ(ppm) = 5.60 (2 H, H-5), 7.22 – 8.01 (m, 11 H, Ar<sub>H</sub>).

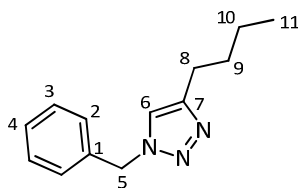
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K), HMBC, HSQC

$\delta$ (ppm) = 54.2, 120.0, 125.8, 128.1, 128.2, 128.8, 129.0, 129.2, 129.4, 129.6, 130.8, 134.8, 147.9.

MS ( $\text{ESI}^+$ )

$m/z$  (%) = 236.1 (10) [ $\text{M}+\text{H}^+$ ]

### 9.2.19 1-Benzyl-4-butyl-1*H*-1,2,3-triazole



Molecular formula:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (M = 215.00 g/mol)

$^1\text{H}$  NMR (300.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)

$\delta$ (ppm) = 0.91 – 1.48 (m, 9 H, H-8, H-9, H-10 and H-11), 5.54 (s, 2 H, H-5), 7.26 – 7.45 (m, 6 H,  $\text{Ar}_\text{H}$ ).

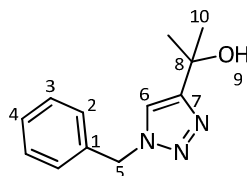
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K), HMBC, HSQC

$\delta$ (ppm) = 13.8, 22.3, 24.2, 25.6, 120.6, 128.0, 128.6, 129.1, 134.4, 149.1.

MS ( $\text{EI}^+$ )

$m/z$  (%) = 215 (5) [ $\text{M}$ ] $^+$

### 9.2.20 2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propane-2-ol



Molecular formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$  (M = 217.12 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)**

$\delta$ (ppm) = 1.18 – 1.47 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>, H-10), 5.50 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>, H-5), 7.23 – 7.44 (m, 6 H, CH, H-2, H-3, H-4 and H-6).

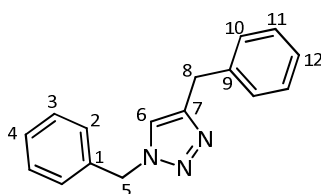
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.56 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 30.4, 54.2, 67.4, 119.8, 127.4, 129.1, 129.3, 134.6, 152.5.

**MS (EI<sup>+</sup>)**

m/z (%) = 217.2 (3) [M<sup>+</sup>]

**9.2.21 1,4-Dibenzyl-1H-1,2,3-triazole**



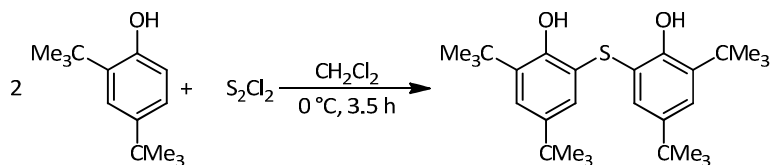
**Molecular formula:** C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (M = 249 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 4.10 (s, 2 H, H-8), 5.50 (s, 2 H, H-5), 7.22 – 7.44 (m, 11 H, Ar-H).

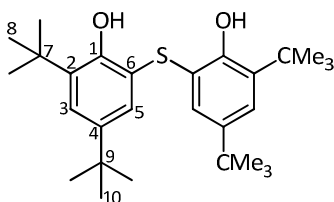
**MS (EI<sup>+</sup>)**

m/z (%) = 249.2 (12) [M]<sup>+</sup>

9.2.22 6,6'-Thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (18)

A flask was charged with 5.0 g (24 mmol, 2 eq) 2,4-di-*tert*-butylphenol in 40 mL dry dichloromethane. To this solution 0.96 mL (12 mmol, 1 eq) sulfur monochloride in 10 mL dichloromethane was added at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  over a period of 1 h, and the reaction mixture was additionally stirred for 2 h at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . The solution was washed with water (2 x 40 mL) and the combined organic phases were dried over  $MgSO_4$ . The solvent was removed, and the crude product was purified by column chromatography (pentane – chloroform 7:1,  $R_f = 0.19$ ). By recrystallization from pentane, the product was obtained as a colorless solid.

**Yield:** 210 mg (0.5 mmol, 25 %)



**Molecular formula:**  $C_{28}H_{42}O_2S$  ( $M = 442.70\text{ g/mol}$ )

**$^1H$  NMR (300.51 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.22 (s, 18 H, H-8/10), 1.42 (s, 18 H, H-8/10), 6.48 (br s, 2 H, OH), 7.16 (d, 2 H,  $^4J_{HH} = 2.4\text{ Hz}$ , H-3/5), 7.27 (d, 2 H,  $^4J_{HH} = 2.4\text{ Hz}$ , H-3/5).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75.45 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 29.6 (C-8/10), 31.5 (C-8/10), 34.4 (C-7/9), 35.3 (C-7/9), 119.1 (C-6), 125.2 (C-3/5), 127.9 (C-3/5), 136.1 (C-2/4), 143.1 (C-2/4), 151.9 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M-H]<sup>-</sup> =  $C_{28}H_{41}O_2S$ : found: 441.28270 calc.: 441.28327

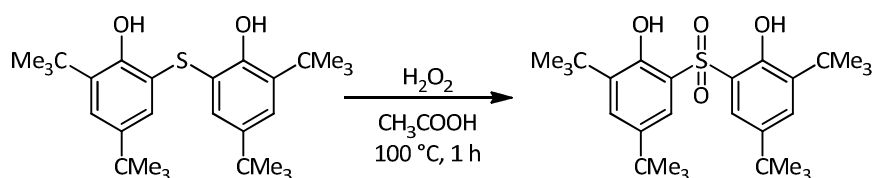
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3406 (br), 2962 (s), 2896 (m), 1794 (w), 1576 (w), 1467 (m), 1440 (s), 1405 (m), 1391 (m), 1362 (s), 1338 (m), 1283 (m), 1248 (s), 1202 (m), 1178 (s), 1138 (w), 1100 (w), 1023 (w), 934 (w), 913 (w), 899 (w), 873 (w), 852 (m), 818 (w), 756 (m), 720 (w), 644 (w), 608 (w), 521 (w), 451 (w).

**Melting point:** 106 °C

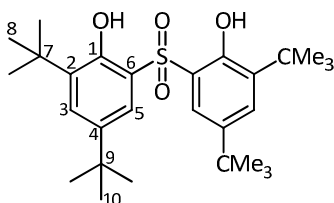
Spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[108]</sup>

**9.2.23 6,6'-Sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (19)**



A mixture of 6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (400 mg, 0.9 mmol) in 30 mL acetic acid and hydrogen peroxide solution (35 w % in H<sub>2</sub>O, 18 mmol, 20 eq) were stirred at 100 °C. After cooling to room temperature the solution was poured to 10 mL of water at 0°C and the reaction mixture was stirred for 10 minutes. The precipitate was filtered and dissolved in chloroform (36 mL). The organic phase was washed with water (4 x 40 mL) and brine (40 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was removed *in vacuo* to give the title product as a light yellow solid.

**Yield:** 320 mg (0.7 mmol, 76 %)



**Molecular formula:** C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>S (M = 474.70 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.24 (s, 18 H, H-8/10), 1.39 (s, 18 H, H-8/10), 7.50-7.52 (m, 4 H, H-3 and H-5), 9.40 (s, 2 H, OH).



**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 29.5 (C-8/10), 31.2 (C-8/10), 34.5 (C-7/9), 35.7 (C-7/9), 121.9 (C-3/5), 123.9 (C-3/5), 131.0 (C-6), 139.1 (C-2/4), 142.7 (C-2/4), 152.0 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

$[\text{M}-\text{H}]^- = \text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{S}$ : found: 473.27276 calc.: 473.27310

**IR (KBr)**

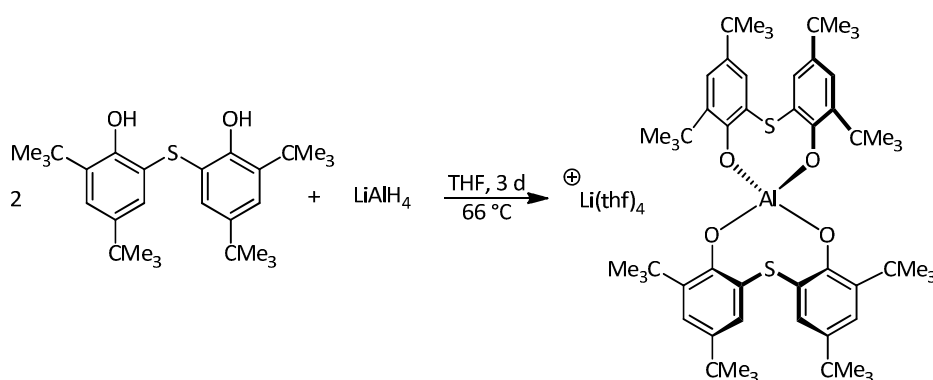
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3340 (br), 2962 (s), 2870 (m), 1599 (w), 1567 (w), 1478 (s), 1416 (m), 1392 (m), 1363 (m), 1273 (s), 1248 (s), 1203 (m), 1130 (s), 1116 (s), 1084 (m), 1023 (w), 914 (w), 867 (m), 821 (w), 782 (m), 759 (m), 728 (w), 647 (s), 622 (s), 523 (m), 509 (w), 467 (w).

**Elemental analysis No. 34849**

	C	H
Calculated for $\text{C}_{76}\text{H}_{120}\text{AlLiO}_8$ :	76.34	10.12
Found:	75.40	10.24

Spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[110]</sup>

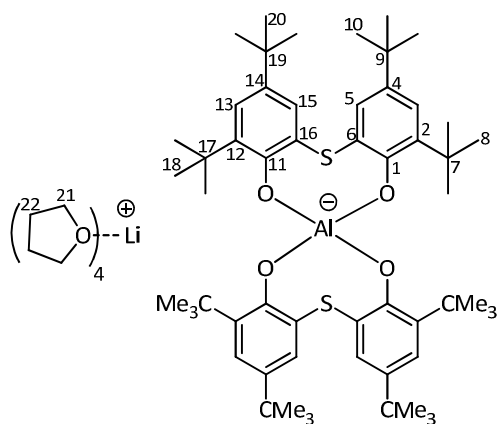
### 9.2.24 Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)] aluminate(III) (**20**)



Under inert gas a solution of 6,6'-Thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**18**) (400 mg, 0.90 mmol, 2 eq) in 3 ml dry THF was added slowly to a solution of  $\text{LiAlH}_4$  (24 mg, 0.45 mmol, 1 eq) in 1 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 3 d, and filtered

through Celite. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colorless foam was recrystallized from THF/pentane.

**Yield:** 135 mg (0.11 mmol, 27 %)



**Molecular formula:** C<sub>72</sub>H<sub>112</sub>AlLiO<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (M = 1203.70 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.20 (s, 18 H, H-10/20), 1.24 (s, 18 H, H-8/18), 1.28 (s, 18 H, H-10/20), 1.46 (s, 18 H, H-8/18), 1.77-1.80 (m, 16 H, H-22), 3.55 - 3.67 (m, 16 H, H-21), 7.09 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-3/13), 7.16 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-3/13), 7.45 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-5/15), 7.54 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H 5/15).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.63 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-22), 30.3 (C-8/18), 30.6 (C-8/18), 32.0 (C-10/20), 32.1 (C-10/20), 34.3 (C-9/19), 34.3 (C-9/19), 35.6 (C-7/17), 36.3 (C-7/17), 68.0 (C-21), 124.7 (C-3/13), 124.7 (C-3/13), 124.8 (C-6/16), 125.4 (C-6/16), 130.1 (C-5/15), 130.7 (C-5/15), 136.8 (C-4/14), 137.1 (C-4/14), 137.7 (C-2/12), 138.1 (C-2/12), 160.6 (C-1/11), 161.1 (C-1/11).

**HR-MS (ESI)**

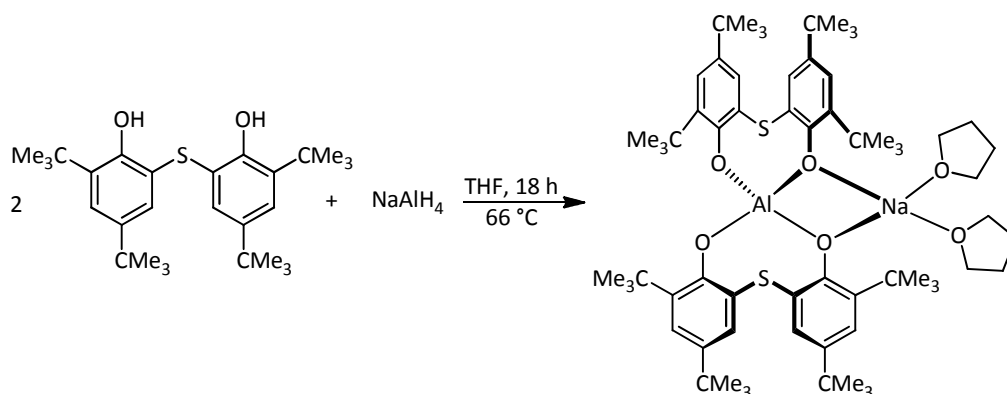
[M]<sup>-</sup> = C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>AlO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: found: 907.52977 calc.: 907.53189

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3421 (br), 2960 (s), 2909 (w), 2870 (w), 1634 (w), 1475 (m), 1439 (w), 1405 (w), 1362 (w), 1337 (w), 1285 (s), 1251 (w), 1203 (w), 1178 (w), 1139 (w), 1105 (w), 1025 (w), 919 (w), 872 (w), 849 (w), 819 (w), 758 (w), 722 (w), 644 (w), 609 (w), 525 (w).

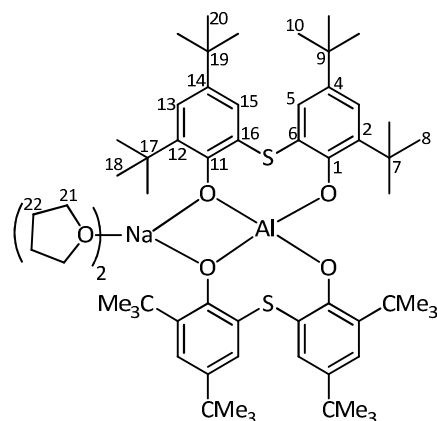
**Melting point:** 139 – 144 °C

### 9.2.25 Bis(tetrahydrofuran)sodium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)] aluminate(III) (21)



Under inert gas a solution of 6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**18**) (400 mg, 0.90 mmol, 2 eq) in 3 ml dry THF was added slowly to a solution of LiAlH<sub>4</sub> (24 mg, 0.45 mmol, 1 eq) in 1 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 18 h, and filtered through Celite. Removing of the solvent *in vacuo* resulted a colorless solid.

**Yield:** 210 mg (0.5 mmol, 25 %)



**Molecular formula:** C<sub>64</sub>H<sub>96</sub>AlNaO<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (M = 1075.53 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.20 (s, 18 H, H-10/20), 1.24 (s, 18 H, H-8/18), 1.28 (s, 18 H, H-10/20), 1.46 (s, 18 H, H-8/18), 1.77-1.80 (m, 8 H, H-22), 3.61 - 3.64 (m, 8 H, H-21), 7.09 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-3/13), 7.16 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-3/13), 7.44 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5/15), 7.54 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5/15).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.63 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC

δ(ppm) = 26.1 (C-22), 30.3 (C-8/18), 30.6 (C-8/18), 32.0 (C10/20), 32.1 (C-10/20), 34.3 (C-9/19), 34.3 (C-9/19), 35.6 (C-7/17), 36.3 (C-7/17), 68.0 (C-21), 124.6 (C-3/13), 124.7 (C-3/13), 124.8 (C-6/16), 125.4 (C-6/16), 130.1 (C-5/15), 130.7 (C-5/15), 136.8 (C-4/14), 137.1 (C-4/14), 137.7 (C-2/12), 138.1 (C-2/12), 160.6 (C-1/11), 161.1 (C-1/11).

HR-MS (ESI<sup>-</sup>)

[M]<sup>-</sup> = C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>AlO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: found: 907.52977 calc.: 907.53189

IR (KBr)

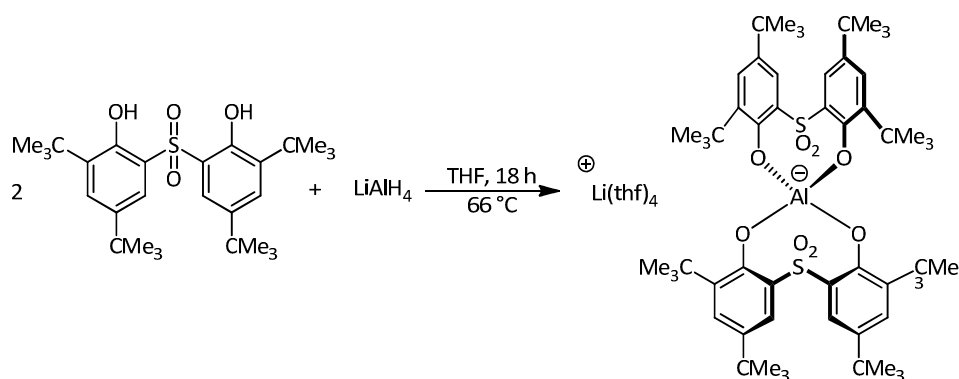
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2958 (s), 2906 (m), 2869 (m), 2229 (w), 1697 (w), 1595 (w), 1559 (w), 1465 (s), 1437 (s), 1387 (w), 1361 (m), 1296 (s), 1257 (s), 1226 (w), 1203 (w), 1176 (w), 1139 (w), 1108 (w), 1050 (w), 920 (w), 870 (m), 849 (m), 818 (w), 769 (m), 759 (w), 721 (w), 642 (w), 608 (w), 507 (w), 484 (w), 419 (w).

Elemental analysis No. 31954

	C	H	S
Calculated for C <sub>64</sub> H <sub>96</sub> AlLiO <sub>6</sub> S <sub>2</sub> :	71.47	9.00	5.96
Found:	69.37	8.90	5.72

Melting point: 133 °C (decomposition)

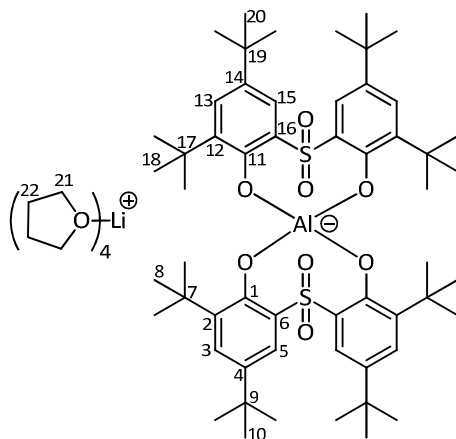
9.2.26 Tetrakis(tetrahydrofuran)sodium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminate (III) (**22**)



Under inert gas, a solution of 6,6'-Sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**19**) (300 mg, 0.63 mmol, 2 eq) in 5 ml dry THF was added slowly to a solution of LiAlH<sub>4</sub> (0.14 mL, 1 M, 0.32 mmol, 1 eq) in 1 mL dry

THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 18 h, and filtered through Celite. By removing of the solvent *in vacuo* a colorless foam was obtained

**Yield:** 330 mg (0.29 mmol, 93 %)



**Molecular formula:** C<sub>64</sub>H<sub>96</sub>AlLiO<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (M = 1123.49 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.22 (s, 18 H, H-8/18), 1.24 (s, 18 H, H-8/18), 1.28 (s, 18 H, H-10/20), 1.46 (s, 18 H, H-10/20), 1.77 - 1.79 (m, 16 H, H-22), 3.55 - 3.67 (m, 16 H, H-21), 7.29 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3/13), 7.30 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-3/13), 7.37 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-5/15), 7.40 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-5/15).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.45 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.0 (C-22), 30.0 (C-8/18), 30.6 (C-8/18), 31.7 (C-10/20), 31.8 (C-10/20), 34.3 (C-9/19), 34.4 (C-9/19), 35.8 (C-7/17), 36.5 (C-7/17), 67.9 (C-21), 120.1 (C-3/13), 121.9 (C-3/13), 122.7 (C-6/16), 126.5 (C-6/16), 129.0 (C-5/15), 129.3 (C-5/15), 134.5 (C-4/14), 134.8 (C-4/14), 141.1 (C-2/12), 142.2 (C-2/12), 162.9 (C-1/11), 163.9 (C-1/11).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M]<sup>-</sup> = C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>AlO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>:      found: 971.50846      calc.: 971.51155

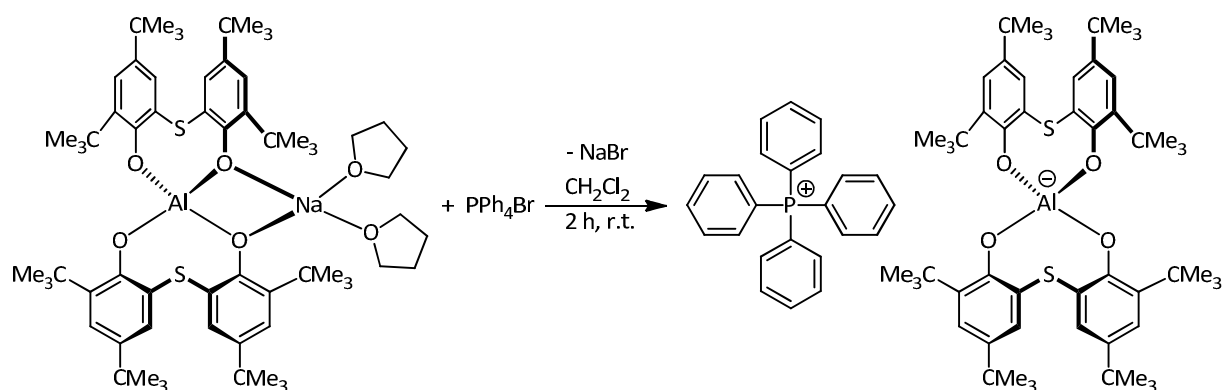
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3335 (br), 2961 (s), 2870 (s), 1602 (w), 1533 (w), 1479 (s), 1444 (s), 1393 (m), 1362 (s), 1332 (w), 1258 (s), 1223 (m), 1203 (m), 1141 (m), 1116 (s), 1082 (m), 917 (w), 869 (m), 842 (m), 821 (w), 782 (m), 750 (w), 728 (w), 640 (m), 624 (s), 575 (m), 523 (m), 494 (w), 410 (w).

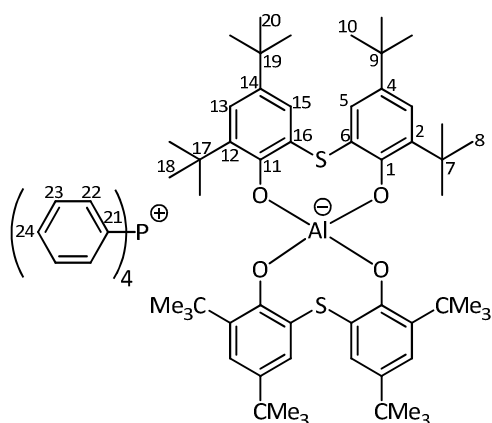
**Elemental analysis No. 31969**

	C	H	S
Calculated for $C_{76}H_{120}AlLiO_8$ :	68.42	8.61	5.71
Found:	68.25	8.59	5.95

**Melting point:** 200°C (decomposition)

**9.2.27 Tetraphenylphosphonium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminate(III) (23)**


Under inert gas, tetraphenylphosphonium bromide (39 mg, 0.09 mmol) in 2 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminate (III) (**21**) (100 mg, 0.25 mmol) in 2 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 2 h at room temperature, the suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/diethyl ether gave the title product as a yellow solid.

**Yield:** 90 mg (0.07 mmol, 78 %)


**Molecular formula:** C<sub>80</sub>H<sub>100</sub>AlO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (M = 1247.73 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.19 (s, 18 H, H-10/20), 1.23 (s, 18 H, H-8/18), 1.27 (s, 18 H, H-10/20), 1.46 (s, 18 H, H-8/18), 7.09 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, H-3/13), 7.16 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, H-3/13), 7.45 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5/15), 7.55 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5/15), 7.81-7.87 (m, 16 H, H-22 and H-23), 7.94 - 7.99 (m, 8 H, H-24).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.63 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 30.3 (C-8/18), 30.6 (C-8/18), 32.0 (C-10/20), 32.2 (C-10/20), 34.3 (C-9/19), 34.4 (C-9/19), 35.6 (C-7/17), 36.3 (C-7/17), 118.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 88.7 Hz, C-21), 124.6 (C-3/13), 124.7 (C-3/13), 124.8 (C-6/16), 125.4 (C-6/16), 130.1 (C-5/15), 130.7 (C-5/15), 131.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.1 Hz, C-22), 135.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.3 Hz, C-23), 136.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C-24), 136.8 (C-4/14), 137.1 (C-4/14), 137.7 (C-2/12), 138.1 (C-2/12), 160.6 (C-1/11), 161.1 (C-1/11).

**HR-MS (ESI)**

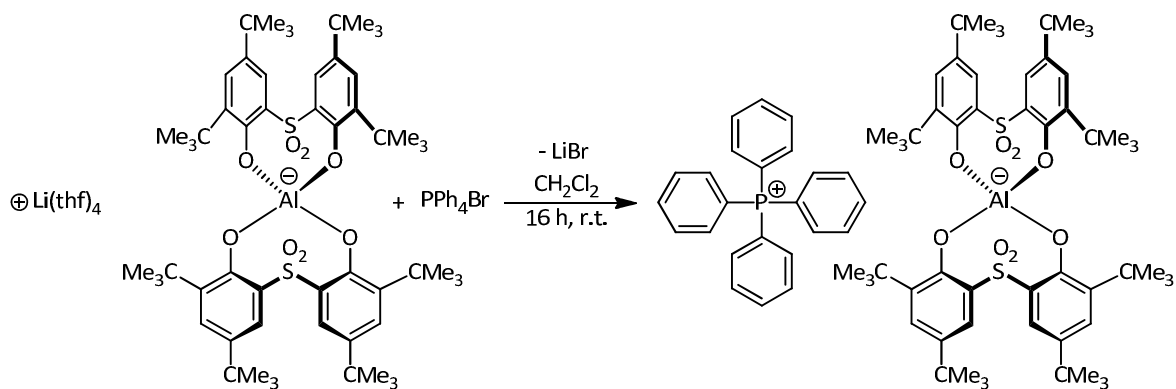
[M]<sup>-</sup> = C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>AlO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>:      found: 907.53188      calc.: 907.53189

[M]<sup>+</sup> = C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P:      found: 339.12962      calc.: 339.12971

**IR (KBr)**

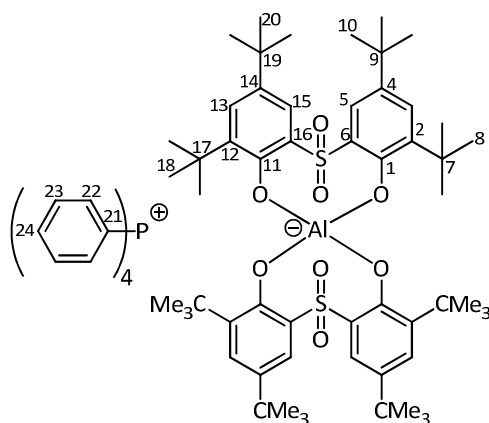
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3417 (br), 2957 (s), 2866 (w), 1695 (w), 1589 (w), 1479 (s), 1465 (m), 1439 (s), 1387 (w), 1360 (w), 1305 (m), 1257 (w), 1202 (w), 1108 (m), 998 (w), 921 (w), 870 (w), 848 (w), 757 (w), 724 (w), 689 (w), 643 (w), 608 (w), 585 (w), 528 (m).

## 9.2.28 Tetraphenylphosphonium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)] aluminate(III) (24)



Under inert gas, tetraphenylphosphonium bromide (39 mg, 0.09 mmol) in 2 mL dichloromethane, was slowly added to a solution of tetrakis(tetrahydrofuran)lithium bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]-aluminate (III) (**22**) (100 mg, 0.09 mmol) in 2 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (LiBr) precipitated. After stirring for 16 h at room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product as a light yellow solid.

**Yield:** 42 mg (0.03 mmol, 36 %)



**Molecular formula:** C<sub>80</sub>H<sub>100</sub>AlO<sub>8</sub>PS<sub>2</sub> (M = 1311.73 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.22 (s, 18 H, H-8/18), 1.24 (s, 18 H, H-8/18), 1.25 (s, 18 H, H-10/20), 1.51 (s, 18 H, H-10/20), 7.24 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3/13), 7.28 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-3/13), 7.34 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-5/15), 7.37 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, H-5/15), 7.55-7.60 (m, 8 H, H-22/23), 7.66 - 7.70 (m, 8 H, H-22/23), 7.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H-24).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 29.5 (C-8/18), 30.8 (C-8/18), 31.4 (C-10/20), 31.7 (C-10/20), 34.2 (C-9/19), 34.3 (C-9/19), 35.6 (C-7/17), 36.3 (C-7/17), 117.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.6 Hz, C-21), 120.1 (C-3/13), 121.4 (C-3/13), 121.8 (C-6/16), 125.8 (C-6/16), 129.3 (C-5/15), 129.4 (C-5/15), 130.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, C-22), 134.6 (C-4/14), 135.0 (C-4/14), 134.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.2 Hz, C-23), 136.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C-24), 140.7 (C-2/12), 142.3 (C-2/12), 162.3 (C-1/11), 163.1 (C-1/11).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> = C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>AlO<sub>10</sub>S<sub>2</sub>:      found: 971.51163      calc.: 971.51155

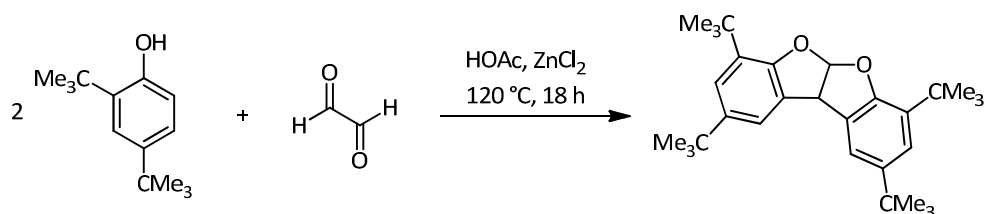
[M]<sup>+</sup> = C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P:      found: 339.12962      calc.: 339.12971



**IR (KBr)**

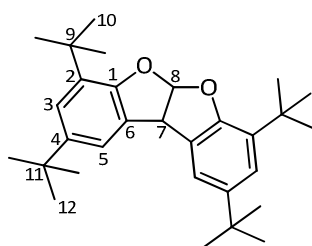
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3429 (br), 2955 (m), 2868 (w), 1773 (w), 1602 (w), 1532 (w), 1480 (s), 1443 (m), 1386 (w), 1361 (w), 1333 (w), 1269 (m), 1222 (w), 1196 (m), 1166 (w), 1140 (w), 1110 (m), 1068 (w), 1036 (w), 997 (w), 918 (w), 872 (w), 841 (w), 790 (w), 779 (w), 749 (w), 724 (w), 690 (w), 650 (w), 624 (m), 572 (w), 527 (w), 494 (w), 410 (w).

**Melting point:** 250 °C (decomposition)

**9.2.29 2,4,7,9-Tetra-*tert*-butyl-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran (25)**

A flask was charged with 2,4-di-*tert*-butylphenol (1.6 g, 8.0 mmol) and 0.5 mL acetic acid. To this solution, glyoxal (40 % in water, 0.4 g, 2 mmol, 0.5 eq) and zinc chloride (60.0 mg) was added. The yellow suspension was heated to reflux conditions for 1 h. By cooling to room temperature a colorless solid precipitated. The solid was filtered, washed with a small amount of acetic acid and dried *in vacuo* to give the title product.

**Yield:** 210 mg (0.5 mmol, 25 %)



**Molecular formula:** C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> (M = 434.65 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.30 (s, 18 H, H-12), 1.36 (s, 18 H, H-10), 4.92 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, H-7), 6.92 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, H-8), 7.12 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, H-3), 7.28 (dd, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, H-5).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.45 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 29.3 (C-10), 31.8 (C-12), 34.4 (C-9), 34.6 (C-11), 49.9 (C-7), 111.8 (C-8), 118.3 (C-5), 122.5 (C-3), 127.7 (C-6), 132.4 (C-2), 144.4 (C-4), 153.6 (C-1).

**HR-MS ( $\text{EI}^+$ )**

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_2: 434.3209 \quad \text{calc.: } 434.3184$

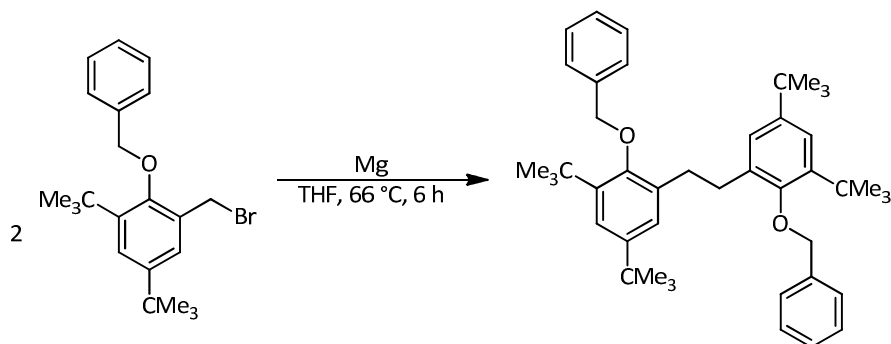
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 (m), 2906 (w), 2870 (w), 1758 (m), 1611 (w), 1481 (m), 1459 (w), 1414 (m), 1393 (w), 1361 (m), 1317 (w), 1289 (w), 1274 (w), 1248 (w), 1230 (w), 1199 (w), 1158 (w), 1101 (w), 1030 (w), 1000 (s), 967 (s), 934 (m), 907 (w), 886 (w), 876 (w), 865 (w), 851 (w), 825 (m), 772 (m), 752 (w), 735 (w), 688 (w), 666 (w), 654 (w), 643 (m).

**Melting point:** 249 °C

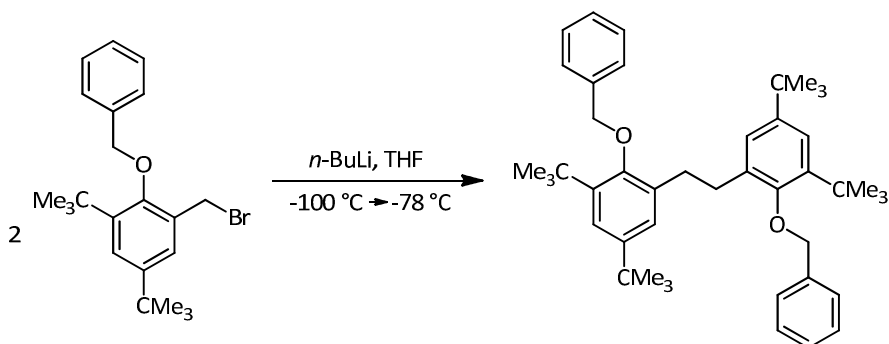
**9.2.30 1,2-Bis[2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl]ethane (26)**

a) Synthesis with Mg



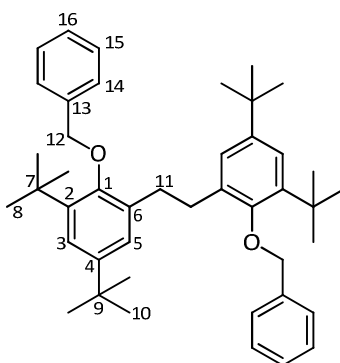
A flame dried Schlenk flask was charged with 2-benzyloxy-1-bromomethyl-3,5-di-*tert*-butylbenzene (3.89 g, 10.0 mmol, 2 eq) and dry THF (18 mL) under inert gas. Magnesium chips (0.12 g, 5 mmol, 1 eq) were added and the suspension was stirred for 30 min at room temperature and then for 6 h at reflux conditions. After cooling to room temperature the resulting solvent was washed with 5% hydrochloric acid, saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution and brine. The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed *in vacuo*. After adding 20 mL hexanes/ethyl acetate (9:1) the resulting precipitate was filtered and dried *in vacuo*.

**Yield:** 1.73 g (4.06 mmol, 56 %)

b) Synthesis with *n*-BuLi

A 50 mL Schlenk flask was charged with 1-(benzyloxy)-2,4-di-*tert*-butylbenzene (500 mg, 1.3 mmol) in 5 mL of dry THF. The reaction vessel was cooled to  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  whilst stirring. Then *n*-BuLi was added via syringe over a period of 15 min. After the addition was completed, the mixture was stirred for 1 h, allowed to warm to  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and stirred for 3 h. After adding of a small amount of pentane the reaction mixture was warmed to room temperature overnight. Water (20 mL) was added and the phases were separated. The organic phase was washed with water and brine and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After removing of the solvent, 5 mL hexanes/ethyl acetate (9:1) was added and the resulting precipitate was filtered and dried *in vacuo*.

**Yield:** 0.17 g (0.28 mmol, 44 %)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2$  ( $M = 434.65\text{ g/mol}$ )

**$^1\text{H}$  NMR (300.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.23 (s, 18 H, H-10), 1.42 (s, 18 H, H-8), 3.06 (s, 4 H, H-11), 4.91 (s, 4 H, H-12), 7.07 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$ , H-5), 7.22 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$ , H-3), 7.27 – 7.33 (m, 2 H, H-16), 7.28 – 7.41 (m, 4 H, H 15), 7.46 – 7.54 (m, 4 H, H-14).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.45 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 31.5 (C-8), 31.6 (C-10), 31.8 (C-11), 34.5 (C-9), 35.6 (C-7), 75.1 (C-12), 122.4 (C-3), 125.5 (C-5), 126.8 (C-14), 127.5 (C-16), 128.5 (C-15), 134.7 (C-6), 138.1 (C-13), 142.0 (C-2), 145.8 (C-4), 153.9 (C-1).

**HR-MS ( $\text{EI}^+$ )**

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_2$ : found: 618.4436 calc.: 618.4436

**IR (KBr)**

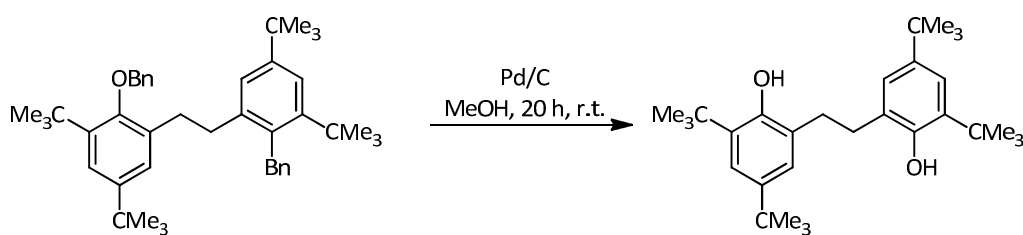
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3018 (w), 2961 (w), 2873 (w), 1497 (w), 1484 (w), 1468 (w), 1458 (w), 1439 (w), 1412 (w), 1389 (w), 1370 (w), 1361 (w), 1311 (w), 1270 (w), 1253 (w), 1226 (m), 1204 (w), 1166 (w), 1149 (w), 1102 (w), 1080 (w), 1029 (w), 1009 (m), 992 (w), 944 (w), 906 (w), 880 (w), 836 (w), 795 (w), 775 (w), 739 (m), 723 (s), 694 (s), 652 (w).

**Elemental analysis No. 33297**

	C	H
Calculated for $\text{C}_{124}\text{H}_{124}\text{AlO}_4\text{P}$ :	85.38	9.45
Found:	84.82	9.60

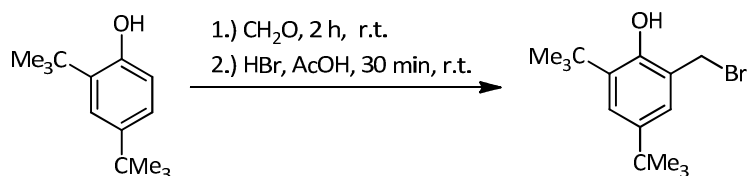
**Melting point:** 184°C

**9.2.31 6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (28a)**

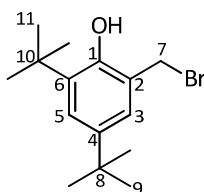


1,2-Bis[2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl]ethane (**26**) (1.2 g, 2.7 mmol) was suspended in MeOH (10 mL), and argon was bubbled through the solution for 15 min. before Pd/C 10% w/w (620 mg) was added. The flask was charged with hydrogen for 20 h, after which TLC analysis indicated complete reduction. All solids were removed by filtration over Celite. The title compound was obtained after column chromatography (hexanes/EtOAc 10:1) as a colorless solid.

**Yield:** 1.1 g (2.6 mmol, 98 %).

9.2.32 2-(Bromomethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (27a)

A flask was equipped with 51.5 g (0.25 mol) 2,4-di-*tert*-butylphenol in 150 mL acetic acid at room temperature. Paraformaldehyde (8.3 g, 0.27 mol) was added and the suspension stirred at room temperature for 2 h. 95 mL (0.50 mol) HBr (33 w % in acetic acid) was added within 15 min, and the resulting orange solution stirred for additional 30 min. After removing of the solvent *in vacuo*, pentane (200 mL) was added and the solution was filtered through a pad of silica gel. The solvent was removed *in vacuo*, and a clear yellow oil with a yield of 70.8 g was obtained. This oil was used for the synthesis of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**) without further purification.



**Molecular formula:** C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>BrO (M = 299.20 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.30 (s, 9 H, H-11), 1.44 (s, 9 H, H-9), 4.59 (s, 2 H, H-7), 5.29 (s, 1 H, OH), 7.11 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3), 7.36 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

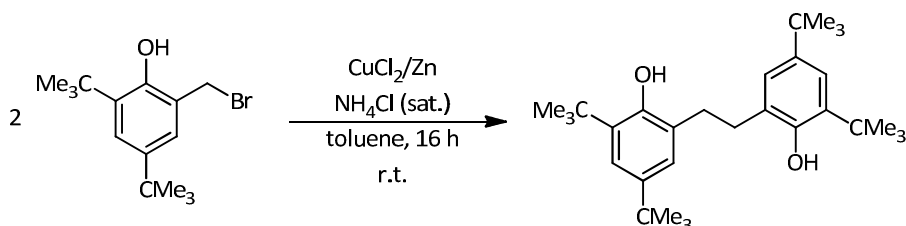
$\delta$ (ppm) = 29.9 (C-9), 31.5 (C-11), 32.7 (C-7), 34.3 (C-10), 34.9 (C-8), 123.3 (C-3), 124.7 (C-5), 125.7 (C-2), 137.2 (C-4), 143.0 (C-6), 151.7 (C-1).

**HR-MS (EI<sup>+</sup>)**

[M]<sup>+</sup> C<sub>15</sub>H<sub>23</sub><sup>81</sup>BrO: found: 300.0888 calc.: 300.09118

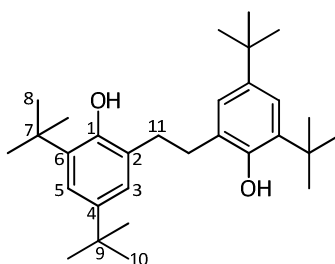
C<sub>15</sub>H<sub>23</sub><sup>79</sup>BrO: found: 298.0927 calc.: 298.09322

The spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[120]</sup>

9.2.33 6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (28a)

2-(Bromomethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (**27a**) (70.8 g, 0.24 mol) was dissolved in 125 mL toluene. A solution of 2.36 g CuCl<sub>2</sub> in 375 ml saturated ammonium chloride solution was added whilst stirring. After addition of 23.6 g (0.36 mol) zinc powder, the suspension was stirred vigorously for 16 h at room temperature. The excess of zinc was dissolved with 2 M hydrochloric acid. Diethyl ether was added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted twice with diethyl ether. The combined organic phases were dried with MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. After recrystallization from acetonitrile, the product was isolated as a colorless powder.

**Yield:** 38.5 g (87.7 mmol, 70 % over two steps)



**Molecular formula:** C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> (M = 438.68 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.32 (s, 18 H, H-10), 1.47 (s, 18 H, H-8), 2.86 (s, 4 H, H-11), 5.69 (s, 2 H, OH), 7.07 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5), 7.22 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 30.3 (C-8), 31.8 (C-10), 32.7 (C-11), 34.4 (C-7), 34.6 (C-9), 122.3 (C-5), 124.9 (C-3), 127.7 (C-6), 134.8 (C-2), 142.6 (C-4), 150.3 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M-H]<sup>-</sup> C<sub>30</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>: found: 437.34250 calc.: 437.34196

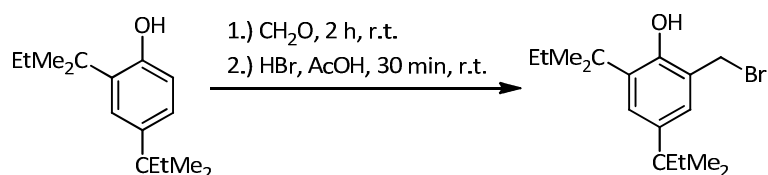
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3352 (br s), 2957 (m), 2868 (w), 1593 (w), 1477 (m), 1444 (w), 1413 (w), 1391 (w), 1360 (m), 1308 (w), 1277 (w), 1245 (w), 1182 (s), 1146 (w), 1121 (w), 1104 (w), 1024 (w), 942 (w), 904 (w), 876 (m), 822 (w), 807 (w), 762 (w), 721 (w), 651 (w).

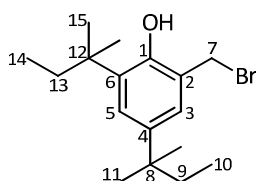
**Elemental analysis No. 33859**

	C	H
Calculated for C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> :	82.14	10.57
Found:	82.08	10.79

**Melting point:** 175°C

**9.2.34 2-(Bromomethyl)-4,6-di-tert-pentylphenol (27b)**

A flask was equipped with 58.6 g (0.25 mol) 2,4-di-tert-pentylphenol in 150 mL acetic acid at room temperature. Paraformaldehyde (8.3 g, 0.27 mol) was added and the suspension was stirred at room temperature for 2 h. 95 mL (0.50 mol) HBr (33 w % in acetic acid) was added within 15 min, and the resulting orange solution was stirred for additional 30 min. After removal of the solvent *in vacuo*, pentane (200 mL) was added and the solution was filtered through a pad of silica gel. Again the solvent was removed *in vacuo*, and a clear yellow oil with a yield of 78.6 g was obtained. This oil was used for the synthesis of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-tert-pentylphenol) (**28b**) without further purification.



**Molecular formula:** C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrO (M = 327.29 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.65 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-14), 0.67 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-10), 1.25 (s, 6 H, H-11), 1.38 (s, 6 H, H-15), 1.58 (q, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-9), 1.86 (q, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-8), 4.58 (s, 2 H, H-7), 5.22 (1 H, s, OH), 7.02 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-5), 7.19 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

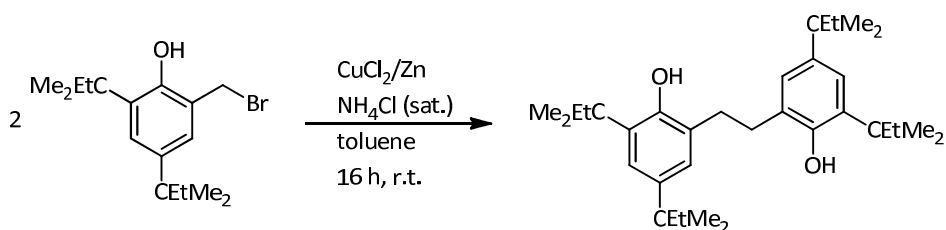
$\delta$ (ppm) = 9.2 (C-14), 9.5 (C-10), 28.0 (C-11), 28.5 (C-15), 33.0 (C-7), 33.7 (C-13), 37.0 (C-9), 37.5 (C-8), 38.6 (C-12), 123.2 (C-6), 125.4 (C-5), 127.7 C-3), 135.3 (C-2), 141.2 C-4), 151.6 (C-1).

**HR-MS (EI<sup>+</sup>)**

[M] <sup>+</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> <sup>81</sup> BrO:	found: 328.1222	calc.: 328.1224
	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> <sup>79</sup> BrO:	found: 326.1244	calc.: 326.1245

**Elemental analysis No. 34491**

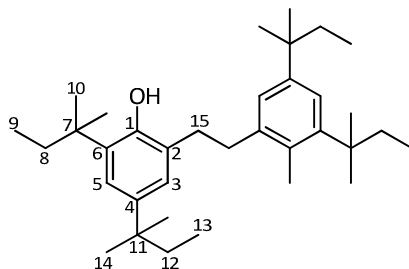
	C	H
Calculated for C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> BrO:	62.38	8.31
Found:	63.12	8.39

**9.2.35 6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (28b)**

2-(Bromomethyl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (**27b**) (78.6 g, 0.24 mol) was dissolved in 125 mL toluene. A solution of 2.36 g CuCl<sub>2</sub> in 375 ml saturated ammonium chloride solution was added whilst stirring. After adding of 23.6 g (0.36 mol) zinc powder, the suspension was stirred vigorously for 16 h at room temperature. The excess of zinc metal was dissolved with 2 M hydrochloric acid; then, diethyl ether was added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted twice with diethyl ether. The combined organic phases were dried with MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. After recrystallization from acetonitrile, the product was isolated as a colorless powder.

**Yield:** 41.5 g (83.8 mmol, 67 % over two steps)





**Molecular formula:** C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (M = 494.79 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 0.70 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-13), 0.71 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-9), 1.27 (s, 12 H, H-14), 1.42 (s, 12 H, H-10), 1.61 (q, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-12), 1.86 (q, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-8), 2.84 (s, 4 H, H-15), 5.58 (s, 2 H, OH), 6.98 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5), 7.06 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 9.3 (C-13), 9.6 (C-9), 28.3 (C-10), 28.7 (C-14), 32.8 (C-15), 34.2 (C-12), 37.2 (C-8), 37.4 (C-11), 38.2 (C-7), 124.3 (C-3), 125.5 (C-5), 127.4 (C-6), 133.0 (C-2), 140.7 (C-4), 150.3 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M-H]<sup>-</sup>                      C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>O<sub>2</sub>:            found: 493.40039                      calc.: 494.40376

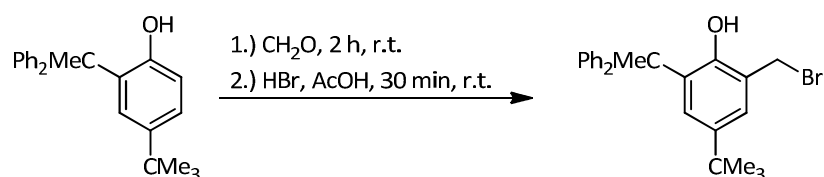
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3357 (br s), 2963 (m), 2876 (w), 1758 (w), 1590 (w), 1460 (m), 1413 (w), 1377 (w), 1359 (w), 1310 (w), 1277 (w), 1257 (w), 1183 (s), 1119 (w), 1104 (w), 1060 (w), 1004 (w), 948 (w), 929 (w), 904 (w), 873 (m), 797 (w), 775 (w), 761 (w), 711 (w), 654 (w).

**Elemental analysis No. 34605**

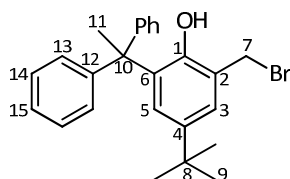
	<b>C</b>	<b>H</b>
Calculated for C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> :	82.53	11.00
Found:	82.42	11.20

**Melting point:** 108 °C

9.2.36 2-(Bromomethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenol (**27c**)

A flask was equipped with 16.3 g (49.3 mmol) 4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol (**3**) in 60 mL acetic acid at room temperature. Paraformaldehyde (1.63 g, 55.0 mmol) was added and the suspension was stirred at room temperature for 2 h. 18.7 mL (98.6 mmol) HBr (33 w % in acetic acid) was added within 15 min, and the resulting orange solution was stirred for additional 30 min. After removing of the solvent *in vacuo*, 20.4 g of a light yellow solid was isolated. This solid was used for the synthesis of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (**28c**) without further purification.

**Yield:** 20.4 g (48.1 mmol, 97 %)



**Molecular formula:** C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>BrO (M = 423.38 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

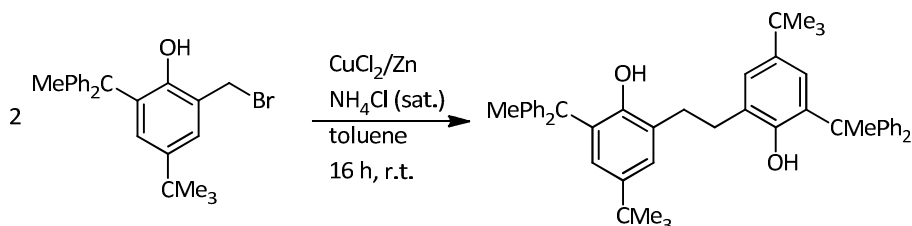
$\delta$ (ppm) = 1.18 (s, 9 H, H-9), 2.20 (s, 3 H, H-11), 4.53 (s, 2 H, H-7), 4.71 (s, 1 H, OH), 6.92 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5), 7.22 – 7.44 (m, 11 H, H-3, H-13, H-14 and H-15).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 29.0 (C-11), 31.0 (C-7), 31.3 (C-9), 34.4 (C-8), 51.7 (C-10), 125.7 (C-2), 126.7 (C-3), 127.2 (C-15), 127.9 (C-5), 128.5 (C-13/14), 128.9 (C-13/14), 135.0 (C-6), 143.3 (C-4), 146.5 (C-12), 150.6 (C-1).

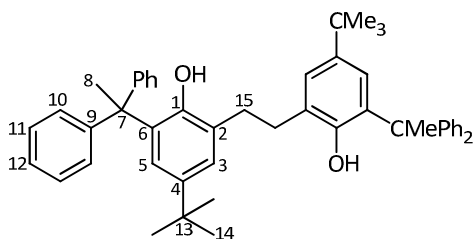
**HR-MS (EI<sup>+</sup>)**

[M] <sup>+</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> <sup>81</sup> BrO:	found: 424.1213	calc.: 424.1224
	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> <sup>79</sup> BrO:	found: 422.1210	calc.: 422.1245

9.2.37 6,6'-(Ethane-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (**28c**)

2-(Bromomethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenol (**27c**) (20.4 g, 48.1 mmol) was dissolved in 25 mL toluene. A solution of 0.48 g CuCl<sub>2</sub> in 75 ml saturated ammonium chloride solution was added whilst stirring. After adding of 4.8 g (0.36 mol) zinc powder, the suspension was stirred vigorously for 16 h at room temperature. The excess of zinc metal was dissolved with 2 M hydrochloric acid; then dichloromethane was added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (2x). The combined organic phases were dried with MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. After recrystallization from acetic acid, the product was isolated as a colorless powder.

**Yield:** 12.7 g (25.6 mmol, 75 % over two steps)



**Molecular formula:** C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (M = 686.96 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.13 (s, 18 H, H-14), 2.20 (s, 6 H, H-8), 2.75 (s, 4 H, H-15), 4.88 (s, 2 H, OH), 6.65 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3), 7.02 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5), 7.17 – 7.33 (m, 20 H, H-10, H-11 and H-12).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 28.7 (C-8), 31.5 (C-14), 32.3 (C-15), 34.3 (C-13), 51.9 (C-7), 125.4 (C-3), 126.3 (C-5), 126.8 (C-6), 128.6 (C-10/11), 128.7 (C-10/11), 128.8 (C-12), 134.0 (C-2), 142.5 (C-4), 147.5 (C-9), 150.0 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>+</sup>)**

[M-H]<sup>+</sup>                      C<sub>50</sub>H<sub>53</sub>O<sub>2</sub>:            found: 685.40518                      calc.: 685.40510

**IR (KBr)**

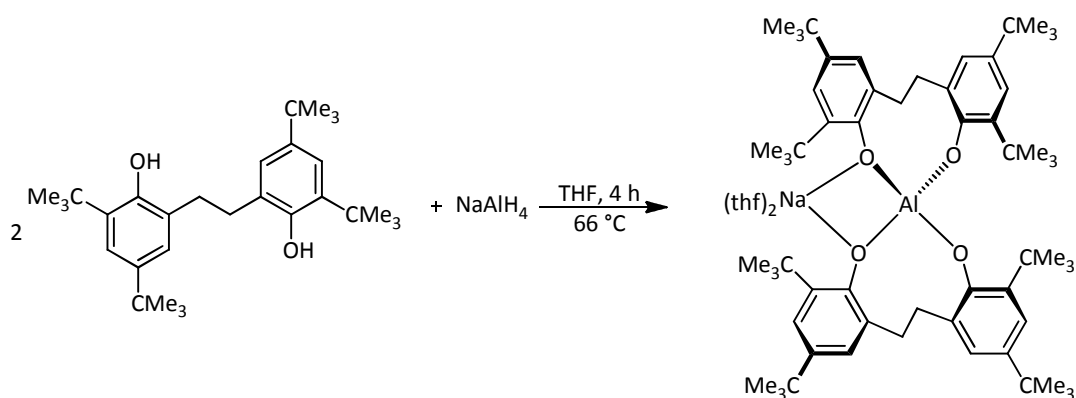
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3532 (br s), 2961 (w), 2865 (w), 1712 (w), 1597 (w), 1492 (w), 1465 (w), 1444 (m), 1393 (w), 1362 (w), 1320 (w), 1294 (w), 1261 (w), 1202 (w), 1176 (w), 1149 (w), 1115 (w), 1097 (w), 1073 (w), 1025 (w), 1002 (w), 928 (w), 886 (w), 842 (w), 820 (w), 801 (w), 779 (w), 760 (w), 738 (w), 701 (s), 644 (w), 629 (w), 612 (w).

**Elemental analysis No. 34262**

	C	H
Calculated for C <sub>50</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> :	87.42	7.92
Found:	87.33	7.69

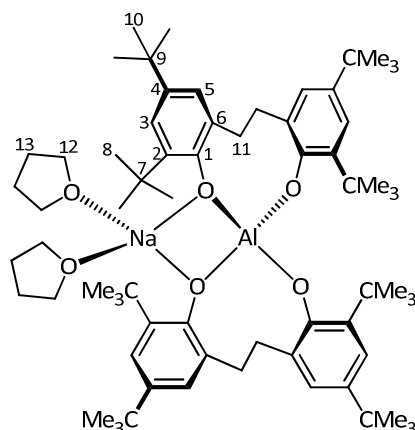
**Melting point:** 216 °C

**9.2.38 Bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (29a)**



Under inert gas condition, a solution of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**) (17.4 g, 40.0 mmol) in 110 ml dry THF was added slowly to a solution of NaAlH<sub>4</sub> (1.20 g, 20.0 mmol) in 10 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 5 h, and filtered through Celite after cooling to room temperature. After removal of the solvent *in vacuo*, pentane was added and the suspension was stirred for 30 min. After filtration, the colorless powder was dried *in vacuo*.

**Yield:** 19.5 g (18.2 mmol, 83 %)



**Molecular formula:**  $C_{68}H_{104}AlNaO_6$  ( $M = 1067.52$  g/mol)

**$^1H$  NMR [600.18 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K, alebte major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.75 – 1.83 (m, 8 H, H-13), 2.27 – 2.37 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.65 (m, 12 H, major, H-11 and H-12), 3.71 – 3.82 (m, 4 H, minor, m, H-11), 6.91 (d, 4 H, minor,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, H-3).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (150.93 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-13), 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (2 C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 68.0 (C-12), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>  $C_{60}H_{88}AlO_4$ : found: 899.64839 calc.: 899.65035

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2950 (s), 2902 (m), 2866 (m), 1760 (w), 1605 (m), 1472 (s), 1442 (s), 1414 (m), 1389 (w), 1359 (m), 1316 (m), 1303 (m), 1282 (s), 1254 (m), 1236 (m), 1201 (m), 1168 (m), 1133 (w), 1114 (w), 995 (w), 912 (w), 876 (s), 855 (w), 810 (w), 772 (w), 647 (w), 611 (m).

**Elemental analysis No. 34850**

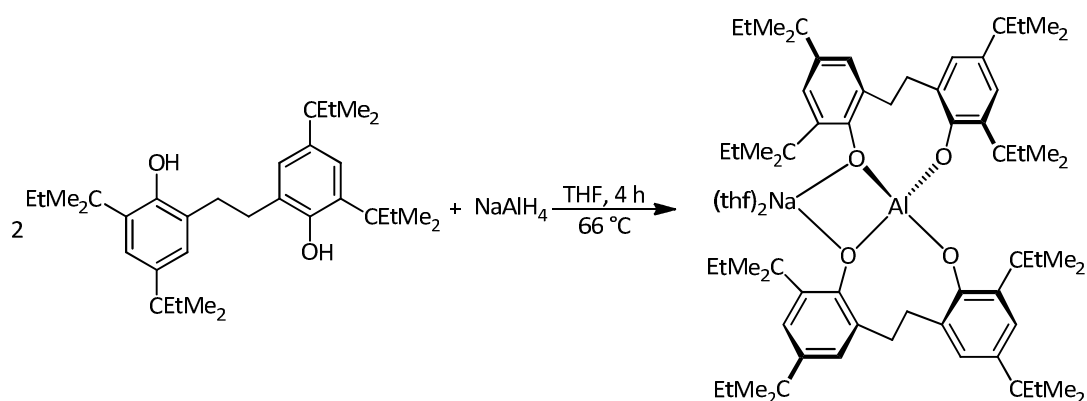
	C	H
Calculated for $C_{68}H_{104}AlNaO_6$ :	76.51	9.82
Found:	76.29	10.07

**Melting point:** 278 °C (decomposition)

### 9.2.39 Tetrakis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (29a2)

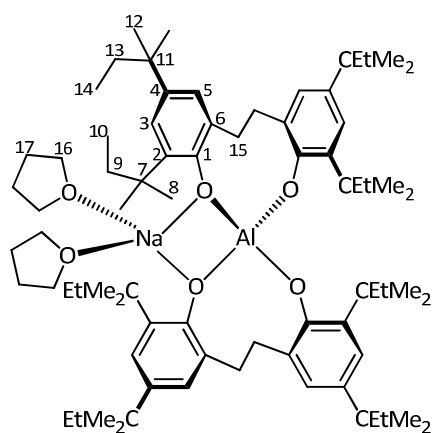
This compound was obtained by crystallization of bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) from THF/pentane. It has only been characterized by X-ray diffraction. By removing excess solvent *in vacuo*, only bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) has been obtained.

### 9.2.40 Bis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (29b)



Under an inert gas atmosphere, a solution of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (**28b**) (4.08 g, 8.2 mmol) in 20 ml dry THF was slowly added to a solution of NaAlH<sub>4</sub> (0.22 g, 4.1 mmol) in 5 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 5 h, and filtered through Celite after cooling to room temperature. After removal of the solvent *in vacuo*, pentane was added and the suspension was stirred for 30 min. After filtration the colorless powder was dried *in vacuo*.

**Yield:** 4.40 g (3.72 mmol, 67 %)



**Molecular formula:** C<sub>76</sub>H<sub>120</sub>AlNaO<sub>6</sub> (M = 1179.73 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletpate major : minor conformer ratio 63:37]**

$\delta$ (ppm) = 0.30 (t, 12 H, major,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-14), 0.41 (t, 12 H, minor,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-14), 0.62 - 0.70 (m, 12 H, H-10), 1.08 – 1.35 (m, 48 H, H-8 and H-12), 1.52 – 1.62 (m, 8 H, H-9), 1.65 – 1.86 (m, 16 H, H-13 and H-17), 2.22 – 2.37 (m, 4 H, H-15), 3.57 – 3.67 (m, 12 H, minor, H-15 and H-16), 3.84 – 3.90 (m, 4 H, major, H-15), 6.83 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-5), 6.84 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3), 6.86 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-5), 6.88 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 9.5 (2 C, C-9), 10.0 (2 C, C-13), 26.1 (C-17), 28.4 (2 C, C-10/14), 28.5 (2 C, C-10/14), 28.9 (2 C, C-10/14), 29.3 (2 C, C-10/14), 33.4 (C-12), 33.6 (C-12), 35.1 (C-15), 35.7 (C-15), 37.5 (C-7), 37.6 (C-7), 37.9 (C-8), 38.0 (C-8), 38.6 (C-11), 38.7 (C-11), 68.0 (C-16), 123.0 (C-5), 123.2 (C-5), 124.8 (C-3), 125.1 (C-3), 131.4 (C-6), 131.5 (C-6), 134.5 (C-2), 134.6 (C-2), 135.7 (C-4), 135.8 (C-4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M]<sup>-</sup>            C<sub>68</sub>H<sub>104</sub>AlO<sub>4</sub>:            found: 1011.78139      calc.: 1011.75555

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2949 (m), 2901 (m), 2868 (m), 1753 (w), 1657 (w), 1604 (w), 1471 (m), 1440 (m), 1416 (w), 1388 (w), 1358 (w), 1319 (m), 1286 (s), 1251 (m), 1237 (w), 1201 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1043 (s), 999 (w), 915 (m), 873 (s), 810 (w), 789 (w), 775 (m), 765 (m), 668 (w), 646 (w), 614 (s).

**Elemental analysis No. 35704**

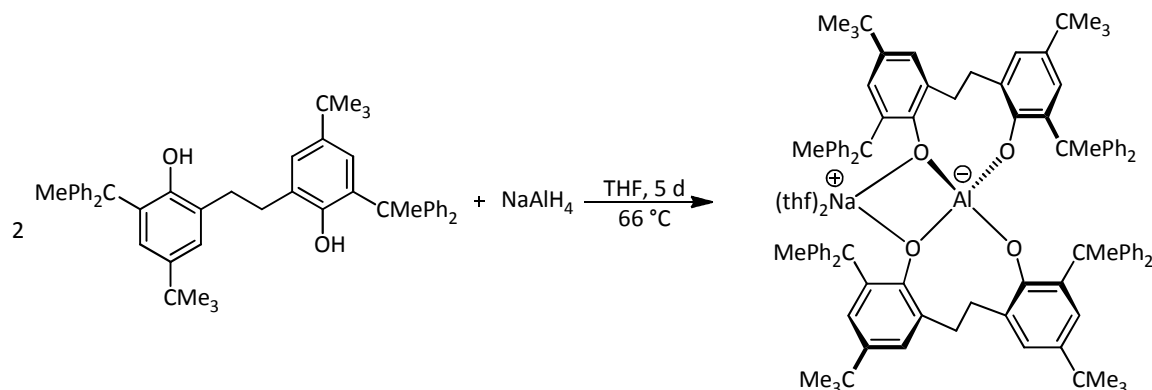
	C	H
Calculated for C <sub>76</sub> H <sub>120</sub> AlNaO <sub>6</sub> :	77.37	10.25
Found:	76.83	10.34

**Melting point:** 260 °C (decomposition)

**9.2.41 Tetrakis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (29b2)**

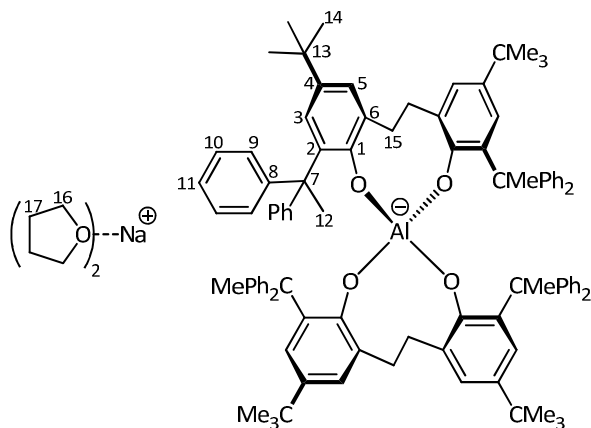
This compound was obtained by crystallization of bis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (**29b**) from THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane. It has only been characterized by X-ray diffraction. By removing excess solvent *in vacuo*, only bis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (**29b**) has been obtained.

## 9.2.42 Bis(tetrahydrofuran)sodium alphetbate (29c)



Under inert gas condition, a solution of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (**28c**) (3.0 g, 4.4 mmol) in 9 ml dry THF was added slowly to a solution of NaAlH<sub>4</sub> (120 mg, 2.0 mmol) in 1 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux condition for 5 d and filtered through Celite, after cooling to room temperature. After removal of the solvent *in vacuo*, methanol was added and the suspension was stirred for 1 h. The suspension was filtered and the solvent of the filtrate was removed *in vacuo*. The resulting colorless foam was recrystallised from THF/pentane to give a colorless powder.

**Yield:** 1.76 g (1.49 mmol, 67 %).



**Molecular formula:** C<sub>108</sub>H<sub>120</sub>AlNaO<sub>6</sub> (M = 1564.07 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, alphetbate major : minor conformer ratio 2:1]**

$\delta$ (ppm) = 1.05 (s, 36 H, minor, H-14), 1.07 (s, 36 H, major, H-14), 1.74 – 1.90 (m, 12 H, H-15 and H-17), 1.95 (s, 12 H, major, H-12), 2.02 (s, 12 H, minor, H-12), 2.86 – 3.00 (m, 4 H, H-15), 3.58 – 3.66 (m, 8 H, H-16), 6.18 – 8.23 (m, 4 H, H-3/5), 6.75 – 7.30 (m, 44 H, H<sub>Ar</sub>).



**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.62 MHz,  $\text{d}_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-17), 29.2 (C-12), 30.0 (C-12), 32.0 (2 C, C-14), 34.0 (2 C, C-13), 34.5 (C-15), 35.3 (C-15), 53.9 (2 C, C-7), 68.0 (C-16), 124.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 152.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 152.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 153.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 156.5 (C-1), 156.7 (C-1).

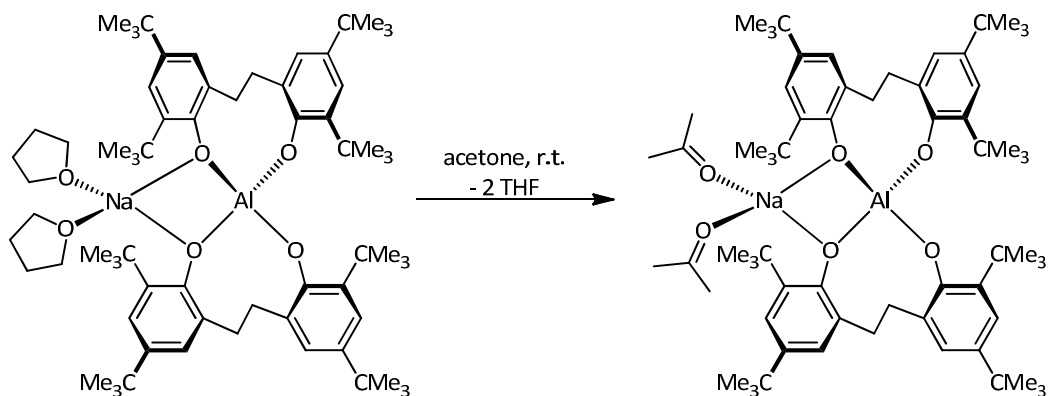
**HR-MS (ESI)**

$[\text{M}]^-$   $\text{C}_{100}\text{H}_{104}\text{AlO}_4$ : found: 1395.78337 calc.: 1395.75555

**IR (ATR)**

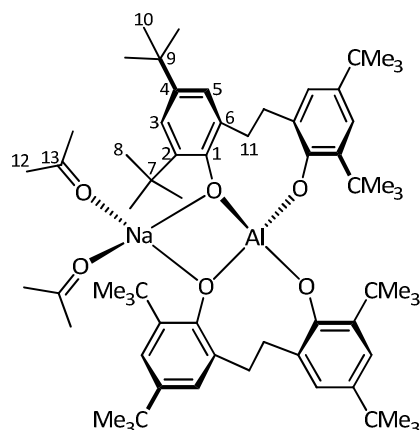
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3056 (w), 3029 (w), 2951 (m), 2867 (w), 1763 (w), 1598 (w), 1471 (m), 1443 (m), 1414 (w), 1391 (w), 1360 (w), 1292 (m), 1215 (m), 1155 (w), 1136 (w), 1051 (w), 1028 (m), 996 (w), 923 (w), 915 (w), 874 (m), 761 (m), 729 (w), 698 (s), 651 (w), 633 (w), 612 (s).

**Melting point:** 185 °C (decomposition)

**9.2.43 Bis(acetone)sodium aletbate (30)**

The ligand exchange at sodium was performed by dissolving Bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**30a**) (1.06 g, 1.00 mmol) in acetone. Removal of the solvent *in vacuo* and recrystallization from acetone/pentane gave the product quantitatively.

**Yield:** 1.02 g (0.99 mmol, 99 %)



**Molecular formula:** C<sub>66</sub>H<sub>100</sub>AlNaO<sub>6</sub> (M = 1039.46 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 2.08 (s, 12 H, H-13), 2.28 – 2.35 (m, 4 H, H-11), 3.55 - 3.63 (m, 4 H, major, H-11), 3.72 – 3.79 (m, 4 H, minor, H-11), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.97 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 30.5 (C-13), 31.0 (2 C, C-8/10), 32.3 (2 C, C-8/10), 34.3 (2 C, C-7/9), 35.2 (C-11), 35.3 (2 C, C-7/9), 35.7 (C-11), 121.0 (C-3), 121.1 (C-3), 124.1 (C-5), 124.2 (C-5), 131.4 (C-6), 131.5 (C-6), 136.8 (C-2/4), 136.9 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 155.9 (C-1), 156.3 (C-1), 206.2 (C-12).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>            C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>            found: 899.64870            calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

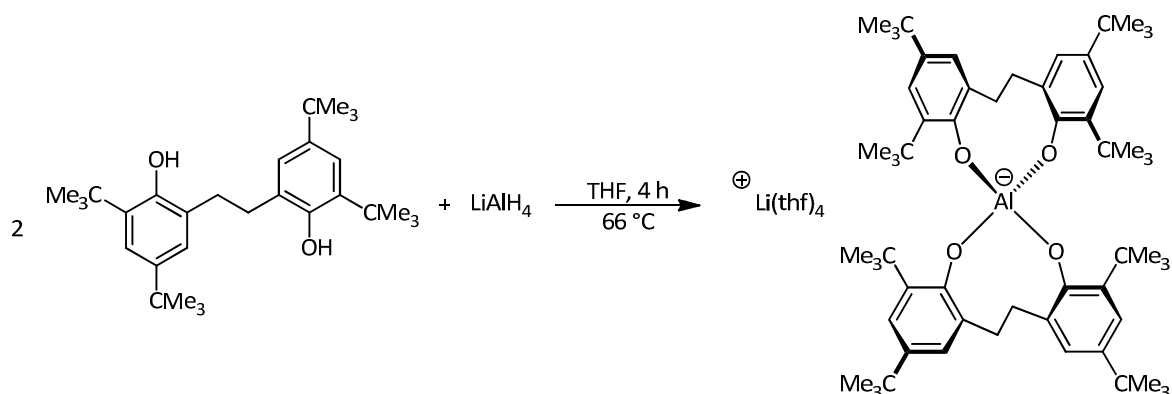
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961 (w), 2904 (w), 2866 (w), 1707 (m, C=O), 1617 (w), 1473 (s), 1440 (m), 1416 (m), 1388 (w), 1359 (w), 1308 (w), 1287 (m), 1233 (m), 1202 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1091 (w), 1025 (w), 998 (w), 965 (w), 917 (w), 876 (w), 810 (s), 776 (w), 765 (w), 649 (w), 612 (w).

**Melting point:** 264 °C (decomposition)

### 9.2.44 Hexakis(acetone)sodium aletbate (30a)

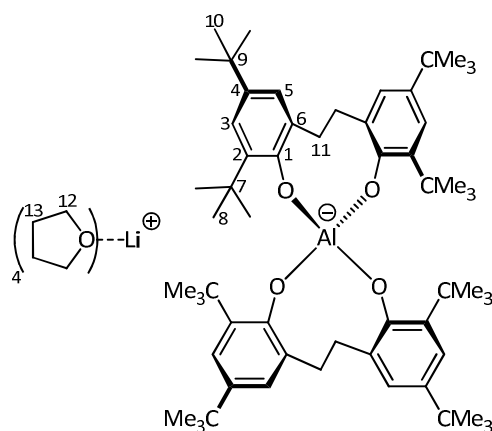
This compound was obtained by crystallization of bis(acetone)sodium aletbate (**30**) from acetone/pentane. It has only been characterized by X-ray diffraction. By removing excess solvent *in vacuo*, only bis(acetone)sodium aletbate (**30**) has been obtained.

## 9.2.45 Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium aletbate (31a)



Under inert gas condition, a solution of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**) (0.87 g, 2.0 mmol) in 6 ml dry THF was added slowly to a solution of LiAlH<sub>4</sub> (38 mg, 1.0 mmol) in 1 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 4 h, and filtered through Celite after cooling to room temperature. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colorless foam was recrystallized from THF/pentane to give a colorless powder.

**Yield:** 0.88 g (0.75 mmol, 75 %)



**Molecular formula:** C<sub>76</sub>H<sub>120</sub>AlLiO<sub>8</sub> (M = 1194.89 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$  (ppm) = 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.75 – 1.83 (m, 16 H, H-13), 2.27 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 3.53 – 3.70 (m, 20 H, major H-11/12), 3.71 – 3.82 (m, 4 H, minor, H-11), 6.91 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.93 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-13), 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (2C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 68.0 (C-12), 121.1 (C-3), 121.2 (C-3), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C 2/4), 137.2 (C-2/4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>                      C<sub>66</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>:                      found: 899.64869                      calc.: 899.65035

**IR (KBr)**

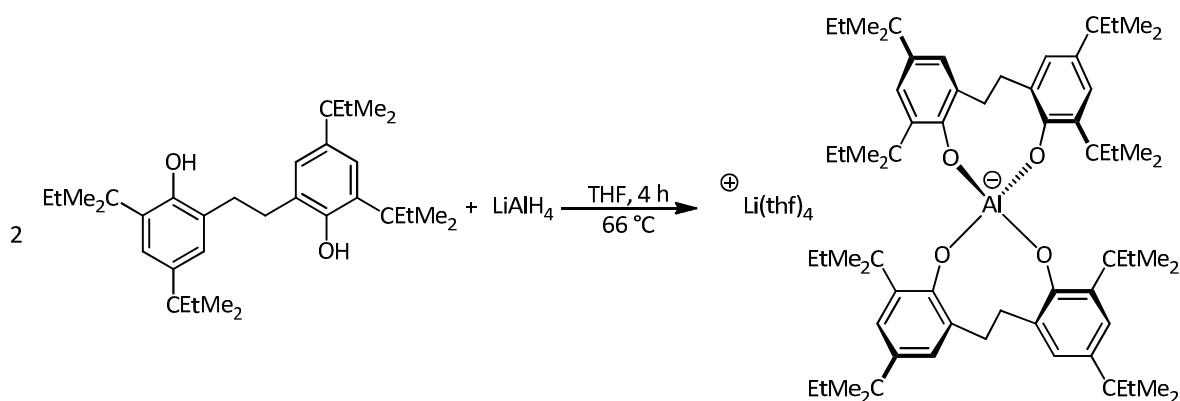
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3421 (br s), 2954 (s), 1622 (w), 1473 (s), 1442 (s), 1416 (m), 1387 (w), 1359 (m), 1320 (m), 1305 (m), 1287 (s), 1238 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1044 (m), 998 (w), 917 (m), 877 (s), 810 (w), 776 (m), 765 (m), 647 (w), 614 (m), 595 (w), 535 (w), 484 (w), 408 (w).

**Elemental analysis No. 34849**

	C	H
Calculated for C <sub>76</sub> H <sub>120</sub> AlLiO <sub>8</sub> :	76.34	10.12
Found:	75.40	10.24

**Melting point:** 249 °C (decomposition)

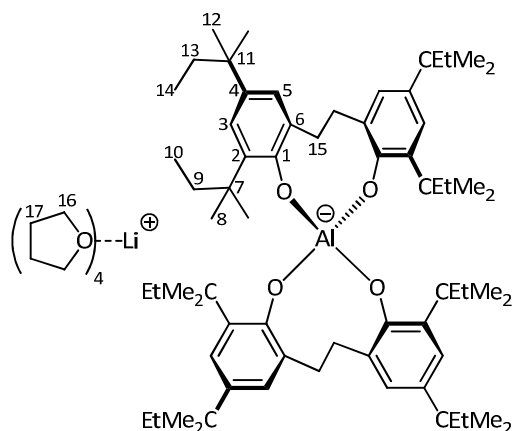
**9.2.46 Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium aletpate (31b)**



Under inert gas condition, a solution of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis(2,4-di-tert-pentylphenol) (**28b**) (4.9 g, 10.0 mmol, 2 eq) in 20 ml dry THF was added slowly to a solution of LiAlH<sub>4</sub> (0.2 g, 5.0 mmol) in 10 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for

5 h, and filtered through Celite after cooling to room temperature. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colorless foam was recrystallized from THF/pentane to give a colorless powder.

**Yield:** 4.40 g (3.3 mmol, 67 %)



**Molecular formula:** C<sub>84</sub>H<sub>136</sub>AlLiO<sub>8</sub> (M = 1307.89 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletpate major : minor conformer ratio 63:37]**

$\delta$ (ppm) = 0.30 (t, 12 H, major,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-14), 0.41 (t, 12 H, minor,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-14), 0.64 (t, 12 H, major,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-10), 0.66 (t, 12 H, minor,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-10), 1.14 – 1.37 (m, 48 H, H-8 and H-12), 1.52 – 1.63 (m, 8 H, H-9), 1.65 – 1.88 (m, 24 H, H-13 and H-17), 2.22 – 2.38 (m, 4 H, H-15), 3.55 – 3.65 (m, 20 H, minor, H-15 and H-16) 3.74 -3.92 (m, 4 H, major, H-15), 6.83 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-5), 6.84 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3), 6.86 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-5), 6.88 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.66 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 9.6 (2 C, C-9), 10.0 (2 C, C-13), 26.1 (C-17), 28.5 (2 C, C-10/14), 28.6 (2 C, C-10/14), 29.0 (2 C, C-10/14), 29.4 (2 C, C-10/14), 33.6 (C-12), 33.8 (C-12), 35.3 (C-15), 35.8 (C-15), 37.5 (C-7), 37.6 (C-7), 38.0 (C-8), 38.1 (C-8), 38.7 (C-11), 38.8 (C-11), 68.0 (C-16), 123.1 (C-5), 123.3 (C-5), 124.9 (C-3), 125.2 (C-3), 131.6 (2 C, C-6), 134.6 (C-2), 134.7 (C-2), 135.8 C-4), 135.8 (C-4), 156.1 (C-1), 156.4 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>68</sub>H<sub>104</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 1011.77393 calc.: 1011.77555.

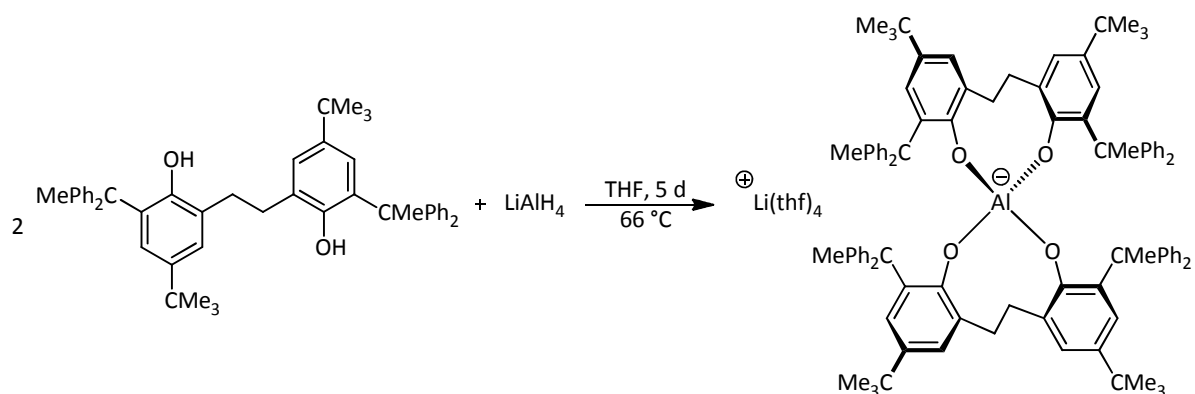
**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2959 (m), 2874 (m), 1739 (w), 1708 (w), 1620 (w), 1469 (s), 1440 (m), 1416 (m), 1374 (w), 1358 (w), 1321 (m), 1288 (s), 1249 (m), 1235 (w), 1216 (w), 1166 (w), 1133 (w), 1042 (s), 1002 (w), 933 (w), 911 (m), 894 (m), 873 (s), 789 (m), 775 (m), 746 (m), 672 (w), 650 (w), 613 (m).

**Elemental analysis No. 35534**

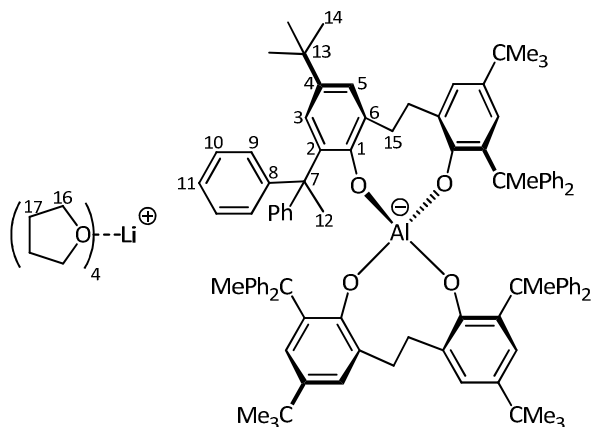
	C	H
Calculated for $C_{84}H_{136}O_8AlLi$ :	77.14	10.48
Found:	76.03	10.54

**Melting point:** 196 °C (decomposition)

**9.2.47 Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium alphetbate (31c)**


Under inert gas a solution of 6,6'-(ethane-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (**28c**) (1.5 g, 2.0 mmol) in 9 ml dry THF was added slowly to a solution of  $LiAlH_4$  (58 mg, 1.0 mmol) in 1 mL dry THF at room temperature. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 5 d, and after cooling to room temperature filtered through Celite. After removal of the solvent *in vacuo*, methanol was added and the suspension was stirred for 1 h. The suspension was filtered and the solvent of the filtrate was removed *in vacuo*. The resulting colorless foam was recrystallised from THF/pentane to give a colorless powder

**Yield:** 1.05 g (0.62 mmol, 62 %)



**Molecular formula:** C<sub>116</sub>H<sub>136</sub>AlLiO<sub>8</sub> (M = 1692.23 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, alphetbate major : minor conformer ratio 2:1]**

$\delta$ (ppm) = 1.05 (s, 36 H, minor, H-14), 1.07 (s, 36 H, major, H-14), 1.72 – 1.85 (m, 20 H, H 15 and H-17), 1.95 (s, 12 H, major, H-12), 2.02 (s, 12 H, minor, H-12), 2.80 – 3.00 (m, 4 H, H-15), 3.58 – 3.66 (m, 16 H, H-16), 6.18 – 8.23 (m, 4 H, H-3/5), 6.75 – 7.30 (m, 44 H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-17), 29.3 (C-12), 30.0 (C-12), 32.1 (2 C, C-14), 34.0 (2 C, C-13), 34.6 (C-15), 35.3 (C-15), 54.0 (2 C, C-7), 68.0 (C-16), 124.8 (C<sub>Ar</sub>), 124.9 (C<sub>Ar</sub>), 125.2 (C<sub>Ar</sub>), 125.3 (C<sub>Ar</sub>), 125.4 (C<sub>Ar</sub>), 125.5 (C<sub>Ar</sub>), 127.5 (C<sub>Ar</sub>), 127.7 (C<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>Ar</sub>), 128.7 (C<sub>Ar</sub>), 129.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>), 130.1 (C<sub>Ar</sub>), 132.4 (C<sub>Ar</sub>), 132.7 (C<sub>Ar</sub>), 134.7 (C<sub>Ar</sub>), 134.9 (C<sub>Ar</sub>), 135.9 (C<sub>Ar</sub>), 152.2 (C<sub>Ar</sub>), 152.5 (C<sub>Ar</sub>), 153.3 (C<sub>Ar</sub>), 156.6 (C-1), 156.7 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

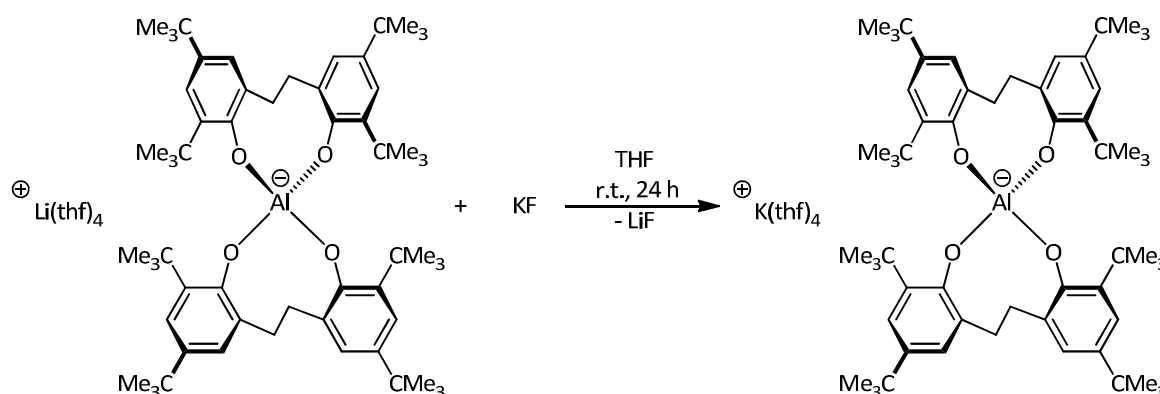
[M]<sup>-</sup> C<sub>100</sub>H<sub>104</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 1395.77311 calc.: 1395.77555

**IR (KBr)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (w), 3028 (w), 2948 (w), 2900 (w), 2863 (w), 1813 (w), 1598 (m), 1471 (m), 1440 (m), 1414 (w), 1390 (m), 1359 (w), 1302 (m), 1217 (w), 1187 (w), 1154 (w), 1137 (w), 1072 (m), 1027 (w), 997 (w), 923 (w), 869 (w), 838 (w), 803 (w), 769 (m), 757 (m), 724 (m), 696 (s), 632 (m).

**Melting point:** 201 °C (decomposition)

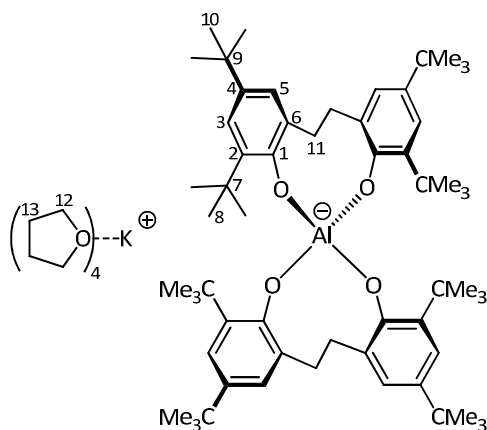
## 9.2.48 Tetrakis(tetrahydrofuran)potassium aletbate (32a)



Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium aletbate (**31a**) (200 mg, 0.16 mmol) was dissolved in THF (5 mL) under inert gas atmosphere. Potassium fluoride (20 mg, 0.33 mmol, 2 eq) was added and the

suspension was stirred at room temperature for 24 h. After filtration through Celite, the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from THF/pentane gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 164 mg (0.12 mmol, 80 %)



**Molecular formula:** C<sub>80</sub>H<sub>128</sub>AlKO<sub>9</sub> (M = 1299.94 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.75 – 1.83 (m, 8 H, H-13), 2.27 – 2.37 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.65 (m, 12 H, major, H-11 and H-12), 3.71 – 3.82 (m, 4 H, minor, m, H-11), 6.91 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 26.1 (C-13), 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (2 C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 68.0 (C-12), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 899.64881 calc.: 899.65035

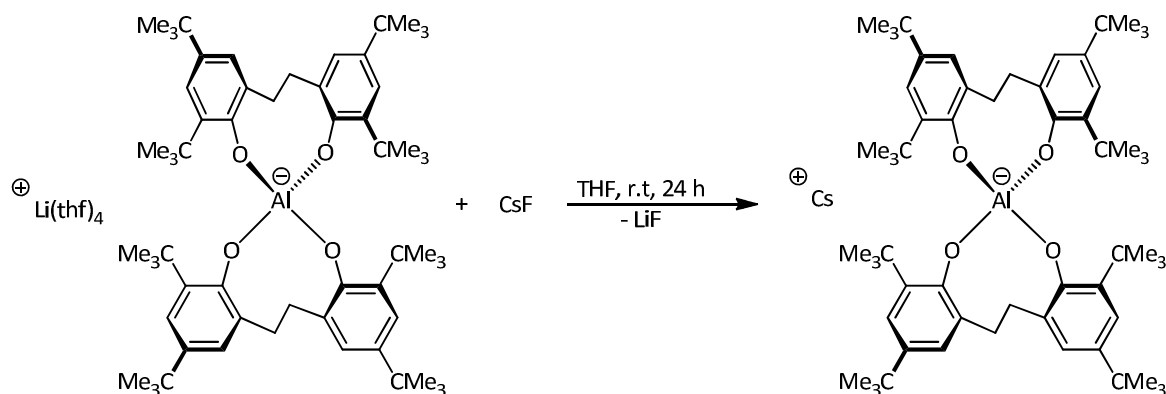
**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (m), 2903 (w), 2866 (w), 1759 (w), 1707 (w), 1617 (w), 1472 (s), 1440 (m), 1415 (w), 1389 (w), 1359 (w), 1284 (s), 1237 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1050 (w), 916 (w), 874 (s), 776 (w), 764 (w), 614 (w).

**Melting point:** 240 °C (decomposition)

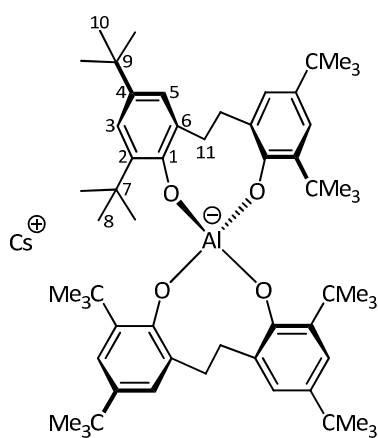


## 9.2.49 Cesium aletbate (32b)



Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium aletbate (**31a**) (220 mg, 0.18 mmol) was dissolved in THF (5 mL) under inert gas atmosphere. Cesium fluoride (50 mg, 0.36 mmol, 2 eq) was added and the suspension was stirred at room temperature for 24 h. After filtration through Celite, the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from thf/pentane gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 165 mg (0.16 mmol, 86 %)



**Molecular formula:** C<sub>80</sub>H<sub>128</sub>AlCsO<sub>9</sub> (M = 1033.2 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$  (ppm) = 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 2.27 – 2.37 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.65 (m, 4 H, major, H-11), 3.71 – 3.82 (m, 4 H, minor, m, H-11), 6.91 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.93 MHz,  $\text{d}_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (2C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

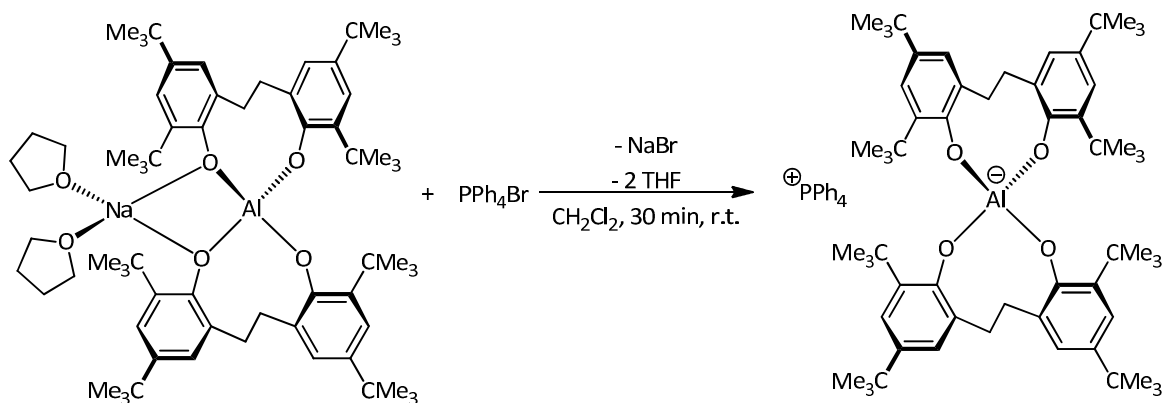
[M]<sup>-</sup>             $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ :            found: 899.64914            calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2951 (m), 2905 (w), 2866 (w), 1751 (w), 1706 (w), 1607 (w), 1474 (s), 1441 (s), 1415 (w), 1389 (w), 1360 (w), 1281 (s), 1238 (m), 1203 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1052 (w), 916 (w), 873 (s), 765 (w), 650 (w), 614 (w).

**Melting point:** 254 °C (decomposition)

**9.2.50 Tetraphenylphosphonium aletbate (33a)**



**a. Solvent acetone**

$\text{PPh}_4\text{Br}$  (98 mg, 0.23 mmol) was added to a solution of 250 mg (0.23 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) in 20 mL acetone. Colorless  $\text{NaBr}$  precipitated. After stirring at room temperature for 60 min, the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removal of the solvent and crystallization from acetone/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield 275 mg, 93 %).

**b. Solvent ethyl acetate**

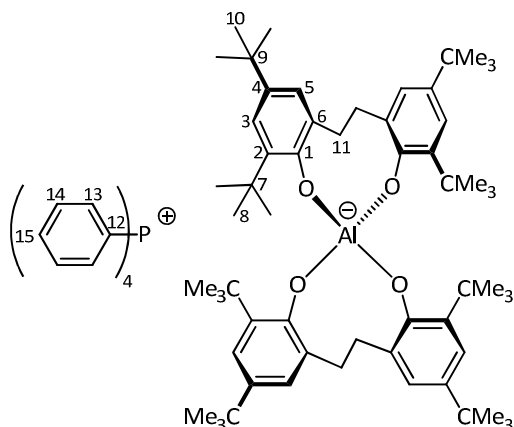
PPh<sub>4</sub>Br (98 mg, 0.23 mmol) was added to a solution of 250 mg (0.23 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) in 20 mL ethyl acetate. Colorless NaBr precipitated. After stirring at room temperature for 60 min the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removing of the solvent and crystallization from ethylacetate/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield 220 mg, 76 %).

**c. Solvent toluene**

PPh<sub>4</sub>Br (98 mg, 0.23 mmol) was added to a solution of 250 mg (0.23 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) (210 mg, 0.20 mmol) in 20 mL toluene. Colorless NaBr precipitated. After stirring at room temperature for 60 min the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removal of the solvent and crystallization from toluene/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield 40 mg, 13 %).

**d. Solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Under inert gas condition, PPh<sub>4</sub>Br (82 mg, 0.2 mmol) in 3 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) (210 mg, 0.20 mmol) in 7 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 30 min at room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed in vacuo. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product as a colorless solid (yield 240 mg, 96 %).



**Molecular formula:** C<sub>84</sub>H<sub>108</sub>AlO<sub>8</sub>P (M = 1239.70 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 2.25 – 2.39 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.65 (m, 4 H, major, H-11), 3.70 – 3.84 (m, 4 H, minor, m, H-11), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H 5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-6), 7.81 – 7.91 (m, 16 H, H-13 and H-14), 7.96 – 8.05 (m, 4 H, H-15).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.33 MHz,  $\text{d}_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 31.1 (2 C, C-8/10), 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.4 (2 C, C-7/9), 35.3 (2 C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.8 (C-11), 119.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 89.5$  Hz, C-12), 121.1 (C-3), 121.2 (C-3), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 131.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz, C-13), 131.6 (C-6), 131.7 (C-6), 135.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, C-14), 136.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, C-15), 136.9 (C-2/4), 137.0 (C-2/4), 137.1 (C-2/4), 137.3 (C-2/4), 155.9 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

$[\text{M}]^-$	$\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ :	found: 899.64935	calc.: 899.65035
$[\text{M}]^+$	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$ :	found: 339.12981	calc.: 339.13026

**IR (ATR)**

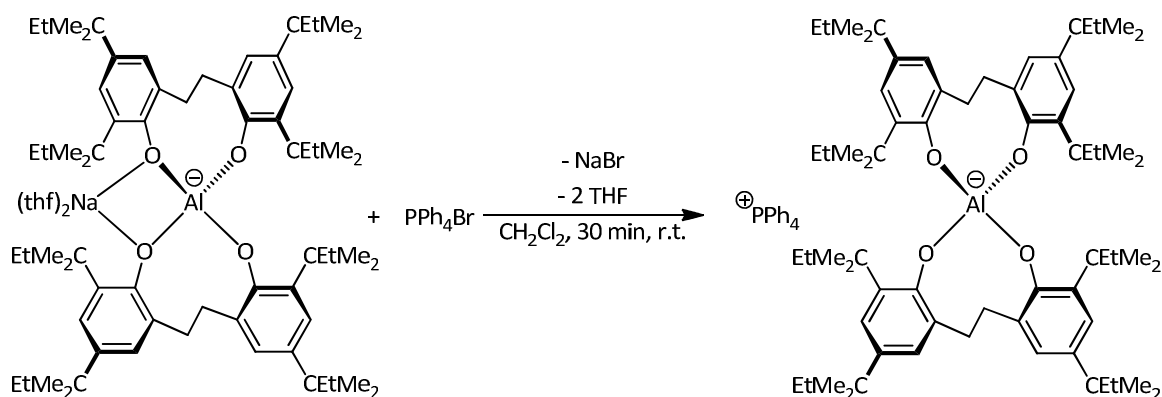
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3444 (br), 2951 (s), 2865 (m), 2043 (w), 1993 (w), 1587 (w), 1473 (s), 1442 (s), 1416 (m), 1387 (w), 1359 (m), 1320 (m), 1306 (m), 1288 (s), 1238 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1109 (s), 1027 (w), 998 (w), 917 (w), 877 (s), 810 (w), 776 (w), 764 (w), 724 (m), 690 (m), 647 (w), 613 (m), 594 (w), 527 (s), 484 (w).

**Elemental analysis No. 33553**

	<b>C</b>	<b>H</b>
Calculated for $\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{AlO}_4\text{P}$ :	81.38	8.78
Found:	81.44	8.66

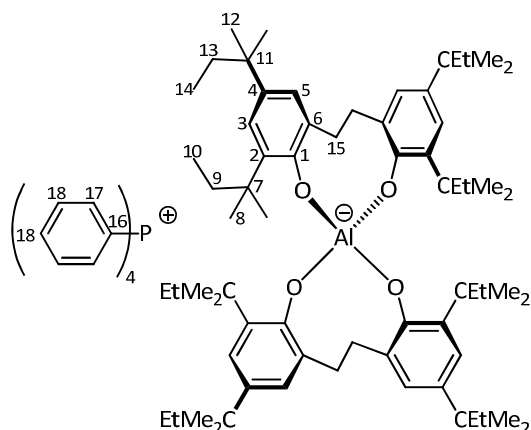
**Melting point:** > 330 °C

**9.2.51 Tetraphenylphosphonium aletpate (33b)**



Under inert gas condition,  $\text{PPh}_4\text{Br}$  (140 mg, 0.33 mmol) in 3 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium aletpate (**29b**) (400 mg, 0.33 mmol) in 7 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 30 min at room

temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product as a colorless solid.



**Yield:** 388 mg (0.28 mmol, 87 %)

**Molecular formula:** C<sub>92</sub>H<sub>124</sub>AlO<sub>4</sub>P (M = 1351.92 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR 600.24 MHz d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletpate major : minor conformer ratio 63:37]**

$\delta$ (ppm) = 0.26 (t, 12 H, major,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-13), 0.40 (t, 12 H, minor,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-13), 0.62 - 0.68 (m, 12 H, H-9), 1.08 - 1.36 (m, 48 H, H-10 and H-14), 1.52 - 1.60 (m, 8 H, H-8), 1.66 - 1.82 (m, 8 H, H-12), 2.24 - 2.34 (m, 4 H, H-15), 3.57 - 3.65 (m, 4 H, minor, H-15), 3.78 - 3.85 (m, 4 H, major, H 15), 6.83 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.84 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 6.86 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.88 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 7.81 - 7.89 (m, 16 H, H-13 and H-14), 7.96 - 8.01 (m, 4 H, H-15).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (150.94 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 8.7 (2 C, C-9), 9.2 (2 C, C-13), 27.6 (2 C, C-10/14), 27.7 (2 C, C-10/14), 28.1 (2 C, C-10/14), 28.5 (2 C, C-10/14), 32.7 (C-12), 32.8 (C-12), 34.3 (C-15), 34.9 (C-15), 36.7 (2 C, C-7), 37.1 (C-8), 37.2 (C-8), 37.8 (C-11), 37.9 (C-11), 118.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 89.5$  Hz, C-16), 122.2 (C-5), 122.4 (C-5), 124.0 (C-3), 124.3 (C-3), 130.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz, C-17), 130.6 (C-6), 130.7 (C-6), 133.8 (2 C, C-2), 134.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, C-18), 135.0 (2 C, C-4), 135.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz, C-19), 155.2 (C-1), 155.5 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>68</sub> H <sub>104</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 1011.77462	calc.: 1011.7555
[M] <sup>+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> P:	found: 339.12940	calc.: 339.13026

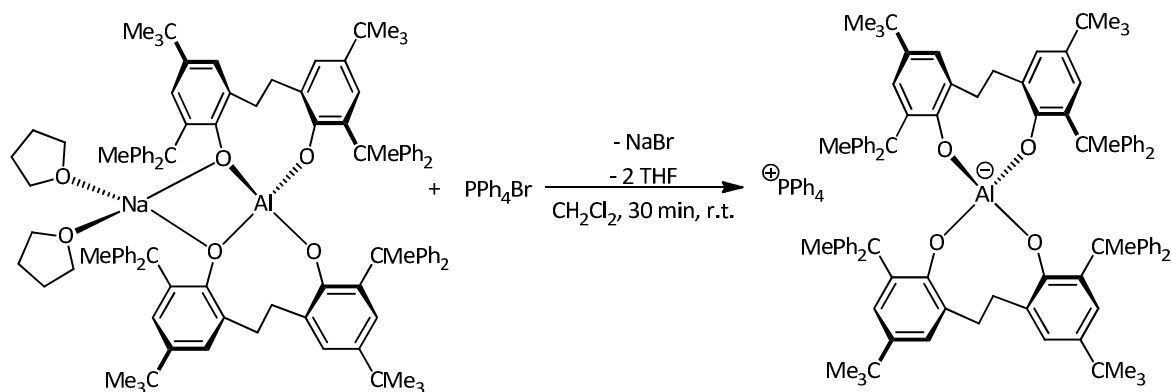
**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961 (m), 2873 (m), 1742 (w), 1587 (w), 1468 (s), 1468 (s), 1438 (m), 1416 (w), 1379 (w), 1358 (w), 1320 (s), 1288 (s), 1250 (w), 1216 (w), 1166 (w), 1133 (w), 1058 (w), 998 (w), 967 (m), 934 (m), 896 (m), 873 (s), 859 (w), 788 (w), 776 (m), 747 (m), 723 (s), 689 (s), 651 (w), 616 (m).

**Elemental analysis No. 34516**

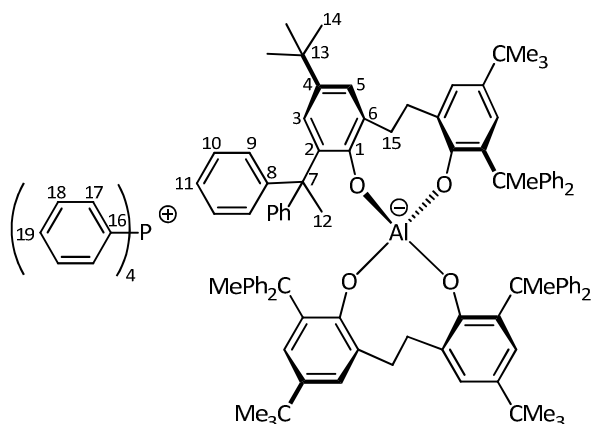
	C	H
Calculated for C <sub>92</sub> H <sub>124</sub> AlO <sub>4</sub> P:	81.73	9,24
Found:	81.71	9.18

**Melting point:** 298 °C

**9.2.52 Tetraphenylphosphonium alphetbate (33c)**

Under inert gas condition, PPh<sub>4</sub>Br (84 mg, 0.2 mmol) in 3 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium alphetbate (**30c**) (340 mg, 0.20 mmol) in 7 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 30 min at room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 270 mg (0.15 mmol, 80 %)



**Molecular formula:** C<sub>124</sub>H<sub>124</sub>AlO<sub>4</sub>P (M = 1736.26 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [400.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, alphetbate major : minor conformer ratio 2:1]**

$\delta$ (ppm) = 1.05 (s, 36 H, minor, H-14), 1.07 (s, 36 H, major, H-14), 1.75 – 1.92 (m, 4 H, H-15), 1.96 (s, 12 H, major, H-12), 2.02 (s, 12 H, minor, H-12), 2.86 – 3.03 (m, 4 H, H-15), 6.19 – 8.24 (m, 4 H, H-3/5), 6.75 – 7.30 (m, 44 H, Ar-H), 7.79 – 7.88 (m, 16 H, H-17 and H-18), 7.96 – 8.01 (m, 4 H, H-19).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 29.4 (C-12), 30.0 (C-12), 32.1 (2 C, C-14), 34.1 (2 C, C-13), 34.7 (C-15), 35.3 (C-15), 54.0 (2 C, C-7), 118.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.5 Hz, C-16), 124.8 (C<sub>Ar</sub>), 124.9 (C<sub>Ar</sub>), 125.3 (C<sub>Ar</sub>), 125.4 (C<sub>Ar</sub>), 125.5 (C<sub>Ar</sub>), 127.6 (C<sub>Ar</sub>), 127.7 (C<sub>Ar</sub>), 128.4 (C<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 129.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>), 130.0 (C<sub>Ar</sub>), 131.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.9 Hz, C-17), 132.5 (C<sub>Ar</sub>), 132.7 (C<sub>Ar</sub>), 134.7 (C<sub>Ar</sub>), 134.9 (C<sub>Ar</sub>), 135.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C-18), 135.9 (C<sub>Ar</sub>), 136.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C-19), 152.3 (C<sub>Ar</sub>), 152.4 (C<sub>Ar</sub>), 153.3 (C<sub>Ar</sub>), 156.1 (C-1), 156.8 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>100</sub>H<sub>104</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 1395.77297 calc.: 1395.77555

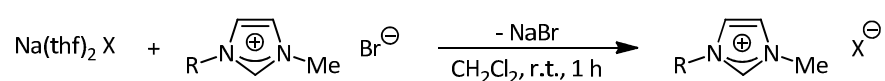
[M]<sup>+</sup> C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P: found: 339.12967 calc.: 339.13026

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (w), 2951 (m), 2867 (w), 1751 (w), 1705 (m), 1598 (w), 1472 (s), 1443 (m), 1415 (m), 1390 (w), 1360 (w), 1302 (m), 1236 (w), 1217 (w), 1154 (w), 1137 (w), 1044 (w), 1028 (m), 999 (w), 923 (w), 869 (m), 859 (w), 770 (m), 759 (m), 729 (w), 698 (s), 650 (w), 632 (w), 611 (w).

**Elemental analysis No. 35706**

	C	H
Calculated for C <sub>124</sub> H <sub>124</sub> AlO <sub>4</sub> P:	85.78	7.20
Found:	85.03	7.11

**Melting point:** 245 °C**9.2.53 General procedure for the synthesis of alkylmethylimidazolium salts**

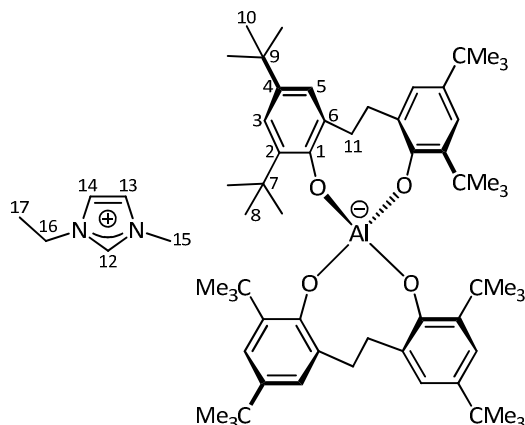
The tetrahydrofuran adducted sodium salt of the aluminat ester respectively borate ester (1 eq) was dissolved in dichloromethane (10 mL). The corresponding alkyl methyl imidazolium salt (1 eq) in 5 mL dichloromethane was added whilst stirring. Colorless NaBr precipitated. After stirring at room temperature for 60 min, the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removing of the solvent and crystallization from dichloromethane/diethyl ether, the product was obtained as a colorless solid.

Name	R	[X] <sup>-</sup>	Yield [%]
Ethylmethylimidazolium aletbate	Ethyl	aletbate	91
Butylmethylimidazolium aletbate	Butyl	aletbate	92
Hexylmethylimidazolium aletbate	Hexyl	aletbate	85
Octylmethylimidazolium aletbate	Octyl	aletbate	88
Butylmethylimidazolium bortebrate	Butyl	bortebrate	87
Butylmethylimidazolium almebate	Butyl	almebate	92
Butylmethylimidazolium aletpate	Butyl	aletpate	94
Butylmethylimidazolium alphetbate	Butyl	alphetbate	93



## Spectroscopic data

## 9.2.54 Ethylmethylimidazolium aletbate (34)



**Molecular formula:** C<sub>66</sub>H<sub>99</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 1011.48 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$  (ppm) = 1.23 – 1.29 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.56 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-17), 2.28 – 2.37 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.64 (m, 4 H, major H-11), 3.73 – 3.81 (m, 4 H, minor, H-11), 4.06 (s, 3 H, H-15), 4.15 (q, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-16), 6.91 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.70 (br s, 1 H, H-13), 7.78 (br s, 1 H, H-14), 9.20 (s, 1 H, H-12).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 15.6 (C-17), 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.3 (2 C, C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 36.6 (C-15), 45.7 (C-16), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 123.1 (C-14), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 124.7 (C-13), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (2 C, C-2/4 and C-12), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 899.64871 calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

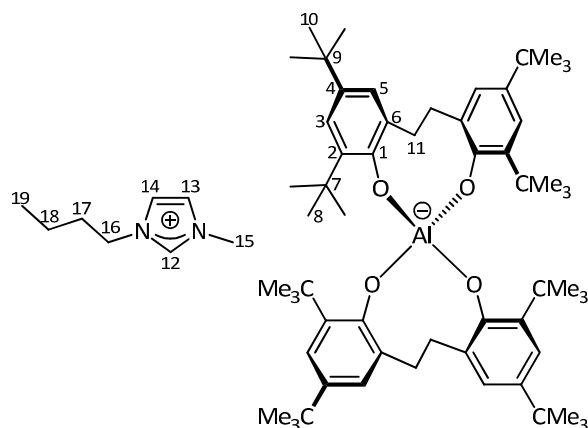
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2903 (w), 2866 (w), 1599 (w), 1565 (w), 1473 (s), 1442 (m), 1416 (w), 1390 (w), 1359 (w), 1308 (m), 1290 (m), 1237 (w), 1200 (w), 1163 (w), 1135 (w), 995 (w), 916 (w), 878 (s), 822 (w), 776 (w), 765 (w), 741 (w), 648 (w), 612 (w).

**Elemental analysis No. 33736**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>124</sub> H <sub>124</sub> AlO <sub>4</sub> P:	78.37	9.87	2.77
Found:	77.82	9.75	2.75

**Melting point:** >330 °C

**9.2.55 Butylmethylimidazolium aletbate (35)**



**Molecular formula:** C<sub>68</sub>H<sub>103</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 1039.53 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 0.93 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-19), 1.23 – 1.27 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.34 – 1.40 (m, 4 H, H 18), 1.90 – 1.96 (m, 2 H, H-17), 2.28 – 2.35 (m, 4 H, H-11), 3.54 – 3.61 (m, 4 H, major, H-11), 3.72 - 3.79 (m, 4 H, minor, H-11), 4.07 (s, 3 H, H-15), 4.38 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H-16), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.95 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.97 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 6.99 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.73 (br s, 1 H, H-13), 7.79 (br s, 1 H, H-14), 9.10 (br s, 1 H, H-12).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 13.6 (C-19), 19.9 (C-18), 31.0 (2 C, C-8/10), 32.3 (2 C, C-8/10), 32.7 (C-17), 34.3 (2 C, C-7/9), 35.2 (2 C, C-7/9), 35.3 (C-11), 35.7 (C-11), 36.6 (C-15), 50.1 (C-16), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 123.3 (C-14), 124.1 (C-5), 124.4 (C-5), 124.7 (C-13), 131.4 (C-6), 131.5 (C-6), 136.7 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4 and C-12), 137.1 (C-2/4), 155.9 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 899.64887 calc.: 899.65035

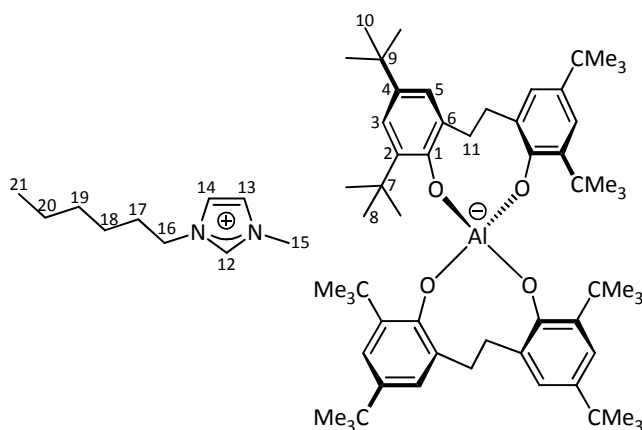
**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952 (m), 2904 (w), 2866 (w), 1563 (w), 1472 (s), 1442 (s), 1415 (s), 1389 (w), 1359 (w), 1306 (s), 1287 (s), 1237 (w), 1201 (w), 1166 (w), 1135 (w), 916 (w), 876 (s), 776 (w), 765 (w), 648 (s), 611 (m).

**Elemental analysis No. 34887**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for $\text{C}_{68}\text{H}_{103}\text{AlN}_2\text{O}_4$ :	78.57	9.99	2.69
Found:	78.28	9.80	2.61

**Melting point:** > 330 °C

**9.2.56 Hexylmethylimidazolium aletbate (36)**

**Molecular formula:**  $\text{C}_{70}\text{H}_{107}\text{AlN}_2\text{O}_4$  ( $M = 1067.59$  g/mol)

**$^1\text{H}$  NMR [600.24 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K, letbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta\text{H}$  (ppm): = 0.86 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-21), 1.20 – 1.29 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.30 – 1.35 (m, 6 H, H-18, H-19 and H-20), 1.92 – 1.97 (m, 2 H, H-17), 2.28 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.63 (m, 4 H, major H-11), 3.72 – 3.79 (m, 4 H, minor, H-11), 4.04 (s, 3 H, H-15), 4.37 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, H-16), 6.91 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.97 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 7.68 (br s, 1 H, H-13), 7.76 (br s, 1 H, H-14), 9.10 (br s, 1 H, H-12).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.93 MHz,  $\text{d}_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 14.1 (C-21), 23.0 (C-20), 26.4 (C-18), 30.7 (C-19), 31.0 (2 C, C-8/10), 31.7 (C-17), 32.3 (2 C, C-8/10), 32.7 (C-16), 34.3 (2 C, C-7/9), 35.2 (2 C, C-7/9), 35.3 (C-11), 35.7 (C-11), 36.6 (C-15), 50.1 (C-16), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 123.3 (C-14), 124.1 (C-5), 124.4 (C-5), 124.7 (C-13), 131.4 (C-6), 131.5 (C-6), 136.7 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4 and C-12), 137.1 (C-2/4), 155.9 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>                       $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ :                      found: 899.84975                      calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

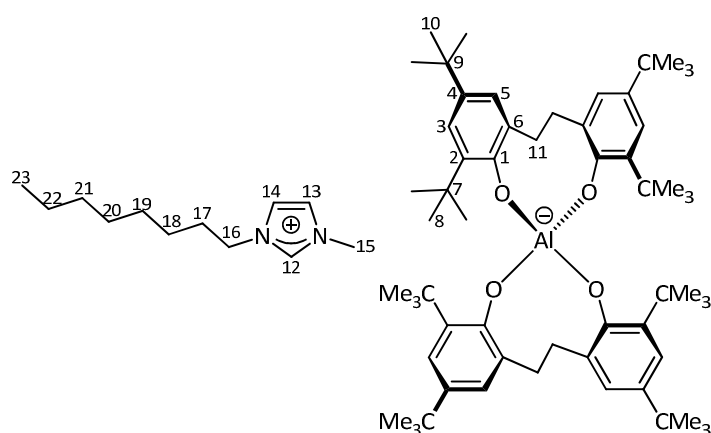
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952 (m), 2863 (w), 1601 (w), 1562 (w), 1471 (s), 1441 (s), 1416 (w), 1389 (w), 1359 (w), 1309 (s), 1288 (s), 1237 (w), 1201 (w), 1164 (w), 1135 (w), 1024 (w), 995 (w), 963 (w), 916 (w), 877 (s), 823 (w), 776 (w), 765 (w), 742 (w), 649 (w), 610 (w).

**Elemental analysis No. 35706**

	C	H	N
Calculated for $\text{C}_{70}\text{H}_{107}\text{AlN}_2\text{O}_4$ :	78.75	10.10	2.62
Found:	77.42	10.26	2.79

**Melting point:** 255°C

**9.2.57 Octylmethylimidazolium aletbate (37)**



**Molecular formula:**  $\text{C}_{72}\text{H}_{111}\text{AlN}_2\text{O}_4$  (M = 1095.64 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 0.88 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-23), 1.23 – 1.29 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.29 – 1.39 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.98 (m, 2 H, H-17), 2.28 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.63 (m, 4 H, major, H-11), 3.73 – 3.80 (m, 4 H, minor, H-11), 4.05 (s, 3 H, H-15), 4.37 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-16), 6.91 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 7.70 (br s, 1 H, H-13), 7.78 (br s, 1 H, H-14), 9.20 (s, 1 H, H-12).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 14.3 (C-23), 23.2, 26.7, 29.6, 29.7, 30.3, 30.8, 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.2, 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.2 (C-7/9), 35.3 (C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 36.6 (C-15), 50.4 (C-16), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 123.4 (C-14), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 124.8 (C-13), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 137.5 (C-12), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

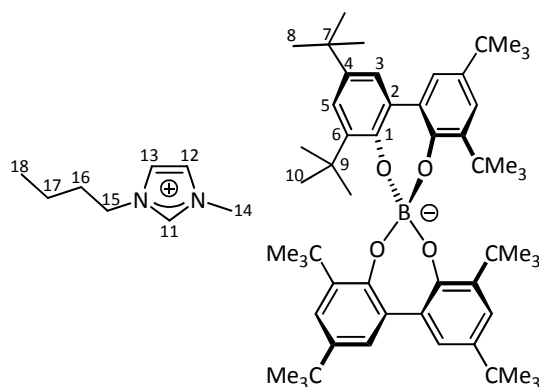
**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>            C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>:            found: 899.64855            calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (m), 2862 (w), 1749 (w), 1560 (w), 1472 (s), 1441 (m), 1415 (w), 1388 (w), 1359 (w), 1309 (m), 1287 (m), 1237 (w), 1201 (w), 1166 (w), 1134 (w), 995 (w), 916 (w), 876 (s), 776 (w), 764 (w), 741 (w), 649 (w), 611 (w).

**Melting point:** 211 °C

**9.2.58 Butylmethylimidazolium borteate (38)**

**Molecular formula:**  $C_{64}H_{96}AlN_2O_4$  (M = 968.26 g/mol)

**$^1H$  NMR (600.24 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.90 (t, 3 H,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, H-18), 1.23 (s, 36 H, H-10), 1.24 – 1.28 (m, 2 H, H-17), 1.29 (s, 36 H, H-8), 1.77 – 1.85 (m, 2 H, H-16), 3.90 (s, 3 H, H-14), 4.21 (t, 2 H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, H-15), 7.01 (d, 4 H,  $^4J_{HH} = 2.4$  Hz, H-3), 7.14 (d, 4 H,  $^4J_{HH} = 2.4$  Hz, H-5), 7.59 (br s, 1 H, H-12), 7.66 (br s, 1 H, H-13), 8.64 (s, 1 H, H-11).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (150.93 MHz,  $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 13.7 (C-18), 19.9 (C-17), 31.5 (C-10), 32.2 (C-8), 32.8 (C-16), 34.5 (C-7), 35.6 (C-9), 36.6 (C-14), 50.2 (C-15), 121.9 (C-5), 123.3 (C-13), 124.8 (C-12), 125.9 (C-3), 133.4 (C-2), 137.2 (C-11), 139.3 (C-6), 139.4 (C-4), 155.6 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

$[M]^-$   $C_{56}H_{80}BO_4$ : found: 827.61408 calc.: 827.61552

**IR (ATR)**

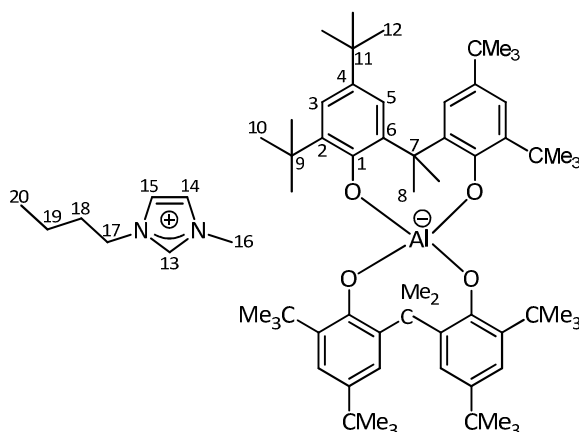
$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3080 (w), 2953 (m), 2904 (w), 2868 (w), 1738 (w), 1573 (w), 1460 (w), 1434 (m), 1409 (w), 1390 (w), 1359 (w), 1280 (m), 1241 (m), 1201 (w), 1170 (w), 1134 (w), 1102 (w), 961 (s), 933 (s), 911 (w), 878 (w), 839 (w), 798 (w), 788 (w), 773 (w), 748 (w), 717 (w), 686 (w), 648 (w), 626 (w).

**Elemental analysis No. 35706**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for $C_{64}H_{96}AlN_2O_4$ :	79.47	9.90	2.90
Found:	79.25	9.99	2.62

**Melting point:** >330 °C

## 9.2.59 Butylmethylimidazolium almebate (39)



**Molecular formula:** C<sub>70</sub>H<sub>107</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 1067.59 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz d<sub>6</sub>-acetone, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.80 – 1.31 (br s, 36 H, H-10), 0.94 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-20), 1.25 (s, 36 H, H-12), 1.35 - 1.42 (m, 2 H, H-19), 1.67 – 2.03 (br s, 12 H, H-8), 1.91 – 1.97 (m, 2 H, H-18), 4.07 (s, 3 H, H-16), 4.39 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-17), 6.82 – 6.95 (br s, 4 H, H-3), 7.27 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5), 7.72 (br s, 1 H, H-14), 7.79 (br s, 1 H, H-15), 9.10 (s, 1 H, H-13).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 13.8 (C-20), 19.9 (C-19), 31.6 (C-10), 32.2 (2 C, C-8 and C-12), 32.7 (C-18), 34.5 (C-11), 35.6 (C-9), 36.7 (C-16), 42.7 (C-7), 50.2 (C-17), 120.8 (C-3), 123.3 (C-5), 123.4 (C-15), 124.8 (C-14), 136.1 (C-4), 137.3 (C-13), 137.4 (C-2/6), 138.6 (C-2/6), 157.2 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

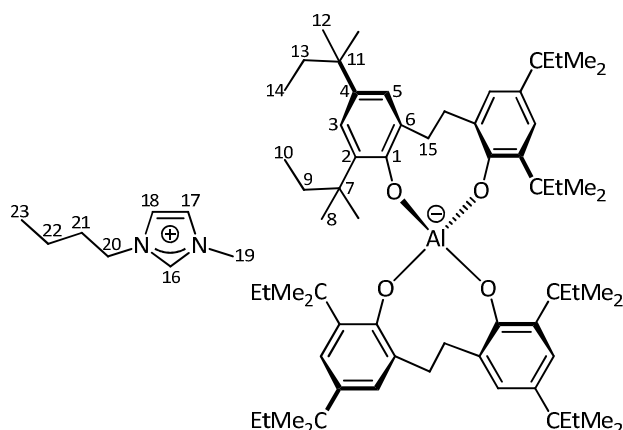
[M]<sup>-</sup>            C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>            found: 927.67980            calc.: 927.68615

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2950 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1741 (w), 1635 (w), 1565 (w), 1460 (w), 1430 (s), 1384 (w), 1358 (w), 1290 (w), 1269 (w), 1235 (w), 1202 (m), 1160 (w), 1106 (w), 1021 (w), 924 (w), 880 (m), 860 (m), 840 (m), 819 (w), 806 (w), 785 (w), 777 (w), 761 (w), 657 (w), 610 (w).

**Melting point:** 272 °C

## 9.2.60 Butylmethylimidazolium aletpate (40)



**Molecular formula:** C<sub>76</sub>H<sub>119</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 1151.75 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletpate major : minor conformer ratio 63:37]**

$\delta$ (ppm) = 0.30 (t, 12 H, major, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.41 (t, 12 H, minor, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.64 (t, 12 H, major, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.66 (t, 12 H, minor, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.94 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-23), 1.10 – 1.34 (m, 48 H, H-10 and H-14), 1.36 – 1.42 (m, 2 H, H-22), 1.54 – 1.60 (m, 8 H, H-8), 1.67 - 1.82 (m, 8 H, H-12), 1.91 – 1.97 (m, 2 H, H-21), 2.26 – 2.34 (m, 4 H, H-15), 3.58 – 3.64 (m, 4 H, minor, H-15), 3.78 – 3.86 (m, 4 H, major, H-15), 4.07 (s, 3 H, H-19), 4.39 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-20), 6.83 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5), 6.84 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-3), 6.86 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-5), 6.88 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, H-3), 7.72 (br s, 1 H, H-14), 7.79 (br s, 1 H, H-15), 9.13 (s, 1 H, H-16).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 9.5 (2 C, C-9), 10.0 (2 C, C-13), 13.6 (C-23), 19.9 (C-22), 28.4 (2 C, C-10/14), 28.5 (2 C, C-10/14), 28.9 (2 C, C-10/14), 29.3 (2 C, C-10/14), 32.7 (C-21), 33.5 (C-12), 33.6 (C-12), 35.2 (C-15), 35.7 (C-15), 36.6 (C-19), 37.5 (2 C, C-7), 38.0 (C-8), 38.1 (C-8), 38.6 (C-11), 38.7 (C-11), 50.2 (C-20), 123.0 (C-5), 123.2 (C-5), 123.4 (C-18), 124.8 (2 C, C-3 and C-17), 125.2 (C-3), 131.5 (2 C, C-6), 134.6 (C-2), 134.7 (C-2), 135.7 (C-4), 135.8 (C-4), 137.4 (C-16), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>68</sub>H<sub>104</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 1011.77363 calc.: 1011.77555



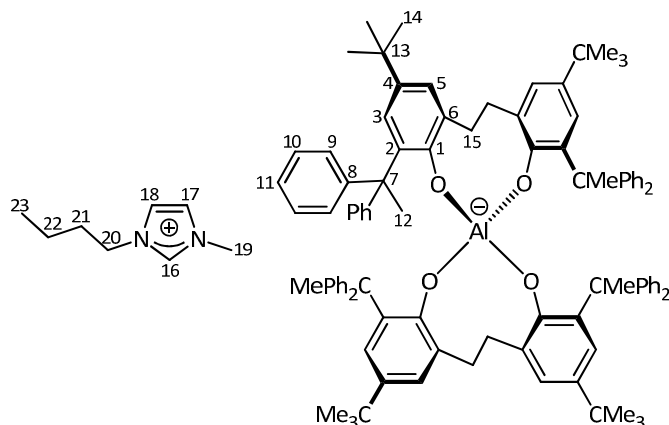
**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2960 (m), 2873 (w), 1745 (w), 1563 (w), 1469 (s), 1415 (m), 1378 (w), 1359 (w), 1290 (s), 1215 (w), 1162 (w), 1132 (w), 1058 (w), 1004 (w), 933 (w), 898 (w), 875 (w), 861 (m), 777 (w), 745 (w), 651 (w), 616 (w).

**Elemental analysis No. 35969**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>76</sub> H <sub>119</sub> AlN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :	79.25	10.41	2.43
Found:	78.10	10.31	2.10

**Melting point:** 233 °C

**9.2.61 Butylmethylimidazolium alphetbate (41)**

**Molecular formula:** C<sub>108</sub>H<sub>119</sub>AlN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 1536.09 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [400.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, alphetbate major : minor conformer 2:1]**

$\delta$  (ppm) = 0.94 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-23), 1.05 (s, 36 H, minor, H-14), 1.07 (s, 36 H, major, H-14), 1.34 – 1.41 (m, 2 H, H-22), 1.73 – 1.94 (m, 6 H, H-15 and H-21), 1.95 (s, 12 H, major, H-12), 2.02 (s, 12 H, minor, H-12), 2.87 – 3.00 (m, 4 H, H-15), 4.06 (s, 3 H, H-19), 4.38 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H-20), 6.19 – 6.24 (m, 4 H, minor, H-3/5), 6.74 – 7.30 (m, 44 H, Ar-H), 7.73 (br s, 1 H, H-17), 7.79 (br s, 1 H, H-18), 9.30 (s, 1 H, H-16).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.62 MHz,  $d_6$ -Acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta\text{H}$  (ppm): = 13.6 (C-23), 19.9 (C-22), 29.4 (C-12), 32.0 (2 C, C-14), 32.7 (C-21), 34.0 (2 C, C-13), 34.5 (C-15), 36.6 (C-19), 50.1 (C-20), 54.0 (C-7), 123.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 137.6 (C-16), 152.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 152.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 153.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 156.5 (C-1), 156.7 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

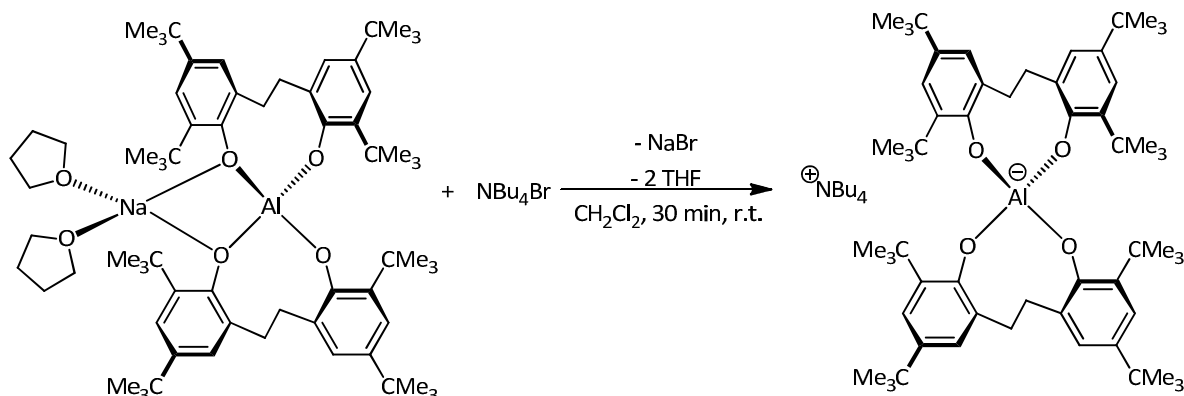
[M]<sup>-</sup>  $\text{C}_{100}\text{H}_{104}\text{AlO}_4$ : found: 1396.77624 calc.: 1396.77555

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3456 (br s), 3055 (w), 3028 (w), 2958 (w), 2902 (w), 2864 (w), 1746 (w), 1597 (w), 1470 (m), 1443 (w), 1413 (w), 1360 (w), 1301 (w), 1216 (w), 1161 (w), 1137 (w), 1072 (w), 1027 (w), 923 (w), 868 (w), 759 (w), 728 (w), 698 (s), 631 (w), 610 (w).

**Melting point:** 241 °C

**9.2.62 Tetrabutylammonium aletbate (42a)**



**a. Solvent acetone**

NBu<sub>4</sub>Br (75 mg, 0.23 mmol) was added to a solution of 250 mg (0.23 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) in 20 mL acetone. A colorless precipitate of NaBr formed slowly. After stirring at room temperature for 60 min, the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removing of the solvent and crystallization from acetone/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield: 250 mg, 94 %).

**b. Solvent ethyl acetate**

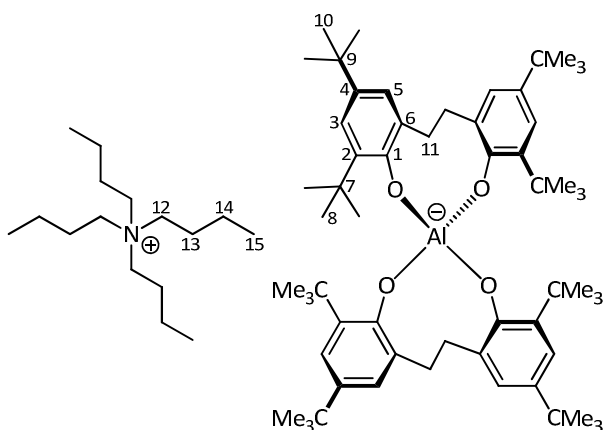
NBu<sub>4</sub>Br (75 mg, 0.23 mmol) was added to a solution of 250 mg (0.23 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) in 20 mL ethyl acetate. Colorless NaBr precipitated. After stirring at room temperature for 60 min, the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removing of the solvent and crystallization from ethyl acetate/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield: 242 mg, 90 %).

**c. Solvent toluene**

NBu<sub>4</sub>Br (75 mg, 0.23 mmol) was added to a solution of 250 mg (0.23 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) in 20 mL toluene. Colorless NaBr precipitated. After stirring at room temperature for 60 min, the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removing of the solvent and crystallization from toluene/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield: 240 mg, 90 %).

**d. Solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Under inert gas condition, a solution of 64 mg (0.2 mmol) NBu<sub>4</sub>Br in 3 mL dichloromethane was added to a solution of 210 mg (0.2 mmol) bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**29a**) in 7 mL dichloromethane. Colorless NaBr precipitated. After stirring at room temperature for 30 min, the suspension was filtered through Celite, resulting in a clear colorless solution. After removing of the solvent and crystallization from dichloromethane/pentane, the product was obtained as a colorless solid (yield: 210 mg, 97 %).



**Molecular formula:** C<sub>76</sub>H<sub>124</sub>AlNO<sub>4</sub> (M = 1142.78 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$  (ppm) = 0.98 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H-15), 1.23 – 1.30 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.39 – 1.48 (m, 8 H, H-13), 1.80 – 1.88 (m, 8 H, H-14), 2.27 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 3.43 – 3.49 (m, 8 H, H-12), 3.53 – 3.70 (m, 4 H, major, H-11), 3.71 – 3.82 (m, 4 H, minor, H-11), 6.91 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 13.8 (C-15), 20.3 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-N</sub> = 1.6 Hz, C-13), 24.5 (C-14), 31.0 (C-8/10), 31.1 (C-8/10), 32.3 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (2 C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 59.3 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-N</sub> = 2.9 Hz, C-12), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 124.2 (C-5), 124.4 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>66</sub> H <sub>88</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 899.64866	calc.: 899.65035
[M] <sup>+</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N:	found: 242.28434	calc.: 242.28423

**IR (ATR)**

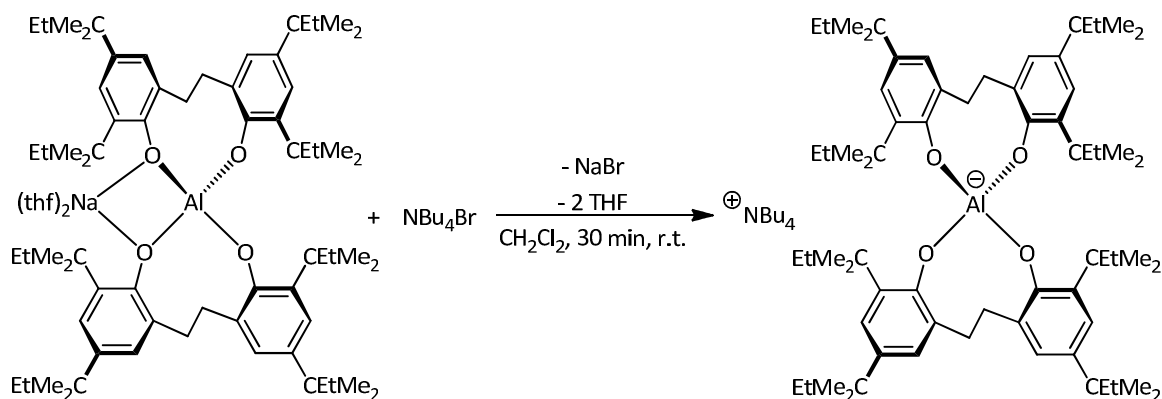
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3418 (br), 2950 (s), 2866 (m), 1616 (w), 1474 (s), 1441 (m), 1417 (m), 1386 (w), 1359 (m), 1320 (m), 1305 (m), 1287 (s), 1238 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1135 (w), 1025 (w), 998 (w), 917 (m), 876 (s), 776 (m), 764 (m), 647 (w), 613 (m), 593 (w), 535 (w), 484 (w), 407 (w).

**Elemental analysis No. 33581**

	C	H	N
Calculated for C <sub>76</sub> H <sub>124</sub> AlNO <sub>4</sub> :	79.88	10.94	1.23
Found:	79.84	11.09	1.09

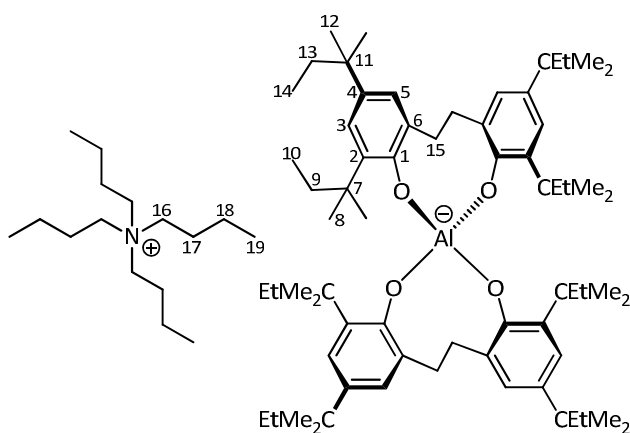
**Melting point:** 272 °C

## 9.2.63 Tetrabutylammonium aletpate (42b)



Under inert gas, a solution of 105 mg (0.31 mmol) tetrabutylammonium bromide in 3 mL dichloromethane was added to a solution of 350 mg (0.31 mmol) bis(tetrahydrofuran)-sodium aletpate (**30b**) in 7 mL dichloromethane. A colorless precipitate of NaBr was formed. After stirring at room temperature for 30 min, the suspension was filtered through Celite resulting a clear colorless solution. After removing of the solvent *in vacuo* and crystallization from dichloromethane/pentane, the product was obtained as a colorless solid.

**Yield:** 350 mg (0.27 mmol, 89 %)



**Molecular formula:** C<sub>84</sub>H<sub>140</sub>AlNO<sub>4</sub> (M = 1254.99 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletpate major : minor conformer ratio 63:37]**

$\delta$ (ppm) = 0.29 (t, 12 H, major,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-14), 0.40 (t, 12 H, minor,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-14), 0.62 - 0.69 (m, 12 H, H-10), 0.97 (t, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, H-19), 1.08 - 1.32 (m, 48 H, H-8 and H-12), 1.40 - 1.47 (m, 8 H, H-17), 1.53 - 1.60 (m, 8 H, H-9), 1.66 - 1.80 (m, 8 H, H-13), 1.81 - 1.87 (m, 8 H, H-18), 2.25 - 2.34 (m, 4 H, H-15), 3.43 - 3.48 (m, 8 H, H-16), 3.57 - 3.65 (m, 4 H, minor, H-15), 3.78 - 3.85 (m, 4 H, major, H-15), 6.83 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.84 (d, 4 H, major,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3), 6.86 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-5), 6.88 (d, 4 H, minor,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.33 MHz,  $\text{d}_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 9.5 (2 C, C-10), 10.0 (2 C, C-14), 13.8 (C-19), 20.3 (t,  $^2J_{\text{CN}} = 1.4$  Hz, C-17), 24.3 (C-18), 28.4 (2 C, C-8/12), 28.5 (2 C, C-8/12), 28.9 (2 C, C-8/12), 29.3 (2 C, C-8/12), 33.4 (C-13), 33.6 (C-13), 35.1 (C-15), 35.7 (C-15), 37.5 (2 C, C-7), 37.9 (C-9), 38.0 (C-9), 38.6 (C-11), 38.7 (C-11), 59.3 (t, 2 H,  $^1J_{\text{CN}} = 2.9$  Hz, C-16), 123.0 (C-5), 123.2 (C-5), 124.8 (C-3), 125.1 (C-3), 131.4 (C-6), 131.5 (C-6), 134.5 (C-2), 134.6 (C-2), 135.7 (C-4), 135.8 (C-4), 156.0 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

$[\text{M}]^-$	$\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ :	found: 1011.77595	calc.: 1011.77555
$[\text{M}]^+$	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}$ :	found: 242.28419	calc.: 242.28423

**IR (ATR)**

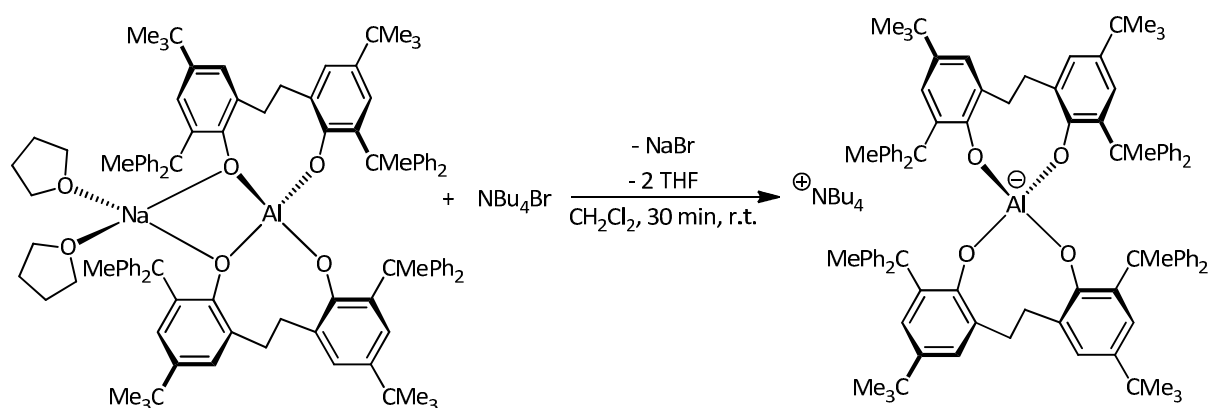
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2958 (m), 2871 (m), 1741 (m), 1611 (w), 1466 (s), 1374 (m), 1360 (w), 1290 (s), 1214 (m), 1164 (w), 1130 (w), 1057 (w), 1002 (w), 867 (s), 780 (m), 744 (m), 653 (w).

**Elemental analysis No. 34762**

	C	H	N
Calculated for $\text{C}_{76}\text{H}_{124}\text{AlNO}_4$ :	80.39	11.24	1.12
Found:	79.83	11.36	1.00

**Melting point:** 189 °C

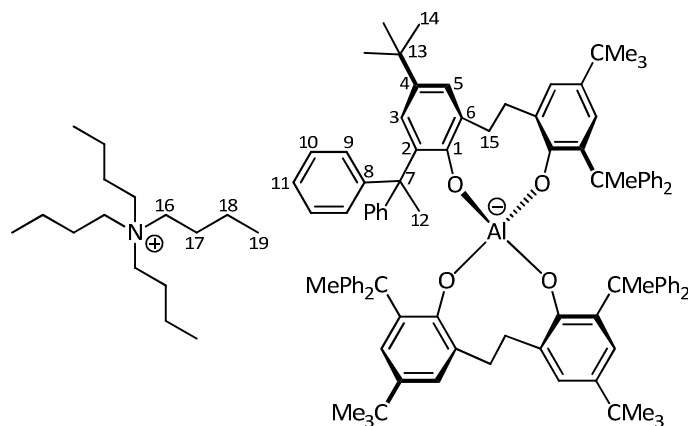
**9.2.64 Tetrabutylammonium alphetbate (42c)**



Under inert gas, tetrabutylammonium bromide (32 mg, 0.1 mmol) in 2 mL dichloromethane was slowly added to a solution of bis(tetrahydrofuran)sodium alphetbate (**30c**) (165 mg, 0.1 mmol) in 4 mL dichloromethane whilst stirring. A colorless solid (NaBr) precipitated. After stirring for 30 min at

room temperature, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Diethyl ether (1 mL) was added, and the solution was stirred for 10 min. A colorless solid was formed; then, pentane was added. After filtration the product was obtained as a colorless solid.

**Yield:** 150 mg (0.09 mmol, 90 %)



**Molecular formula:** C<sub>116</sub>H<sub>140</sub>AlNO<sub>4</sub> (M = 1639.33 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [300.51 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, alphetbate major : minor conformer ratio 2:1]**

$\delta$ (ppm) = 0.98 (t, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, C-19), 1.05 (s, 36 H, minor, H-14), 1.07 (s, 36 H, major, H-14), 1.39 – 1.50 (m, 8 H, H-17), 1.78 – 1.91 (m, 12 H, H-15 and H-18), 1.95 (s, 12 H, major, H-12), 2.02 (s, 12 H, minor, H-12), 2.86 – 3.03 (m, 4 H, H-15), 3.43 – 3.50 (m, 8 H, H-16), 6.18 – 6.24 (m, 4 H, H-3/5), 6.72 – 7.20 (m, 44 H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.33 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 13.8 (C-19), 20.3 (t, <sup>2</sup>J<sub>CN</sub> = 1.4 Hz, C-17), 24.4 (C-18), 29.4 (C-12), 30.0 (C-12), 32.1 (2 C, C-14), 34.0 (2 C, C-13), 34.6 (C-15), 35.3 (C-15), 54.0 (2 C, C-7), 59.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 2.8 Hz, C-16), 124.8 (C<sub>Ar</sub>), 124.9 (C<sub>Ar</sub>), 125.2 (C<sub>Ar</sub>), 125.3 (C<sub>Ar</sub>), 125.4 (C<sub>Ar</sub>), 125.5 (C<sub>Ar</sub>), 127.5 (C<sub>Ar</sub>), 127.7 (C<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>Ar</sub>), 128.7 (C<sub>Ar</sub>), 129.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>), 130.1 (C<sub>Ar</sub>), 132.4 (C<sub>Ar</sub>), 132.7 (C<sub>Ar</sub>), 134.7 (C<sub>Ar</sub>), 134.9 (C<sub>Ar</sub>), 135.9 (C<sub>Ar</sub>), 152.2 (C<sub>Ar</sub>), 152.5 (C<sub>Ar</sub>), 153.3 (C<sub>Ar</sub>), 156.6 (C-1), 156.7 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>100</sub> H <sub>104</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 1395.77649	calc.: 1395.77555
[M] <sup>+</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N:	found: 242.28409	calc.: 242.28423

**IR (ATR)**

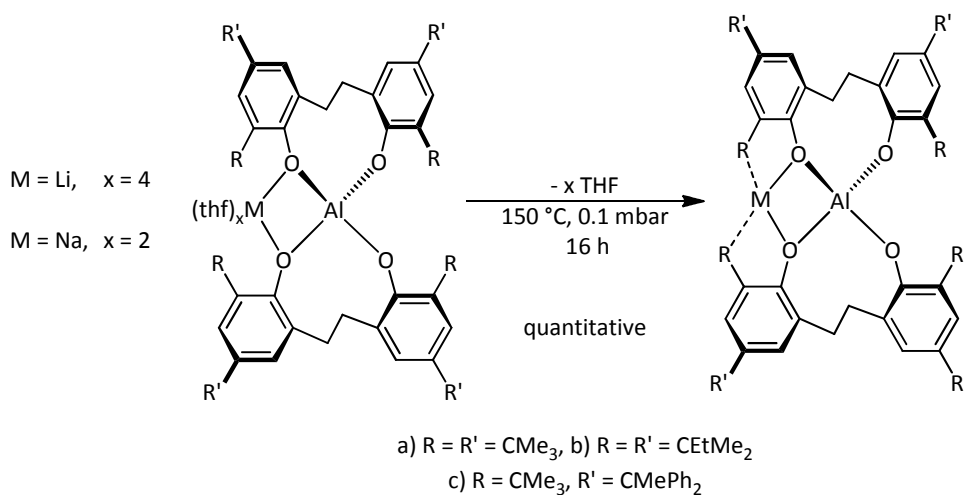
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (w), 3027 (w), 2960 (m), 2874 (w), 1598 (w), 1471 (s), 1444 (m), 1415 (m), 1359 (w), 1302 (m), 1217 (w), 1154 (w), 1138 (w), 1071 (w), 1028 (w), 999 (w), 924 (w), 870 (m), 838 (w), 769 (m), 759 (m), 728 (w), 697 (s), 633 (w), 611 (w).

**Elemental analysis No. 35617**

	C	H	N
Calculated for C <sub>76</sub> H <sub>124</sub> AlNO <sub>4</sub> :	84.99	8.61	0.85
Found:	84.25	8.72	0.85

**Melting point:** 210 °C

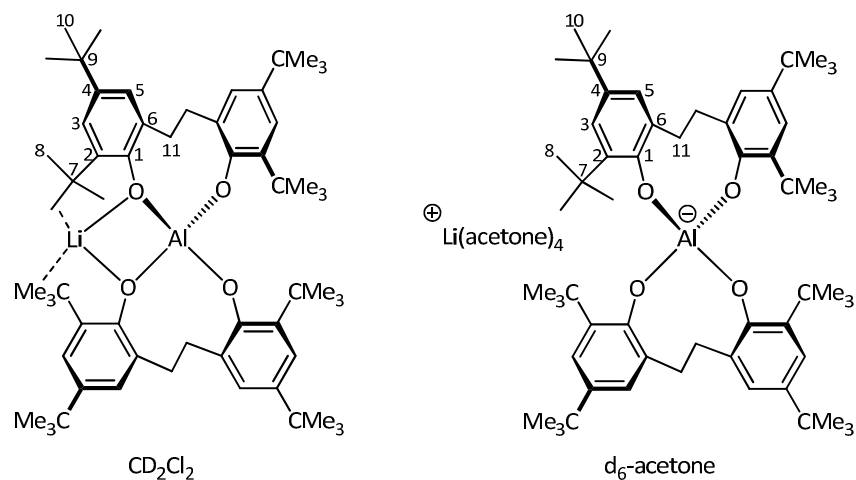
**9.2.65 General procedure for the elimination of thf ligands from adducts of alkali metals with aluminate ester:**



The elimination of the THF ligands was proceeded at 150 °C and 0.1 mbar over 24 h in the solid state. The products were obtained as a colorless solid in quantitative yield.



## 9.2.66 Lithium aletbate (43)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{AlLiO}_4$  ( $M = 907.26 \text{ g/mol}$ )

**$^1\text{H}$  NMR [600.18 MHz,  $\text{d}_6\text{-acetone}$ , 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$  (ppm) = 1.23 – 1.28 (m, 72 H, H-8 and H-10), 2.27 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.64 (m, 4 H, major H-11), 3.72 – 3.81 (m, 4 H, minor, H-11), 6.91 (br s, 4 H, minor, H-5), 6.96 (br s, 4 H, major, H-5), 6.98 (br s, 4 H, minor, H-3), 7.00 (br s, 4 H, major, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.93 MHz,  $\text{d}_6\text{-acetone}$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 31.0 (2 C, C-8/10), 32.3 (2 C, C-8/10), 34.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 35.3 (2 C, C-7/9), 35.4 (C-11), 35.7 (C-11), 121.0 (C-3), 121.2 (C-3), 124.1 (C-5), 124.4 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-6), 136.8 (C-2/4), 137.0 + shoulder (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 155.9 (C-1), 156.3 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

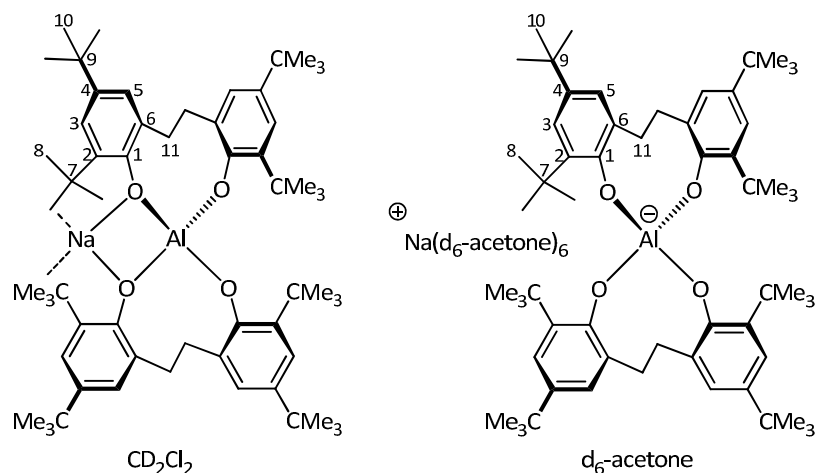
$[\text{M}]^-$   $\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ : found: 899.64876 calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3502 (br s), 2953 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1616 (w), 1472 (s), 1441 (s), 1414 (m), 1389 (w), 1360 (w), 1317 (w), 1303 (m), 1283 (s), 1237 (m), 1201 (w), 1168 (w), 1134 (w), 1116 (w), 1024 (w), 997 (w), 965 (w), 916 (w), 874 (w), 810 (s), 776 (w), 763 (w), 649 (w), 608 (s).

**Melting point:** 245 °C

### 9.2.67 Sodium aletbate (44a)



**Molecular formula:** C<sub>66</sub>H<sub>88</sub>AlNaO<sub>4</sub> (M = 1194.89 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$  (ppm) = 1.23 – 1.28 (m, 72 H, H-8 and H-10), 2.27 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 3.55 – 3.62 (m, 4 H, major, H-11), 3.72 – 3.80 (m, 4 H, minor, H-11), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.95 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.97 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 6.99 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 31.1 (C-8/10), 31.2 (C-8/10), 32.4 (2 C, C-8/10), 34.4 (C-7/9), 34.5 (C-7/9), 35.4 (2 C, C-7/9), 35.5 (C-11), 35.9 (C-11), 121.1 (C-3), 121.3 (C-3), 124.3 (C-5), 124.5 (C-5), 131.6 (C-6), 131.7 (C-6), 136.9 (C-2/4), 137.1 + shoulder (C-2/4), 137.3 (C-2/4), 156.1 (C-1), 156.4 (C-1).

**<sup>1</sup>H NMR: (600.24 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 1.22 – 1.26 (br s, 36 H, H-8/10), 1.28 (s, 36 H, H-8/10), 2.32 – 2.82 (br s, 4 H, H-11), 3.06 - 3.73 (br s, 4 H, H-11), 7.04 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3/5), 7.10 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3/5).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (150.33 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 30.5 (C-8/10), 31.8 (C-8/10), 34.3 (C-7/9), 35.0 (C-11), 35.1 (C-7/9), 122.5 (C-3/5), 125.1 (C-3/5), 131.3 (C-6), 136.8 (C-2/4), 140.1 (C-2/4) 153.7 (C-1).

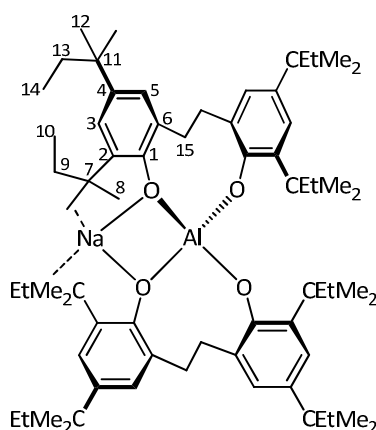
**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup> C<sub>66</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 899.64834 calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3613 (w), 2952 (m), 2867 (w), 1617 (w), 1470 (s), 1440 (s), 1413 (m), 1390 (w), 1360 (m), 1316 (m), 1271 (s), 1235 (s), 1202 (w), 1167 (w), 1134 (w), 1025 (w), 996 (w), 912 (m), 865 (s), 810 (w), 763 (m), 648 (w), 615 (s).

**Melting point:** 275 °C

**9.2.68 Sodium aletpate (44b)**

**Molecular formula:** C<sub>68</sub>H<sub>104</sub>AlNaO<sub>4</sub> (M = 1194.89 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (600.24 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.43 (br s, 12 H, H-9/13), 0.67 (t, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H-9/13), 1.24 (br s, 48 H, H 10 and H-14), 1.59 (q, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H-8/12), 1.62 (br s, 8 H, H-8/12), 2.52 (br s, 4 H, H-15), 3.22 – 3.63 (m, 4 H, H-15), 6.97 (br s, 4 H, H-3/5), 6.98 (br s, 4 H, H-3/5).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.33 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 9.3 (C-9/13), 9.4 (C-9/13), 27.8 (C-10/14), 28.9 (C-10/14), 33.8 (C-8/12), 34.8 (C-15), 35.2 (C-15), 37.4 (C-8/12), 37.5 (C-7/11), 38.5 (C-7/11), 124.3 (C-3/5), 125.7 (C-3/5), 126.0 (C-3/5), 131.1 (C-6), 135.4 (C-6), 135.9 (C-2/4), 138.1 (C-2/4), 153.7 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

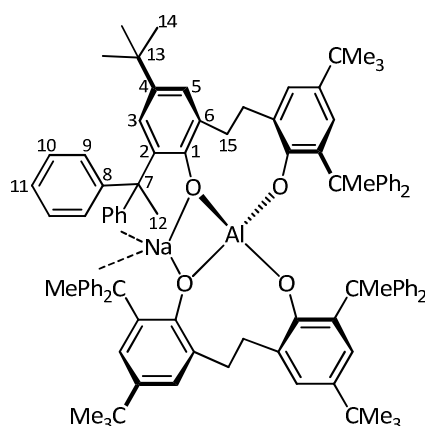
[M]<sup>-</sup> C<sub>66</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 1011.77444 calc.: 1011.77555

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3600 (w), 3516 (w), 2961 (s), 2874 (m), 1739 (w), 1712 (w), 1616 (w), 1468 (s), 1442 (s), 1414 (m), 1374 (w), 1360 (w), 1277 (s), 1216 (m), 1164 (w), 1133 (w), 1058 (w), 1005 (w), 934 (w), 912 (m), 895 (m), 876 (s), 856 (s), 782 (m), 744 (m), 653 (w), 631 (w), 611 (m).

**Melting point:** 271 °C (decomposition)

**9.2.69 Sodium alphetbate (44c)**



**Molecular formula:** C<sub>100</sub>H<sub>104</sub>AlNaO<sub>4</sub> (M = 1419.86 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.33 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.16 (s, 36 H, H-14), 1.86 (s, 12 H, H-8), 2.31 – 3.20 (br s, 8 H, H-15), 6.44 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3), 6.76 – 6.91 (m, 16 H, H-9/10), 7.04 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-5), 7.06 – 7.16 (m, 24 H, H-9/10 and H-12).

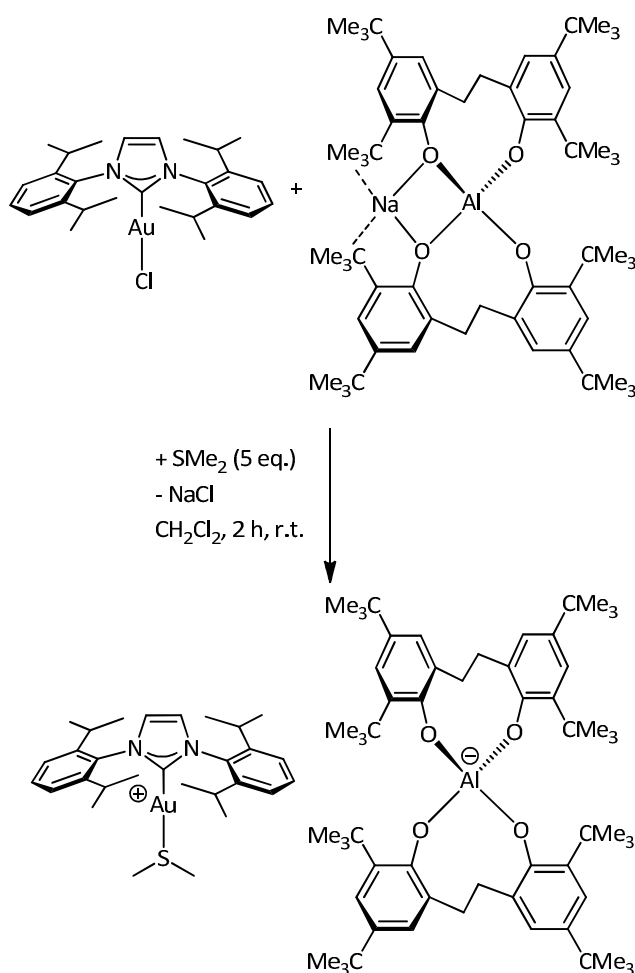
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.33 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 28.8 (C-8), 31.6 (C-14), 34.0 (C-13), 35.0 (br s, C-15), 53.0 (C-7), 125.4 (C-5), 126.1 (C-12), 128.2 (C-10), 128.8 (C-11), 129.0 (C-3), 131.8 (C-6), 135.5 (C-9), 139.3 (C-4), 150.9 (C-2), 153.8 (C-1).

**HR-MS (ESI<sup>-</sup>)**

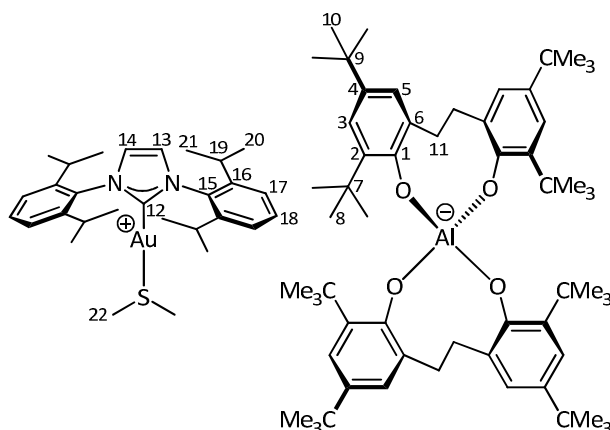
[M]<sup>-</sup> C<sub>100</sub>H<sub>104</sub>AlO<sub>4</sub>: found: 1395.77223 calc.: 1395.75555

### 9.2.70 [Bis-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden](dimethylsulfid)gold aletbate (45a)



Under inert gas, a solution of sodium aletbate (**44a**) (100 mg 0.1 mmol) in 10 mL dry dichloromethane was added to a solution of (IPr)AuCl (66 mg, 0.11 mmol) and dimethylsulfide (0.4 ml, 0.50 mmol) in 5 mL dichloromethane at room temperature whilst stirring. A colorless solid (NaCl) precipitated. The resulting suspension was stirred for an additional 2 h at room temperature. The suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title compound as a colorless solid.

**Yield:** 120 mg (0.07 mmol, 75 %)



**Molecular formula:** C<sub>89</sub>H<sub>130</sub>AlAuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (M = 1548.00 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, Aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 1.22 – 1.28 (m, 84 H, H-8, H-10 and H-20/21) 1.35 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20/21), 2.28 - 2.37 (m, 4 H, H-11), 2.40 (s, 6 H, H-22), 2.60 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-19), 3.55 – 3.64 (m, 4 H, major, H-11), 3.72 – 3.81 (m, 4 H, minor, H-11), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.97 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.48 – 7.66 (m, 6 H, H-16 and H-17), 8.05 (s, 2 H, H-13 and H-14).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 22.9 (C-22), 24.2 (C-20/21), 24.2 (C-20/21), 29.8 (C-19), 31.1 (C-8/10), 31.2 (C-8/10), 32.4 (C-8/10), 32.5 (C-8/10), 34.4 (C-7/9), 34.5 (C-7/9), 35.4 (2 C, C-7/9), 35.5 (C-11), 35.9 (C-11), 121.2 (C-3), 121.3 (C-3), 124.3 (C-5), 124.5 (C-5), 125.0 (C-13), 125.1 (C-14), 125.6 (C-17), 126.3 (C-13), 131.5 (C-18), 131.6 (C-6), 131.7 (C-6), 134.5 (C-15), 136.9 (C-2/4), 137.1 + shoulder (C-2/4), 137.3 (C-2/4), 146.8 (C-16), 156.1 (C-1), 156.4 (C-1), 177.3 (C-12).

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	found: 899.64845	calc.: 899.65035
[M] <sup>+</sup>	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> AuN <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	found: 642.27247	calc.: 642.27287

**IR (ATR)**

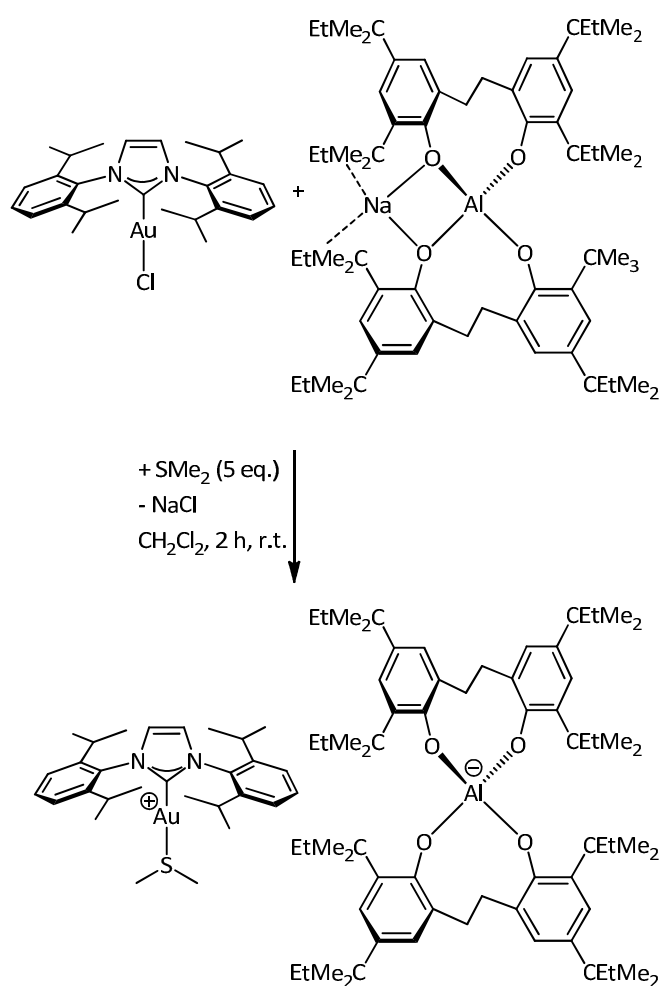
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3450 (br), 3154 (w), 3114 (w), 2960 (s), 2868 (m), 1618 (w), 1473 (s), 1442 (s), 1417 (m), 1387 (w), 1359 (m), 1286 (s), 1238 (s), 1202 (m), 1169 (w), 1135 (w), 1060 (w), 917 (m), 876 (s), 805 (m), 777 (m), 761 (m), 703 (m), 614 (m), 485 (w).

## Elemental analysis No. 33315

	C	H	N
Calculated for $C_{89}H_{130}AlAuN_2O_4S$ :	67.70	8.15	1.86
Found:	67.09	8.21	1.96

**Melting point:** 200 °C (decomposition)

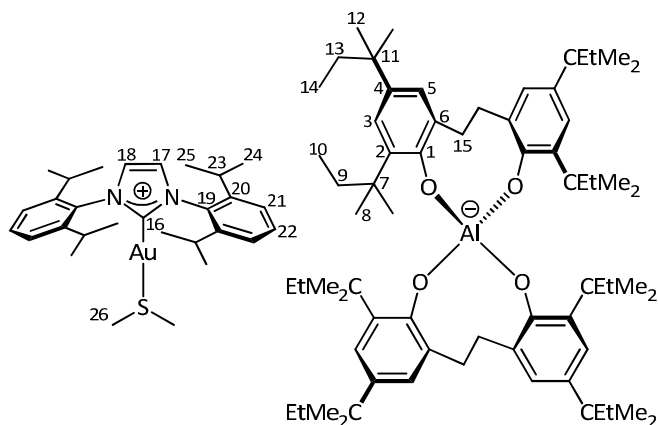
### 9.2.71 [Bis-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden](dimethylsulfid)gold aletpate (45b)



Under inert gas condition, a solution of sodium aletpate (**44b**) (200 mg 0.19 mmol) in 20 mL dry dichloromethane was added to a solution of (IPr)AuCl (120 mg, 0.19 mmol, 1 eq) and dimethylsulfide (0.8 ml, 1.0 mmol, 5 eq) in 5 mL dichloromethane at room temperature whilst stirring. A colorless solid (NaCl) precipitated. The resulting suspension was stirred for additional 2 h at room

temperature. The suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 270 mg (0.16 mmol, 84 %)



**Molecular formula:** C<sub>97</sub>H<sub>146</sub>AlAuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (M = 1660.05 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, Aletbate major : minor conformer ratio 63:37]**

$\delta$ (ppm) = 0.26 (t, 12 H, major, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.40 (t, 12 H, minor, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.66 (t, 12 H, major, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 0.69 (t, 12 H, minor, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-13), 1.26 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-24), 1.29 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-24), 1.06 – 1.32 (m, 48 H, H-10 and H-14), 1.40 – 1.47 (m, 8 H, H-13), 1.53 – 1.60 (m, 8 H, H-8), 2.19 (s, 6 H, H-26), 2.27 – 2.35 (m, 4 H, H-15), 2.47 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-23), 3.43 – 3.49 (m, 4 H, minor, H-15) 3.63 – 3.71 (m, 4 H, major, H-15), 6.83 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.84 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 6.88 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 6.89 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 7.31 (s, 2 H, H-17 and H-18), 7.37 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-21), 7.58 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-22).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.33 MHz, d<sub>6</sub>-Acetone,, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 9.4 (2 C, C-9), 9.6 (2 C, C-13), 23.1 (C-26), 24.0 (C-24/25), 25.0 (C-24/25), 27.4 (2 C, C-10/14), 27.7 (C-10/14), 27.8 (2 C, C-10/14), 28.2 (C-10/14), 28.9 (2 C, C-10/14), 29.0 (2 C, C-10/14), 29.2 (C-23), 33.0 (C-12), 33.2 (C-12), 34.4 (C-15), 34.9 (C-15), 37.2 (2 C, C-7), 37.5 (C-8), 37.6 (C-8), 38.2 (C-11), 38.3 (C-11), 122.9 (C-5), 123.1 (C-5), 124.5 (C-3), 124.8 (2 C, C-17 and C-18), 124.9 (C-21), 125.0 (C-3), 131.0 (C-6), 131.1 (C-6), 131.7 (C-22), 133.3 (C-19), 134.8 (2 C, C-2), 135.8 (C-4), 135.9 (C-4), 146.0 (C-20), 155.5 (C-1), 155.8 (C-1), 176.5 (C-16).



**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>            C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>:            found: 1011.77478      calc.: 1011.77555

[M]<sup>+</sup>            C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>AuN<sub>2</sub>S:            found: 642.27305      calc.: 642.27287

**IR (ATR)**

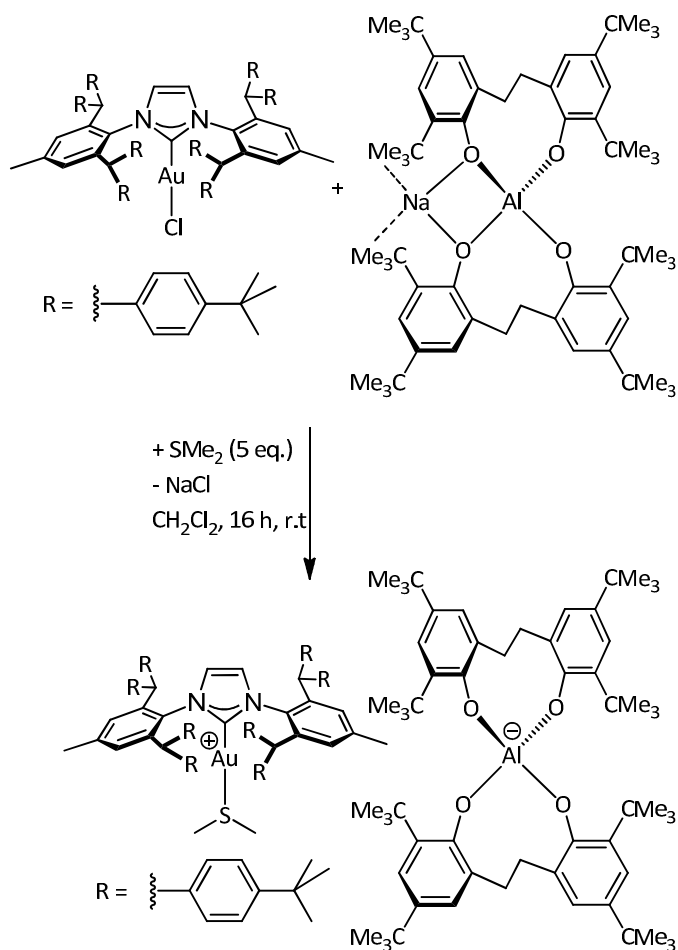
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3114 (w), 2960 (m), 2872 (w), 1742 (w), 1597 (w), 1550 (w), 1468 (s), 1416 (m), 1382 (w), 1358 (w), 1287 (m), 1251 (s), 1216 (w), 1165 (w), 1132 (w), 1059 (w), 1002 (w), 988 (w), 935 (w), 911 (w), 896 (w), 873 (w), 859 (m), 803 (w), 777 (w), 757 (w), 746 (w), 704 (w), 669 (w), 650 (w), 614 (m).

**Elemental analysis No. 35089**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>97</sub> H <sub>146</sub> AlAuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S:	70.17	8.86	1.69
Found:	69.82	8.68	1.68

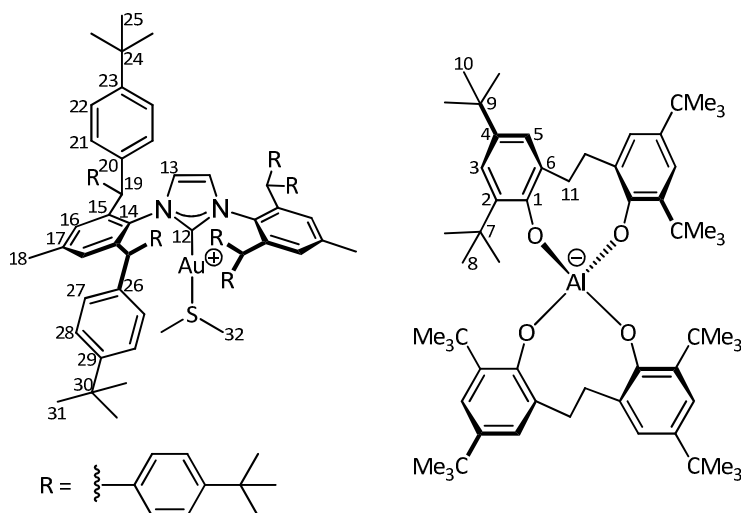
**Melting point:** 179 °C (decomposition)

## 9.2.72 IPr\*\*(dimethylsulfid)gold aletbate (46a)



Under inert gas condition, a solution of sodium aletbate (**44a**) (50 mg 0.03 mmol) in 0.4 mL dry CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added to a solution of IPr\*\*AuCl (29 mg, 0.03 mmol, 1 eq) and dimethylsulfide (0.1 ml, 1.0 mmol, 5 eq) in 0.3 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at room temperature whilst stirring. A colorless solid (NaCl) precipitated. After 16 h the suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from dichloromethane/pentane gave the title product as a colorless solid.

**Yield:** 55 mg (0.02 mmol, 84 %)



**Molecular formula:** C<sub>163</sub>H<sub>214</sub>AlAuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (M = 2521.46 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [400.33 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 1.25 (s, 36 H, H-8/10), 1.28 (s, 36 H, H-25/31), 1.31 (s, 36 H, H-25/31), 1.32 (s, 36 H, H-8/10), 2.14 (s, 6 H, H-32), 2.32 (s, 6 H, H-18), 2.32 – 2.41 (m, 4 H, H-11), 3.37 – 3.50 (m, 4 H, major, H-11), 3.54 – 3.66 (m, 4 H, minor, H-11), 5.17 (s, 4 H, H-19), 6.04 (s, 2 H, H-13), 6.80 – 6.85 (m, 8 H, H-21/27), 6.95 – 6.98 (m, 8 H, H-21/27), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3/5), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, H-3/5), 7.05 – 7.07 (m, 4 H, H-16), 7.21 – 7.28 (m, 16 H, H-22/28).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.66 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 22.2 (C-18), 23.4 (C-32), 30.6 (C-8/10), 30.7 (C-8/10), 31.6 (C-25/31), 31.7 (C-25/31), 32.3 (C-7/9), 34.4 (C-7/9), 34.9 (C-24/30), 35.0 (C-24/30), 35.2 (C-11), 51.3 (C-19), 121.5 (C-3/5), 124.3 (C-3/5), 125.2 (C-13), 126.1 (C-22/28), 129.2 (C-21/27), 129.7 (C-21/27), 130.8 /C-16), 131.4 (C-6), 133.2 (C-14), 137.1 (C-2/4), 140.1 (C-15/20/26), 140.2 (C-15/20/26), 141.4 (C-17), 141.5 (C-2/4), 150.6 (C-23/29), 150.9 (C-23/29), 155.7 (C-1), 176.1 (C-12).

**HR-MS (ESI)**

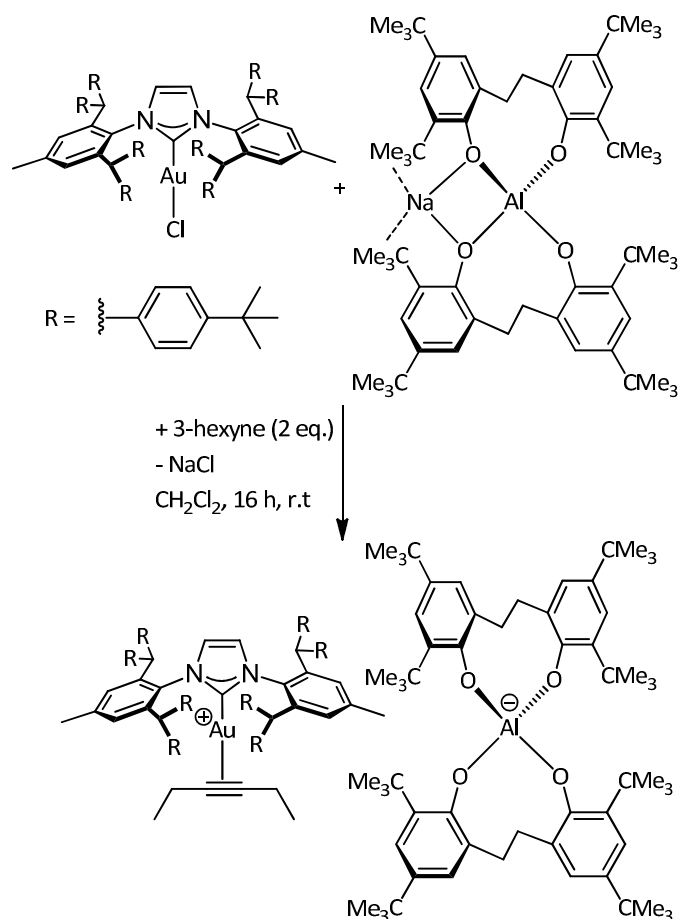
[M] <sup>-</sup>	C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 899.64881	calc.: 899.65035
[M] <sup>+</sup>	C <sub>103</sub> H <sub>126</sub> AuN <sub>2</sub> S:	found: 1620.93615	calc.: 1620.93016

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3106 (w), 3031 (w), 2958 (s), 2931 (s), 2872 (m), 2256 (m), 1917 (w), 1805 (w), 1698 (w), 1598 (m), 1563 (m), 1494 (w), 1426 (m), 1348 (s), 1306 (m), 1261 (w), 1221 (m), 1185 (w), 1158 (s), 1118 (m), 1092 (s), 1063 (m), 1020 (s), 999 (w), 971 (m), 954 (w), 913 (m), 891 (s), 853 (m), 813 (m), 790 (m), 761 (m), 733 (s), 704 (w), 663 (s).

Melting point: 190 °C

## 9.2.73 IPr\*\*(3-hexyne)gold aletbate (46b)



Under inert gas condition, a solution of sodium aletbate (**44a**) (34 mg 0.03 mmol) in 0.4 mL dry CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added to a solution of IPr\*\*AuCl (17 mg, 0.03 mmol, 1 eq) and 3-hexyne (10 µl, 0.03 mmol, 1 eq) in 0.3 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at room temperature whilst stirring. A colorless solid (NaCl) precipitated. After 16 h, the suspension was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*.

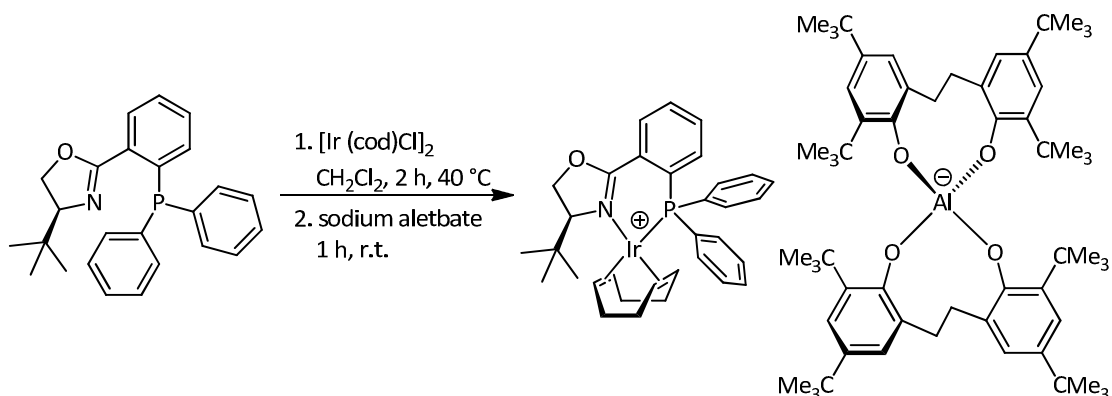
**Molecular formula:** C<sub>167</sub>H<sub>218</sub>AlAuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 2541.47 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR: [300.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio (80:20)]**

δ(ppm) = 0.59 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, alkyne-CH<sub>3</sub>), 1.23 – 1.28 (m, 72 H, <sup>t</sup>Bu), 1.29 – 1.36 (m, 72 H, <sup>t</sup>Bu), 2.15 (q, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, alkyne-CH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 6 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.32 – 2.42 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.34 - 3.50 (m, 4 H, major, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.53 – 3.67 (m, 4 H, minor, Ar-CH<sub>2</sub>), 5.22 (s, 4 H, CHAr<sub>2</sub>), 5.87 (s, 2 H, imidazolium-H), 6.78 – 6.85 (m, 8 H, Ar-H), 6.98 – 7.18 (m, 20 H, Ar-H), 7.19 – 7.31 (m, 16 H, Ar-H).

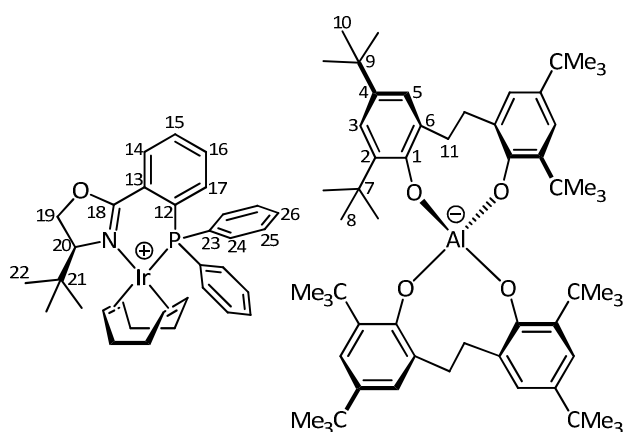
### 9.2.74 $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\text{-}\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2\text{-}(\text{diphenylphosphino})\text{-phenyl})\text{-}4\text{-tert-butyl}\text{-}iridium(\text{I})]\text{-}aletbate\text{-}(47\text{a})]$

#### $[\text{Ir}(\text{PHOX1})(\text{cod})]\text{-}aletbate$



A solution of 256 mg (0.66 mmol) (S)-4-tert-butyl-2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-1,3-oxazol and 250 mg (0.33 mmol)  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in 12 ml of dry dichloromethane was heated under reflux conditions for 2 h. After cooling to room temperature, sodium aletbate (**44a**) (608 mg, 0.66 mmol) was added. A colorless precipitate was formed immediately and the suspension was stirred for 1 h. The suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from diethyl ether/pentane gave the title product as an orange solid.

**Yield:** 980 mg (0.61 mmol, 91 %)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{93}\text{H}_{126}\text{AlIrNO}_5\text{P}$  (M = 1588.17 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 0.76 (s, 9 H, H-22), 1.24 – 1.26 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.53 (m, 1 H, cod), 1.73 (m, 1 H, cod), 2.11 (m, 1 H, cod), 2.32 (m, 4 H, H-11), 2.47 (m, 2 H, cod), 2.68 (m, 3 H, cod), 3.08 (s, 1 H, cod), 3.61 (s, 1 H, cod), 3.53 – 3.63 (m, 4 H, major, H-11) 3.71 – 3.79 (m, 4 H, minor, H-11), 4.37 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, H-19a), 4.73 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, H-20), 4.92 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, H-19b), 5.02 (m, 1 H, cod), 5.42 (s, 1 H, cod), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 6.95 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 6.96 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.99 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 7.01 (s, 1 H, s, H<sub>Ar</sub>), 7.26 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.53 – 7.66, (m, 9 H, H<sub>Ar</sub>), 7.81 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.89 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 8.38 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.33 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 25.8, 31.2, 32.5, 33.7, 34.5, 35.5, 35.9, 63.1, 63.6, 71.4, 75.4, 94.7, 94.8, 99.3, 99.4, 121.1, 121.3, 124.3, 124.5, 129.7, 130.7, 131.6, 131.7, 132.8, 133.4, 133.7, 134.4, 134.7, 134.8, 135.3, 135.4, 135.5, 135.6, 136.1, 137.0, 156.1, 165.1.

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 899.64864	calc.: 899.65035
[M] <sup>+</sup>	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> IrNOP:	found: 688.23084	calc.: 688.23163

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3437 (br), 2950 (s), 2864 (m), 1716 (w), 1593 (m), 1564 (w), 1473 (s), 1438 (s), 1416 (m), 1386 (w), 1359 (m), 1320 (s), 1305 (s), 1287 (m), 1254 (s), 1238 (m), 1201 (m), 1169 (m), 1124 (m), 1097 (m), 1061 (w), 1027 (w), 999 (w), 966 (w), 917 (m), 876 (s), 810 (w), 776 (m), 764 (m), 746 (w), 698 (m), 647 (w), 613 (w), 594 (m), 546 (w), 512 (m), 493 (w), 459 (w).

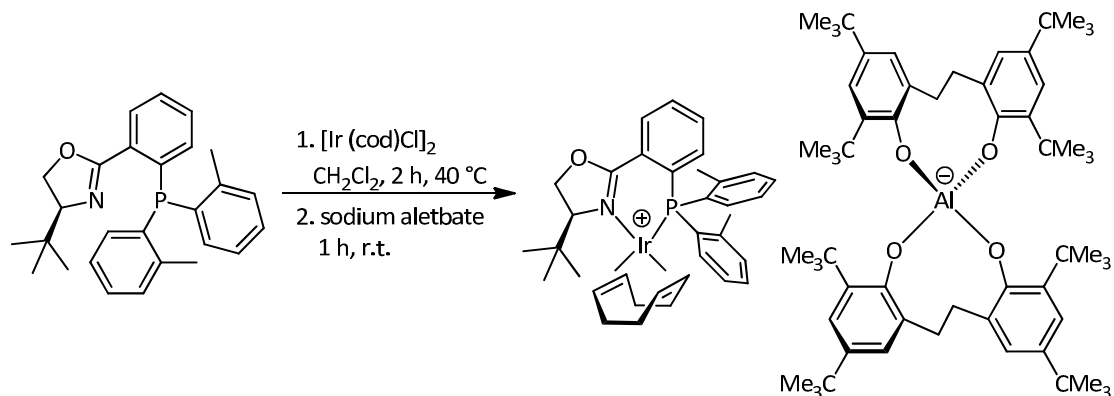
**Elemental analysis No. 33315**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>93</sub> H <sub>126</sub> AllrNO <sub>5</sub> P:	70.33	8.00	0.88
Found:	70.56	8.18	0.64

**Melting point:** 210 °C (decomposition)

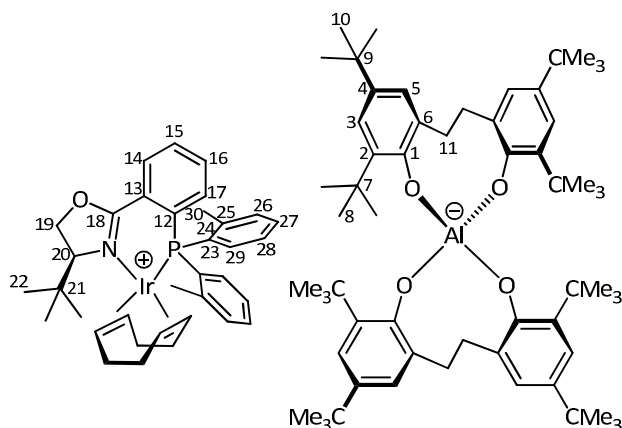
### 9.2.75 $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\text{-}\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2\text{-}(\text{di-}o\text{-tolylphosphino})\text{-phenyl})\text{-}4\text{-tert-butyl}\text{-iridium(I)}]\text{ aletbate (47b)}$

#### $[\text{Ir}(\text{PHOX2})(\text{cod})]\text{ aletbate}$



A solution of 125 mg (0.30 mmol) (S)-4-tert-butyl-2-[2-(di-*o*-tolylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-1,3-oxazol and 100 mg (0.15 mmol)  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in 6 ml of dry dichloromethane was heated under reflux conditions for 2 h. After cooling to room temperature, sodium aletbate (**44a**) (360 mg, 0.39 mmol) was added. A colorless precipitate formed immediately. The suspension was stirred for 1 h; then was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from diethyl ether/pentane gave the title product as an orange solid.

**Yield:** 430 mg (0.26 mmol, 82 %)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{95}\text{H}_{130}\text{AlIrNO}_5\text{P}$  ( $M = 1616.22$  g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [400.18 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 0.67 (s, 9 H, H-22), 1.24 – 1.26 (m, 72 H, H-8 and H-10), 1.55 (m, 1 H, cod), 1.67 (m, 1 H, cod), 2.11 (m, 2 H, cod), 2.28 – 2.36 (m, 4 H, H-11), 2.32 – 2.42 (m, 2 H, cod), 2.42 – 2.52 (m, 5 H, H-30 and cod), 3.00 (s, 1 H, cod), 3.19 (s, 3 H, H-30), 3.45 (s, 1 H, cod), 3.56 – 3.63 (m, 4 H, major, H-11), 3.73 – 3.81 (m, 4 H, minor, H-11), 4.34 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-19a), 4.74 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, H-20), 4.88 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, H-19b), 5.03 (m, 1 H, cod), 5.37 (s, 1 H, cod), 6.63 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 6.92 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 6.97 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-3), 6.98 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 7.00 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-5), 7.01 (s, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.16 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.34 – 7.61, (m, 6 H, H<sub>Ar</sub>), 7.81 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 7.89 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 8.36 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (100.66 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 25.1, 25.5, 25.8, 26.0, 26.1, 28.7, 31.2, 32.5, 33.8, 34.6, 35.1, 35.5, 35.9, 36.6, 67.1, 67.2, 71.5, 75.5, 91.8, 91.9, 97.1, 97.2, 120.6, 121.0, 121.2, 121.2, 124.3, 124.6, 128.0, 128.1, 131.7, 131.8, 133.0, 133.3, 133.7, 134.6, 134.7, 134.8, 135.5, 136.0, 137.0, 137.2, 137.4, 142.5, 144.4, 156.1, 156.5, 165.0.

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 899.64775	calc.: 899.65035
[M] <sup>+</sup>	C <sub>35</sub> H <sub>42</sub> IrNOP:	found: 716.26246	calc.: 716.26278

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2943 (m), 2864 (m), 1749 (w), 1594 (w), 1564 (w), 1472 (s), 1440 (s), 1416 (m), 1384 (m), 1358 (m), 1318 (m), 1305 (s), 1284 (m), 1237 (m), 1201 (w), 1169 (m), 1234 (w), 1062 (w), 1017 (w), 999 (w), 965 (w), 916 (m), 872 (s), 808 (w), 776 (m), 763 (m), 732 (w), 715 (w), 682 (w), 647 (w), 612 (m).

$[\alpha]_D = -118.5^\circ$  (CDCl<sub>3</sub>, c = 0.2, 23 °C)

**Elemental analysis No. 33315**

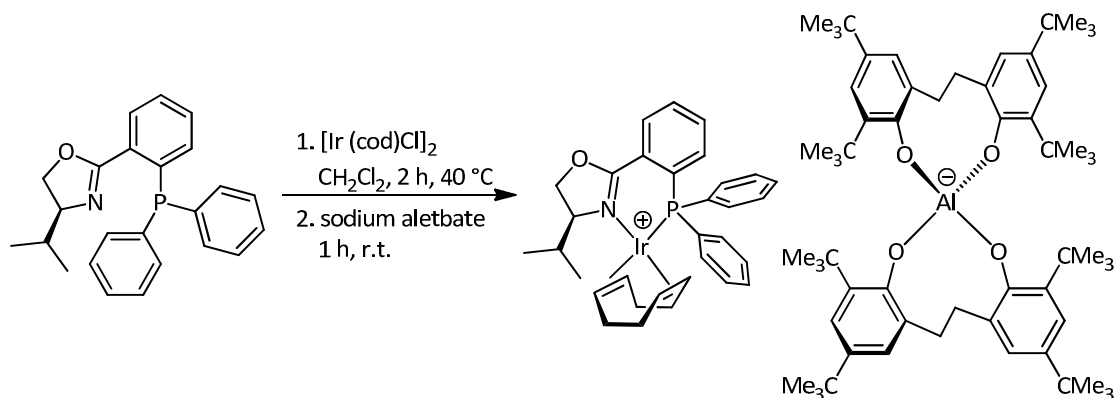
	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>95</sub> H <sub>130</sub> AlIrNO <sub>5</sub> P:	70.60	8.11	0.87
Found:	70.17	8.08	0.73

**Melting point:** 190 °C (decomposition)



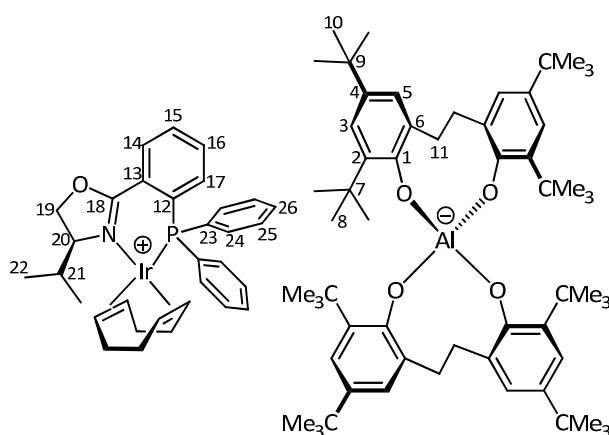
**9.2.76**  $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{-}\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2(\text{diphenylphosphino})\text{phenyl})\text{-}4\text{-isopropyl-oxazolin}]\text{-iridium(I)}\} \text{ aletbate (47b)}$

**$[\text{Ir}(\text{PHOX3})(\text{cod})]$  aletbate**



A solution of 186 mg (0.50 mmol) (S)-4-isopropyl-2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-1,3-oxazol and 180 mg (0.25 mmol)  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in 10 ml of dry dichloromethane was heated under reflux conditions for 2 h. After cooling to room temperature, sodium aletbate (**44a**) (470 mg, 0.50 mmol) was added. A colorless precipitate was formed immediately, and the suspension was stirred for 1 h. The suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (dichloromethane /pentane 2:1,  $R_f = 0.62$ ) to yield a orange solid.

**Yield:** 293 mg (0.18 mmol, 37 %)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{92}\text{H}_{124}\text{AlIrNO}_5\text{P}$  ( $M = 1574.15$  g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 80:20]**

$\delta$ (ppm) = 0.91 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-22), 0.94 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, H-22), 1.24 - 1.26 (m, 72 H, H-10 and H-12), 1.52 - 1.58 (m, 1 H, H-cod), 1.99 - 2.03 (m, 1 H, H-cod), 1.73 - 1.79 (m, 1 H, H-cod), 2.15 - 2.24 (m, 2 H, H-11, H-cod), 2.46 - 2.53 (m, 2 H, H-cod), 2.29 - 2.34 (m, 4 H, H-11), 2.69 - 2.76 (m, 1 H, H-cod), 3.08 - 3.12 (m, 1 H, H-cod), 3.34 - 3.37 (m, 1 H, H-cod), 3.55 - 3.64 (m, 4 H, major, H-11), 3.72 - 3.81 (m, 4 H, minor, H-11), 4.53 (td, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, H-20), 5.17 - 5.22 (m, 1 H, H-cod), 4.70 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, H-19), 4.78 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, H-19), 5.43 - 5.46 (m, 1 H, H-cod), 6.90 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.96 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-5), 6.97 (4 H, minor, d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.00 (4 H, major, d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, H-3), 7.22 (m, 2 H, H<sub>Ar</sub>), 7.55 - 7.70 (m, 7 H, H<sub>Ar</sub>), 7.82 - 7.89 (m, 4 H, H<sub>Ar</sub>), 8.28 - 8.31 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (150.33 MHz, d<sub>6</sub>-Acetone,, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 25.1, 25.5, 25.8, 26.0, 26.1, 28.7, 31.2, 32.5, 33.8, 34.6, 35.1, 35.5, 35.9, 36.6, 67.1, 67.2, 71.5, 75.5, 91.8, 97.1, 120.6, 121.0, 121.2, 121.2, 124.3, 124.6, 128.0, 128.1, 131.7, 131.8, 133.0, 133.3, 133.7, 134.6, 134.7, 134.8, 135.5, 136.0, 137.0, 137.2, 137.4, 142.5, 144.4, 156.1, 156.5, 165.0.

**HR-MS (ESI)**

[M] <sup>-</sup>	C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> AlO <sub>4</sub> :	found: 899.64920	calc.: 899.65035
[M] <sup>+</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> IrNOP:	found: 674.21532	calc.: 674.21583

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1598 (w), 1565 (w), 1472 (s), 1438 (m), 1416 (m), 1385 (m), 1358 (m), 1319 (m), 1305 (m), 1285 (s), 1254 (m), 1236 (m), 1200 (m), 1169 (m), 1148 (m), 1135 (m), 1120 (m), 1097 (m), 1062 (w), 998 (w), 962 (w), 916 (m), 874 (s), 818 (w), 775 (m), 764 (m), 733 (m), 696 (m), 647 (w), 611 (m).

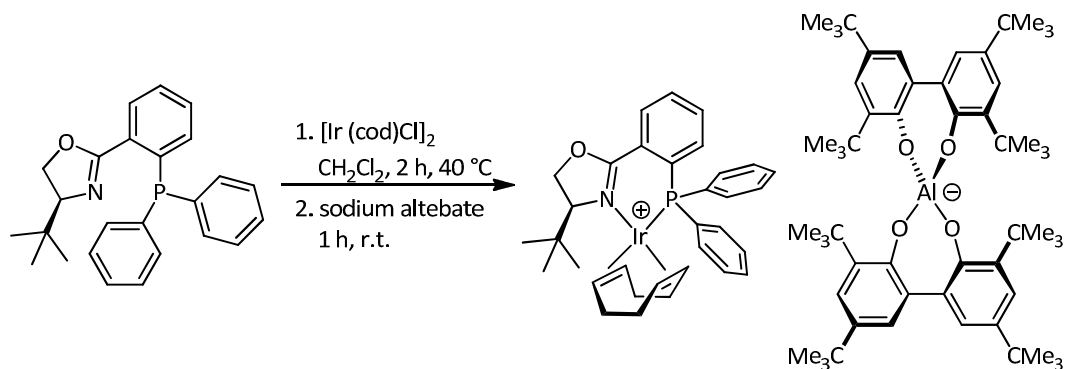
**Elemental analysis No. 33829**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>92</sub> H <sub>124</sub> AllrNO <sub>5</sub> P:	70.20	8.18	0.60
Found:	71.30	7.94	0.89

**Melting point:** 194 °C (decomposition)

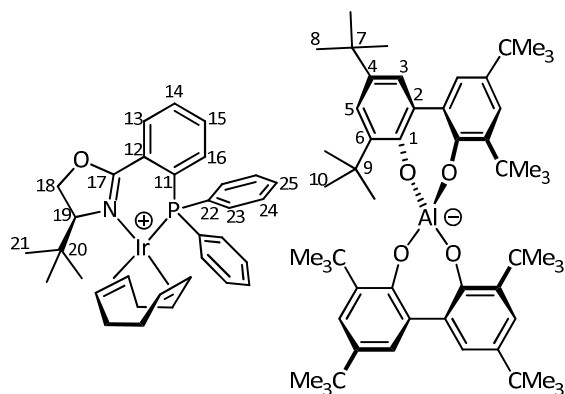
**9.2.77**  $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{-}\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2\text{-}(\text{diphenylphosphino})\text{-phenyl})\text{-}4\text{-tert-butyl}\text{-iridium(I)}]\text{altebate (48a)}$

**[Ir(PHOX1)(cod)] altebate**



A solution of 256 mg (0.66 mmol) (S)-4-tert-butyl-2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-1,3-oxazol and 250 mg (0.33 mmol)  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in 12 ml of dry dichloromethane was heated under reflux conditions for 2 h. After cooling to room temperature, sodium altebate (580 mg, 0.66 mmol) was added. A colorless precipitate was formed immediately, and the suspension was stirred for 1 h. The suspension was filtered through Celite, and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from diethyl ether/pentane gave the title product as an orange solid.

**Yield:** 450 mg (0.51 mmol, 75 %)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{89}\text{H}_{118}\text{AlIrNO}_5\text{P}$  (M = 1548.00 g/mol)

**$^1\text{H}$  NMR (600.24 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.66 (s, 9 H, H-21), 1.26 (s, 36 H, H-8/10), 1.31 (s, 36 H, H-8/10), 1.45 – 1.51 (m, 1 H, cod), 1.54 – 1.61 (m, 1 H, cod), 1.64 – 1.71 (m, 2 H, cod), 1.97 - 2.11 (m, 2 H, cod), 2.44 – 2.54 (m, 1 H, cod), 2.57 – 2.62 (m, 1 H, cod), 3.01 - 3.08 (br s, 1 H, cod), 3.49 - 3.54 (br s, 1 H, cod), 3.99 (dd, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, H-18a), 4.40 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, H-19), 4.92 (dd, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, H-18b), 4.95 – 5.04 (m, 2 H, cod), 6.90 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3/5), 7.11 – 7.16 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.16 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, H-3/5), 7.33 – 7.37 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.43 – 7.55 (s, 7 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.57 - 7.61 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.62 – 7.66 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.70 – 7.75 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.25 – 8.28 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.93 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$ (ppm) = 25.4, 25.9 (2 C), 28.5 (2 C), 29.7, 30.4, 31.7, 32.0, 33.2 (2 C), 34.3, 34.7, 35.4, 37.1, 37.2, 63.0, 63.5, 70.4, 74.8, 93.6, 93.7, 98.0, 98.1, 122.1, 122.3, 122.6, 122.9 (2 C), 125.1, 125.6, 127.8, 127.9, 128.1, 129.0, 129.1, 129.6, 129.9, 130.0 (2 C), 132.2 (2 C), 132.5, 132.7, 132.9 (2 C), 133.6, 133.7, 134.3 (2 C), 134.6, 134.7 (2 C), 135.3 (2 C), 136.5, 138.6 (2 C), 143.4, 150.1, 156.0.

**HR-MS (ESI)**

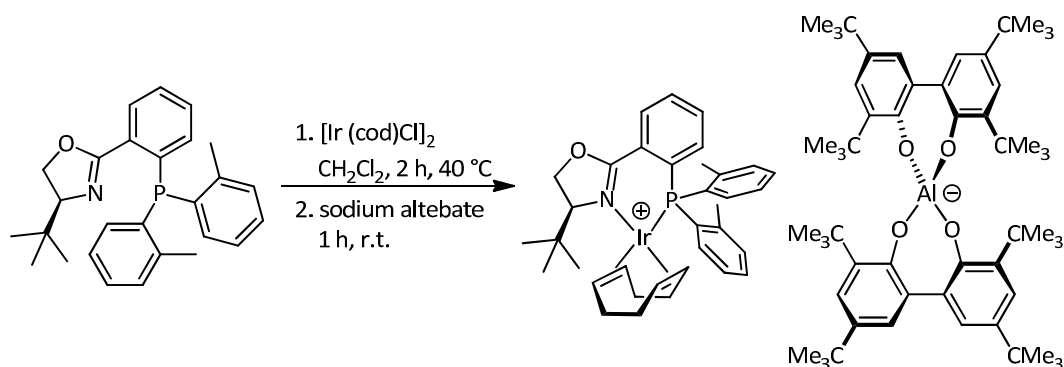
$[\text{M}]^-$   $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ : found: 843.58679 calc.: 843.58775

$[\text{M}]^+$   $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{IrNOP}$ : found: 688.23125 calc.: 688.23148

Spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[149]</sup>

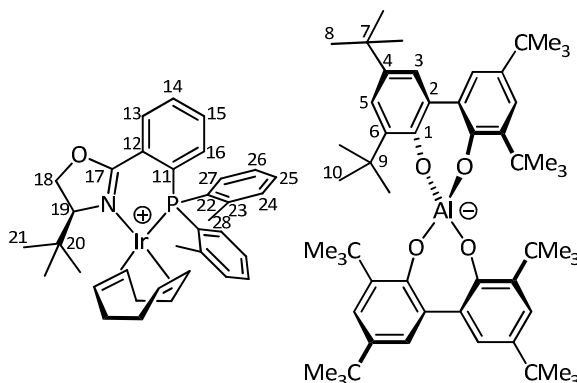
**9.2.78  $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{-}\{(\text{4S})\text{-2-}[(\text{2-(di-}o\text{-tolylphosphino)-phenyl})\text{-4-tert-butyl})\text{-iridium(I)}\}]$  altebate (48b)**

**$[\text{Ir}(\text{PHOX2})(\text{cod})]$  altebate**



A solution of 172 mg (0.41 mmol) (S)-4-*tert*-butyl-2-[2-(di-*o*-tolylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-1,3-oxazole and 140 mg (0.20 mmol)  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in 9 ml of dry dichloromethane was heated under reflux conditions for 2 h. After cooling to room temperature, sodium altebate (358 mg 0.41 mmol) was added. A colorless precipitate formed immediately. The suspension was stirred for 1 h; then, was filtered through Celite and the solvent was removed *in vacuo*. Recrystallization from diethyl ether/pentane gave the title product as an orange solid.

**Yield:** 630 mg (0.41 mmol, 99 %)



**Molecular formula:**  $\text{C}_{91}\text{H}_{122}\text{AlIrNO}_5\text{P}$  (M = 1560.11 g/mol)

#### $^1\text{H}$ NMR (300.08 MHz, $d_6$ -acetone, 300 K)

$\delta$ (ppm) = 0.58 (s, 9 H, H-21), 1.27(s, 36 H, H-8/10), 1.32 (s, 36 H, H-8/10), 1.53 – 1.70 (m, 2 H, cod), 2.01 - 2.15 (m, 2 H, cod), 2.30 – 2.53 (m, 4 H, cod), 2.34 (s, 3 H, H-28), 2.93 - 3.12 (s, 1 H, cod), 3.10 (s, 3 H, H-28), 3.42 - 3.52 (s, 1 H, cod), 3.99 (dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, H-18a), 4.39 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, H-19), 4.56 (dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, H-18b), 4.71 – 4.84 (m, 1 H, cod), 4.86 - 4.98 (m, 1 H, cod), 6.44 – 6.58 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.83 – 6.95 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.99 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3/5), 7.03 – 7.11 (s, 1 H, s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H-3/5), 7.21 – 7.29 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.37 - 7.52 (s, 4 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.58 – 7.67 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.67 – 7.77 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.21 – 8.30 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

#### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.45 MHz, $d_6$ -acetone, 300 K), HMBC, HSQC

$\delta$ (ppm) = 25.4, 25.9 (2 C), 28.5 (2 C), 29.7, 30.4, 31.7, 32.0, 33.2 (2 C), 34.3, 34.7, 35.4, 37.1, 37.2, 63.0, 63.5, 70.4, 74.8, 93.6, 93.7, 98.0, 98.1, 122.1, 122.3, 122.6, 122.9 (2 C), 125.1, 125.6, 127.8, 127.9, 128.1, 129.0, 129.1, 129.6, 129.9, 130.0 (2 C), 132.2 (2 C), 132.5, 132.7, 132.9 (2 C), 133.6, 133.7, 134.3 (2 C), 134.6, 134.7 (2 C), 135.3 (2 C), 136.5, 138.6 (2 C), 143.4, 150.1, 156.0.

#### HR-MS (ESI)

$[\text{M}]^-$	$\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{AlO}_4$ :	found: 843.58691	calc.: 843.58775
$[\text{M}]^+$	$\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{IrNOP}$ :	found: 716.26246	calc.: 716.26278

**IR (KBr)**

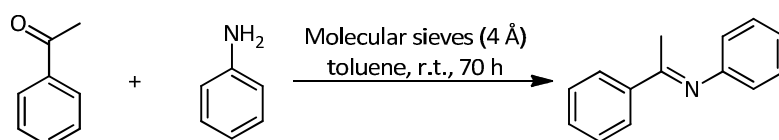
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3431 (br s), 2950 (s), 2905 (m), 1593 (w), 1564 (w), 1465 (m), 1432 (s), 1404 (w), 1385 (w), 1359 (w), 1283 (w), 1242 (m), 1200 (m), 1130 (w), 873 (m), 803 (w), 783 (w), 769 (w), 683 (w), 606 (w).

**Elemental analysis No. 33315**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
Calculated for C <sub>91</sub> H <sub>122</sub> AllrNO <sub>5</sub> P:	70.06	7.88	0.90
Found:	69.78	8.07	0.93

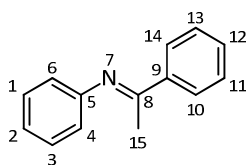
**Melting point:** 278 °C (decomposition)

**9.2.79 (E)-N-(1-Phenylethylidene)aniline (49)**



Aniline (5.5 mL, 60 mmol) and acetophenone (5.8 mL, 50 mmol) were dissolved in toluene (30 mL). Molecular sieves (20 g, 4 Å) were added and the suspension was stirred for 70 h at room temperature. After filtration over Celite, the solvent was removed *in vacuo*. The product was purified by bulb-to-bulb distillation (0.03 mbar, 130 °C).

**Yield:** 6.21 g (31.8 mmol, 64 %).



**Molecular formula:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N (M = 195.25 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 2.27 (s, 3 H, H-15), 6.84 – 6.86 (m, 2 H, H-1 and H-3), 7.11 – 7.15 (m, 1 H, H-2), 7.37 – 7.41 (m, 2 H, H-4 and H-6), 7.46 – 7.52 (m, 3 H, H-11 and H-13), 8.01 – 8.03 (m, 2 H, H-10 and H-14).

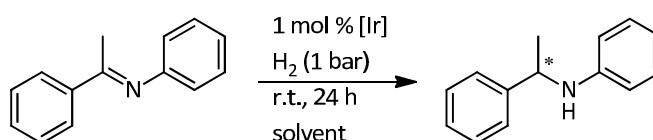
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.33 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$  (ppm) = 17.4 (C-15), 119.5 (C-1 and C-3), 123.3 (C-2), 127.2 (C-10 and C-14), 128.4 (C-11 and C-13), 129.0 (C-4 and C-6), 130.5 (C-12), 139.5 (C-9), 151.8 (C-5), 165.5 (C-8).

**MS (EI+):**  $m/z = 195.18$  (67 %),  $180.16$  (100 %),  $77.07$  (29 %).

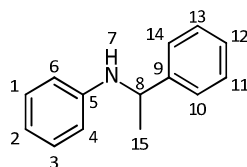
The spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[5]</sup>

### 9.2.80 (R)-N-(1-Phenylethyl)aniline (50)



General procedure for the iridium catalyzed hydrogenation of (E)-2-methyl-1-phenylpent-1-en-3-one:

A mixture of iridium catalyst (0.0025 mmol, 1 mol %) and (E)-N-(1-phenylethylidene)aniline (0.25 mmol) were dissolved in solvent under argon atmosphere in a flask. The reaction mixture was pressurized with hydrogen (1 bar); and stirred at room temperature for 24 h. The conversion of the reaction was determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of the crude reaction mixture. The product was purified by column chromatography over silica gel (hexanes/ethyl acetate 100:1). Enantiomer ratios were analyzed with HPLC using a Chiralcel column.



#### $^1\text{H}$ NMR (600.24 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 300 K)

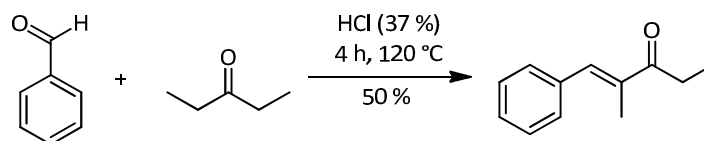
$\delta$ (ppm) = 1.52 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-15), 4.48 (q, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-8), 6.51 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Ar-H), 6.64 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, Ar-H), 7.08 – 7.10 (m, 2 H, Ar-H), 7.22 – 7.24 (m, 1 H, Ar-H), 7.31 - 7.33 (m, 2 H, Ar-H), 7.37 – 7.38 (m, 2 H, Ar-H).

#### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.33 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 300 K)

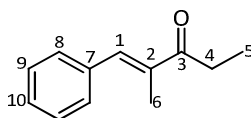
$\delta$ (ppm) = 25.2, 53.5, 113.3, 117.3, 125.9, 127.0, 128.8, 129.2, 145.3, 147.4.

**HPLC:**  $[\alpha]_{\text{D}} = -3.9$  ( $c = 1.00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), HPLC separation condition: Chiralcel OD-H III, 210 nm, 90:10 hexane/*i*PrOH;  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $t_{\text{R}} = 13.2$  and 15.1 min.

The spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[5]</sup>

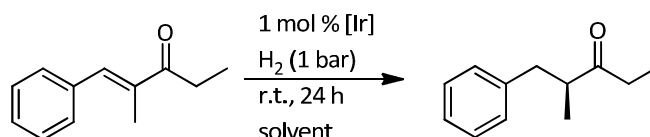
**9.2.81 E-2-Methyl-1-phenylpent-1-en-3-one (51)**

3-Pentanone (4.3 g, 50 mmol) and benzaldehyde (5.3 g, 50 mmol), and 15 mL concentrated HCl (37 %) were added to a 50 mL flask. The mixture was heated under reflux conditions for 4 h. After cooling to room temperature, diethyl ether (100 mL) was added, and the water layer was extracted with diethyl ether (3 × 30 mL). The combined organic layer was washed with water (2 × 30 mL) and aqueous NaHCO<sub>3</sub>, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed and the residue was purified by column chromatography on silica gel (hexanes/ethyl acetate 9:1, R<sub>f</sub> = 0.39) to yield (E)-2-methyl-1-phenylpent-1-en-3-one as a colorless solid.

**<sup>1</sup>H NMR (400.18 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 1.17 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H-5), 2.06 (d, 3 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H-6), 2.84 (q, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H-4), 7.30 – 7.38 (m, 1 H, m, H-10), 7.39 – 7.45 (m, 4 H, m, H-8 and H-10), 7.52 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H-1).

The spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[85]</sup>

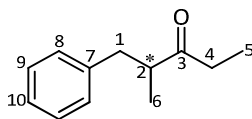
**9.2.82 (S)-2-Methyl-1-phenylpentan-3-one (52)**

General procedure for the Iridium catalyzed hydrogenation of E-2-methyl-1-phenylpent-1-en-3-on:

Under argon atmosphere, iridium catalyst (0.0025 mmol, 1 mol %) and E-2-methyl-1-phenylpent-1-en-3-on (0.25 mmol) were dissolved in 4 mL solvent. The reaction mixture was pressurised with hydrogen (1 bar) and stirred at room temperature for 24 h. The conversion was determined by



$^1\text{H}$  NMR spectroscopy of the crude reaction mixture. The product was purified by column chromatography on silica gel (hexanes/ethyl acetate 9:1,  $R_f = 0.39$ ). Enantiomer ratios were analyzed with HPLC using a Chiralcel column.



**$^1\text{H}$  NMR (600.24 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)**

$\delta$ (ppm) = 0.97 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 1.08 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 2.26 (dq, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 17.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 2.44 (dq 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 17.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 2.57 (dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz), 2.83 – 2.90 (m, 1 H), 2.97 (dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 7.14 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 7.19 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz), 7.27 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)**

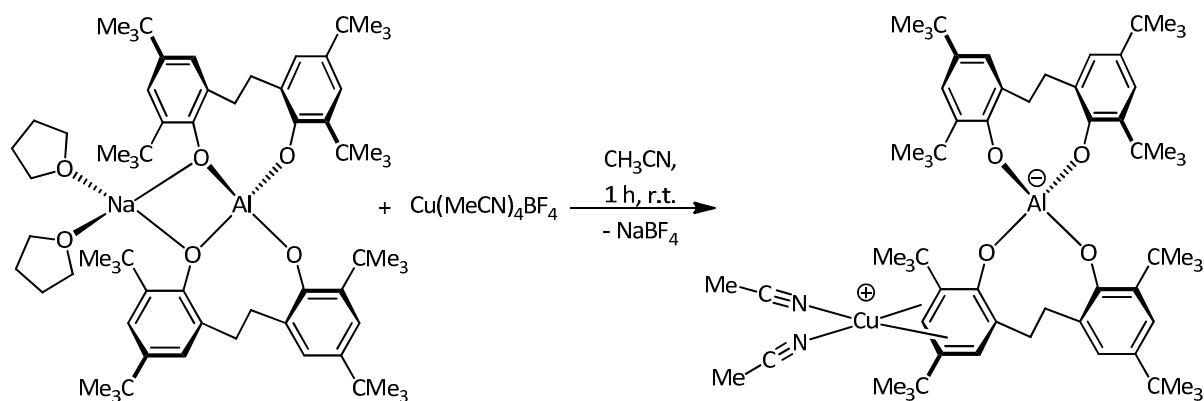
$\delta$ (ppm) = 7.7, 16.8, 35.3, 39.4, 48.0, 126.3, 128.5, 129.0, 139.9, 215.1.

$[\alpha]_{\text{D}_{23}} = +70.5$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ );

**HPLC:** 99 % ee, HPLC separation condition: Chiralcel OJ-H 2, 210 nm, 99:1 hexane/*i*PrOH; 0.5 mL min<sup>-1</sup>,  $t_{\text{R}} = 17.4$  and 19.4 min.

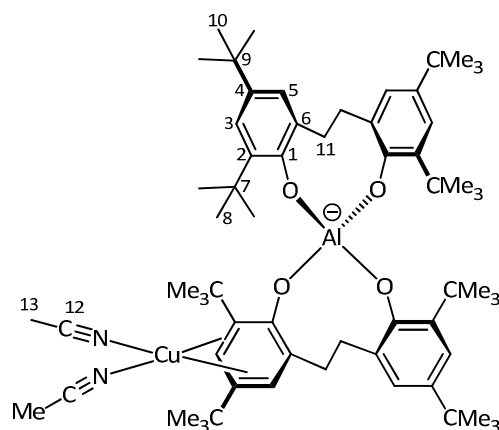
The spectroscopic data is consistent with the literature.<sup>[85]</sup>

**9.2.83 Bis(acetonitrile)copper(I) aletbate (53)**



Under inert gas atmosphere Bis(tetrahydrofuran)sodium aletbate (**30a**) (500 mg, 0.46 mmol) was dissolved in 5 mL acetonitrile at room temperature. Tetrakis(acetonitrile)copper (I) tetrafluoro borate was added (147 mg, 0.46 mmol, 1 eq) whilst stirring. Colorless NaBF<sub>4</sub> precipitated. The suspension was stirred for 1 h and filtrated through Celite. After removing the solvent *in vacuo*, the crude product was recrystallized from acetonitrile/pentane, to give the title product.

**Yield:** 380 mg (0.37 mmol, 77 %)



**Molecular formula:** C<sub>64</sub>H<sub>94</sub>AlAuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 1044.63 g/mol)

**<sup>1</sup>H NMR [600.24 MHz, d<sub>3</sub>-acetonitrile, 300 K, aletbate major : minor conformer ratio 88:12]**

$\delta$  (ppm) = 1.20 (br s, 36 H, H-8/10), 1.25 (br s, 36 H, H-8/10), 1.25 (br s, 36 H, H-8/10), 2.07 (s, 6 H, H-13), 2.38 – 2.47 (m, 4 H, H-11), 3.45 – 3.52 (m, 4 H, minor, H-11), 3.58 – 3.66 (m, 4 H, major, m, H-11), 7.04 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, H-5), 7.09 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, H-5), 7.11 (d, 4 H, minor, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, H-3), 7.13 (d, 4 H, major, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, H-3).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.93 MHz, d<sub>3</sub>-acetonitrile, 300 K), HMBC, HSQC**

$\delta$  (ppm) = 1.1 (C-13), 30.2 (C-8/10), 30.4 (C-8/10), 31.5 (C-8/10), 31.6 (C-8/10), 33.9 (2 C, C-7/9), 34.5 (C-11), 34.7 (3 C, C-7/9 and C-11), 117.7 (C-12), 121.2 (C-3), 121.3 (C-3), 124.0 (C-5), 124.1 (C-5), 130.9 (2 C, C-6), 136.5 (C-2/4), 136.7 (C-2/4), 137.1 (C-2/4), 137.2 (C-2/4), 155.2 (C-1), 155.5 (C-1).

**HR-MS (ESI)**

[M]<sup>-</sup>            C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>AlO<sub>4</sub>:            found: 899.64692            calc.: 899.65035

**IR (ATR)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2952 (m), 2866 (w), 1472 (s), 1442 (s), 1416 (w), 1389 (w), 1360 (w), 1310 (s), 1287 (s), 1237 (w), 1201 (w), 1168 (w), 1134 (w), 917 (w), 7877 (s), 775 (w), 764 (w), 648 (w), 611 (w).

**Melting point:** 221 °C

## 9.3 Hydrolysis studies

### 9.3.1 Alphebate anion

A homogenous solution of 21.2 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphebate (**6**) in  $d_4$ -methanol showed no product of aluminate ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 22.2 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphebate (**6**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) indicated a decomposition of the aluminate ester of about 12 % after 21 h 31 % after 31 h and 50 % after 4 d at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 22.6 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphebate (**6**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 31 mg (0.50 mmol) acetic acid indicated a decomposition of the aluminate ester of about 15 % after 3 h and 25 % after 8 h at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

### 9.3.2 Almebate anion

A homogenous solution of 12.3 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium almebate (**12**) in  $d_4$ -methanol showed no product of aluminate ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 12.8 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium almebate (**12**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) indicated about 2.5 % decomposition of the aluminate ester after 7 d at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 13.0 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium almebate (**12**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 15  $\mu\text{L}$  (0.11 mmol) triethylamine indicated about 2.5 % decomposition of the aluminate ester after 7 d at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 12.5 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium almebate (**12**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.58 : 0.12 mL) with 0.05 mL (0.11 mmol) NaOH (1 M) indicated about 2.5 % decomposition of the aluminate ester after 7 d at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 12.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium almebate (**12**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.4 : 0.1 mL) with 32 mg (0.50 mmol) acetic acid indicated a decomposition of the aluminat ester of about 10 % after 21 h and 45 % after 7 d at room temperature in the  $^1H$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 12.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium almebate (**12**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.4 : 0.1 mL) with 0.01 mL (0.11 mmol) trifluoroacetic acid indicated complete decomposition after 30 min at room temperature in the  $^1H$  NMR spectrum.

### 9.3.3 Aletbate anion

A homogenous solution of 13.2 mg (0.01 mmol) tetrabutylammonium aletbate **8a** in  $d_4$ -methanol showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1H$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 12.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletbate (**35a**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.4 : 0.1 mL) showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1H$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 15.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletbate (**35a**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.4 : 0.1 mL) with 15  $\mu L$  (0.11 mmol) triethylamine showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1H$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 12.5 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletbate (**35a**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.58 : 0.12 mL) with 0.05 mL (0.11 mmol) NaOH (1 M) showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1H$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 12.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletbate (**35a**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.4 : 0.1 mL) with 30 mg (0.50 mmol) acetic acid indicated about 1.6 % decomposition of the aluminat ester after 7 d at room temperature in the  $^1H$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 12.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletbate (**35a**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $D_2O$  (0.4 : 0.1 mL) with 0.01 mL (0.11 mmol) trifluoroacetic acid indicated a

decomposition of the aluminat ester of 6 % after 1 h, 44 % after 19 h and 90 % after 67 h at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

### 9.3.4 Aletpate anion

A homogenous solution of 20.1 mg (0.01 mmol) tetrabutylammonium aletpate (**35b**) in  $\text{d}_4$ -methanol showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 18.0 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletpate (**35b**) in a mixture of  $\text{d}_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) showed no products of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 21.0 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletpate (**35b**) in a mixture of  $\text{d}_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 16  $\mu\text{L}$  (0.11 mmol) triethylamine showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 22.0 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletpate (**35b**) in a mixture of  $\text{d}_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 0.05 mL (0.11 mmol) NaOH (1 M) showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 22.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletpate (**35b**) in a mixture of  $\text{d}_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 9.4 mg (0.16 mmol) acetic acid indicated about 3% decomposition of the aluminat ester after 7 d at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 22.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium aletpate (**35b**) in a mixture of  $\text{d}_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 10.7  $\mu\text{L}$  (0.11 mmol) trifluoroacetic acid indicated a decomposition of the aluminat ester of 10 % after 3 h, 38 % after 7 h and 84 % after 24 h at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

### 9.3.5 Alphetbate anion

A homogenous solution of 16.2 mg (0.01 mmol) tetrabutylammonium alphetbate (**35c**) in  $d_4$ -methanol showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 17.5 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphetbate (**35c**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 17.5 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphetbate (**35c**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 16  $\mu\text{L}$  (0.11 mmol) triethylamine showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 21.0 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphetbate (**35c**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.48 : 0.12 mL) with 0.05 mL (0.11 mmol) NaOH (1 M) showed no product of aluminat ester hydrolysis after 7 d at room temperature as detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

A homogenous solution of 12.4 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphetbate (**35c**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 7 mg (0.11 mmol) acetic acid indicated about 30 % decomposition of the aluminat ester after 6 d at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

A homogenous solution of 24.3 mg (0.01 mmol) tetraphenylphosphonium alphetbate (**35c**) in a mixture of  $d_8$ -tetrahydrofuran and  $\text{D}_2\text{O}$  (0.4 : 0.1 mL) with 0.01 mL (0.11 mmol) trifluoroacetic acid indicated a decomposition of the aluminat ester of 31 % after 1 h, 49 % after 3 h and 100 % after 16 h at room temperature in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142.
- [2] Bundesamt für Wirtschaft, in <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/A/agee-stat-grafiken-und-tabellen,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf>.
- [3] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chemistry* **2007**, *9*, 927-934.
- [4] J. Peach, J. Eastoe, *Beils. J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1878-1895.
- [5] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421-6429.
- [6] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [7] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331.
- [8] [http://ozone.unep.org/Publications/MP\\_Handbook/MP-Handbook-2012.pdf](http://ozone.unep.org/Publications/MP_Handbook/MP-Handbook-2012.pdf).
- [9] C. Lee, Y. Guo, P. Tsai, H. Chang, C. Chen, C. Chen, T. Hsiue, *Eur. Resp.* **1997**, *10*, 1408-1411.
- [10] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.*
- [11] A. Shankar, J. Xiao, A. Ducatman, *Am. J. Epidemiol.* **2011**, *174*, 893-900.
- [12] A. Proudfoot, S. Bradberry, J. A. Vale, *Tox. Rev.* **2006**, *25*, 213-219.
- [13] a) A. J. P. A. G. Massey, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212; b) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- [14] H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, M. Yoshimura, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 579-580.
- [15] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696-4705.
- [16] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5103-5109.
- [17] Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908-5912.
- [18] L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857.
- [19] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560-568.
- [20] J. L. Leazer, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3695-3698.
- [21] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581.

- [22] R. Francke, D. Cericola, R. Kötz, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3082-3085.
- [23] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [24] a) I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531-1534; b) I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1569-1572.
- [25] M. Gonsior, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2005**, 1203-1213.
- [26] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475-4492.
- [27] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406-4409; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544-4547.
- [28] M. Gonsior, I. Krossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1703-1714.
- [29] M. Gonsior, I. Krossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1986-1996.
- [30] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603-4604; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700-711.
- [31] a) I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7510-7522; b) A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111-7116.
- [32] G. Santiso-Quiñones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663-6677.
- [33] a) A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Rügger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505-9520; b) J. Schaefer, D. Himmel, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2712-2717.
- [34] M. Fleischmann, S. Welsch, H. Krauss, M. Schmidt, M. Bodensteiner, E. V. Peresyphkina, M. Sierka, C. Gröger, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3759-3768.
- [35] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776-3778.
- [36] a) M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics* **2013**, *32*, 6725-6735; b) T. Rudolph, K. Kempe, S. Crotty, R. M. Paulus, U. S. Schubert, I. Krossing, F. H. Schacher, *Polymer Chem.* **2013**, *4*, 495-505.
- [37] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133-139.
- [38] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819-829.
- [39] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148-1149.
- [40] C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825-827.
- [41] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101-104.



- [42] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796-1804.
- [43] C.-W. Tsang, Q. Yang, E. T.-P. Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5851-5858.
- [44] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. T.-P. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444-6451.
- [45] a) S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224-4225; b) S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756-3757.
- [46] B. T. King, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10255-10256.
- [47] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423-1430.
- [48] a) H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921-2937; b) D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453-3464.
- [49] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003-10014.
- [50] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813-2824.
- [51] W. J. Casteel, P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929-942.
- [52] U. P. Preiss, G. Steinfeld, H. Scherer, A. M. T. Erle, B. Benkmil, A. Kraft, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 714-721.
- [53] J. C. Smith, K. Ma, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10256-10263.
- [54] a) J. Lacour, me, C. Ginglinger, C. Grivet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 608-610; b) F. Favarger, C. Goujon-Ginglinger, D. Monchaud, J. Lacour, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8521-8524.
- [55] K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117-3118.
- [56] B. T. King, Z. Janoušek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313-3314.
- [57] a) S. Moss, B. T. King, A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, P. E. Eaton, J. Michl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2375-2377; b) N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2088-2098.
- [58] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687-2694.

- [59] B. F. Straub, M. Wrede, K. Schmid, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1907-1911.
- [60] M. Wrede, V. Ganza, G. Kannenberg, F. Rominger, B. F. Straub, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 369, 71-75.
- [61] a) T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 429-433; b) T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3936-3940.
- [62] M. Wrede, V. Ganza, J. Bucher, B. F. Straub, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 3453-3458.
- [63] a) P. G. Gassman, P. A. Deck, *Organometallics* **1994**, 13, 1934-1939; b) R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 248-250; c) N. Camire, A. Nafady, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7260-7261.
- [64] a) P. G. Gassman, J. R. Sowa, M. G. Hill, K. R. Mann, *Organometallics* **1995**, 14, 4879-4885; b) F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3980-3989.
- [65] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1966-1976.
- [66] a) B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10902-10903; b) L. r. Pospíšil, B. T. King, J. Michl, *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 103-108.
- [67] a) J. R. Miller, P. Simon, *Science* **2008**, 321, 651-652; b) J. R. Miller, K. Naoi, *The Electrochem. Soc. Int.* **2008**, 17, 34-37.
- [68] P. Kurzweil, M. Chwistek, *J. Power Sources* **2008**, 176, 555-567.
- [69] J. Augé, R. Gil, S. Kalsey, N. Lubin-Germain, *Synlett* **2000**, 2000, 0877-0879.
- [70] A. Chandra Sheker Reddy, Z. Chen, T. Hatanaka, T. Minami, Y. Hatanaka, *Organometallics* **2013**, 32, 3575-3582.
- [71] S. F. Rach, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2061-2080.
- [72] Y. Zhang, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. Mink, F. E. Kuhn, *New J. Chem.* **2005**, 29, 366-370.
- [73] N. Marion, R. S. Ramón, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 131, 448-449.
- [74] A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1315-1337.
- [75] A. R. Kennedy, W. J. Kerr, R. Moir, M. Reid, *Org. & Biomol. Chem.* **2014**.
- [76] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Comm.* **1968**.
- [77] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 942-942.
- [78] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 331-337.
- [79] a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 566-568; b) P. Von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614-615.

- [80] a) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345; b) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769-1772.
- [81] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149-3150.
- [82] S. P. Smidt, A. Pfaltz, E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **2003**, *22*, 1000-1009.
- [83] a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899; b) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3047-3050.
- [84] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693.
- [85] S.-M. Lu, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8920-8923.
- [86] W.-J. Lu, Y.-W. Chen, X.-L. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10133-10136.
- [87] N. Mršić, L. Panella, E. G. Ijpeij, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1139-1142.
- [88] T. P. o. G. Chemistry". *United States Environmental Protection Agency* **2006**.
- [89] B. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471-1477.
- [90] F. C. Whitmore, H. M. Woodburn, *Contribution From The School Of Chemistry And Physics Of The Pennsylvania State College* **1933**, *55*, 361-365.
- [91] A. Kretschmar, Bachelorarbeit, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* **2011**.
- [92] a) M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *J. Chem. Res.* **1998**, 770-771; b) M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *J. Chem. Res.* **1998**, 308-309; c) M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *J. Chem. Res.* **1998**, 310-311.
- [93] V. Berg, Bachelorarbeit, *Bachelorarbeit* **2010**, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.
- [94] a) M. Prusíková, L. Jiráčková, J. Pospíšil, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 3788-3799; b) E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker, K. Scheffler, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1961**, *645*, 25-35.
- [95] S. Kolly, H. Meier, G. Rihs, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1101-1107.
- [96] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, C. Porta, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7073-7076.
- [97] X. Pan, A. Liu, L. Yao, L. Wang, J. Zhang, J. Wu, X. Zhao, C.-C. Lin, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 763-766.
- [98] a) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385-415; b) V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 567-583.
- [99] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [100] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [101] G. Molteni, C. L. Bianchi, G. Marinoni, N. Santo, A. Ponti, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1137-1139.

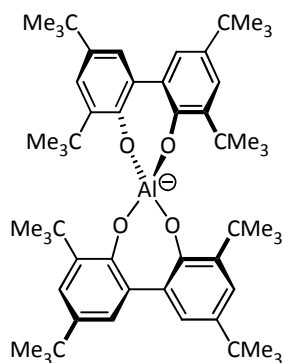
- [102] S. Díez-Gonzalez, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7595-7606.
- [103] a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9013-9016; b) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8881-8884.
- [104] J. Chun, H. S. Lee, I. G. Jung, S. W. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Organometallics* **2010**, 29, 1518-1521.
- [105] M. R. Fructos, P. de Frémont, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Organometallics* **2006**, 25, 2237-2241.
- [106] a) T. Söhner, I. K. Küppers, W. Wackerow, F. Rominger, B. F. Straub, *ARKIVOC* **2014**, IV, 296-318; b) I. K. Küppers, Zulassungsarbeit, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* **2012**.
- [107] G. Ebert, Bachelorarbeit, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* **2012**.
- [108] Y. Ohba, K. Ito, T. Nagasawa, in *Heterocycl. Commun.* **1998**, 4, 529-531.
- [109] K. Ito, M. Takubo, T. Nagasawa, Y. Ohba, *Trends in Org. Chem.* **2008**, 12, 79-83.
- [110] Y. Ohba, K. Ito, T. Nagasawa, S. Sakurai, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, 37, 1071-1076.
- [111] S. Fokken, T. P. Spaniol, J. Okuda, F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, *Organometallics* **1997**, 16, 4240-4242.
- [112] P. Axe, S. D. Bull, M. G. Davidson, C. J. Gilfillan, M. D. Jones, D. E. J. E. Robinson, L. E. Turner, W. L. Mitchell, *Org. Lett.* **2006**, 9, 223-226.
- [113] M. Albrecht, *Synthesis* **1996**, 1996, 230-236.
- [114] J. W. Anthis, I. Filippov, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **2003**, 43, 716-724.
- [115] D. R. Stevens, A. C. Dobbs, *U.S. Patent* **1950**, No. 2,515,909.
- [116] C.-T. Chen, J.-Q. Kao, S. B. Salunke, Y.-H. Lin, *Org. Lett.* **2010**, 13, 26-29.
- [117] W. Baik, H. Joo Lee, S. Koo, B. H. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8125-8128.
- [118] Y.-L. Wong, C.-Y. Mak, H. S. Kwan, H. K. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1246-1253.
- [119] A. C. P. F. d. Sá, G. M. A. Pontes, J. A. L. d. Anjos, S. R. Santana, L. W. Bieber, I. Malvestiti, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 429-434.
- [120] M. Konkol, M. Nabika, T. Kohno, T. Hino, T. Miyatake, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1792-1802.
- [121] T. Söhner, F. Braun, L. C. Over, S. Mehlhose, F. Rominger, B. F. Straub, *Green Chemistry* **2014**, 16, 4696-4707.
- [122] S. D. McKee, C. J. Burns, L. R. Avens, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4040-4045.
- [123] a) S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 44, 91-100; b) N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776-1782.

- [124] a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789; b) J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia, P. J. Scammells, *Green Chemistry* **2009**, *11*, 83-90; c) P. Arpit, J. Nirmala, P. B. Punjabi, in *Green Chemistry*, Apple Academic Press, **2013**, pp. 109-135.
- [125] S. Bulut, P. Klose, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2011**, *40*.
- [126] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2084.
- [127] S.-g. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049-1063.
- [128] Y. Zhang, J. Y. G. Chan, *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 408-417.
- [129] M. K. Bo Zhang, Alexander Pöthig, Mirza Cokoja, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *Zeitschrift für Naturforschung* **2012**, *67b*, 1030-1036.
- [130] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
- [131] A. F. Hegarty, V. E. Wolf, *ARKIVOC* **2008**, *2008*, 161-182.
- [132] a) C. Wetzel, P. C. Kunz, I. Thiel, B. Spingler, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7863-7870; b) A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics* **2010**, *29*, 2484-2490.
- [133] a) A. Corma, C. Gonzalez-Arellano, M. Iglesias, M. T. Navarro, F. Sanchez, *Chem. Commun.* **2008**, 6218-6220; b) X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3056-3060; c) E. Alvarado, A. C. Badaj, T. G. Larocque, G. G. Lavoie, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12112-12121.
- [134] V. K.-Y. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1529-1532.
- [135] B. Alcaide, P. Almendros, J. M. Alonso, *Molecules* **2011**, *16*, 7815-7843.
- [136] L. Messori, L. Marchetti, L. Massai, F. Scaletti, A. Guerri, I. Landini, S. Nobili, G. Perrone, E. Mini, P. Leoni, M. Pasquali, C. Gabbiani, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2396-2403.
- [137] a) W. Wang, A. Zheng, P. Zhao, C. Xia, F. Li, *ACS Catalysis* **2013**, *4*, 321-327; b) R. Visbal, I. Ospino, J. M. López-de-Luzuriaga, A. Laguna, M. C. Gimeno, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4712-4715; c) R. Visbal, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, A. Laguna, M. C. Gimeno, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 328-334.
- [138] S. G. Weber, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *ARKIVOC* **2012**, *iii*, 226-242.
- [139] a) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551-560; b) P. de Fremont, E. D. Stevens, M. R. Fructos, M. Mar Diaz-Requejo, P. J. Perez, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2045-2047; c) E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455-5459; d) E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5581-5585; e) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224-5228; f) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302-5306.

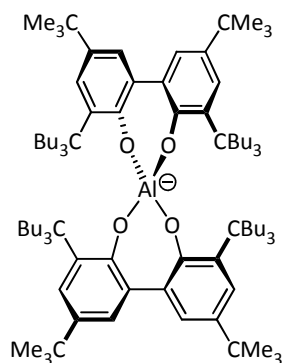
- [140] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325-11327.
- [141] S. G. Weber, F. Rominger, B. F. Straub, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2863-2867.
- [142] S. J. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402-1411.
- [143] a) P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887-892; b) N. a. Mršić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. d. Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358-8359; c) A. Bartoszewicz, N. Ahlsten, B. Martín-Matute, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7274-7302.
- [144] F. Maurer, V. Huch, A. Ullrich, U. Kazmaier, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5139-5143.
- [145] K. H. Hopmann, A. Bayer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2483-2497.
- [146] a) C. Mazet, S. P. Smidt, M. Meuwly, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14176-14181; b) B. Wüstenberg, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 174-178; c) E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2209-2214.
- [147] M. J. McKennon, A. I. Meyers, K. Drauz, M. Schwarm, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3568-3571.
- [148] M. Peer, J. C. de Jong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhagen, B. Wiese, G. Helmchen, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7547-7583.
- [149] M. Wrede, Dissertation, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* **2012**.
- [150] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [151] Persistence of Vision Ray Tracer (POV-Ray), [www.povray.org](http://www.povray.org).
- [152] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

## 11 Anhang

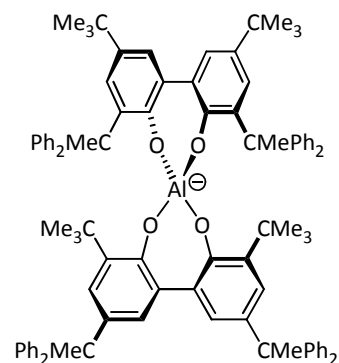
### 11.1 Strukturen der Aluminat-Ester-Anionen



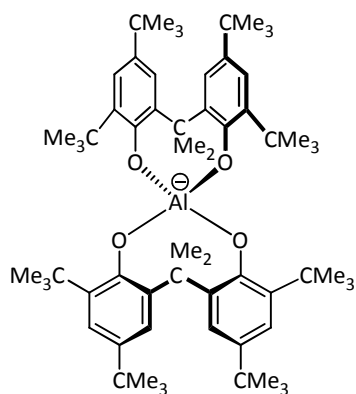
"Altebat"



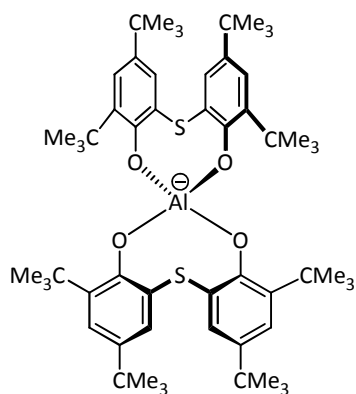
"Alubpat"



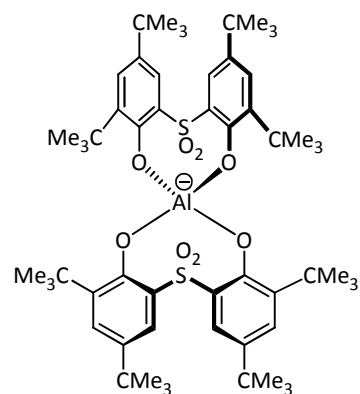
"Alphebat"



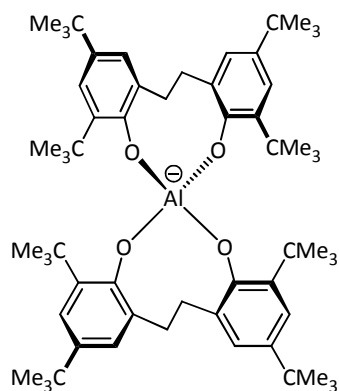
"Almebat"



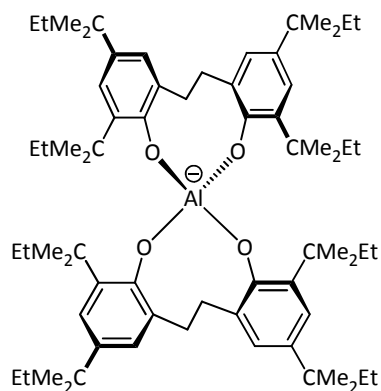
Bis[6,6'-thiobis(2,4-di-tert-butylphenolato)]aluminat(III)



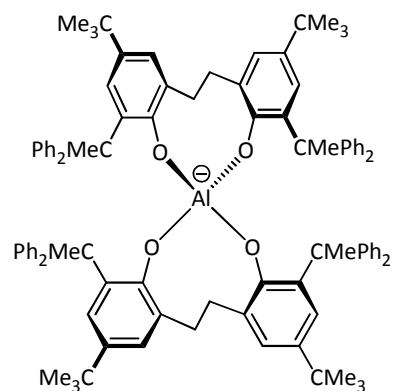
Bis[6,6'-sulfonylbis(2,4-di-tert-butylphenolato)]aluminat(III)



"Aletbat"



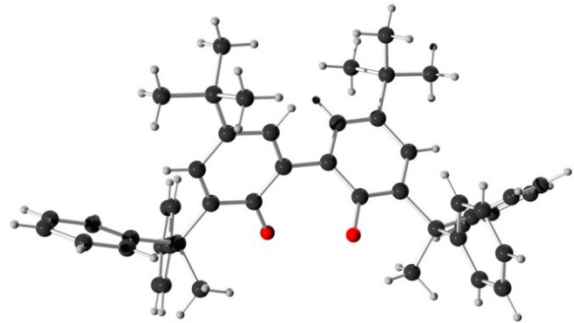
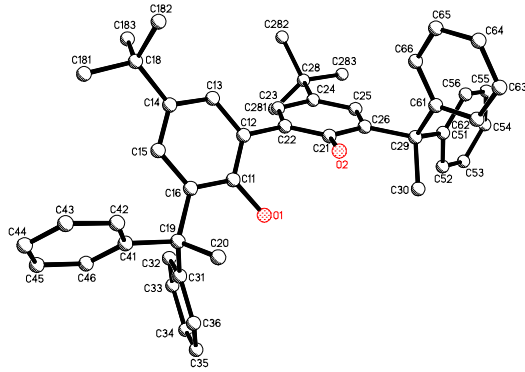
"Aletpat"



"Alphetbat"

## 11.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

### 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-Bis(1,1-diphenylethyl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (4)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : tis46  
 Dateinamen : tis46.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 25:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis46

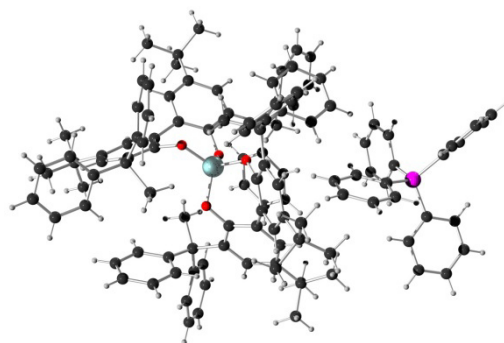
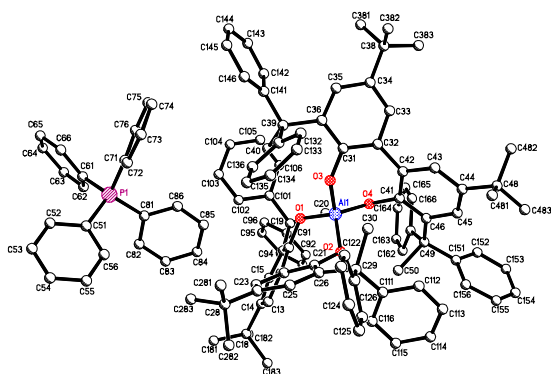
Strukturkennzeichen	tis46	
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	658.88	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.272(2) Å	α = 90°
	b = 33.260(7) Å	β = 91.787(5)°
	c = 11.688(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3991.5(14) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.096 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.065 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.110 x 0.100 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.983 bis 18.530°	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -29 ≤ k ≤ 29, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	19874	
Unabhängige Reflexe	2984 (R(int) = 0.1993)	
Beobachtete Reflexe	1441 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2984 / 882 / 431	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.105, wR2 = 0.285	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.51 und -0.29 eÅ <sup>-3</sup>	



**Tabelle 26:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis46.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis46.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$	Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
O1	0.3974(8)	0.6530(2)	0.6384(7)	0.054(3)	C33	0.0740(8)	0.6819(3)	0.4563(5)	0.054(4)
C11	0.4666(7)	0.6856(2)	0.6000(6)	0.043(3)	H33	0.0734	0.6770	0.3762	0.065
C12	0.5811(7)	0.6783(2)	0.5431(6)	0.040(3)	C34	-0.0268(7)	0.6676(2)	0.5216(8)	0.058(4)
C13	0.6522(6)	0.7103(2)	0.5005(6)	0.036(3)	H34	-0.0963	0.6529	0.4862	0.070
H13	0.7304	0.7053	0.4616	0.043	C35	-0.0259(7)	0.6748(3)	0.6388(7)	0.077(5)
C14	0.6089(7)	0.7495(2)	0.5148(6)	0.037(3)	H35	-0.0948	0.6650	0.6835	0.093
C15	0.4945(7)	0.7568(2)	0.5717(6)	0.038(3)	C36	0.0759(8)	0.6963(3)	0.6906(5)	0.061(4)
H15	0.4649	0.7836	0.5815	0.046	H36	0.0765	0.7013	0.7707	0.073
C16	0.4234(6)	0.7249(2)	0.6143(6)	0.043(3)	C41	0.2667(8)	0.7791(2)	0.6863(7)	0.046(3)
C18	0.6924(10)	0.7841(3)	0.4698(9)	0.049(3)	C42	0.3433(7)	0.8036(2)	0.7575(7)	0.053(4)
C181	0.6275(12)	0.8254(3)	0.4779(11)	0.058(4)	H42	0.4114	0.7921	0.8038	0.064
H18A	0.6856	0.8460	0.4480	0.087	C43	0.3202(8)	0.8447(2)	0.7612(7)	0.059(4)
H18B	0.5454	0.8253	0.4329	0.087	H43	0.3725	0.8614	0.8099	0.071
H18C	0.6099	0.8313	0.5581	0.087	C44	0.2206(9)	0.8615(2)	0.6935(8)	0.069(4)
C182	0.8227(12)	0.7859(4)	0.5392(13)	0.082(5)	H44	0.2048	0.8896	0.6960	0.082
H18D	0.8664	0.7597	0.5353	0.124	C45	0.1440(8)	0.8370(2)	0.6222(7)	0.065(4)
H18E	0.8786	0.8066	0.5070	0.124	H45	0.0759	0.8484	0.5760	0.078
H18F	0.8059	0.7923	0.6191	0.124	C46	0.1671(8)	0.7959(2)	0.6186(7)	0.057(4)
C183	0.7226(14)	0.7777(4)	0.3426(10)	0.076(4)	H46	0.1147	0.7792	0.5699	0.068
H18G	0.7645	0.7515	0.3332	0.114	C51	0.7463(8)	0.4970(2)	0.6279(7)	0.057(3)
H18H	0.6414	0.7785	0.2964	0.114	C52	0.6399(6)	0.4739(3)	0.5922(8)	0.064(4)
H18I	0.7811	0.7990	0.3173	0.114	H52	0.5540	0.4834	0.6034	0.076
C19	0.2950(10)	0.7333(3)	0.6805(9)	0.045(3)	C53	0.6592(8)	0.4369(2)	0.5400(8)	0.069(4)
C20	0.3194(12)	0.7181(4)	0.8072(9)	0.055(4)	H53	0.5865	0.4211	0.5156	0.083
H20A	0.3376	0.6892	0.8066	0.083	C54	0.7849(10)	0.4231(2)	0.5236(8)	0.070(4)
H20B	0.3940	0.7325	0.8420	0.083	H54	0.7982	0.3978	0.4880	0.084
H20C	0.2418	0.7233	0.8516	0.083	C55	0.8913(7)	0.4462(3)	0.5594(8)	0.083(5)
O2	0.6434(9)	0.6211(2)	0.7215(7)	0.060(3)	H55	0.9772	0.4367	0.5481	0.100
C21	0.6521(8)	0.6093(2)	0.6087(5)	0.049(3)	C56	0.8720(7)	0.4832(3)	0.6115(8)	0.068(4)
C22	0.6288(7)	0.6366(2)	0.5204(7)	0.044(3)	H56	0.9447	0.4990	0.6359	0.081
C23	0.6509(7)	0.6256(2)	0.4080(6)	0.043(3)	C61	0.8405(12)	0.5521(5)	0.7618(11)	0.067(6)
H23	0.6350	0.6442	0.3476	0.051	C62	0.8522(14)	0.5366(5)	0.8720(12)	0.114(9)
C24	0.6963(8)	0.5872(2)	0.3838(5)	0.047(3)	H62	0.7867	0.5193	0.8998	0.136
C25	0.7195(7)	0.5599(2)	0.4722(7)	0.049(3)	C63	0.9598(16)	0.5463(5)	0.9416(10)	0.105(8)
H25	0.7506	0.5337	0.4557	0.059	H63	0.9678	0.5357	10.170	0.126
C26	0.6974(8)	0.5710(2)	0.5846(6)	0.046(3)	C64	1.0556(12)	0.5716(5)	0.9010(13)	0.110(8)
C28	0.7249(11)	0.5771(3)	0.2582(10)	0.057(3)	H64	11.292	0.5783	0.9485	0.131
C281	0.5991(12)	0.5819(4)	0.1835(11)	0.070(4)	C65	1.0439(13)	0.5872(5)	0.7907(15)	0.132(11)
H28A	0.5317	0.5640	0.2119	0.105	H65	11.094	0.6045	0.7629	0.158
H28B	0.5690	0.6098	0.1873	0.105	C66	0.9363(15)	0.5774(5)	0.7211(10)	0.092(7)
H28C	0.6170	0.5750	0.1040	0.105	H66	0.9283	0.5880	0.6458	0.111
C282	0.8296(12)	0.6056(4)	0.2120(11)	0.073(4)	C61B	0.618(2)	0.5375(9)	0.7699(17)	0.067(8)
H28D	0.8463	0.5986	0.1323	0.109	C62B	0.495(2)	0.5537(8)	0.7460(18)	0.054(11)
H28E	0.7987	0.6334	0.2160	0.109	H62B	0.4771	0.5666	0.6748	0.065
H28F	0.9101	0.6027	0.2584	0.109	C63B	0.3982(18)	0.5508(9)	0.826(2)	0.067(13)
C283	0.7728(14)	0.5334(4)	0.2417(12)	0.079(5)	H63B	0.3144	0.5618	0.8098	0.081
H28G	0.7080	0.5146	0.2704	0.119	C64B	0.424(2)	0.5318(9)	0.930(2)	0.081(15)
H28H	0.7851	0.5284	0.1601	0.119	H64B	0.3582	0.5299	0.9852	0.097
H28I	0.8557	0.5296	0.2841	0.119	C65B	0.547(3)	0.5157(8)	0.9543(16)	0.062(12)
C29	0.7241(10)	0.5395(3)	0.6810(9)	0.061(3)	H65B	0.5646	0.5027	10.256	0.075
C30	0.5985(16)	0.5373(6)	0.7554(15)	0.069(6)	C66B	0.644(2)	0.5186(8)	0.8741(18)	0.055(10)
H30A	0.6122	0.5177	0.8170	0.103	H66B	0.7274	0.5075	0.8905	0.066
H30B	0.5816	0.5638	0.7884	0.103	C30B	0.857(3)	0.5539(11)	0.738(3)	0.053(9)
H30C	0.5236	0.5291	0.7068	0.103	H30D	0.9237	0.5550	0.6804	0.080
C31	0.1767(6)	0.7106(2)	0.6253(7)	0.044(3)	H30E	0.8455	0.5807	0.7713	0.080
C32	0.1758(7)	0.7034(2)	0.5081(6)	0.051(4)	H30F	0.8839	0.5350	0.7989	0.080
H32	0.2447	0.7132	0.4635	0.062					

## Tetraphenylphosphonium-Alphebat (6)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-425  
 Dateinamen : tis47.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 27:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis47

Strukturkennzeichen	tis47	
Summenformel	$C_{126}H_{128}AlO_6P$	
Molmasse	1796.23	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 14.378(2) Å b = 15.396(2) Å c = 24.679(3) Å	$\alpha = 87.855(4)^\circ$ $\beta = 75.719(4)^\circ$ $\gamma = 84.707(4)^\circ$
Zellvolumen	5271.2(13) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.132 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.090 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.110 x 0.080 x 0.070 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.851 bis 18.498 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	35724	
Unabhängige Reflexe	7853 (R(int) = 0.1575)	
Beobachtete Reflexe	4030 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.77	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	7853 / 3020 / 1275	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.08	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.101, wR2 = 0.255	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.63 und -0.43 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 28:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis47.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis47.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

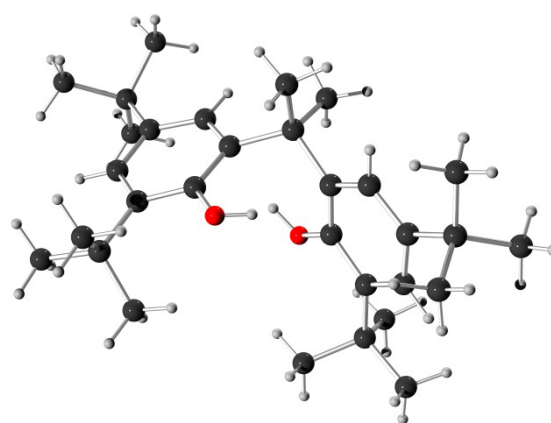
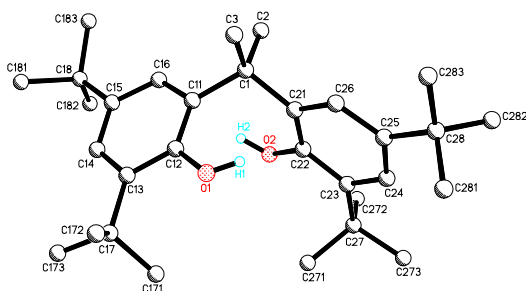
Atom	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$	Atom	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Al1	0.5337(2)	0.8525(2)	0.2399(1)	0.0329(10)	H115	0.3250	12.275	0.2939	0.108
O1	0.4720(5)	0.7824(5)	0.2890(3)	0.0339(19)	C116	0.3581(9)	1.1397(8)	0.2311(5)	0.066(4)
O2	0.4545(5)	0.9451(4)	0.2378(3)	0.035(2)	H116	0.3058	11.056	0.2466	0.079
O3	0.5671(5)	0.8034(5)	0.1754(3)	0.036(2)	C121	0.3528(7)	1.0803(7)	0.1016(4)	0.041(3)
O4	0.6406(5)	0.8775(5)	0.2550(3)	0.0307(19)	C122	0.3621(8)	1.0386(8)	0.0519(5)	0.054(4)
C11	0.3974(7)	0.8077(7)	0.3337(4)	0.031(3)	H122	0.4025	0.9859	0.0445	0.065
C12	0.3162(7)	0.8575(7)	0.3239(4)	0.038(3)	C123	0.3139(9)	1.0717(8)	0.0123(5)	0.063(4)
C13	0.2408(8)	0.8789(8)	0.3710(4)	0.059(4)	H123	0.3210	10.411	-0.0214	0.075
H13	0.1874	0.9165	0.3657	0.071	C124	0.2560(9)	1.1483(8)	0.0216(5)	0.058(4)
C14	0.2398(8)	0.8485(8)	0.4240(4)	0.065(4)	H124	0.2238	11.711	-0.0058	0.070
C15	0.3221(7)	0.7988(8)	0.4311(5)	0.053(4)	C125	0.2447(9)	1.1921(8)	0.0707(5)	0.061(4)
H15	0.3238	0.7776	0.4676	0.063	H125	0.2040	12.447	0.0778	0.073
C16	0.4016(7)	0.7791(7)	0.3872(4)	0.036(3)	C126	0.2939(8)	1.1580(7)	0.1099(5)	0.052(4)
C18	0.1525(9)	0.8704(9)	0.4734(5)	0.087(4)	H126	0.2869	11.890	0.1434	0.062
C181	0.0635(13)	0.8352(18)	0.4639(10)	0.099(8)	C131	0.5054(7)	0.6867(7)	0.0984(4)	0.041(3)
H18A	0.0566	0.8520	0.4263	0.148	C132	0.5426(8)	0.7287(8)	0.0487(5)	0.060(4)
H18B	0.0691	0.7714	0.4675	0.148	H132	0.6104	0.7262	0.0341	0.072
H18C	0.0068	0.8593	0.4917	0.148	C133	0.4819(10)	0.7748(9)	0.0193(6)	0.078(4)
C182	0.1741(17)	0.8505(18)	0.5294(6)	0.094(8)	H133	0.5084	0.8033	-0.0152	0.093
H18D	0.2332	0.8764	0.5309	0.141	C134	0.3849(10)	0.7788(9)	0.0401(6)	0.081(5)
H18E	0.1205	0.8750	0.5590	0.141	H134	0.3436	0.8139	0.0218	0.097
H18F	0.1828	0.7871	0.5349	0.141	C135	0.3471(10)	0.7328(11)	0.0870(7)	0.104(6)
C183	0.1307(18)	0.9726(10)	0.4721(10)	0.098(8)	H135	0.2793	0.7304	0.0993	0.125
H18G	0.1158	0.9908	0.4365	0.147	C136	0.4068(8)	0.6894(9)	0.1170(6)	0.079(5)
H18H	0.0756	0.9899	0.5030	0.147	H136	0.3793	0.6608	0.1512	0.095
H18I	0.1873	10.004	0.4760	0.147	C141	0.5999(7)	0.5421(6)	0.1072(4)	0.039(3)
C19	0.4895(7)	0.7210(6)	0.3984(4)	0.042(3)	C142	0.6578(10)	0.4835(7)	0.1312(6)	0.081(5)
C20	0.5838(8)	0.7696(8)	0.3730(5)	0.058(4)	H142	0.6790	0.5015	0.1622	0.097
H20A	0.5784	0.8259	0.3912	0.087	C143	0.6857(11)	0.4002(8)	0.1116(6)	0.090(5)
H20B	0.6402	0.7337	0.3794	0.087	H143	0.7282	0.3631	0.1280	0.107
H20C	0.5910	0.7790	0.3327	0.087	C144	0.6531(9)	0.3704(8)	0.0693(6)	0.067(4)
C21	0.3650(8)	0.9359(7)	0.2298(4)	0.036(3)	H144	0.6708	0.3123	0.0566	0.081
C22	0.3016(7)	0.8866(7)	0.2689(4)	0.034(3)	C145	0.5942(9)	0.4259(7)	0.0451(5)	0.064(4)
C23	0.2133(7)	0.8743(7)	0.2566(5)	0.047(3)	H145	0.5714	0.4065	0.0150	0.077
H23	0.1703	0.8392	0.2816	0.056	C146	0.5681(8)	0.5097(7)	0.0645(4)	0.045(3)
C24	0.1860(7)	0.9101(8)	0.2108(5)	0.051(3)	H146	0.5263	0.5466	0.0475	0.054
C25	0.2488(7)	0.9637(7)	0.1757(5)	0.042(3)	C151	0.7229(8)	1.1235(7)	0.3070(5)	0.056(3)
H25	0.2300	0.9916	0.1446	0.051	C152	0.8024(9)	1.1369(8)	0.3256(6)	0.079(4)
C26	0.3378(7)	0.9776(7)	0.1846(4)	0.037(3)	H152	0.8409	10.878	0.3349	0.094
C28	0.0898(8)	0.8954(8)	0.1977(5)	0.070(4)	C153	0.8288(11)	1.2202(9)	0.3315(7)	0.098(5)
C281	0.1002(9)	0.8819(10)	0.1356(5)	0.096(5)	H153	0.8822	12.276	0.3466	0.117
H28A	0.1301	0.9313	0.1142	0.144	C154	0.7779(11)	1.2905(10)	0.3154(6)	0.091(5)
H28B	0.1407	0.8279	0.1240	0.144	H154	0.7949	13.475	0.3199	0.110
H28C	0.0365	0.8778	0.1287	0.144	C155	0.7016(11)	1.2801(8)	0.2926(7)	0.098(5)
C282	0.0190(9)	0.9769(8)	0.2145(6)	0.085(5)	H155	0.6692	13.289	0.2784	0.118
H28D	0.0465	10.281	0.1940	0.127	C156	0.6730(10)	1.1969(8)	0.2908(6)	0.085(5)
H28E	-0.0421	0.9686	0.2054	0.127	H156	0.6171	11.901	0.2779	0.102
H28F	0.0077	0.9860	0.2548	0.127	C161	0.7163(10)	0.9690(8)	0.3404(5)	0.049(5)
C283	0.0436(11)	0.8190(10)	0.2305(7)	0.131(6)	C162	0.6782(10)	0.9788(9)	0.3975(5)	0.068(7)
H28G	0.0368	0.8275	0.2706	0.197	H162	0.6267	10.219	0.4108	0.082
H28H	-0.0200	0.8151	0.2236	0.197	C163	0.7155(11)	0.9255(10)	0.4352(4)	0.082(8)
H28I	0.0842	0.7651	0.2188	0.197	H163	0.6894	0.9322	0.4743	0.099
C29	0.4011(7)	1.0430(7)	0.1468(4)	0.047(3)	C164	0.7908(11)	0.8624(10)	0.4157(6)	0.080(7)
C30	0.5005(7)	0.9911(8)	0.1171(5)	0.062(4)	H164	0.8163	0.8260	0.4415	0.096
H30A	0.4880	0.9436	0.0952	0.093	C165	0.8289(10)	0.8526(9)	0.3586(7)	0.085(8)
H30B	0.5416	10.308	0.0922	0.093	H165	0.8804	0.8095	0.3453	0.102
H30C	0.5329	0.9668	0.1455	0.093	C166	0.7917(10)	0.9059(10)	0.3209(4)	0.055(6)
C31	0.6563(7)	0.7665(6)	0.1485(4)	0.029(3)	H166	0.8177	0.8992	0.2818	0.066
C32	0.7374(7)	0.8135(6)	0.1435(4)	0.027(3)	C171	0.5982(9)	1.0235(13)	0.3369(6)	0.042(6)
C33	0.8260(7)	0.7735(6)	0.1133(4)	0.028(3)	C172	0.5848(10)	1.0102(12)	0.3943(6)	0.046(8)
H33	0.8823	0.8029	0.1106	0.034	H172	0.6389	0.9988	0.4099	0.055
C34	0.8361(7)	0.6949(6)	0.0875(4)	0.033(3)	C173	0.4922(12)	1.0137(12)	0.4288(5)	0.045(8)
C35	0.7524(7)	0.6531(7)	0.0921(4)	0.031(3)	H173	0.4830	10.046	0.4680	0.054

# Anhang

H35	0.7566	0.6003	0.0725	0.037	C174	0.4130(9)	1.0304(14)	0.4060(7)	0.066(10)
C36	0.6636(7)	0.6851(6)	0.1241(4)	0.032(3)	H174	0.3497	10.328	0.4295	0.079
C38	0.9326(7)	0.6540(6)	0.0525(4)	0.040(3)	C175	0.4264(9)	1.0437(13)	0.3486(8)	0.056(9)
C381	0.9497(9)	0.5581(6)	0.0686(5)	0.053(4)	H175	0.3723	10.552	0.3330	0.067
H38A	0.9490	0.5533	0.1084	0.080	C176	0.5190(12)	1.0403(12)	0.3141(5)	0.036(7)
H38B	0.8987	0.5254	0.0614	0.080	H176	0.5282	10.494	0.2749	0.043
H38C	10.123	0.5340	0.0463	0.080	C50B	0.7684(16)	0.9633(15)	0.3225(10)	0.041(7)
C382	0.9336(9)	0.6620(8)	-0.0096(4)	0.057(4)	H50D	0.8337	0.9667	0.2989	0.061
H38D	0.9226	0.7236	-0.0197	0.085	H50E	0.7673	0.9773	0.3611	0.061
H38E	0.9962	0.6380	-0.0320	0.085	H50F	0.7490	0.9041	0.3214	0.061
H38F	0.8825	0.6295	-0.0169	0.085	C184	0.175(2)	0.925(2)	0.5171(12)	0.106(10)
C383	1.0179(7)	0.6999(8)	0.0616(5)	0.059(4)	H18J	0.2336	0.8994	0.5266	0.158
H38G	10.099	0.7619	0.0518	0.088	H18K	0.1833	0.9842	0.5026	0.158
H38H	10.200	0.6937	0.1010	0.088	H18L	0.1210	0.9257	0.5506	0.158
H38I	10.780	0.6733	0.0380	0.088	C185	0.0612(16)	0.906(3)	0.4562(13)	0.101(10)
C39	0.5728(7)	0.6344(6)	0.1290(4)	0.037(3)	H18M	0.0500	0.8679	0.4276	0.151
C40	0.5205(9)	0.6241(8)	0.1933(4)	0.060(4)	H18N	0.0062	0.9064	0.4889	0.151
H40A	0.5012	0.6820	0.2097	0.089	H18O	0.0685	0.9649	0.4410	0.151
H40B	0.4633	0.5922	0.1970	0.089	C186	0.126(2)	0.7799(14)	0.5023(13)	0.092(9)
H40C	0.5647	0.5918	0.2128	0.089	H18P	0.1111	0.7418	0.4752	0.139
C41	0.6991(7)	0.9304(7)	0.2186(4)	0.032(3)	H18Q	0.1809	0.7526	0.5155	0.139
C42	0.7375(7)	0.9025(6)	0.1640(4)	0.028(3)	H18R	0.0701	0.7891	0.5340	0.139
C43	0.7892(7)	0.9626(6)	0.1259(4)	0.030(3)	P1	0.1052(2)	0.4579(2)	0.2434(2)	0.0577(11)
H43	0.8133	0.9462	0.0879	0.036	C51	-0.0105(7)	0.5010(7)	0.2348(5)	0.055(3)
C44	0.8060(7)	1.0436(6)	0.1413(4)	0.031(3)	C52	-0.0781(8)	0.4470(8)	0.2274(5)	0.065(4)
C45	0.7743(7)	1.0640(7)	0.1975(4)	0.035(3)	H52	-0.0646	0.3855	0.2277	0.078
H45	0.7908	11.170	0.2097	0.042	C53	-0.1656(9)	0.4835(9)	0.2197(5)	0.069(4)
C46	0.7191(7)	1.0097(6)	0.2370(4)	0.031(3)	H53	-0.2108	0.4470	0.2125	0.083
C48	0.8571(7)	1.1081(7)	0.0981(4)	0.051(3)	C54	-0.1875(9)	0.5722(9)	0.2224(5)	0.067(4)
C481	0.7937(10)	1.1348(10)	0.0580(6)	0.110(6)	H54	-0.2491	0.5961	0.2188	0.081
H48A	0.7802	10.826	0.0407	0.164	C55	-0.1221(8)	0.6261(9)	0.2300(5)	0.067(4)
H48B	0.7331	11.650	0.0786	0.164	H55	-0.1372	0.6875	0.2308	0.081
H48C	0.8272	11.738	0.0289	0.164	C56	-0.0337(9)	0.5907(8)	0.2366(6)	0.072(4)
C482	0.9529(8)	1.0672(9)	0.0637(5)	0.086(5)	H56	0.0119	0.6281	0.2424	0.087
H48D	0.9424	10.137	0.0467	0.128	C61	0.0991(9)	0.3518(7)	0.2749(5)	0.065(4)
H48E	0.9810	11.084	0.0343	0.128	C62	0.0945(10)	0.3370(9)	0.3316(5)	0.078(4)
H48F	0.9969	10.534	0.0881	0.128	H62	0.0935	0.3848	0.3551	0.093
C483	0.8761(12)	1.1908(8)	0.1238(6)	0.113(6)	C63	0.0914(13)	0.2534(10)	0.3538(7)	0.110(6)
H48G	0.8153	12.183	0.1462	0.170	H63	0.0892	0.2435	0.3923	0.132
H48H	0.9206	11.762	0.1478	0.170	C64	0.0916(13)	0.1847(11)	0.3201(7)	0.116(6)
H48I	0.9047	12.312	0.0940	0.170	H64	0.0875	0.1277	0.3361	0.139
C49	0.6925(7)	1.0340(6)	0.2990(4)	0.046(3)	C65	0.0975(12)	0.1956(9)	0.2639(7)	0.104(5)
C50	0.5730(10)	1.0464(15)	0.3142(8)	0.055(6)	H65	0.0985	0.1470	0.2411	0.124
H50A	0.5520	10.890	0.2882	0.082	C66	0.1020(10)	0.2797(8)	0.2413(6)	0.078(4)
H50B	0.5480	0.9903	0.3107	0.082	H66	0.1071	0.2884	0.2024	0.094
H50C	0.5484	10.672	0.3525	0.082	C71	0.1891(8)	0.4477(8)	0.1769(4)	0.061(4)
C91	0.4851(8)	0.7079(7)	0.4603(4)	0.047(3)	C72	0.1714(8)	0.4901(9)	0.1299(5)	0.065(4)
C92	0.4888(11)	0.7785(8)	0.4928(5)	0.077(5)	H72	0.1122	0.5246	0.1325	0.078
H92	0.4972	0.8343	0.4754	0.093	C73	0.2383(9)	0.4833(10)	0.0790(5)	0.084(5)
C93	0.4807(13)	0.7701(9)	0.5500(5)	0.105(6)	H73	0.2259	0.5132	0.0468	0.101
H93	0.4836	0.8195	0.5714	0.126	C74	0.3232(10)	0.4322(11)	0.0758(6)	0.103(6)
C94	0.4686(14)	0.6901(9)	0.5752(6)	0.111(6)	H74	0.3702	0.4277	0.0412	0.124
H94	0.4630	0.6836	0.6143	0.134	C75	0.3409(10)	0.3880(10)	0.1217(6)	0.088(5)
C95	0.4644(12)	0.6197(9)	0.5443(5)	0.093(5)	H75	0.3989	0.3515	0.1184	0.106
H95	0.4561	0.5642	0.5621	0.111	C76	0.2753(9)	0.3959(9)	0.1728(5)	0.081(5)
C96	0.4722(10)	0.6284(8)	0.4870(5)	0.067(4)	H76	0.2886	0.3663	0.2049	0.097
H96	0.4687	0.5787	0.4661	0.081	C81	0.1435(8)	0.5334(8)	0.2842(5)	0.057(3)
C101	0.4990(8)	0.6346(6)	0.3700(4)	0.046(3)	C82	0.0861(9)	0.5589(9)	0.3363(5)	0.076(4)
C102	0.4173(9)	0.5946(8)	0.3687(6)	0.070(4)	H82	0.0286	0.5316	0.3518	0.092
H102	0.3557	0.6217	0.3863	0.084	C83	0.1118(9)	0.6237(9)	0.3655(6)	0.079(5)
C103	0.4239(11)	0.5155(9)	0.3420(6)	0.097(5)	H83	0.0728	0.6398	0.4013	0.095
H103	0.3671	0.4897	0.3404	0.116	C84	0.1931(8)	0.6645(9)	0.3432(5)	0.065(4)
C104	0.5121(11)	0.4751(9)	0.3181(6)	0.082(5)	H84	0.2100	0.7094	0.3634	0.078
H104	0.5167	0.4218	0.2991	0.098	C85	0.2504(9)	0.6413(8)	0.2921(5)	0.062(4)
C105	0.5942(11)	0.5108(8)	0.3213(6)	0.083(5)	H85	0.3065	0.6706	0.2766	0.075
H105	0.6556	0.4812	0.3062	0.099	C86	0.2267(8)	0.5757(8)	0.2631(5)	0.057(4)
C106	0.5868(9)	0.5903(8)	0.3467(5)	0.072(4)	H86	0.2678	0.5588	0.2280	0.069
H106	0.6441	0.6154	0.3483	0.086	C191	0.720(4)	0.704(3)	0.5608(19)	0.36(2)
C111	0.4205(8)	1.1160(7)	0.1804(5)	0.056(3)	C192	0.818(3)	0.576(3)	0.5509(19)	0.328(14)
C112	0.4976(10)	1.1663(9)	0.1605(6)	0.095(5)	O193	0.859(3)	0.665(2)	0.5246(14)	0.391(14)

H112	0.5434	11.509	0.1267	0.113	C197	0.813(2)	0.484(2)	0.4007(16)	0.263(11)
C113	0.5085(12)	1.2387(10)	0.1895(7)	0.118(6)	C195	0.816(3)	0.537(3)	0.4532(18)	0.257(9)
H113	0.5601	12.737	0.1746	0.142	C196	0.926(2)	0.5251(16)	0.4512(9)	0.165(8)
C114	0.4460(11)	1.2597(10)	0.2389(7)	0.104(5)	O197	0.814(2)	0.453(2)	0.4887(13)	0.340(10)
H114	0.4553	13.082	0.2590	0.124	C198	0.765(3)	0.615(3)	0.4861(19)	0.302(11)
C115	0.3698(11)	1.2116(9)	0.2598(6)	0.090(5)					

### 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (7) (CCDC 958107)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TIS4  
 Dateinamen : tis4.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX II Quazar

**Tabelle 29:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis4

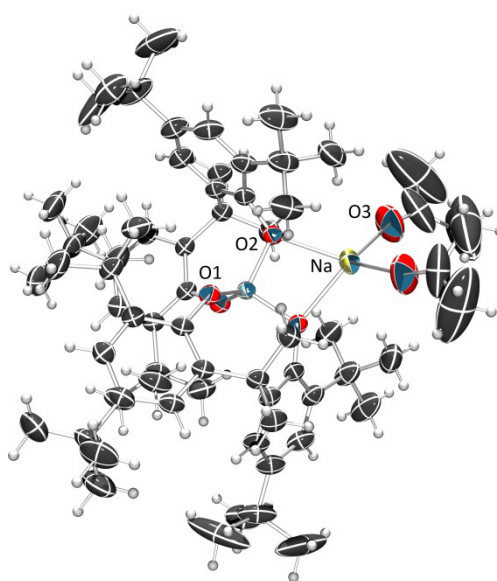
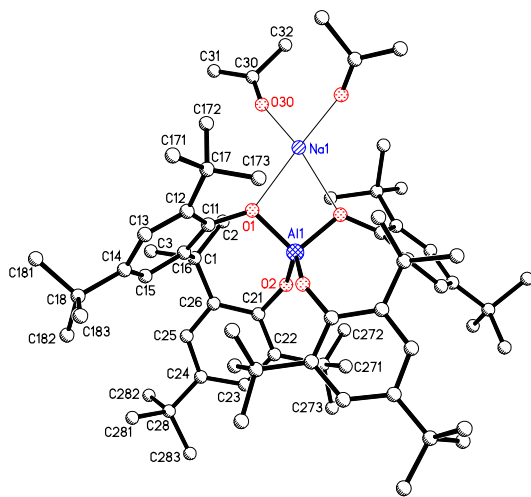
Strukturkennzeichen	tis4	
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	452.69	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.1599(4) Å	α = 90°
	b = 9.5460(4) Å	β = 106.522(1)°
	c = 15.3030(7) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1422.90(10) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.057 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.063 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.30 x 0.22 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	2.96 bis 28.69°	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	16872	
Unabhängige Reflexe	3856 (R(int) = 0.0263)	
Beobachtete Reflexe	3527 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3856 / 37 / 330	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.042, wR2 = 0.112	
Flack-Parameter	0.1(15)	
Max/min Restelektronendichte	0.23 und -0.25 eÅ <sup>-3</sup>	

## Anhang

**Tabelle 30:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis4.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis4.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
O1	-0.0359(2)	0.7170(2)	0.1742(1)	0.0340(3)	C26	0.2068(2)	0.6251(2)	0.3737(1)	0.0254(4)
H1	0.029(3)	0.691(3)	0.216(2)	0.042(8)	C27	0.4699(2)	0.8134(2)	0.2269(2)	0.0299(4)
O2	0.2455(2)	0.9579(2)	0.2625(1)	0.0343(4)	C28	0.3557(2)	0.4030(2)	0.4035(2)	0.0311(4)
H2	0.161(4)	0.981(4)	0.261(2)	0.062(10)	C171	-0.0492(3)	0.8207(4)	-0.0105(2)	0.0597(8)
C1	0.0547(2)	0.8423(2)	0.3566(1)	0.0255(4)	C172	-0.2696(3)	0.7218(3)	0.0074(2)	0.0529(7)
C2	0.1173(2)	0.9434(3)	0.4364(2)	0.0373(5)	C173	-0.2652(4)	0.9543(4)	-0.0624(2)	0.0671(10)
C3	-0.0458(2)	0.7459(3)	0.3868(2)	0.0356(5)	C18	-0.2143(2)	1.2751(2)	0.2128(2)	0.0348(5)
C11	-0.0310(2)	0.9197(2)	0.2705(1)	0.0234(4)	C181	-0.3673(5)	1.2872(5)	0.1554(3)	0.0643(17)
C12	-0.0707(2)	0.8534(2)	0.1849(1)	0.0252(4)	C182	-0.1303(7)	1.3810(5)	0.1854(6)	0.081(2)
C13	-0.1502(2)	0.9233(2)	0.1069(1)	0.0275(4)	C183	-0.2219(6)	1.3012(5)	0.3116(3)	0.0547(13)
C14	-0.1946(2)	1.0585(2)	0.1188(1)	0.0297(4)	C184	-0.2944(8)	1.3408(9)	0.1193(5)	0.041(2)
C15	-0.1623(2)	1.1263(2)	0.2026(2)	0.0276(4)	C185	-0.0802(9)	1.3730(11)	0.2406(7)	0.043(2)
C16	-0.0780(2)	1.0561(2)	0.2768(1)	0.0261(4)	C186	-0.2896(11)	1.2873(12)	0.2783(7)	0.051(3)
C17	-0.1835(3)	0.8549(3)	0.0118(2)	0.0394(5)	C271	0.3864(3)	0.8507(3)	0.1292(2)	0.0436(6)
C21	0.1767(2)	0.7610(2)	0.3393(1)	0.0242(4)	C272	0.5417(3)	0.9442(3)	0.2763(2)	0.0464(6)
C22	0.2639(2)	0.8223(2)	0.2940(1)	0.0252(4)	C273	0.5825(3)	0.7114(3)	0.2195(2)	0.0459(6)
C23	0.3763(2)	0.7488(2)	0.2794(1)	0.0250(4)	C281	0.3451(3)	0.2976(3)	0.3265(2)	0.0491(6)
C24	0.3996(2)	0.6140(2)	0.3155(1)	0.0270(4)	C282	0.5029(3)	0.4045(3)	0.4675(2)	0.0489(7)
C25	0.3184(2)	0.5502(2)	0.3639(1)	0.0251(4)	C283	0.2604(3)	0.3545(3)	0.4591(2)	0.0430(6)

## Na(Aceton)<sub>2</sub>-Almebat (10) (CCDC 958109)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-65  
 Dateinamen : tis8.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

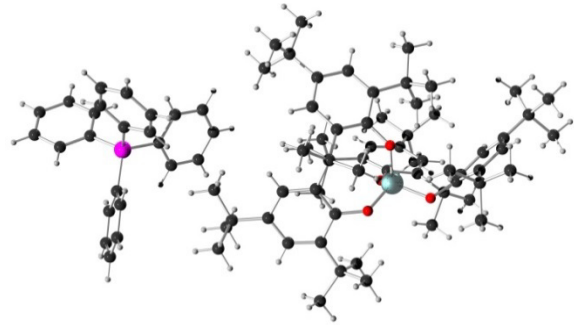
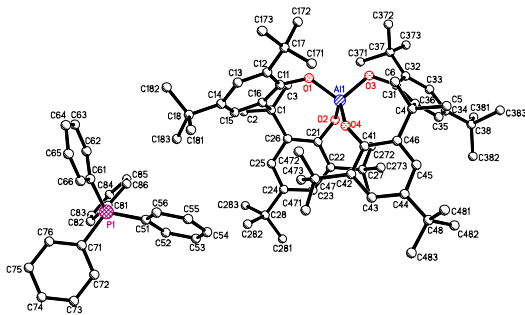
**Tabelle 31:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis8

Strukturkennzeichen	tis8	
Summenformel	C <sub>73</sub> H <sub>116</sub> AlNaO <sub>6</sub>	
Molmasse	1139.63	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 18.1749(8) Å	α = 90 °
	b = 23.4592(11) Å	β = 103.180(1) °
	c = 18.4521(8) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	7660.2(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	0.988 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.076 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.26 x 0.23 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.44 bis 26.02 °	
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22, -28 ≤ k ≤ 28, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	51049	
Unabhängige Reflexe	7537 (R(int) = 0.0399)	
Beobachtete Reflexe	5480 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7537 / 46 / 377	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.072, wR2 = 0.208	
Max/min Restelektronendichte	0.63 und -0.40 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 32:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis8. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis8. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Na1	0.5000	-0.0257(1)	0.2500	0.0644(5)	C172	0.6814(3)	-0.0414(2)	0.3337(3)	0.0757(16)
Al1	0.5000	0.1058(1)	0.2500	0.0307(3)	C173	0.6297(3)	0.0263(2)	0.4166(3)	0.0696(16)
O1	0.5742(1)	0.0560(1)	0.2541(1)	0.0365(4)	C181	0.9239(3)	0.1267(3)	0.3011(4)	0.152(3)
O2	0.4798(1)	0.1457(1)	0.1698(1)	0.0370(4)	C182	0.8592(4)	0.2167(3)	0.2525(3)	0.172(4)
C1	0.6176(1)	0.1147(1)	0.1225(1)	0.0358(6)	C183	0.8762(2)	0.1916(2)	0.3841(2)	0.0779(12)
C2	0.5629(2)	0.0646(1)	0.0972(2)	0.0435(6)	C271	0.3912(2)	0.2473(2)	0.2071(2)	0.0619(9)
C3	0.6754(2)	0.1069(1)	0.0724(2)	0.0452(7)	C272	0.3379(2)	0.2028(2)	0.0821(2)	0.0643(9)
C11	0.6467(1)	0.0762(1)	0.2609(1)	0.0359(6)	C273	0.3609(2)	0.3069(2)	0.0945(2)	0.0654(10)
C12	0.7035(2)	0.0639(1)	0.3255(2)	0.0445(7)	C281	0.6999(2)	0.3253(2)	0.0845(3)	0.0939(15)
C13	0.7705(2)	0.0940(2)	0.3366(2)	0.0513(8)	C282	0.6315(3)	0.3021(2)	-0.0445(2)	0.0868(13)
C14	0.7847(2)	0.1357(2)	0.2876(2)	0.0490(7)	C283	0.5798(3)	0.3753(2)	0.0263(3)	0.0901(14)
C15	0.7311(2)	0.1416(1)	0.2219(2)	0.0435(6)	C174	0.6318(9)	-0.0267(7)	0.3664(11)	0.058(6)
C16	0.6641(1)	0.1103(1)	0.2043(1)	0.0361(6)	C175	0.6703(13)	0.0552(8)	0.4474(10)	0.064(6)
C18	0.8590(2)	0.1691(2)	0.3054(2)	0.0700(11)	C176	0.7707(12)	-0.0062(15)	0.4266(19)	0.060(9)
C21	0.5095(1)	0.1848(1)	0.1308(1)	0.0335(5)	O30	0.5296(2)	-0.0856(1)	0.1663(2)	0.1129(12)
C22	0.4719(1)	0.2371(1)	0.1116(1)	0.0368(6)	C30	0.5323(4)	-0.1249(2)	0.1283(3)	0.119(2)
C23	0.5085(2)	0.2790(1)	0.0795(2)	0.0412(6)	C31	0.5826(8)	-0.1352(4)	0.0848(6)	0.268(8)
C24	0.5789(2)	0.2709(1)	0.0638(2)	0.0422(6)	C32	0.4748(5)	-0.1711(3)	0.1209(5)	0.208(5)
C25	0.6104(2)	0.2172(1)	0.0768(1)	0.0403(6)	C41	1.1025(13)	-0.0446(10)	0.2544(13)	0.221(9)
C26	0.5778(1)	0.1731(1)	0.1089(1)	0.0333(5)	C42	1.0153(15)	-0.0407(17)	0.242(2)	0.49(3)
C27	0.3920(2)	0.2483(1)	0.1241(2)	0.0444(7)	C43	0.9594(13)	-0.031(2)	0.1684(18)	0.49(3)
C28	0.6214(2)	0.3186(1)	0.0336(2)	0.0595(9)	C44	0.8821(15)	-0.0017(12)	0.1549(17)	0.314(15)
C17	0.6947(2)	0.0165(2)	0.3808(2)	0.0623(9)	C45	0.8158(13)	-0.0245(11)	0.1838(16)	0.254(12)
C171	0.7673(3)	0.0069(4)	0.4404(4)	0.082(2)					

## Tetraphenylphosphonium-Almebat (12) (CCDC 958108)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : "TS-28"  
 Dateinamen : tis7.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

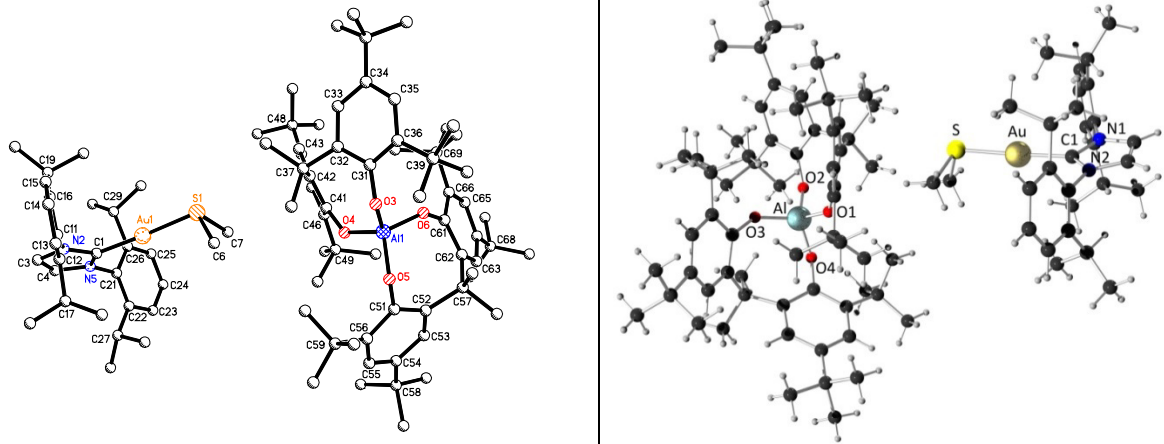
**Tabelle 33:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis7

Strukturkennzeichen	tis7	
Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>112</sub> AlO <sub>4</sub> P	
Molmasse	1267.71	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 13.969(2) Å	$\alpha$ = 89.632(4) °
	b = 14.952(3) Å	$\beta$ = 89.842(4) °
	c = 18.793(3) Å	$\gamma$ = 81.339(4) °
Zellvolumen	3880.3(11) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.085 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.094 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.39 x 0.33 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.75 bis 25.14 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	22894	
Unabhängige Reflexe	13539 (R(int) = 0.0420)	
Beobachtete Reflexe	8324 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.00 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	13539 / 1320 / 913	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.070, wR2 = 0.133	
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.26 eÅ <sup>-3</sup>	



**Tabelle 34:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für ti7.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for ti7.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	0.1999(1)	0.2255(1)	0.1368(1)	0.0251(3)	C271	-0.0568(3)	0.3444(3)	0.3685(2)	0.0477(11)
O1	0.2763(2)	0.2668(2)	0.0762(1)	0.0298(6)	C272	-0.0803(3)	0.3303(3)	0.2392(2)	0.0479(11)
O2	0.1156(2)	0.3118(2)	0.1717(1)	0.0276(6)	C273	0.0459(3)	0.2225(2)	0.3032(2)	0.0390(10)
O3	0.1386(2)	0.1551(2)	0.0870(1)	0.0279(6)	C28	0.1742(3)	0.5766(3)	0.3759(2)	0.0592(12)
O4	0.2690(2)	0.1694(2)	0.2045(1)	0.0318(6)	C281	0.1070(8)	0.5758(8)	0.4407(5)	0.083(3)
C1	0.2233(3)	0.4602(2)	0.1236(2)	0.0294(8)	C282	0.2761(6)	0.5646(8)	0.3940(6)	0.081(4)
C2	0.2266(3)	0.5627(2)	0.1122(2)	0.0406(10)	C283	0.1434(7)	0.6752(5)	0.3419(5)	0.074(3)
C3	0.1541(3)	0.4407(2)	0.0635(2)	0.0325(9)	C284	0.0911(11)	0.6343(13)	0.4042(12)	0.131(10)
C4	0.1851(3)	-0.0006(2)	0.1909(2)	0.0304(9)	C285	0.2603(12)	0.6292(11)	0.3548(8)	0.100(6)
C5	0.1719(3)	-0.1016(2)	0.2003(2)	0.0416(10)	C286	0.2272(12)	0.5180(9)	0.4407(7)	0.088(6)
C6	0.2591(3)	-0.0052(2)	0.1297(2)	0.0359(9)	C371	-0.0279(3)	0.2911(3)	0.0267(2)	0.0546(12)
C11	0.3471(2)	0.3189(2)	0.0843(2)	0.0258(8)	C372	0.0130(3)	0.1463(3)	-0.0414(2)	0.0548(12)
C12	0.4423(2)	0.2838(2)	0.0620(2)	0.0277(8)	C373	-0.1553(3)	0.2016(3)	-0.0045(2)	0.0469(11)
C13	0.5154(3)	0.3324(3)	0.0785(2)	0.0334(9)	C381	-0.2764(9)	0.0750(17)	0.2021(14)	0.125(8)
C14	0.5012(3)	0.4134(3)	0.1152(2)	0.0329(9)	C382	-0.166(2)	0.0350(17)	0.3060(7)	0.079(5)
C15	0.4056(3)	0.4493(2)	0.1304(2)	0.0320(9)	C383	-0.1748(11)	-0.0720(7)	0.2068(9)	0.063(4)
C16	0.3271(2)	0.4067(2)	0.1134(2)	0.0276(8)	C384	-0.149(2)	0.002(2)	0.3026(8)	0.093(8)
C17	0.4660(3)	0.1945(3)	0.0210(2)	0.0369(9)	C385	-0.219(2)	-0.042(2)	0.1902(14)	0.173(13)
C18	0.5860(3)	0.4628(3)	0.1332(2)	0.0437(10)	C386	-0.2531(16)	0.1172(13)	0.237(2)	0.171(14)
C21	0.1229(2)	0.3797(2)	0.2164(2)	0.0270(8)	C471	0.4519(3)	0.2090(3)	0.3883(2)	0.0476(11)
C22	0.0712(2)	0.3844(2)	0.2817(2)	0.0294(9)	C472	0.4630(3)	0.1963(3)	0.2572(2)	0.0476(11)
C23	0.0884(3)	0.4489(3)	0.3311(2)	0.0352(9)	C473	0.3314(3)	0.3022(2)	0.3130(2)	0.0490(11)
C24	0.1528(3)	0.5089(3)	0.3192(2)	0.0410(10)	C481	0.3392(4)	-0.1496(3)	0.4326(3)	0.0791(17)
C25	0.1960(3)	0.5078(2)	0.2525(2)	0.0356(9)	C482	0.1749(4)	-0.0729(4)	0.4680(3)	0.0783(16)
C26	0.1799(2)	0.4474(2)	0.1986(2)	0.0284(8)	C483	0.3205(4)	-0.0192(3)	0.5144(2)	0.0658(14)
C27	-0.0026(3)	0.3212(3)	0.2978(2)	0.0355(9)	P1	0.7186(1)	0.6959(1)	0.3256(1)	0.0313(2)
C31	0.0661(2)	0.1159(2)	0.1153(2)	0.0265(8)	C51	0.6635(3)	0.6020(3)	0.3567(2)	0.0375(10)
C32	-0.0293(3)	0.1400(2)	0.0883(2)	0.0308(9)	C52	0.5751(3)	0.6165(3)	0.3908(2)	0.0537(12)
C33	-0.1044(3)	0.1113(3)	0.1260(2)	0.0384(10)	C53	0.5331(4)	0.5437(4)	0.4145(3)	0.0678(14)
C34	-0.0915(3)	0.0595(3)	0.1875(2)	0.0386(10)	C54	0.5792(4)	0.4574(4)	0.4052(3)	0.0699(15)
C35	0.0031(3)	0.0295(2)	0.2068(2)	0.0367(10)	C55	0.6659(4)	0.4417(3)	0.3716(3)	0.0709(15)
C36	0.0830(2)	0.0519(2)	0.1710(2)	0.0290(8)	C56	0.7088(3)	0.5133(3)	0.3471(2)	0.0541(12)
C37	-0.0489(3)	0.1943(3)	0.0185(2)	0.0360(9)	C61	0.7926(3)	0.6663(2)	0.2492(2)	0.0313(9)
C38	-0.1771(3)	0.0306(3)	0.2269(2)	0.0574(12)	C62	0.7645(3)	0.6975(3)	0.1818(2)	0.0363(9)
C41	0.2738(2)	0.1131(2)	0.2604(2)	0.0281(8)	C63	0.8209(3)	0.6706(3)	0.1232(2)	0.0443(11)
C42	0.3282(2)	0.1325(2)	0.3207(2)	0.0295(8)	C64	0.9072(3)	0.6134(3)	0.1320(2)	0.0469(11)
C43	0.3262(3)	0.0773(2)	0.3805(2)	0.0340(9)	C65	0.9369(3)	0.5838(3)	0.1989(2)	0.0490(11)
C44	0.2769(3)	0.0040(3)	0.3835(2)	0.0360(9)	C66	0.8811(3)	0.6102(3)	0.2571(2)	0.0423(10)
C45	0.2305(3)	-0.0164(2)	0.3215(2)	0.0343(9)	C71	0.7929(3)	0.7313(3)	0.3944(2)	0.0344(9)
C46	0.2287(2)	0.0344(2)	0.2595(2)	0.0272(8)	C72	0.7761(3)	0.7135(3)	0.4649(2)	0.0517(12)
C47	0.3918(3)	0.2086(2)	0.3200(2)	0.0341(9)	C73	0.8293(4)	0.7487(4)	0.5170(2)	0.0641(14)
C48	0.2780(3)	-0.0589(3)	0.4489(2)	0.0496(11)	C74	0.8982(3)	0.8003(3)	0.4985(2)	0.0556(12)
C171	0.4623(3)	0.1143(3)	0.0709(2)	0.0579(12)	C75	0.9161(3)	0.8176(3)	0.4287(2)	0.0497(11)
C172	0.3958(3)	0.1904(3)	-0.0409(2)	0.0607(13)	C76	0.8633(3)	0.7828(3)	0.3763(2)	0.0452(11)
C173	0.5682(3)	0.1826(3)	-0.0120(2)	0.0581(13)	C81	0.6228(3)	0.7864(3)	0.3054(2)	0.0341(9)
C181	0.6601(6)	0.3961(5)	0.1766(5)	0.065(3)	C82	0.6202(3)	0.8697(3)	0.3354(2)	0.0386(10)
C182	0.6355(7)	0.4868(8)	0.0655(4)	0.076(3)	C83	0.5475(3)	0.9389(3)	0.3175(2)	0.0490(11)
C183	0.5580(7)	0.5449(5)	0.1784(5)	0.055(2)	C84	0.4779(3)	0.9244(3)	0.2697(2)	0.0512(12)
C184	0.580(3)	0.545(3)	0.080(2)	0.125(18)	C85	0.4791(3)	0.8412(3)	0.2399(2)	0.0504(12)
C185	0.568(3)	0.507(3)	0.2053(14)	0.109(15)	C86	0.5510(3)	0.7716(3)	0.2578(2)	0.0423(10)
C186	0.6863(12)	0.411(2)	0.123(3)	0.144(19)					

IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Almebat (14) (CCDC 958110)

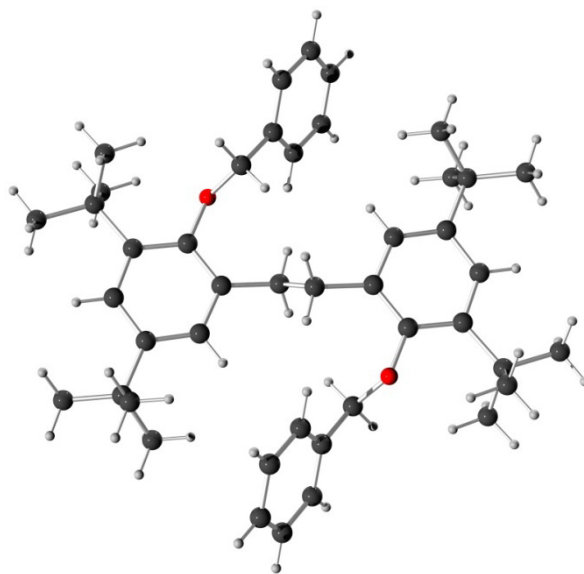
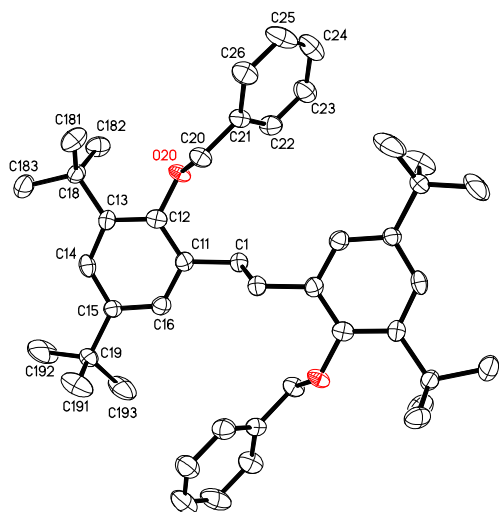
Chemie : Timo Söhner / Wiebke Wackerow (AK Straub)  
 Probe : WW-46  
 Dateinamen : ww3.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für ww3

Strukturkennzeichen	ww3	
Summenformel	C <sub>91</sub> H <sub>134</sub> AlAuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	
Molmasse	1576.01	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 21.9222(15) Å	α = 90°
	b = 18.7587(13) Å	β = 110.700(2)°
	c = 24.1449(17) Å	γ = 90°
Zellvolumen	9288.2(11) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.127 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	1.661 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.20 x 0.13 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.41 bis 22.72°	
Indexgrenzen	-23 ≤ h ≤ 23, -20 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	111334	
Unabhängige Reflexe	12491 (R(int) = 0.0808)	
Beobachtete Reflexe	8158 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.91 and 0.73	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	12491 / 846 / 992	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.120	
Max/min Restelektronendichte	0.64 und -1.32 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 36:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für ww3.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for ww3.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$	Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Au1	0.2648(1)	0.1910(1)	0.2584(2)	0.0678(4)	C59	0.2894(3)	0.5757(4)	0.0487(3)	0.0543(18)
S1	0.2791(4)	0.3092(2)	0.2840(4)	0.182(4)	C61	0.2148(3)	0.7850(3)	0.2218(3)	0.0346(16)
C6	0.3048(12)	0.3522(11)	0.2281(11)	0.253(11)	C62	0.1781(3)	0.8082(3)	0.1637(3)	0.0353(15)
C7	0.1961(8)	0.3456(10)	0.2504(10)	0.212(10)	C63	0.1139(3)	0.8287(3)	0.1519(3)	0.0400(16)
Au1B	0.2472(2)	0.1947(2)	0.2353(3)	0.0505(8)	C64	0.0854(3)	0.8317(3)	0.1947(3)	0.0418(17)
S1B	0.2488(5)	0.3179(3)	0.2338(4)	0.104(4)	C65	0.1254(3)	0.8177(3)	0.2522(3)	0.0401(16)
C6B	0.249(3)	0.3456(16)	0.3067(11)	0.208(16)	C66	0.1899(3)	0.7955(3)	0.2680(3)	0.0365(16)
C7B	0.3385(10)	0.3314(19)	0.258(2)	0.253(11)	C68	0.0128(3)	0.8503(3)	0.1773(3)	0.0508(17)
C1	0.2491(3)	0.0873(3)	0.2401(3)	0.0441(17)	C69	0.2316(3)	0.7833(3)	0.3343(3)	0.0426(16)
N2	0.2972(2)	0.0390(2)	0.2516(2)	0.0393(13)	C17	0.3544(4)	0.0728(4)	0.1630(3)	0.065(2)
C3	0.2709(3)	-0.0295(3)	0.2406(3)	0.0416(17)	C171	0.3850(4)	0.0178(5)	0.1343(4)	0.103(3)
C4	0.2060(3)	-0.0227(3)	0.2226(3)	0.0415(17)	C172	0.3504(5)	0.1457(5)	0.1347(4)	0.114(4)
N5	0.1933(2)	0.0494(3)	0.2226(2)	0.0408(13)	C191	0.4138(4)	-0.0168(5)	0.4244(4)	0.087(3)
C11	0.3656(3)	0.0565(3)	0.2714(3)	0.0428(17)	C192	0.3528(5)	0.0999(4)	0.4045(4)	0.094(3)
C12	0.3924(3)	0.0757(4)	0.2294(3)	0.0473(18)	C271	0.0714(5)	0.0463(5)	0.0459(4)	0.104(3)
C13	0.4566(3)	0.0976(4)	0.2504(4)	0.058(2)	C272	0.1456(5)	0.1509(5)	0.0833(5)	0.116(4)
C14	0.4931(4)	0.0982(4)	0.3104(4)	0.061(2)	C291	0.1184(5)	0.0170(6)	0.3404(5)	0.136(5)
C15	0.4655(3)	0.0770(4)	0.3500(3)	0.0538(19)	C292	0.1591(6)	0.1442(6)	0.3570(5)	0.146(5)
C16	0.4013(3)	0.0552(3)	0.3325(3)	0.0450(17)	C371	0.3975(3)	0.5309(4)	0.2631(3)	0.0536(19)
C19	0.3708(3)	0.0337(4)	0.3779(3)	0.060(2)	C372	0.4280(3)	0.4945(4)	0.3653(3)	0.064(2)
C21	0.1293(3)	0.0805(3)	0.2080(3)	0.0463(18)	C38	0.5006(5)	0.7064(5)	0.4993(4)	0.113(4)
C22	0.0932(3)	0.0945(4)	0.1488(3)	0.0527(19)	C381	0.4844(6)	0.7797(5)	0.5169(4)	0.126(4)
C23	0.0314(4)	0.1236(4)	0.1371(4)	0.068(2)	C382	0.5755(6)	0.7008(10)	0.5231(6)	0.236(8)
C24	0.0081(4)	0.1377(4)	0.1822(4)	0.068(2)	C383	0.4773(9)	0.6507(7)	0.5310(5)	0.246(9)
C25	0.0450(4)	0.1237(4)	0.2396(4)	0.062(2)	C391	0.4184(3)	0.8562(4)	0.2776(3)	0.062(2)
C26	0.1068(3)	0.0950(3)	0.2544(3)	0.0510(19)	C392	0.5359(3)	0.8521(4)	0.3362(4)	0.088(3)
C27	0.1198(4)	0.0816(4)	0.1001(4)	0.074(2)	C393	0.4923(4)	0.7798(4)	0.2448(4)	0.082(2)
C29	0.1467(4)	0.0784(4)	0.3181(3)	0.066(2)	C481	0.2048(6)	0.4152(5)	0.4148(5)	0.157(5)
A11	0.3074(1)	0.6813(1)	0.2106(1)	0.0370(5)	C482	0.1635(5)	0.5362(6)	0.4206(4)	0.110(3)
O3	0.3906(2)	0.6854(2)	0.2496(2)	0.0425(11)	C483	0.2783(5)	0.5116(9)	0.4743(4)	0.223(8)
O4	0.2729(2)	0.6009(2)	0.2193(2)	0.0396(11)	C491	0.1245(3)	0.6308(3)	0.1844(3)	0.063(2)
O5	0.3001(2)	0.6856(2)	0.1365(2)	0.0399(10)	C492	0.1566(3)	0.5169(4)	0.1495(3)	0.059(2)
O6	0.2735(2)	0.7537(2)	0.2341(2)	0.0403(11)	C493	0.0790(3)	0.5166(4)	0.2019(3)	0.058(2)
C31	0.4235(3)	0.6854(3)	0.3087(3)	0.0431(17)	C571	0.2756(3)	0.8345(3)	0.1304(3)	0.0477(18)
C32	0.4185(3)	0.6272(3)	0.3444(3)	0.0449(17)	C572	0.1681(3)	0.8627(4)	0.0639(3)	0.058(2)
C33	0.4433(4)	0.6368(4)	0.4056(4)	0.064(2)	C581	-0.0033(6)	0.6946(10)	-0.0314(9)	0.106(10)
C34	0.4758(4)	0.6974(4)	0.4323(4)	0.078(3)	C582	0.0286(9)	0.5662(7)	-0.0288(9)	0.083(7)
C35	0.4875(4)	0.7484(4)	0.3965(4)	0.069(2)	C583	0.0437(7)	0.6500(10)	-0.1009(5)	0.072(5)
C36	0.4634(3)	0.7447(3)	0.3353(4)	0.0499(19)	C591	0.3456(3)	0.6220(4)	0.0460(3)	0.068(2)
C37	0.3884(3)	0.5535(3)	0.3213(3)	0.0440(17)	C592	0.3134(4)	0.5278(4)	0.1035(3)	0.071(2)
C39	0.4773(3)	0.8060(4)	0.2991(3)	0.0580(19)	C593	0.2692(4)	0.5270(4)	-0.0062(3)	0.073(2)
C41	0.2632(3)	0.5656(3)	0.2640(3)	0.0371(16)	C681	0.0012(6)	0.9265(5)	0.1557(8)	0.088(6)
C42	0.3160(3)	0.5482(3)	0.3156(3)	0.0403(16)	C682	-0.0264(5)	0.7983(6)	0.1295(6)	0.078(5)
C43	0.3009(3)	0.5255(4)	0.3647(3)	0.0502(18)	C683	-0.0112(6)	0.8430(8)	0.2299(5)	0.076(5)
C44	0.2380(4)	0.5144(4)	0.3634(3)	0.056(2)	C691	0.2532(4)	0.7054(3)	0.3461(3)	0.073(2)
C45	0.1883(3)	0.5212(3)	0.3084(3)	0.0483(18)	C692	0.2921(4)	0.8305(4)	0.3520(3)	0.069(2)
C46	0.1987(3)	0.5459(3)	0.2583(3)	0.0361(15)	C693	0.1946(4)	0.8020(4)	0.3760(3)	0.074(2)
C48	0.2224(4)	0.4942(5)	0.4185(3)	0.088(3)	C584	0.0443(11)	0.5701(11)	-0.0648(13)	0.115(12)
C49	0.1411(3)	0.5527(3)	0.1999(3)	0.0422(16)	C585	0.0222(11)	0.7029(11)	-0.0757(10)	0.110(12)
C51	0.2427(3)	0.6810(3)	0.0901(3)	0.0394(16)	C586	0.0063(8)	0.6326(14)	0.0057(7)	0.082(8)
C52	0.1941(3)	0.7326(3)	0.0821(3)	0.0399(16)	C684	-0.0199(12)	0.7891(14)	0.1974(15)	0.110(17)
C53	0.1318(3)	0.7166(3)	0.0425(3)	0.0461(17)	C685	0.0047(12)	0.9193(11)	0.2069(12)	0.073(10)
C54	0.1179(3)	0.6566(4)	0.0068(3)	0.0466(17)	C686	-0.0291(5)	0.8581(5)	0.1087(4)	0.113(16)
C55	0.1700(3)	0.6137(3)	0.0097(3)	0.0454(17)	O70	0.1849(5)	0.1581(5)	0.5449(4)	0.419(12)
C56	0.2326(3)	0.6241(3)	0.0497(3)	0.0422(16)	C70	0.2337(5)	0.1823(5)	0.5674(4)	0.61(3)
C57	0.2048(3)	0.8072(3)	0.1115(3)	0.0403(16)	C71	0.2752(5)	0.1906(5)	0.5287(4)	0.230(8)
C58	0.0478(3)	0.6412(4)	-0.0352(3)	0.0577(18)	C72	0.2597(5)	0.1945(5)	0.6179(4)	0.314(13)

1,2-Bis[2-(benzyloxy)-3,5-di-*tert*-butylphenyl]ethan (26)

Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-160F  
 Dateinamen : tis10.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

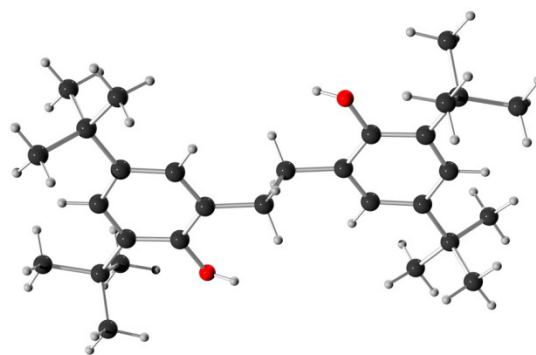
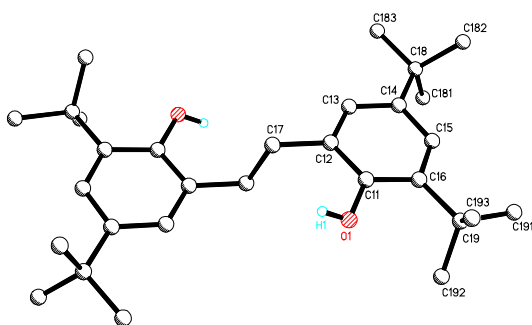
Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis10

Strukturkennzeichen	tis10	
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	618.90	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 5.8537(18) Å	$\alpha$ = 65.434(6) °
	b = 12.986(4) Å	$\beta$ = 86.039(7) °
	c = 13.205(4) Å	$\gamma$ = 81.407(8) °
Zellvolumen	902.7(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.139 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.067 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	1.02 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.70 bis 21.86 °	
Indexgrenzen	-6 ≤ h ≤ 6, -11 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	9504	
Unabhängige Reflexe	2153 (R(int) = 0.0570)	
Beobachtete Reflexe	1437 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.00 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	3689 / 0 / 209	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.13	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.077, wR2 = 0.150	
Max/min Restelektronendichte	0.21 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 38:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis10.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis10.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C1	0.4069(10)	1.0146(4)	0.5382(4)	0.0285(14)	C22	0.6016(11)	1.2260(5)	0.6397(4)	0.0359(15)
C11	0.3714(9)	0.9150(4)	0.6462(4)	0.0258(14)	C23	0.6267(12)	1.3367(5)	0.6166(5)	0.0416(17)
C12	0.4312(9)	0.9067(4)	0.7498(4)	0.0257(13)	C24	0.8291(12)	1.3621(5)	0.6431(5)	0.0478(18)
C13	0.3786(9)	0.8160(4)	0.8486(4)	0.0244(13)	C25	1.0047(12)	1.2762(6)	0.6927(6)	0.0528(19)
C14	0.2690(9)	0.7333(4)	0.8370(4)	0.0286(14)	C26	0.9798(11)	1.1642(5)	0.7156(5)	0.0394(16)
C15	0.2120(9)	0.7360(4)	0.7360(4)	0.0244(13)	C181	0.6840(10)	0.8094(5)	0.9789(5)	0.0455(17)
C16	0.2635(9)	0.8284(4)	0.6422(4)	0.0278(14)	C182	0.2853(10)	0.9095(5)	0.9823(5)	0.0385(16)
C18	0.4276(10)	0.8082(4)	0.9649(4)	0.0289(14)	C183	0.3571(12)	0.6986(5)	1.0579(4)	0.0480(18)
C19	0.0963(10)	0.6402(4)	0.7286(4)	0.0313(14)	C191	0.2834(11)	0.5639(5)	0.6959(6)	0.0562(19)
O20	0.5231(6)	0.9968(3)	0.7570(3)	0.0274(9)	C192	-0.0106(15)	0.5675(6)	0.8376(6)	0.080(3)
C20	0.7530(9)	1.0160(4)	0.7133(4)	0.0292(14)	C193	-0.0868(12)	0.6896(5)	0.6388(6)	0.059(2)
C21	0.7785(9)	1.1373(4)	0.6892(4)	0.0259(13)					

### 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (28a) (CCDC 999516)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : SM-38  
 Dateinamen : tis17.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

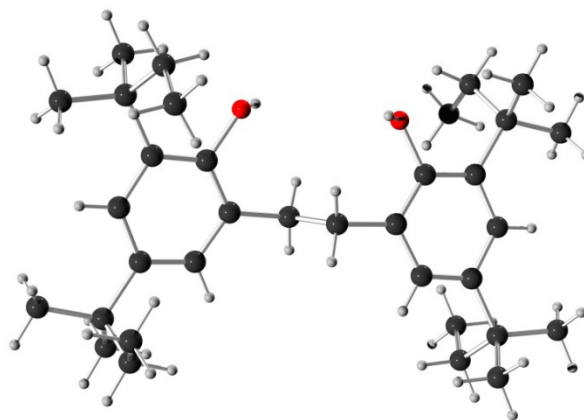
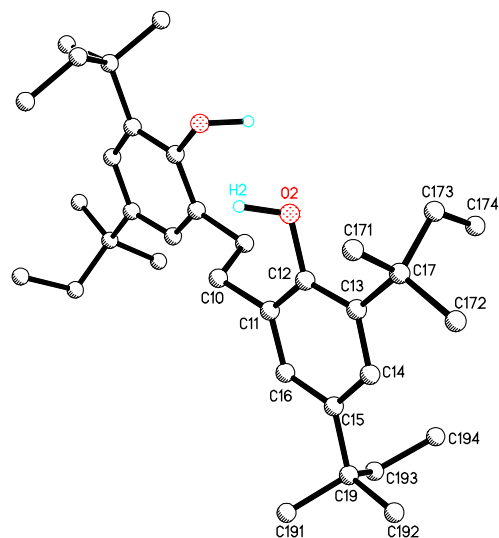
## Anhang

**Tabelle 39:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis17

Strukturkennzeichen	tis17	
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	520.78	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 5.9662(13) Å	$\alpha = 101.025(5)^\circ$
	b = 10.201(2) Å	$\beta = 93.011(5)^\circ$
	c = 14.270(3) Å	$\gamma = 104.712(5)^\circ$
Zellvolumen	819.8(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.055 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.064 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.37 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.46 bis 25.02 °	
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	5887	
Unabhängige Reflexe	2874 (R(int) = 0.0438)	
Beobachtete Reflexe	1569 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.00 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2874 / 84 / 213	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.070, wR2 = 0.152	
Max/min Restelektronendichte	0.16 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 40:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis17. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis17. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
O1	0.3302(4)	0.7351(2)	0.8404(2)	0.0418(8)	C182	1.172(3)	1.0974(10)	0.6587(11)	0.113(6)
H1	0.358(7)	0.725(4)	0.894(3)	0.073(16)	C183	1.184(2)	1.2614(11)	0.8103(6)	0.072(3)
C11	0.4995(5)	0.8373(3)	0.8139(2)	0.0323(7)	C19	0.3742(5)	0.7067(3)	0.6391(2)	0.0373(8)
O1B	0.919(5)	1.169(3)	0.924(2)	0.059(12)	C191	0.4340(7)	0.7218(4)	0.5378(2)	0.0602(11)
C11B	0.4995(5)	0.8373(3)	0.8139(2)	0.0323(7)	C192	0.1154(6)	0.7010(4)	0.6422(3)	0.0598(11)
C12	0.6380(5)	0.9479(3)	0.8835(2)	0.0331(8)	C193	0.4156(6)	0.5695(3)	0.6537(2)	0.0560(10)
C13	0.8069(5)	1.0480(3)	0.8539(2)	0.0354(8)	C184	1.2537(16)	1.1833(19)	0.7822(10)	0.066(4)
C14	0.8410(5)	1.0439(3)	0.7582(2)	0.0330(7)	C185	0.937(3)	1.2902(10)	0.7446(12)	0.068(5)
C15	0.6981(5)	0.9327(3)	0.6926(2)	0.0355(8)	C186	1.045(3)	1.1271(13)	0.6195(6)	0.058(4)
C16	0.5251(5)	0.8275(3)	0.7159(2)	0.0323(8)	N20	0.2985(5)	1.6162(3)	1.0103(2)	0.0622(9)
C17	0.5982(5)	0.9649(3)	0.9884(2)	0.0375(8)	C20	0.2664(6)	1.5312(4)	1.0531(3)	0.0524(10)
C18	1.0218(5)	1.1593(3)	0.7265(2)	0.0403(8)	C21	0.2229(7)	1.4217(4)	1.1080(3)	0.0708(12)
C181	0.8917(16)	1.2400(13)	0.6782(13)	0.118(6)					

6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (28b) (CCDC 999522)

Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : tis29  
 Dateinamen : tis29.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 41:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis29

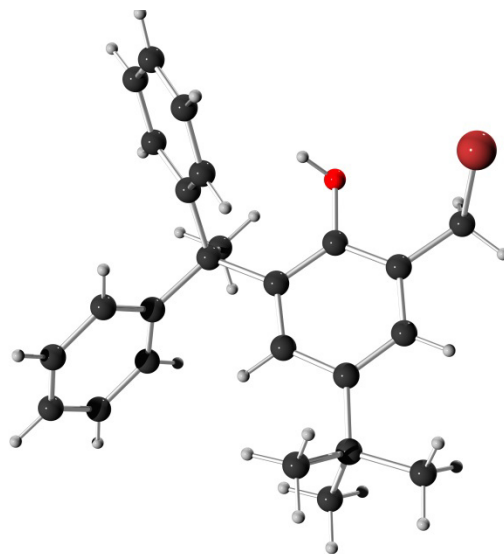
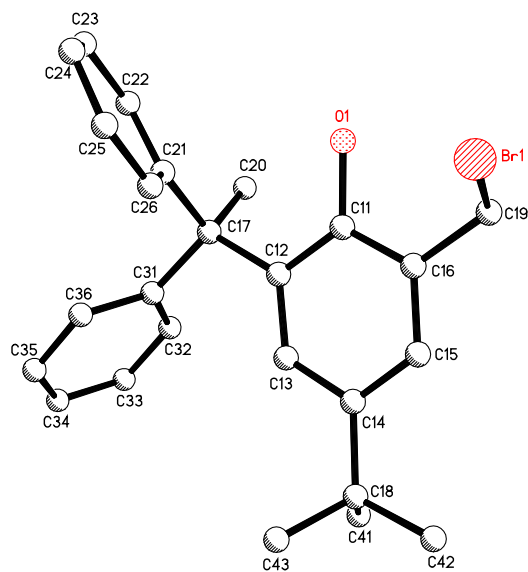
Strukturkennzeichen	tis29	
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	494.77	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 23.87(2) Å	α = 90°
	b = 23.87(2) Å	β = 90°
	c = 10.781(9) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6144(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.070 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.064 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.470 x 0.090 x 0.070 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.706 bis 21.106°	
Indexgrenzen	-24 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 21, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	8214	
Unabhängige Reflexe	1666 (R(int) = 0.1496)	
Beobachtete Reflexe	947 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.69	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	1666 / 214 / 180	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.112, wR2 = 0.262	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.21 und -0.34 eÅ <sup>-3</sup>	

## Anhang

**Tabelle 42:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis29.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis29.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
O2	0.4404(2)	0.2994(3)	0.4078(4)	0.0345(15)	C19I	0.3330(5)	0.3399(4)	0.9370(9)	0.066(4)
H2	0.431(3)	0.257(4)	0.396(8)	0.06(3)	H19A	0.3010	0.3243	0.8917	0.099
C10	0.4697(3)	0.2427(3)	0.6327(7)	0.033(2)	H19B	0.3204	0.3540	10.176	0.099
H10A	0.4608	0.2210	0.7084	0.040	H19C	0.3612	0.3107	0.9496	0.099
H10B	0.4613	0.2188	0.5599	0.040	C192	0.3131(4)	0.4307(4)	0.8441(8)	0.048(3)
C11	0.4332(3)	0.2947(3)	0.6283(6)	0.033(2)	H19D	0.2829	0.4146	0.7941	0.072
C12	0.4195(3)	0.3218(3)	0.5200(6)	0.028(2)	H19E	0.3286	0.4635	0.8015	0.072
C13	0.3884(3)	0.3693(3)	0.5151(6)	0.0239(18)	H19F	0.2983	0.4421	0.9251	0.072
C14	0.3690(3)	0.3900(3)	0.6267(6)	0.031(2)	C193	0.4067(4)	0.4109(5)	0.9349(9)	0.062(3)
H14	0.3467	0.4229	0.6262	0.037	H19G	0.4341	0.3804	0.9488	0.075
C15	0.3806(3)	0.3646(4)	0.7396(7)	0.034(2)	H19H	0.3928	0.4230	10.171	0.075
C16	0.4122(3)	0.3173(3)	0.7363(7)	0.037(2)	C194	0.4371(5)	0.4602(5)	0.8739(10)	0.101(4)
H16	0.4202	0.2988	0.8124	0.044	H19I	0.4681	0.4723	0.9271	0.151
C17	0.3728(3)	0.3984(3)	0.3928(6)	0.0271(18)	H19J	0.4108	0.4913	0.8625	0.151
C17I	0.3409(4)	0.3582(3)	0.3112(7)	0.045(2)	H19K	0.4519	0.4486	0.7931	0.151
H17A	0.3640	0.3251	0.2949	0.067	H19T	0.4445	0.4735	0.9584	0.151
H17B	0.3316	0.3766	0.2325	0.067	H19U	0.4491	0.4888	0.8142	0.151
H17C	0.3063	0.3467	0.3531	0.067	H19V	0.4580	0.4255	0.8592	0.151
C172	0.3348(3)	0.4482(3)	0.4137(7)	0.036(2)	C195	0.383(3)	0.362(3)	0.977(5)	0.07(3)
H17D	0.3540	0.4758	0.4659	0.055	H19L	0.4234	0.3702	0.9804	0.105
H17E	0.3004	0.4358	0.4550	0.055	H19M	0.3772	0.3217	0.9759	0.105
H17F	0.3254	0.4653	0.3337	0.055	H19N	0.3648	0.3783	10.506	0.105
C173	0.4245(3)	0.4182(3)	0.3236(7)	0.038(2)	C196	0.2955(8)	0.384(2)	0.865(8)	0.07(3)
H17G	0.4461	0.3849	0.2971	0.045	H19O	0.2818	0.3997	0.9441	0.101
H17H	0.4123	0.4381	0.2477	0.045	H19P	0.2840	0.3451	0.8581	0.101
C174	0.4629(4)	0.4562(4)	0.3956(9)	0.058(3)	H19Q	0.2798	0.4059	0.7964	0.101
H17I	0.4950	0.4664	0.3439	0.087	C197	0.3748(11)	0.4492(9)	0.858(8)	0.07(3)
H17J	0.4760	0.4367	0.4702	0.087	H19R	0.3544	0.4692	0.9249	0.088
H17K	0.4425	0.4901	0.4197	0.087	H19S	0.3626	0.4652	0.7781	0.088
C19	0.3585(3)	0.3880(3)	0.8621(6)	0.042(2)					

## 2-(Bromomethyl)-4-*tert*-butyl-6-(1,1-diphenylethyl)phenol (27c) (CCDC 999517)





Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-294  
 Dateinamen : tis27.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 43:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis27

Strukturkennzeichen	tis27	
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> BrO	
Molmasse	423.37	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.971(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.013(4) Å	$\beta = 94.091(14)^\circ$
	c = 19.557(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2142.3(15) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.313 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.930 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.380 x 0.100 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.048 bis 21.257 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	8665	
Unabhängige Reflexe	2380 (R(int) = 0.0812)	
Beobachtete Reflexe	1555 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.89 and 0.70	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	2380 / 0 / 245	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.114	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.30 und -0.56 eÅ <sup>-3</sup>	

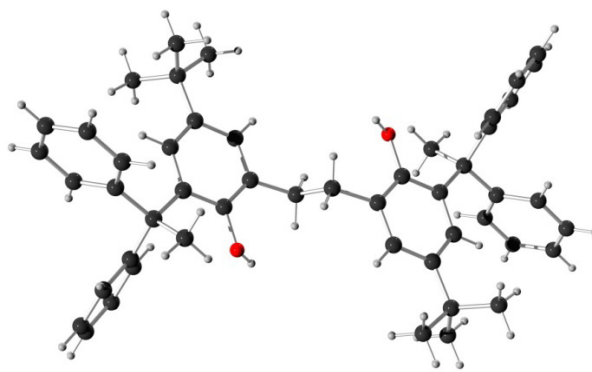
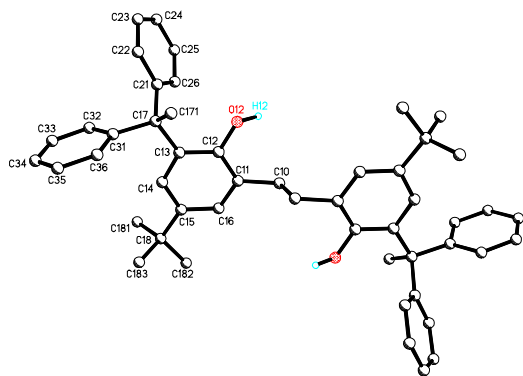
**Tabelle 44:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis27. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis27. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Br1	0.3427(1)	0.5975(1)	0.4481(1)	0.0655(4)	C25	0.2385(8)	0.4791(6)	0.1719(3)	0.0485(19)
O1	0.3700(4)	0.7605(4)	0.2967(2)	0.0432(12)	H25	0.2274	0.4014	0.1918	0.058
H1	0.3236	0.7225	0.2662	0.065	C26	0.3595(7)	0.5412(6)	0.1837(3)	0.0394(18)
C11	0.4989(6)	0.7141(5)	0.3022(3)	0.0308(16)	H26	0.4299	0.5041	0.2116	0.047
C12	0.5737(6)	0.6920(5)	0.2449(3)	0.0254(15)	C31	0.6133(6)	0.6883(5)	0.1180(3)	0.0249(15)
C13	0.7013(6)	0.6460(5)	0.2580(3)	0.0263(15)	C32	0.7166(7)	0.7653(6)	0.1038(3)	0.0394(17)
H13	0.7525	0.6294	0.2199	0.032	H32	0.7244	0.8412	0.1267	0.047
C14	0.7608(6)	0.6219(5)	0.3237(3)	0.0264(15)	C33	0.8093(7)	0.7357(6)	0.0571(3)	0.0450(18)
C15	0.6840(6)	0.6473(5)	0.3785(3)	0.0298(16)	H33	0.8802	0.7904	0.0492	0.054
H15	0.7212	0.6331	0.4238	0.036	C34	0.7993(7)	0.6292(7)	0.0227(3)	0.049(2)
C16	0.5542(6)	0.6929(5)	0.3686(3)	0.0293(16)	H34	0.8617	0.6091	-0.0100	0.058
C17	0.5140(6)	0.7231(5)	0.1716(3)	0.0278(15)	C35	0.6981(8)	0.5513(7)	0.0358(4)	0.064(2)
C18	0.9046(6)	0.5738(5)	0.3319(3)	0.0346(17)	H35	0.6915	0.4755	0.0127	0.076
C19	0.4750(6)	0.7214(5)	0.4296(3)	0.0382(17)	C36	0.6052(7)	0.5804(6)	0.0819(3)	0.0471(19)
H19A	0.4281	0.7999	0.4215	0.046	H36	0.5343	0.5253	0.0891	0.057
H19B	0.5382	0.7309	0.4706	0.046	C41	1.0018(7)	0.6686(6)	0.3065(4)	0.061(2)
C20	0.4896(6)	0.8620(5)	0.1671(3)	0.0378(17)	H41A	10.939	0.6371	0.3119	0.092
H20A	0.5750	0.9048	0.1768	0.057	H41B	0.9957	0.7433	0.3333	0.092
H20B	0.4264	0.8860	0.2008	0.057	H41C	0.9781	0.6861	0.2580	0.092
H20C	0.4521	0.8830	0.1210	0.057	C42	0.9486(7)	0.5442(6)	0.4063(3)	0.055(2)
C21	0.3812(6)	0.6551(5)	0.1564(3)	0.0269(15)	H42A	10.413	0.5140	0.4092	0.083
C22	0.2776(7)	0.7030(6)	0.1136(3)	0.0410(18)	H42B	0.8892	0.4818	0.4233	0.083

## Anhang

H22	0.2892	0.7795	0.0924	0.049	H42C	0.9436	0.6177	0.4343	0.083
C23	0.1569(8)	0.6407(7)	0.1012(4)	0.059(2)	C43	0.9190(7)	0.4558(6)	0.2907(3)	0.054(2)
H23	0.0878	0.6750	0.0713	0.071	H43A	10.121	0.4271	0.2966	0.081
C24	0.1360(8)	0.5297(8)	0.1317(4)	0.056(2)	H43B	0.8954	0.4716	0.2420	0.081
H24	0.0518	0.4895	0.1248	0.067	H43C	0.8588	0.3938	0.3072	0.081

### 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (28c) (CCDC 999520)



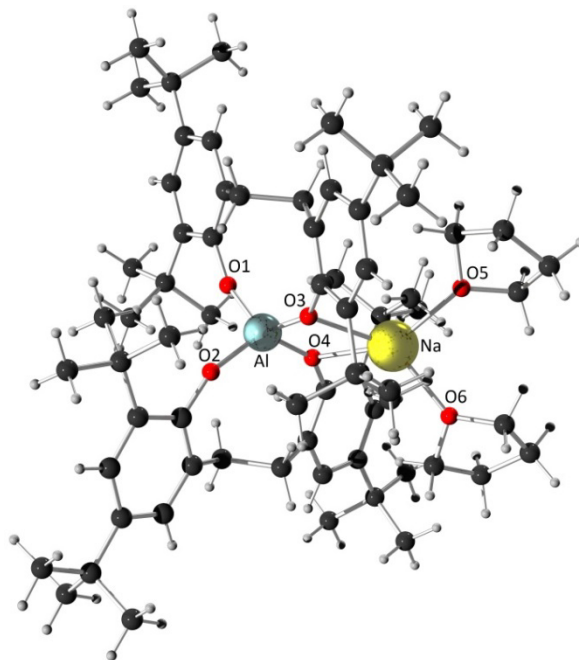
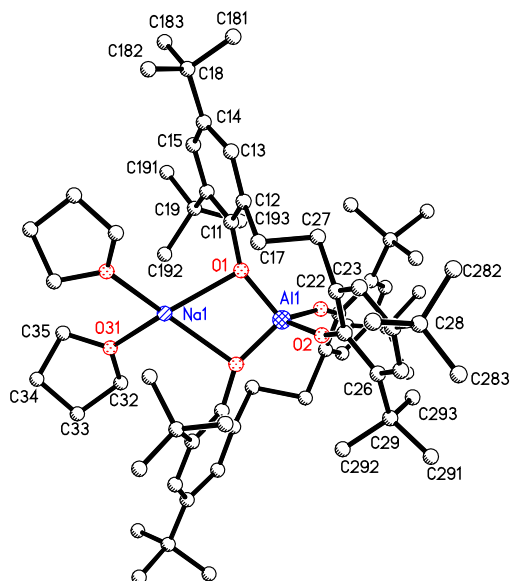
Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-296  
 Dateinamen : tis33.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 45:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis33

Strukturkennzeichen	tis33	
Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub>	
Molmasse	975.34	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 11.466(3) Å	$\alpha = 71.639(7)^\circ$
	b = 11.745(3) Å	$\beta = 75.918(7)^\circ$
	c = 11.838(3) Å	$\gamma = 72.993(7)^\circ$
Zellvolumen	1426.7(7) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.135 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.071 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.380 x 0.320 x 0.160 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.838 bis 25.826 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	14178	
Unabhängige Reflexe	5453 (R(int) = 0.0298)	
Beobachtete Reflexe	3789 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	5453 / 138 / 412	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.055, wR2 = 0.130	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.23 und -0.20 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 46:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis33.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis33.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C10	0.0697(2)	-0.0168(2)	0.4747(2)	0.0327(4)	C18	0.2085(2)	0.3463(2)	0.1587(2)	0.0399(5)
H10A	0.1121	-0.0856	0.5355	0.039	C181	0.3388(4)	0.3607(5)	0.1224(4)	0.0687(16)
H10B	0.0812	-0.0454	0.4016	0.039	H18A	0.3958	0.2791	0.1326	0.103
C11	0.1285(2)	0.0922(2)	0.4428(2)	0.0294(4)	H18B	0.3541	0.4049	0.1730	0.103
C12	0.1585(2)	0.1287(2)	0.5314(2)	0.0283(4)	H18C	0.3518	0.4076	0.0376	0.103
C13	0.1965(2)	0.2396(2)	0.5031(2)	0.0280(4)	C182	0.1836(5)	0.2855(4)	0.0705(3)	0.0624(13)
C14	0.2097(2)	0.3060(2)	0.3824(2)	0.0313(4)	H18D	0.2411	0.2044	0.0751	0.094
H14	0.2357	0.3808	0.3617	0.038	H18E	0.1958	0.3381	-0.0120	0.094
C15	0.1872(2)	0.2696(2)	0.2899(2)	0.0324(4)	H18F	0.0984	0.2755	0.0929	0.094
C16	0.1447(2)	0.1620(2)	0.3240(2)	0.0313(4)	C183	0.1156(4)	0.4709(3)	0.1474(3)	0.0579(13)
H16	0.1262	0.1356	0.2638	0.038	H18G	0.1282	0.5216	0.0641	0.087
O12	0.1482(1)	0.0593(1)	0.6494(1)	0.0379(3)	H18H	0.1277	0.5128	0.2019	0.087
H12	0.171(3)	-0.026(3)	0.654(3)	0.092(10)	H18I	0.0314	0.4582	0.1691	0.087
C17	0.2205(2)	0.2877(2)	0.6014(2)	0.0299(4)	C184	0.1051(9)	0.3666(11)	0.0958(8)	0.093(5)
C21	0.3385(2)	0.2092(2)	0.6526(2)	0.0322(4)	H18J	0.1221	0.4174	0.0131	0.140
C22	0.3699(2)	0.2379(2)	0.7454(2)	0.0463(5)	H18K	0.0286	0.4090	0.1386	0.140
H22	0.3169	0.3039	0.7766	0.056	H18L	0.0957	0.2869	0.0939	0.140
C23	0.4760(2)	0.1728(2)	0.7931(2)	0.0557(6)	C185	0.2299(10)	0.4755(6)	0.1486(6)	0.073(3)
H23	0.4953	0.1947	0.8560	0.067	H18M	0.3007	0.4638	0.1872	0.109
C24	0.5540(2)	0.0764(2)	0.7501(2)	0.0537(6)	H18N	0.1558	0.5235	0.1891	0.109
H24	0.6268	0.0311	0.7832	0.064	H18O	0.2466	0.5199	0.0634	0.109
C25	0.5256(2)	0.0464(2)	0.6593(2)	0.0515(6)	C186	0.3305(8)	0.2784(8)	0.0944(7)	0.075(3)
H25	0.5791	-0.0200	0.6290	0.062	H18P	0.3979	0.2662	0.1376	0.112
C26	0.4190(2)	0.1124(2)	0.6107(2)	0.0411(5)	H18Q	0.3490	0.3279	0.0113	0.112
H26	0.4011	0.0904	0.5472	0.049	H18R	0.3220	0.1981	0.0934	0.112
C31	0.2351(2)	0.4219(2)	0.5455(2)	0.0304(4)	O50	-0.125(5)	0.109(5)	0.863(4)	0.99(9)
C32	0.3492(2)	0.4469(2)	0.4872(2)	0.0374(5)	C51	-0.1890(9)	0.0137(9)	0.8878(8)	0.080(3)
H32	0.4202	0.3804	0.4856	0.045	H51A	-0.2486	0.0363	0.8318	0.096
C33	0.3621(2)	0.5666(2)	0.4313(2)	0.0441(5)	H51B	-0.1300	-0.0651	0.8800	0.096
H33	0.4408	0.5811	0.3908	0.053	C52	-0.2513(17)	0.0040(15)	1.0083(10)	0.126(7)
C34	0.2604(2)	0.6646(2)	0.4346(2)	0.0456(5)	H52A	-0.1966	-0.0526	10.660	0.151
H34	0.2689	0.7469	0.3976	0.055	H52B	-0.3263	-0.0273	10.221	0.151
C35	0.1467(2)	0.6419(2)	0.4920(2)	0.0445(5)	C53	-0.285(2)	0.132(2)	1.0227(14)	0.240(19)
H35	0.0764	0.7090	0.4944	0.053	H53A	-0.3565	0.1848	0.9834	0.287
C36	0.1336(2)	0.5222(2)	0.5464(2)	0.0372(5)	H53B	-0.3017	0.1332	11.086	0.287
H36	0.0542	0.5083	0.5850	0.045	C54	-0.171(3)	0.168(2)	0.960(2)	0.216(14)
O40	0.2407(2)	-0.1894(1)	0.6994(2)	0.0670(5)	H54A	-0.1858	0.2587	0.9272	0.259
C41	0.3698(2)	-0.2400(3)	0.6880(3)	0.0766(8)	H54B	-0.1097	0.1408	10.149	0.259
H41A	0.4111	-0.1877	0.7084	0.092	O50B	-0.1503(6)	0.0961(9)	0.8701(5)	0.162(4)
H41B	0.4049	-0.2455	0.6043	0.092	C51B	-0.1809(13)	0.0107(11)	0.9863(14)	0.199(8)
H41C	0.4064	-0.2219	0.7461	0.092	H51C	-0.2090	-0.0560	0.9740	0.238
H41D	0.4127	-0.2099	0.6050	0.092	H51D	-0.1064	-0.0273	10.252	0.238
C42	0.3880(3)	-0.3660(3)	0.7741(4)	0.0656(11)	C52B	-0.2761(15)	0.0743(10)	1.0626(8)	0.148(5)
H42A	0.3908	-0.3629	0.8560	0.079	H52C	-0.2432	0.0788	11.306	0.178
H42B	0.4643	-0.4226	0.7454	0.079	H52D	-0.3444	0.0312	10.958	0.178
C43	0.2741(3)	-0.4028(2)	0.7714(4)	0.0606(11)	C53B	-0.3204(11)	0.1993(9)	0.9863(11)	0.144(5)
H43A	0.2840	-0.4327	0.6995	0.073	H53C	-0.3906	0.2038	0.9489	0.172
H43B	0.2538	-0.4675	0.8451	0.073	H53D	-0.3445	0.2624	10.320	0.172
C44	0.1776(2)	-0.2840(2)	0.7660(2)	0.0623(7)	C54B	-0.2104(15)	0.2108(9)	0.8987(9)	0.166(6)
H44A	0.1110	-0.2816	0.7248	0.075	H54C	-0.2322	0.2749	0.8246	0.199
H44B	0.1407	-0.2744	0.8482	0.075	H54D	-0.1534	0.2368	0.9311	0.199
H44C	0.1446	-0.3113	0.7116	0.075	C42B	0.3726(18)	-0.3750(12)	0.718(2)	0.059(7)
H44D	0.1083	-0.2548	0.8265	0.075	H42C	0.3543	-0.3967	0.6508	0.071
C171	0.1090(2)	0.2858(2)	0.7065(2)	0.0401(5)	H42D	0.4529	-0.4278	0.7398	0.071
H17A	0.0330	0.3352	0.6750	0.060	C43B	0.2704(16)	-0.3832(19)	0.8243(19)	0.078(9)
H17B	0.1221	0.3204	0.7664	0.060	H43C	0.2474	-0.4637	0.8503	0.093
H17C	0.1014	0.2005	0.7446	0.060	H43D	0.2898	-0.3659	0.8935	0.093

**Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (29a) (CCDC 999515)**

Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : CO-15  
 Dateinamen : tis19.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

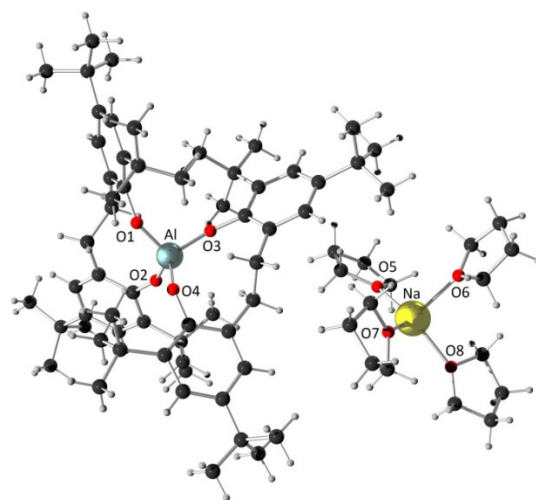
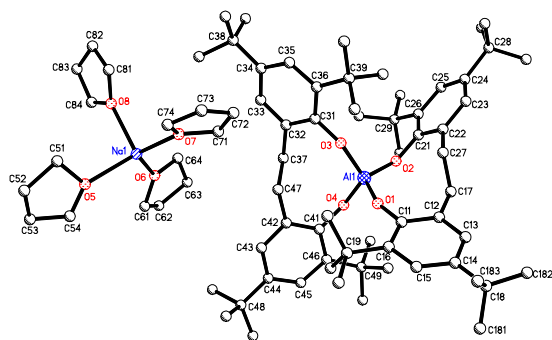
**Tabelle 47:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis19

Strukturkennzeichen	tis19	
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>104</sub> AlNaO <sub>6</sub>	
Molmasse	1067.48	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.081(2) Å	α = 90°
	b = 23.961(6) Å	β = 101.533(7)°
	c = 24.439(6) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6358(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.115 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.087 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.12 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.70 bis 18.00°	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	12355	
Unabhängige Reflexe	2197 (R(int) = 0.1252)	
Beobachtete Reflexe	1430 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.99	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2197 / 826 / 419	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.121, wR2 = 0.292	
Max/min Restelektronendichte	0.46 und -0.41 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 48:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis19.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis19.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Na1	0.0000	0.1698(3)	0.2500	0.104(3)	C181	-0.6444(13)	0.2334(7)	0.0695(9)	0.177(9)
O31	0.1479(17)	0.1061(6)	0.2510(9)	0.235(10)	C182	-0.6111(15)	0.1452(8)	0.1209(7)	0.154(8)
C32	0.2750(19)	0.1175(10)	0.2581(17)	0.319(18)	C183	-0.5504(13)	0.1553(8)	0.0290(6)	0.155(9)
C33	0.328(3)	0.0691(12)	0.2944(17)	0.40(3)	C19	-0.0933(9)	0.1940(5)	0.1000(4)	0.055(3)
C34	0.239(3)	0.0212(8)	0.2738(13)	0.254(16)	C191	-0.123(3)	0.1576(15)	0.0479(12)	0.113(17)
C35	0.136(3)	0.0496(8)	0.2347(16)	0.39(2)	C192	0.002(2)	0.1618(15)	0.1431(10)	0.097(15)
Al1	0.0000	0.3030(2)	0.2500	0.0324(14)	C193	-0.028(3)	0.2474(9)	0.0872(14)	0.086(13)
O1	-0.0911(6)	0.2537(3)	0.2089(3)	0.044(2)	C28	-0.3924(9)	0.4374(4)	0.4172(4)	0.048(3)
O2	-0.0522(6)	0.3473(3)	0.2954(3)	0.046(2)	C281	-0.452(2)	0.3892(7)	0.4437(10)	0.103(11)
C11	-0.2007(10)	0.2401(5)	0.1748(5)	0.054(3)	C282	-0.4979(17)	0.4674(9)	0.3784(7)	0.086(9)
C12	-0.3077(10)	0.2536(7)	0.1908(6)	0.104(6)	C283	-0.3330(16)	0.4775(8)	0.4635(8)	0.080(9)
C13	-0.4213(11)	0.2374(8)	0.1601(6)	0.122(8)	C29	0.0469(9)	0.4255(4)	0.3826(4)	0.054(3)
C14	-0.4308(10)	0.2047(5)	0.1133(5)	0.059(4)	C291	0.0687(12)	0.4691(6)	0.4300(6)	0.097(5)
C15	-0.3220(10)	0.1921(5)	0.0978(5)	0.044(3)	C292	0.1337(10)	0.3763(5)	0.4017(5)	0.078(4)
C16	-0.2063(9)	0.2096(5)	0.1248(5)	0.042(3)	C293	0.0857(12)	0.4525(6)	0.3321(5)	0.083(5)
C17	-0.3001(18)	0.2726(7)	0.2565(6)	0.052(6)	C17B	-0.302(3)	0.3170(9)	0.2195(10)	0.051(10)
C21	-0.1312(9)	0.3703(5)	0.3240(5)	0.040(3)	C27B	-0.281(3)	0.2962(9)	0.2804(10)	0.042(10)
C22	-0.2534(11)	0.3579(6)	0.3104(6)	0.093(6)	C194	0.0318(16)	0.2194(11)	0.1227(10)	0.054(9)
C23	-0.3359(11)	0.3799(7)	0.3403(6)	0.101(6)	C195	-0.126(2)	0.2109(13)	0.0371(7)	0.080(11)
C24	-0.3002(9)	0.4150(5)	0.3848(5)	0.043(3)	C196	-0.082(3)	0.1299(6)	0.0994(14)	0.092(11)
C25	-0.1757(9)	0.4278(4)	0.3973(4)	0.035(3)	C284	-0.390(4)	0.5014(7)	0.4148(18)	0.065(17)
C26	-0.0887(9)	0.4074(4)	0.3683(4)	0.033(3)	C285	-0.354(3)	0.4207(17)	0.4791(8)	0.048(15)
C27	-0.3079(17)	0.3361(7)	0.2461(6)	0.051(6)	C286	-0.5260(19)	0.4189(18)	0.3975(16)	0.060(15)
C18	-0.5553(10)	0.1845(5)	0.0833(5)	0.079(4)					

### Na(thf)<sub>4</sub>-Aletbat (29a2) (CCDC 999514)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-222b  
 Dateinamen : tis15.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 49:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis15

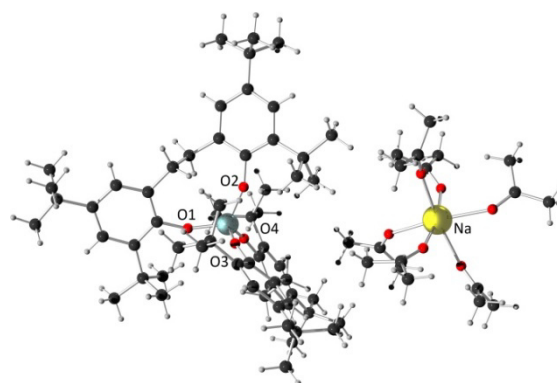
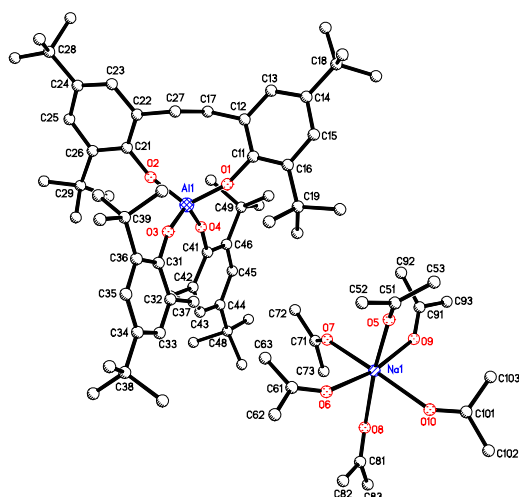
Strukturkennzeichen	tis15	
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>120</sub> AlNaO <sub>8</sub>	
Molmasse	1211.69	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 14.1898(2) Å	$\alpha$ = 83.112(1) °
	b = 14.7188(3) Å	$\beta$ = 89.299(1) °
	c = 19.3540(4) Å	$\gamma$ = 71.328(1) °
Zellvolumen	3800.35(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.059 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.082 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.11 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.06 bis 22.72 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	45713	
Unabhängige Reflexe	10197 (R(int) = 0.0540)	
Beobachtete Reflexe	6499 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.99	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	10197 / 1134 / 831	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.070, wR2 = 0.179	
Max/min Restelektronendichte	0.51 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 50:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis15. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis15. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Al1	0.6780(1)	0.2408(1)	0.2523(1)	0.0327(3)	C52	0.1776(9)	1.1441(7)	0.2182(6)	0.183(4)
Na1	0.2569(2)	0.8219(2)	0.2666(1)	0.0975(8)	C53	0.2425(8)	1.1331(6)	0.2802(7)	0.182(5)
O1	0.7518(2)	0.2692(2)	0.1876(1)	0.0402(7)	C54	0.2956(9)	1.0320(7)	0.2827(9)	0.291(10)
O2	0.6946(2)	0.1190(2)	0.2774(1)	0.0404(7)	C61	0.3835(5)	0.7809(5)	0.4175(3)	0.098(2)
O3	0.5566(2)	0.2952(2)	0.2213(1)	0.0436(7)	C62	0.4037(4)	0.7149(4)	0.4824(3)	0.0812(16)
O4	0.7136(2)	0.2746(2)	0.3281(1)	0.0355(6)	C63	0.3948(5)	0.6243(4)	0.4611(3)	0.0950(19)
O5	0.2482(5)	0.9785(4)	0.2584(4)	0.148(2)	C64	0.3223(5)	0.6565(4)	0.4035(4)	0.0951(19)
O6	0.3283(3)	0.7482(3)	0.3711(2)	0.0824(11)	C71	0.3386(7)	0.6427(6)	0.1637(5)	0.127(3)
O7	0.2848(4)	0.7420(4)	0.1689(2)	0.1071(14)	C72	0.3251(9)	0.6290(7)	0.0896(5)	0.172(4)
O8	0.0976(3)	0.8375(4)	0.2933(2)	0.1094(14)	C73	0.2767(7)	0.7237(8)	0.0536(4)	0.143(3)
C11	0.8253(3)	0.2531(3)	0.1416(2)	0.0339(9)	C74	0.2542(6)	0.7926(6)	0.1031(4)	0.122(2)
C12	0.8741(3)	0.1587(3)	0.1268(2)	0.0364(10)	C81	0.0231(6)	0.8352(6)	0.2492(4)	0.132(3)
C13	0.9505(3)	0.1414(3)	0.0793(2)	0.0432(11)	C82	-0.0659(6)	0.8418(7)	0.2913(6)	0.156(4)
C14	0.9798(3)	0.2160(3)	0.0449(2)	0.0429(10)	C83	-0.0481(9)	0.8772(13)	0.3523(6)	0.261(9)
C15	0.9300(3)	0.3081(3)	0.0602(2)	0.0417(10)	C84	0.0542(8)	0.8639(11)	0.3551(5)	0.214(6)
C16	0.8527(3)	0.3310(3)	0.1071(2)	0.0353(9)	C18	1.0632(3)	0.1957(3)	-0.0079(3)	0.0609(13)
C17	0.8430(3)	0.0769(3)	0.1626(2)	0.0413(10)	C181	1.1462(11)	0.2279(15)	0.0170(9)	0.073(6)
C19	0.8016(3)	0.4350(3)	0.1213(2)	0.0400(10)	C182	1.0962(18)	0.0950(11)	-0.0267(16)	0.124(12)
C21	0.6693(3)	0.0457(3)	0.2558(2)	0.0387(10)	C183	1.0208(12)	0.2661(14)	-0.0774(7)	0.095(9)
C22	0.6913(3)	0.0221(3)	0.1878(2)	0.0390(10)	C191	0.6895(3)	0.4654(3)	0.1040(2)	0.0524(12)
C23	0.6630(3)	-0.0509(3)	0.1652(2)	0.0456(11)	C192	0.8437(3)	0.5064(3)	0.0771(2)	0.0523(12)
C24	0.6130(3)	-0.1026(3)	0.2066(2)	0.0476(11)	C193	0.8193(4)	0.4443(3)	0.1974(2)	0.0554(12)
C25	0.5951(3)	-0.0796(3)	0.2739(2)	0.0489(12)	C281	0.5125(7)	-0.1339(6)	0.1125(4)	0.152(3)
C26	0.6222(3)	-0.0076(3)	0.3006(2)	0.0434(11)	C282	0.5189(5)	-0.2227(5)	0.2299(3)	0.108(2)
C27	0.7394(3)	0.0809(3)	0.1394(2)	0.0420(11)	C283	0.6667(5)	-0.2592(5)	0.1579(5)	0.147(3)
C28	0.5775(4)	-0.1793(3)	0.1779(3)	0.0648(14)	C291	0.5268(5)	0.1164(4)	0.3756(3)	0.098(2)
C29	0.5980(4)	0.0139(3)	0.3755(2)	0.0657(14)	C292	0.6936(5)	0.0012(5)	0.4163(3)	0.102(2)
C31	0.4588(3)	0.3406(3)	0.2276(2)	0.0394(10)	C293	0.5484(5)	-0.0557(4)	0.4140(3)	0.094(2)
C32	0.4255(3)	0.3903(3)	0.2856(2)	0.0381(10)	C381	0.1213(4)	0.5626(5)	0.2992(5)	0.149(3)
C33	0.3242(3)	0.4340(3)	0.2934(2)	0.0464(11)	C382	0.0845(5)	0.5181(7)	0.1878(4)	0.173(4)

C34	0.2536(3)	0.4331(3)	0.2450(3)	0.0532(12)	C383	0.1029(4)	0.4037(4)	0.2955(4)	0.119(3)
C35	0.2895(3)	0.3867(3)	0.1871(3)	0.0551(12)	C391	0.4987(4)	0.3283(4)	0.0718(3)	0.0796(16)
C36	0.3893(3)	0.3410(3)	0.1759(2)	0.0468(11)	C392	0.4650(4)	0.1812(4)	0.1320(3)	0.0727(15)
C37	0.4995(3)	0.3969(3)	0.3376(2)	0.0381(10)	C393	0.3348(4)	0.3071(5)	0.0595(3)	0.095(2)
C38	0.1416(3)	0.4789(4)	0.2564(3)	0.0742(16)	C481	0.7024(7)	0.6348(8)	0.4865(5)	0.077(4)
C39	0.4219(4)	0.2902(4)	0.1108(2)	0.0614(13)	C482	0.8846(6)	0.5680(7)	0.4709(6)	0.075(4)
C41	0.7317(3)	0.3487(3)	0.3551(2)	0.0339(9)	C483	0.7777(9)	0.6702(7)	0.3741(5)	0.086(4)
C42	0.6593(3)	0.4399(3)	0.3469(2)	0.0320(9)	C491	0.9930(3)	0.2352(4)	0.4440(3)	0.0674(14)
C43	0.6781(3)	0.5160(3)	0.3739(2)	0.0385(10)	C492	0.8621(3)	0.1586(3)	0.4409(3)	0.0645(14)
C44	0.7656(3)	0.5049(3)	0.4095(2)	0.0409(10)	C493	0.9399(3)	0.2042(4)	0.3305(3)	0.0657(14)
C45	0.8345(3)	0.4129(3)	0.4179(2)	0.0424(10)	C184	1.0328(9)	0.1566(11)	-0.0685(6)	0.127(6)
C46	0.8214(3)	0.3332(3)	0.3921(2)	0.0375(10)	C185	1.0965(8)	0.2812(6)	-0.0306(6)	0.086(5)
C47	0.5645(3)	0.4564(3)	0.3064(2)	0.0378(10)	C186	1.1580(7)	0.1150(9)	0.0262(7)	0.147(7)
C48	0.7847(3)	0.5910(4)	0.4370(3)	0.0626(13)	C484	0.8850(11)	0.5980(13)	0.4105(13)	0.107(9)
C49	0.9030(3)	0.2346(3)	0.4016(2)	0.0483(11)	C485	0.7035(12)	0.6840(10)	0.4230(14)	0.140(14)
C51	0.1611(10)	1.0457(7)	0.2121(7)	0.226(6)	C486	0.806(2)	0.5604(15)	0.5171(6)	0.155(14)

### Na(Aceton)<sub>6</sub>-Aletbat (30)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-320  
 Dateinamen : tis35.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 51:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis35

Strukturkennzeichen	tis35	
Summenformel	C <sub>81</sub> H <sub>130</sub> AlNaO <sub>11</sub>	
Molmasse	1329.81	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 18.177(5) Å	α = 90°
	b = 18.813(5) Å	β = 103.727(5)°
	c = 25.619(7) Å	γ = 90°
Zellvolumen	8511(4) Å <sup>3</sup>	

## Anhang

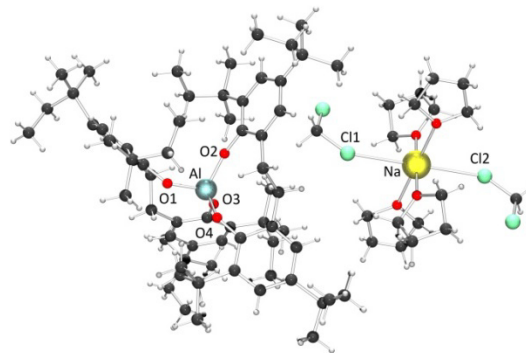
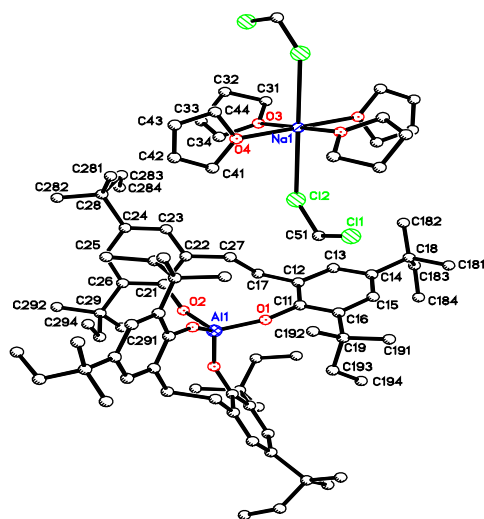
Dichte (berechnet)	1.038 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.081 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.140 x 0.130 x 0.120 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.357 bis 17.226 °
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	35000
Unabhängige Reflexe	5150 (R(int) = 0.1196)
Beobachtete Reflexe	3144 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.73
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restriktions/Parameter	5150 / 1248 / 847
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.093, wR2 = 0.226
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.36 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 52:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis35.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis35.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$	Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Al1	0.4031(2)	0.8059(2)	0.1464(1)	0.0416(10)	H38F	0.0930	11.750	0.1303	0.122
O1	0.4765(4)	0.8409(3)	0.1225(3)	0.045(2)	C383	0.0578(7)	1.0893(6)	0.0498(4)	0.064(4)
O2	0.3731(4)	0.7203(3)	0.1298(3)	0.047(2)	H38G	0.0955	11.062	0.0309	0.097
O3	0.3266(4)	0.8582(3)	0.1200(3)	0.043(2)	H38H	0.0210	11.272	0.0504	0.097
O4	0.4367(4)	0.8031(3)	0.2152(3)	0.045(2)	H38I	0.0316	10.477	0.0311	0.097
C11	0.5364(6)	0.8429(5)	0.0998(4)	0.041(3)	C391	0.2146(7)	0.7980(5)	0.0231(5)	0.066(4)
C12	0.5595(6)	0.7800(5)	0.0798(4)	0.046(3)	H39A	0.2541	0.7814	0.0537	0.098
C13	0.6215(6)	0.7809(5)	0.0570(5)	0.054(3)	H39B	0.2189	0.7727	-0.0095	0.098
H13	0.6375	0.7376	0.0441	0.065	H39C	0.1647	0.7888	0.0301	0.098
C14	0.6608(6)	0.8425(6)	0.0523(5)	0.060(4)	C392	0.2998(6)	0.8904(5)	0.0008(4)	0.050(3)
C15	0.6344(6)	0.9047(5)	0.0713(4)	0.050(3)	H39D	0.3409	0.8750	0.0308	0.074
H15	0.6590	0.9482	0.0672	0.059	H39E	0.3058	0.9410	-0.0063	0.074
C16	0.5737(6)	0.9063(5)	0.0958(4)	0.041(3)	H39F	0.3012	0.8627	-0.0313	0.074
C17	0.5174(6)	0.7120(5)	0.0834(5)	0.053(3)	C393	0.1624(7)	0.9012(7)	-0.0327(4)	0.071(4)
H17A	0.5087	0.7069	0.1199	0.064	H39G	0.1128	0.8940	-0.0248	0.107
H17B	0.5479	0.6709	0.0766	0.064	H39H	0.1658	0.8727	-0.0641	0.107
C18	0.7281(8)	0.8445(6)	0.0260(6)	0.089(4)	H39I	0.1688	0.9516	-0.0404	0.107
C19	0.5477(6)	0.9775(5)	0.1158(5)	0.052(3)	C481	0.5353(8)	0.8317(9)	0.4729(5)	0.119(5)
C21	0.3555(6)	0.6632(5)	0.0972(4)	0.050(3)	H48A	0.5356	0.8434	0.5102	0.178
C22	0.3873(6)	0.6570(5)	0.0532(4)	0.052(3)	H48B	0.5771	0.8563	0.4624	0.178
C23	0.3672(7)	0.6002(6)	0.0182(5)	0.070(4)	H48C	0.5412	0.7802	0.4695	0.178
H23	0.3883	0.5971	-0.0123	0.084	C482	0.3999(8)	0.8149(7)	0.4566(5)	0.090(4)
C24	0.3176(8)	0.5478(6)	0.0261(5)	0.093(5)	H48D	0.3509	0.8304	0.4345	0.135
C25	0.2872(7)	0.5561(6)	0.0707(5)	0.074(4)	H48E	0.4027	0.8262	0.4944	0.135
H25	0.2532	0.5206	0.0771	0.088	H48F	0.4054	0.7635	0.4526	0.135
C26	0.3033(7)	0.6132(5)	0.1067(4)	0.061(3)	C483	0.4482(9)	0.9332(6)	0.4465(5)	0.092(5)
C27	0.4416(6)	0.7129(6)	0.0419(4)	0.056(3)	H48G	0.3991	0.9462	0.4232	0.138
H27A	0.4182	0.7604	0.0419	0.067	H48H	0.4880	0.9624	0.4375	0.138
H27B	0.4505	0.7046	0.0058	0.067	H48I	0.4471	0.9412	0.4841	0.138
C28	0.2934(10)	0.4870(8)	-0.0150(6)	0.127(5)	C491	0.6341(7)	0.7266(7)	0.3374(5)	0.081(4)
C29	0.2648(7)	0.6184(6)	0.1539(5)	0.072(4)	H49A	0.6741	0.7018	0.3249	0.122
C31	0.2727(6)	0.9086(5)	0.1155(4)	0.042(3)	H49B	0.6123	0.6946	0.3599	0.122
C32	0.2706(6)	0.9497(5)	0.1607(4)	0.040(3)	H49C	0.6556	0.7684	0.3584	0.122
C33	0.2136(6)	1.0002(5)	0.1567(4)	0.042(3)	C492	0.5402(7)	0.6820(6)	0.2569(5)	0.063(4)
H33	0.2115	10.272	0.1877	0.051	H49D	0.5815	0.6576	0.2457	0.094
C34	0.1597(6)	1.0128(5)	0.1095(4)	0.044(3)	H49E	0.5004	0.6944	0.2252	0.094
C35	0.1645(6)	0.9713(5)	0.0651(4)	0.050(3)	H49F	0.5193	0.6507	0.2804	0.094
H35	0.1279	0.9787	0.0323	0.060	C493	0.6086(7)	0.7969(6)	0.2529(5)	0.063(4)
C36	0.2200(6)	0.9196(5)	0.0665(4)	0.041(3)	H49G	0.6488	0.7698	0.2424	0.095
C37	0.3292(6)	0.9387(5)	0.2121(4)	0.039(3)	H49H	0.6304	0.8392	0.2732	0.095
H37A	0.3299	0.9808	0.2354	0.047	H49I	0.5707	0.8115	0.2207	0.095
H37B	0.3796	0.9350	0.2039	0.047	Na1	0.5463(3)	1.2400(3)	0.2646(2)	0.0915(18)
C38	0.0970(6)	1.0692(6)	0.1068(5)	0.057(3)	O5	0.5780(7)	1.2298(6)	0.1811(4)	0.161(5)
C39	0.2241(6)	0.8786(6)	0.0153(4)	0.052(3)	C51	0.5753(10)	1.2426(8)	0.1338(6)	0.123(6)



C41	0.4440(6)	0.8133(5)	0.2682(4)	0.038(3)	C52	0.5031(9)	1.2348(10)	0.0928(6)	0.145(7)
C42	0.3842(6)	0.8481(5)	0.2848(4)	0.038(3)	H52A	0.4630	12.205	0.1103	0.218
C43	0.3923(6)	0.8599(5)	0.3391(4)	0.043(3)	H52B	0.5089	11.984	0.0667	0.218
H43	0.3522	0.8832	0.3502	0.051	H52C	0.4896	12.802	0.0743	0.218
C44	0.4553(6)	0.8398(5)	0.3783(4)	0.045(3)	C53	0.6436(9)	1.2650(10)	0.1169(7)	0.150(7)
C45	0.5113(6)	0.8042(5)	0.3598(4)	0.047(3)	H53A	0.6865	12.672	0.1484	0.225
H45	0.5551	0.7888	0.3855	0.057	H53B	0.6353	13.121	0.1002	0.225
C46	0.5069(6)	0.7898(5)	0.3056(4)	0.041(3)	H53C	0.6547	12.307	0.0910	0.225
C47	0.3157(6)	0.8723(5)	0.2429(4)	0.040(3)	O6	0.4206(5)	1.2530(5)	0.2142(4)	0.117(4)
H47A	0.2740	0.8821	0.2607	0.048	C61	0.3631(8)	1.2221(7)	0.1915(6)	0.089(4)
H47B	0.2991	0.8332	0.2170	0.048	C62	0.2946(8)	1.2636(8)	0.1667(7)	0.143(7)
C48	0.4644(7)	0.8539(6)	0.4382(4)	0.059(3)	H62A	0.3064	13.145	0.1703	0.214
C49	0.5710(6)	0.7508(6)	0.2880(5)	0.054(3)	H62B	0.2543	12.526	0.1849	0.214
C181	0.7541(9)	0.7725(7)	0.0140(7)	0.141(6)	H62C	0.2778	12.513	0.1286	0.214
H18A	0.7118	0.7466	-0.0090	0.211	C63	0.3580(8)	1.1430(6)	0.1904(6)	0.107(5)
H18B	0.7724	0.7463	0.0476	0.211	H63A	0.4077	11.227	0.2070	0.160
H18C	0.7952	0.7772	-0.0046	0.211	H63B	0.3419	11.267	0.1531	0.160
C182	0.7053(8)	0.8876(8)	-0.0270(6)	0.119(5)	H63C	0.3210	11.276	0.2103	0.160
H18D	0.6892	0.9353	-0.0192	0.179	O7	0.5268(7)	1.1165(5)	0.2842(4)	0.121(4)
H18E	0.6635	0.8635	-0.0519	0.179	C71	0.5294(9)	1.0764(7)	0.3220(5)	0.097(5)
H18F	0.7488	0.8912	-0.0432	0.179	C72	0.5355(11)	0.9982(6)	0.3168(6)	0.142(8)
C183	0.7946(8)	0.8849(8)	0.0591(6)	0.121(5)	H72A	0.5317	0.9860	0.2790	0.213
H18G	0.7782	0.9327	0.0666	0.182	H72B	0.4945	0.9750	0.3292	0.213
H18H	0.8343	0.8885	0.0393	0.182	H72C	0.5844	0.9820	0.3386	0.213
H18I	0.8144	0.8599	0.0931	0.182	C73	0.5353(14)	1.1029(8)	0.3774(6)	0.188(11)
C191	0.5997(7)	1.0395(5)	0.1086(5)	0.066(4)	H73A	0.5297	11.547	0.3767	0.283
H19A	0.6519	10.290	0.1279	0.100	H73B	0.5849	10.900	0.4001	0.283
H19B	0.5827	10.832	0.1229	0.100	H73C	0.4953	10.814	0.3919	0.283
H19C	0.5977	10.458	0.0703	0.100	O8	0.5073(6)	1.2732(6)	0.3431(4)	0.126(4)
C192	0.5525(7)	0.9727(6)	0.1762(4)	0.066(4)	C81	0.4673(8)	1.3140(7)	0.3602(5)	0.085(4)
H19D	0.6048	0.9624	0.1954	0.099	C82	0.3998(8)	1.3462(8)	0.3249(6)	0.116(6)
H19E	0.5191	0.9347	0.1830	0.099	H82A	0.3977	13.334	0.2875	0.175
H19F	0.5366	10.181	0.1889	0.099	H82B	0.4024	13.980	0.3288	0.175
C193	0.4678(6)	0.9950(6)	0.0866(5)	0.061(4)	H82C	0.3543	13.285	0.3349	0.175
H19G	0.4646	0.9982	0.0480	0.092	C83	0.4827(9)	1.3266(8)	0.4187(5)	0.112(6)
H19H	0.4530	10.405	0.0996	0.092	H83A	0.5299	13.028	0.4365	0.169
H19I	0.4336	0.9575	0.0933	0.092	H83B	0.4409	13.076	0.4326	0.169
C281	0.2391(10)	0.4385(8)	-0.0034(7)	0.164(7)	H83C	0.4875	13.778	0.4258	0.169
H28A	0.2271	0.4023	-0.0317	0.246	O9	0.6731(5)	1.2061(6)	0.3061(5)	0.142(4)
H28B	0.1929	0.4643	-0.0018	0.246	C91	0.7194(8)	1.1629(8)	0.2987(6)	0.113(5)
H28C	0.2599	0.4154	0.0313	0.246	C92	0.7063(9)	1.1125(9)	0.2529(6)	0.139(7)
C282	0.3663(9)	0.4488(8)	-0.0195(7)	0.147(6)	H92A	0.6550	11.190	0.2306	0.209
H28D	0.4017	0.4834	-0.0285	0.220	H92B	0.7122	10.637	0.2666	0.209
H28E	0.3541	0.4126	-0.0477	0.220	H92C	0.7432	11.215	0.2313	0.209
H28F	0.3896	0.4261	0.0149	0.220	C93	0.7945(8)	1.1615(10)	0.3356(7)	0.146(7)
C283	0.2620(12)	0.5192(9)	-0.0722(7)	0.178(7)	H93A	0.7966	11.968	0.3641	0.220
H28G	0.2995	0.5517	-0.0808	0.267	H93B	0.8331	11.728	0.3158	0.220
H28H	0.2151	0.5452	-0.0729	0.267	H93C	0.8042	11.141	0.3516	0.220
H28I	0.2517	0.4808	-0.0988	0.267	O10	0.5823(7)	1.3633(5)	0.2710(5)	0.160(5)
C291	0.3248(8)	0.6227(7)	0.2081(5)	0.095(5)	C101	0.6376(9)	1.4029(8)	0.2803(7)	0.127(6)
H29A	0.2992	0.6262	0.2376	0.142	C102	0.6340(11)	1.4767(8)	0.3000(8)	0.169(8)
H29B	0.3567	0.6647	0.2082	0.142	H10A	0.5822	14.873	0.3026	0.254
H29C	0.3564	0.5798	0.2128	0.142	H10B	0.6487	15.100	0.2748	0.254
C292	0.2148(7)	0.6852(6)	0.1461(5)	0.083(4)	H10C	0.6686	14.817	0.3355	0.254
H29D	0.1901	0.6896	0.1760	0.125	C103	0.7115(9)	1.3802(9)	0.2719(9)	0.187(10)
H29E	0.1763	0.6815	0.1122	0.125	H10D	0.7080	13.310	0.2591	0.280
H29F	0.2463	0.7272	0.1450	0.125	H10E	0.7500	13.835	0.3058	0.280
C293	0.2126(8)	0.5557(7)	0.1568(6)	0.099(5)	H10F	0.7258	14.111	0.2451	0.280
H29G	0.1899	0.5619	0.1876	0.148	O11	0.5461(13)	1.4168(9)	0.1222(12)	0.315(14)
H29H	0.2419	0.5115	0.1610	0.148	C111	0.5057(13)	1.4534(9)	0.1430(11)	0.197(10)
H29I	0.1725	0.5535	0.1237	0.148	C112	0.4419(13)	1.4223(11)	0.1617(12)	0.256(14)
C381	0.0400(7)	1.0443(7)	0.1360(6)	0.095(5)	H11A	0.4415	13.706	0.1568	0.384
H38A	0.0655	10.321	0.1731	0.143	H11B	0.3941	14.423	0.1408	0.384
H38B	0.0139	10.023	0.1179	0.143	H11C	0.4477	14.334	0.1998	0.384
H38C	0.0030	10.822	0.1362	0.143	C113	0.5123(12)	1.5307(8)	0.1441(9)	0.194(10)
C382	0.1326(7)	1.1390(6)	0.1329(5)	0.081(4)	H11D	0.5560	15.448	0.1303	0.291
H38D	0.1705	11.558	0.1142	0.122	H11E	0.5191	15.476	0.1811	0.291
H38E	0.1569	11.305	0.1708	0.122	H11F	0.4661	15.515	0.1215	0.291

Na(thf)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Aletpat

Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-332  
 Dateinamen : tis36.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 53:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis36

Strukturkennzeichen	tis36	
Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>140</sub> AlCl <sub>4</sub> NaO <sub>8</sub>	
Molmasse	1493.74	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 27.565(3) Å	α = 90°
	b = 12.7501(14) Å	β = 118.703(3)°
	c = 28.360(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	8742.8(17) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.135 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.201 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.250 x 0.190 x 0.180 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.637 bis 25.444°	
Indexgrenzen	-33 ≤ h ≤ 33, -15 ≤ k ≤ 15, -33 ≤ l ≤ 34	
Gemessene Reflexe	27714	
Unabhängige Reflexe	8056 (R(int) = 0.0453)	
Beobachtete Reflexe	5130 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.80	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriants/Parameter	8056 / 991 / 597	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.108, wR2 = 0.336	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.69 und -0.58 eÅ <sup>-3</sup>	

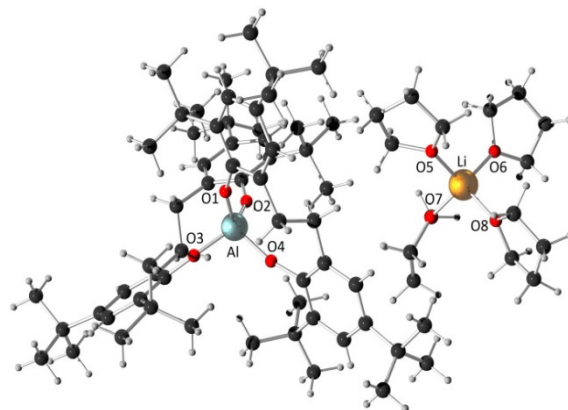
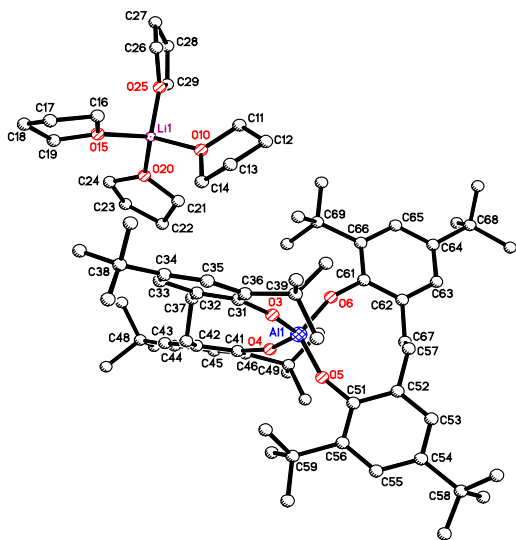
**Tabelle 54:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis36.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis36.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	0.0000	0.7092(2)	0.7500	0.0282(5)	C294	0.0786(9)	0.8185(17)	0.6691(10)	0.094(7)
Na1	-0.2500	0.2500	0.5000	0.0803(11)	H29I	0.1128	0.7887	0.6979	0.141
O1	-0.0417(1)	0.6251(2)	0.7630(1)	0.0369(8)	H29J	0.0850	0.8420	0.6396	0.141
O2	-0.0302(1)	0.7969(2)	0.6967(1)	0.0357(7)	H29K	0.0495	0.7650	0.6558	0.141
O3	-0.2801(2)	0.4085(4)	0.4572(2)	0.0884(14)	C28B	-0.1469(5)	0.8288(11)	0.4691(5)	0.068(4)
O4	-0.1699(2)	0.2591(4)	0.4911(2)	0.0832(14)	C285	-0.2035(7)	0.8842(17)	0.4494(7)	0.075(6)
C11	-0.0891(2)	0.5903(3)	0.7592(2)	0.0307(9)	H28L	-0.1975	0.9555	0.4640	0.113
C12	-0.1397(2)	0.6313(4)	0.7194(2)	0.0328(9)	H28M	-0.2259	0.8447	0.4616	0.113
C13	-0.1889(2)	0.5965(4)	0.7161(2)	0.0399(11)	H28N	-0.2229	0.8874	0.4100	0.113
H13	-0.2227	0.6257	0.6894	0.048	C286	-0.1155(8)	0.8929(18)	0.4465(7)	0.098(6)
C14	-0.1907(2)	0.5201(4)	0.7505(2)	0.0435(11)	H28O	-0.1083	0.9635	0.4621	0.147
C15	-0.1398(2)	0.4802(4)	0.7887(2)	0.0414(11)	H28P	-0.1378	0.8979	0.4073	0.147
H15	-0.1398	0.4279	0.8125	0.050	H28Q	-0.0803	0.8583	0.4557	0.147
C16	-0.0889(2)	0.5113(4)	0.7944(2)	0.0359(10)	C287	-0.1592(7)	0.7178(12)	0.4442(6)	0.085(5)
C17	-0.1400(2)	0.7100(4)	0.6794(2)	0.0365(10)	H28R	-0.1862	0.6832	0.4528	0.102
H17A	-0.1153	0.7693	0.6990	0.044	H28S	-0.1765	0.7242	0.4046	0.102
H17B	-0.1779	0.7381	0.6578	0.044	C288	-0.1088(11)	0.650(2)	0.4637(12)	0.134(12)
C18	-0.2453(3)	0.4808(6)	0.7446(3)	0.0514(19)	H28T	-0.1195	0.5804	0.4470	0.201
C181	-0.2388(3)	0.3892(6)	0.7825(3)	0.068(2)	H28U	-0.0915	0.6425	0.5029	0.201
H18A	-0.2753	0.3678	0.7769	0.101	H28V	-0.0825	0.6819	0.4541	0.201
H18B	-0.2159	0.4114	0.8199	0.101	C29B	0.0172(5)	0.9298(9)	0.6464(5)	0.054(3)
H18C	-0.2211	0.3299	0.7748	0.101	C295	0.0674(4)	0.8586(11)	0.6807(5)	0.058(4)
C182	-0.2835(3)	0.4411(8)	0.6870(3)	0.084(3)	H29L	0.1009	0.9015	0.6985	0.087
H18D	-0.3183	0.4161	0.6842	0.126	H29M	0.0717	0.8068	0.6575	0.087
H18E	-0.2652	0.3835	0.6786	0.126	H29N	0.0613	0.8224	0.7080	0.087
H18F	-0.2910	0.4986	0.6614	0.126	C296	0.0327(7)	0.9898(13)	0.6081(7)	0.075(5)
C183	-0.2736(4)	0.5719(7)	0.7562(4)	0.085(3)	H29O	0.0681	10.261	0.6292	0.112
H18G	-0.2825	0.6263	0.7284	0.102	H29P	0.0038	10.412	0.5874	0.112
H18H	-0.3090	0.5467	0.7531	0.102	H29Q	0.0361	0.9401	0.5835	0.112
C184	-0.2410(5)	0.6206(10)	0.8095(5)	0.110(4)	C297	0.0111(6)	1.0067(10)	0.6840(6)	0.081(4)
H18I	-0.2622	0.6781	0.8137	0.165	H29R	0.0087	0.9628	0.7116	0.097
H18J	-0.2063	0.6480	0.8127	0.165	H29S	0.0471	10.435	0.7027	0.097
H18K	-0.2327	0.5680	0.8376	0.165	C298	-0.0303(15)	1.088(3)	0.6708(16)	0.139(15)
C19	-0.0352(2)	0.4623(4)	0.8378(2)	0.0487(12)	H29T	-0.0230	11.261	0.7034	0.208
C191	-0.0464(2)	0.3696(5)	0.8666(3)	0.0697(18)	H29U	-0.0670	10.552	0.6553	0.208
H19A	-0.0685	0.3161	0.8402	0.104	H29V	-0.0290	11.360	0.6446	0.208
H19B	-0.0666	0.3951	0.8849	0.104	C29S	0.0111(6)	1.0067(10)	0.6840(6)	0.081(4)
H19C	-0.0111	0.3390	0.8931	0.104	H29Z	-0.0247	10.425	0.6623	0.097
C192	-0.0004(2)	0.4182(5)	0.8134(2)	0.0625(15)	H29Z	0.0068	0.9636	0.7108	0.097
H19D	-0.0219	0.3653	0.7862	0.094	C299	0.0464(10)	1.080(2)	0.7112(10)	0.078(6)
H19E	0.0332	0.3859	0.8418	0.094	H29W	0.0277	11.350	0.7206	0.117
H19F	0.0097	0.4751	0.7966	0.094	H29X	0.0617	11.103	0.6894	0.117
C193	-0.0012(2)	0.5452(5)	0.8801(2)	0.0579(14)	H29Y	0.0765	10.501	0.7441	0.117
H19G	0.0349	0.5137	0.9056	0.069	C18B	-0.2468(12)	0.501(2)	0.7529(10)	0.078(7)
H19H	0.0064	0.6040	0.8618	0.069	C185	-0.2582(16)	0.384(2)	0.7390(17)	0.109(10)
C194	-0.0272(3)	0.5890(7)	0.9119(3)	0.084(2)	H18L	-0.2619	0.3711	0.7034	0.163
H19I	-0.0023	0.6408	0.9377	0.126	H18M	-0.2926	0.3638	0.7389	0.163
H19J	-0.0339	0.5320	0.9313	0.126	H18N	-0.2275	0.3422	0.7659	0.163
H19K	-0.0624	0.6227	0.8874	0.126	C186	-0.2962(9)	0.564(3)	0.7113(12)	0.078(9)
C21	-0.0551(2)	0.8004(4)	0.6431(2)	0.0380(10)	H18O	-0.2987	0.5564	0.6759	0.116
C22	-0.1023(2)	0.7364(4)	0.6126(2)	0.0409(11)	H18P	-0.2911	0.6388	0.7215	0.116
C23	-0.1281(2)	0.7397(5)	0.5576(2)	0.0637(17)	H18Q	-0.3303	0.5387	0.7101	0.116
H23	-0.1597	0.6971	0.5378	0.076	C187	-0.2415(12)	0.515(3)	0.8090(10)	0.093(9)
C24	-0.1093(3)	0.8038(6)	0.5299(2)	0.0756(19)	H18R	-0.2792	0.5171	0.8048	0.112
C25	-0.0641(2)	0.8666(5)	0.5605(2)	0.0650(16)	H18S	-0.2232	0.4512	0.8302	0.112
H25	-0.0512	0.9115	0.5422	0.078	C188	-0.211(2)	0.607(4)	0.8405(18)	0.124(16)
C26	-0.0364(2)	0.8682(4)	0.6160(2)	0.0503(13)	H18T	-0.2101	0.6062	0.8754	0.186
C27	-0.1208(2)	0.6613(4)	0.6415(2)	0.0400(11)	H18U	-0.2293	0.6711	0.8210	0.186
H27A	-0.0899	0.6127	0.6627	0.048	H18V	-0.1729	0.6052	0.8461	0.186
H27B	-0.1516	0.6188	0.6142	0.048	C31	-0.3362(3)	0.4306(6)	0.4199(3)	0.0832(19)
C28	-0.1294(4)	0.7690(11)	0.4659(4)	0.067(3)	H31A	-0.3543	0.4675	0.4380	0.100
C281	-0.1267(7)	0.6504(12)	0.4528(8)	0.076(4)	H31B	-0.3566	0.3649	0.4039	0.100
H28A	-0.1465	0.6081	0.4669	0.114	C32	-0.3349(3)	0.4991(6)	0.3774(3)	0.089(2)
H28B	-0.0879	0.6278	0.4695	0.114	H32A	-0.3679	0.5451	0.3603	0.107
H28C	-0.1438	0.6410	0.4137	0.114	H32B	-0.3325	0.4569	0.3493	0.107

## Anhang

C282	-0.0984(7)	0.8315(14)	0.4446(7)	0.093(5)	C33	-0.2828(3)	0.5617(6)	0.4098(3)	0.090(2)
H28D	-0.0592	0.8117	0.4636	0.139	H33A	-0.2658	0.5829	0.3875	0.108
H28E	-0.1020	0.9064	0.4501	0.139	H33B	-0.2906	0.6253	0.4251	0.108
H28F	-0.1135	0.8176	0.4061	0.139	C34	-0.2460(3)	0.4872(6)	0.4535(4)	0.093(2)
C283	-0.1917(4)	0.7940(11)	0.4388(4)	0.072(4)	H34A	-0.2186	0.4555	0.4446	0.112
H28G	-0.2076	0.7823	0.3996	0.087	H34B	-0.2259	0.5248	0.4881	0.112
H28H	-0.2096	0.7436	0.4522	0.087	C41	-0.1165(4)	0.3049(11)	0.5223(4)	0.139(4)
C284	-0.2062(11)	0.9022(18)	0.4474(14)	0.146(12)	H41A	-0.0970	0.2722	0.5583	0.167
H28I	-0.2465	0.9099	0.4293	0.220	H41B	-0.1196	0.3812	0.5266	0.167
H28J	-0.1905	0.9531	0.4326	0.220	C42	-0.0872(5)	0.2851(18)	0.4925(6)	0.223(9)
H28K	-0.1912	0.9148	0.4860	0.220	H42A	-0.0760	0.3526	0.4833	0.268
C29	0.0069(7)	0.9611(14)	0.6483(8)	0.064(4)	H42B	-0.0533	0.2442	0.5150	0.268
C291	-0.0134(7)	1.0342(17)	0.6781(8)	0.076(5)	C43	-0.1187(7)	0.233(2)	0.4481(7)	0.257(12)
H29A	-0.0213	0.9930	0.7028	0.114	H43A	-0.1014	0.1646	0.4484	0.308
H29B	-0.0471	10.701	0.6521	0.114	H43B	-0.1234	0.2732	0.4164	0.308
H29C	0.0153	10.863	0.6985	0.114	C44	-0.1736(5)	0.2156(11)	0.4454(5)	0.149(5)
C292	0.0192(10)	1.0305(18)	0.6107(9)	0.075(6)	H44A	-0.2033	0.2500	0.4131	0.179
H29D	0.0323	0.9864	0.5908	0.113	H44B	-0.1818	0.1398	0.4438	0.179
H29E	0.0478	10.820	0.6322	0.113	C51	-0.1437(3)	0.3751(6)	0.6706(4)	0.096(2)
H29F	-0.0146	10.672	0.5854	0.113	H51A	-0.1083	0.4125	0.6817	0.115
C293	0.0613(7)	0.9089(13)	0.6903(7)	0.064(4)	H51B	-0.1633	0.4118	0.6872	0.115
H29G	0.0911	0.9620	0.7039	0.077	Cl1	-0.1294(2)	0.2542(2)	0.6950(2)	0.202(2)
H29H	0.0566	0.8849	0.7210	0.077	Cl2	-0.1831(2)	0.3852(3)	0.6017(1)	0.1635(14)

## Li(thf)<sub>4</sub>-Aletbat (31) (CCDC 999513)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : SM22  
 Dateinamen : tis12.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 55:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis12

Strukturkennzeichen	tis12	
Summenformel	C <sub>77</sub> H <sub>122</sub> AlCl <sub>2</sub> LiO <sub>8</sub>	
Molmasse	1280.57	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 16.4252(10) Å	α = 90°
	b = 16.4896(10) Å	β = 102.666(1)°
	c = 29.6929(18) Å	γ = 90°
Zellvolumen	7846.5(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.084 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.143 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.26 x 0.23 x 0.19 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.31 bis 26.37°	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -37 ≤ l ≤ 37	
Gemessene Reflexe	141901	
Unabhängige Reflexe	16037 (R(int) = 0.0474)	
Beobachtete Reflexe	11230 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriktions/Parameter	16037 / 1065 / 856	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.079, wR2 = 0.211	
Max/min Restelektronendichte	0.71 und -0.57 eÅ <sup>-3</sup>	

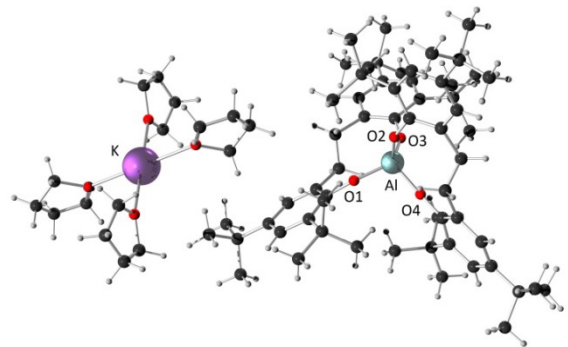
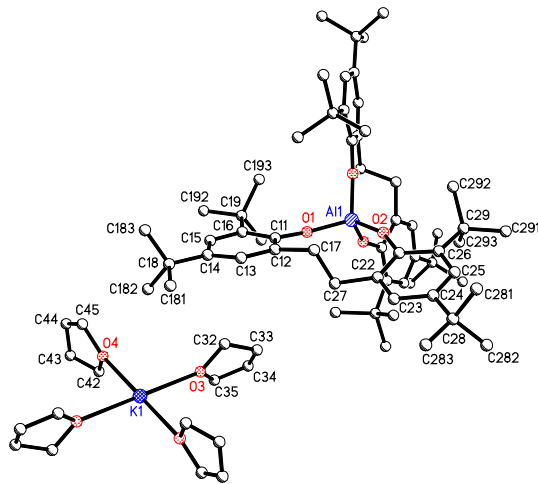
**Tabelle 56:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis12. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis12. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Li1	1.0377(4)	0.6625(4)	0.3056(2)	0.0608(14)	C381	1.0715(3)	0.3717(3)	0.4327(1)	0.0949(14)
O10	1.1101(1)	0.5719(1)	0.3011(1)	0.0618(6)	C382	0.9299(4)	0.4142(5)	0.4089(2)	0.153(3)
C11	1.1925(2)	0.5772(2)	0.2928(2)	0.0697(10)	C383	0.9649(6)	0.2685(4)	0.4297(2)	0.181(4)
C12	1.2338(3)	0.4964(3)	0.3055(2)	0.0790(12)	C391	1.1746(2)	0.2433(2)	0.2632(1)	0.0571(8)
C13	1.1858(3)	0.4618(3)	0.3381(2)	0.0891(14)	C392	1.0962(2)	0.1148(2)	0.2699(1)	0.0617(9)
C14	1.0985(3)	0.4912(2)	0.3173(2)	0.0767(11)	C393	1.1884(2)	0.1756(3)	0.3389(1)	0.0729(11)
O15	1.0150(2)	0.6642(2)	0.3662(1)	0.0862(9)	C481	0.6101(3)	0.5660(3)	0.1340(2)	0.0904(13)
C16	1.0795(4)	0.6441(5)	0.4073(2)	0.139(3)	C482	0.5122(2)	0.4537(3)	0.1338(1)	0.0832(12)
C17	1.0392(5)	0.6480(5)	0.4462(2)	0.136(2)	C483	0.5383(3)	0.5033(3)	0.0597(1)	0.0886(15)
C18	0.9702(5)	0.6995(7)	0.4310(2)	0.213(5)	C491	0.8566(2)	0.3274(2)	0.0363(1)	0.0554(8)
C19	0.9456(3)	0.6954(4)	0.3805(2)	0.118(2)	C492	0.7678(2)	0.2069(2)	0.0429(1)	0.0620(9)
O20	0.9354(1)	0.6505(2)	0.2597(1)	0.0650(6)	C493	0.7082(2)	0.3243(3)	-0.0049(1)	0.0678(10)
C21	0.9290(2)	0.5980(2)	0.2207(2)	0.0766(11)	C581	1.1130(2)	-0.2036(2)	0.1215(2)	0.0870(14)
C22	0.8432(3)	0.6063(3)	0.1925(2)	0.0932(15)	C582	1.0006(3)	-0.1854(2)	0.0510(1)	0.0781(11)
C23	0.8101(3)	0.6820(3)	0.2085(2)	0.0901(14)	C583	0.9690(3)	-0.2501(2)	0.1202(1)	0.0674(10)
C24	0.8579(3)	0.6933(3)	0.2555(2)	0.0878(13)	C591	0.8054(2)	-0.0749(2)	0.1902(1)	0.0606(9)
O25	1.0919(2)	0.7616(2)	0.2953(1)	0.0779(8)	C592	0.8771(2)	0.0463(2)	0.2283(1)	0.0542(8)
C26	1.1578(4)	0.8051(3)	0.3259(2)	0.1081(17)	C593	0.7768(2)	0.0586(2)	0.1520(1)	0.0506(7)
C27	1.1601(4)	0.8871(4)	0.3054(3)	0.125(2)	C681	1.3100(3)	0.4111(4)	0.0400(2)	0.087(2)
C28	1.1102(5)	0.8832(3)	0.2594(2)	0.133(2)	C682	1.2576(4)	0.2925(3)	-0.0092(2)	0.0783(19)
C29	1.0662(5)	0.8088(4)	0.2559(2)	0.152(3)	C683	1.1807(4)	0.4218(4)	-0.0220(2)	0.0797(17)
Al1	0.9540(1)	0.2381(1)	0.1630(1)	0.0310(2)	C684	1.1842(13)	0.354(2)	-0.0338(5)	0.113(13)
O3	0.9892(1)	0.2531(1)	0.2212(1)	0.0470(5)	C685	1.2628(17)	0.4560(8)	0.0198(11)	0.113(13)
O4	0.8558(1)	0.2700(1)	0.1356(1)	0.0488(5)	C686	1.3102(11)	0.3129(12)	0.0245(7)	0.071(7)
O5	0.9466(1)	0.1349(1)	0.1566(1)	0.0490(5)	C691	1.1156(3)	0.5393(2)	0.1277(2)	0.0793(12)
O6	1.0246(1)	0.2902(1)	0.1397(1)	0.0497(5)	C692	1.0964(2)	0.4405(2)	0.1871(1)	0.0595(8)
C31	0.9933(2)	0.2811(2)	0.2650(1)	0.0311(8)	C693	0.9791(2)	0.4705(2)	0.1197(1)	0.0581(8)
C32	0.9346(1)	0.3366(1)	0.2733(1)	0.0316(7)	C71	1.1739(5)	0.0054(6)	-0.0336(2)	0.077(3)
C33	0.9333(1)	0.3588(2)	0.3183(1)	0.0380(7)	Cl1	1.1779(4)	-0.0088(2)	0.0246(1)	0.178(2)
C34	0.9907(2)	0.3254(2)	0.3550(1)	0.0466(11)	Cl2	1.2424(2)	0.0828(2)	-0.0384(1)	0.1364(14)
C35	1.0494(2)	0.2698(2)	0.3468(1)	0.0476(7)	C71B	1.1791(11)	0.022(2)	-0.0283(8)	0.121(14)

## Anhang

C36	1.0507(2)	0.2477(2)	0.3018(1)	0.0394(6)	C11B	1.1217(4)	-0.0128(4)	0.0090(2)	0.118(2)
C37	0.8736(2)	0.3736(2)	0.2333(1)	0.0315(7)	C12B	1.2857(7)	0.0304(7)	-0.0174(4)	0.201(4)
C38	0.9847(3)	0.3415(3)	0.4062(1)	0.0798(12)	C31B	0.9832(5)	0.2549(5)	0.2661(2)	0.0311(8)
C39	1.1266(2)	0.1958(2)	0.2934(1)	0.0461(7)	C32B	0.9093(4)	0.2846(5)	0.2752(2)	0.0316(7)
C41	0.7844(2)	0.3146(2)	0.1281(1)	0.0340(9)	C33B	0.9054(4)	0.3057(5)	0.3201(2)	0.0380(7)
C42	0.7556(1)	0.3426(2)	0.1660(1)	0.0328(7)	C34B	0.9755(5)	0.2971(6)	0.3557(2)	0.0466(11)
C43	0.6885(1)	0.3959(2)	0.1596(1)	0.0373(8)	C35B	1.0494(5)	0.2674(8)	0.3466(3)	0.0476(7)
C44	0.6503(2)	0.4212(2)	0.1154(1)	0.0450(9)	C36B	1.0533(4)	0.2463(7)	0.3018(3)	0.0394(6)
C45	0.6791(3)	0.3933(3)	0.0775(1)	0.0389(9)	C37B	0.8345(6)	0.2991(6)	0.2359(3)	0.036(2)
C46	0.7462(3)	0.3399(3)	0.0839(1)	0.0372(6)	C41B	0.7982(5)	0.3327(6)	0.1256(3)	0.0340(9)
C47	0.7993(2)	0.3177(2)	0.2143(1)	0.0322(7)	C42B	0.7846(4)	0.3800(5)	0.1620(2)	0.0328(7)
C48	0.5790(2)	0.4864(2)	0.1095(1)	0.0558(8)	C43B	0.7143(4)	0.4293(5)	0.1560(2)	0.0373(8)
C49	0.7690(2)	0.2996(2)	0.0401(1)	0.0447(6)	C44B	0.6577(6)	0.4311(8)	0.1137(3)	0.0450(9)
C51	0.9685(2)	0.0577(1)	0.1490(1)	0.0289(8)	C45B	0.6713(8)	0.3838(10)	0.0774(2)	0.0389(9)
C52	1.0366(1)	0.0445(1)	0.1293(1)	0.0303(7)	C46B	0.7416(8)	0.3345(9)	0.0833(2)	0.0372(6)
C53	1.0546(1)	-0.0334(1)	0.1164(1)	0.0333(7)	C47B	0.8429(6)	0.3760(6)	0.2088(3)	0.034(2)
C54	1.0045(2)	-0.0981(1)	0.1234(1)	0.0378(9)	C51B	0.9503(5)	0.0604(4)	0.1360(3)	0.0289(8)
C55	0.9364(3)	-0.0849(2)	0.1432(2)	0.0369(6)	C52B	1.0007(5)	0.0491(3)	0.1045(2)	0.0303(7)
C56	0.9184(2)	-0.0070(2)	0.1560(2)	0.0340(5)	C53B	1.0213(5)	-0.0289(4)	0.0932(3)	0.0333(7)
C57	1.0910(2)	0.1152(2)	0.1217(1)	0.0318(7)	C54B	0.9915(7)	-0.0955(3)	0.1133(4)	0.0378(9)
C58	1.0212(2)	-0.1838(2)	0.1040(1)	0.0505(7)	C55B	0.9411(9)	-0.0842(4)	0.1448(5)	0.0369(6)
C59	0.8455(2)	0.0057(2)	0.1814(1)	0.0392(6)	C56B	0.9205(7)	-0.0062(6)	0.1561(4)	0.0340(5)
C61	1.0698(2)	0.3100(2)	0.1083(1)	0.0315(9)	C57B	1.0320(6)	0.1207(6)	0.0813(3)	0.040(2)
C62	1.0896(2)	0.2499(1)	0.0797(1)	0.0323(7)	C61B	1.0896(6)	0.3069(5)	0.1179(3)	0.0315(9)
C63	1.1423(2)	0.2672(2)	0.0501(1)	0.0366(8)	C62B	1.1270(5)	0.2448(4)	0.0980(3)	0.0323(7)
C64	1.1752(3)	0.3447(2)	0.0492(1)	0.0418(7)	C63B	1.1741(5)	0.2630(5)	0.0657(3)	0.0366(8)
C65	1.1554(4)	0.4048(2)	0.0778(2)	0.0411(9)	C64B	1.1837(8)	0.3431(6)	0.0533(4)	0.0418(7)
C66	1.1027(3)	0.3875(2)	0.1073(2)	0.0390(6)	C65B	1.1462(12)	0.4051(4)	0.0732(6)	0.0411(9)
C67	1.0505(2)	0.1666(2)	0.0794(1)	0.0324(7)	C66B	1.0992(10)	0.3870(4)	0.1055(5)	0.0390(6)
C68	1.2323(2)	0.3669(2)	0.0152(1)	0.0529(7)	C67B	1.1130(6)	0.1572(5)	0.1096(3)	0.036(2)
C69	1.0736(2)	0.4582(2)	0.1352(1)	0.0478(7)					

## K(thf)<sub>4</sub>-Aletbat (32)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-431  
 Dateinamen : tis49.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

Tabelle 57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis49

Strukturkennzeichen	tis49
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>120</sub> AlKO <sub>8</sub>
Molmasse	1227.79
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	4
Gitterkonstanten	a = 27.614(4) Å      α = 90 ° b = 11.7562(14) Å      β = 114.869(3) ° c = 26.002(3) Å      γ = 90 °
Zellvolumen	7658.4(16) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.065 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient μ	0.130 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.120 x 0.100 x 0.080 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.626 bis 19.739 °
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 26, -11 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	28332
Unabhängige Reflexe	3426 (R(int) = 0.1165)
Beobachtete Reflexe	2204 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.81
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	3426 / 520 / 492
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.100, wR2 = 0.270
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.50 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 58: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis49. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis49. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

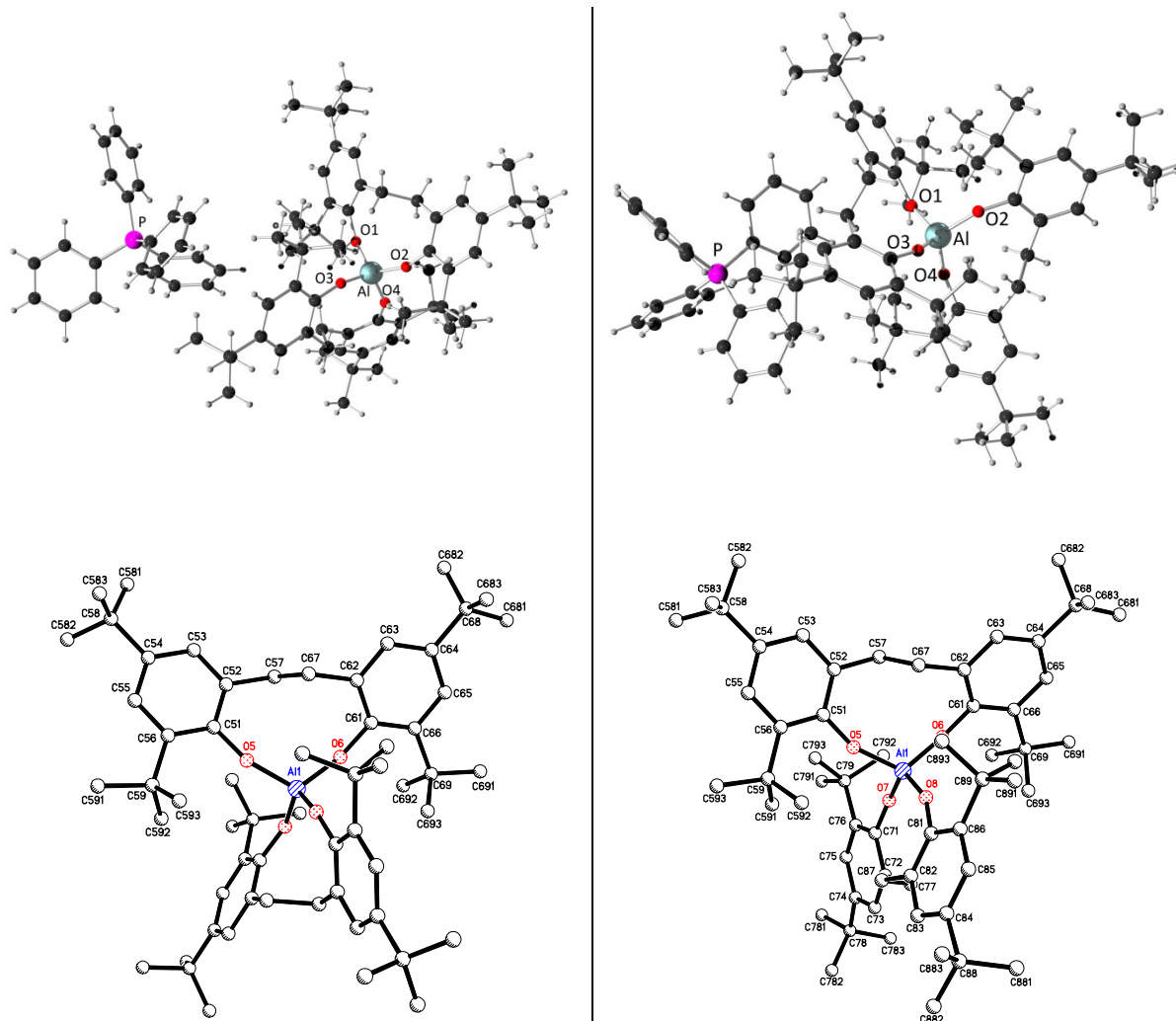
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Al1	0.5000	0.8534(3)	0.7500	0.0470(10)	H29A	0.4891	12.158	0.9173	0.159
O1	0.4747(2)	0.7621(4)	0.6930(2)	0.0566(15)	H29B	0.4356	12.582	0.8658	0.159
O2	0.4571(2)	0.9432(4)	0.7626(2)	0.0580(15)	H29C	0.4333	11.566	0.9057	0.159
C11	0.4433(3)	0.7298(7)	0.6396(3)	0.0466(19)	C292	0.4992(4)	1.1641(9)	0.8240(4)	0.094(3)
C12	0.3932(3)	0.7776(8)	0.6118(4)	0.065(2)	H29D	0.5322	11.904	0.8550	0.142
C13	0.3597(3)	0.7411(9)	0.5582(4)	0.078(3)	H29E	0.5077	11.095	0.8006	0.142
H13	0.3253	0.7747	0.5399	0.094	H29F	0.4802	12.292	0.8008	0.142
C14	0.3740(3)	0.6576(8)	0.5301(3)	0.061(2)	C293	0.4944(4)	1.0076(9)	0.8866(4)	0.086(3)
C15	0.4250(3)	0.6198(7)	0.5565(3)	0.054(2)	H29G	0.5276	10.362	0.9166	0.130
H15	0.4369	0.5673	0.5366	0.065	H29H	0.4726	0.9718	0.9036	0.130
C16	0.4610(3)	0.6517(7)	0.6104(3)	0.0495(19)	H29I	0.5028	0.9514	0.8637	0.130
C17	0.3760(3)	0.8830(7)	0.6404(3)	0.063(2)	K1	0.2500	0.2500	0.5000	0.212(3)
H17A	0.4057	0.9384	0.6566	0.076	O3	0.3247(14)	1.311(3)	0.6005(12)	0.190(15)
H17B	0.3445	0.9224	0.6118	0.076	C32	0.347(2)	1.423(3)	0.6161(13)	0.23(2)
C18	0.3374(4)	0.6165(10)	0.4706(4)	0.084(3)	H32A	0.3755	14.363	0.6033	0.279
C19	0.5191(4)	0.6074(9)	0.6363(4)	0.080(3)	H32B	0.3189	14.818	0.5987	0.279
C21	0.4112(3)	0.9819(7)	0.7618(3)	0.051(2)	C33	0.368(2)	1.428(3)	0.6754(13)	0.20(2)
C22	0.3633(3)	0.9396(8)	0.7238(4)	0.066(2)	H33A	0.3990	14.789	0.6908	0.245
C23	0.3154(3)	0.9826(8)	0.7209(4)	0.074(3)	H33B	0.3402	14.571	0.6875	0.245
H23	0.2828	0.9510	0.6944	0.089	C34	0.3817(16)	1.319(3)	0.6943(11)	0.183(16)
C24	0.3142(3)	1.0702(7)	0.7556(4)	0.063(2)	H34A	0.3719	13.027	0.7261	0.220
C25	0.3626(3)	1.1051(7)	0.7963(3)	0.058(2)	H34B	0.4208	13.092	0.7081	0.220
H25	0.3624	11.612	0.8225	0.069	C35	0.3553(11)	1.243(2)	0.6499(13)	0.131(9)
C26	0.4119(3)	1.0644(7)	0.8019(3)	0.053(2)	H35A	0.3315	11.924	0.6593	0.158
C27	0.3632(3)	0.8349(7)	0.6854(4)	0.067(2)	H35B	0.3814	11.951	0.6428	0.158
H27A	0.3903	0.7780	0.7079	0.080	O4	0.3261(10)	1.154(2)	0.4764(10)	0.153(11)
H27B	0.3277	0.7978	0.6691	0.080	C42	0.3439(12)	1.0438(19)	0.4999(11)	0.144(9)
C28	0.2619(4)	1.1212(10)	0.7511(5)	0.091(3)	H42A	0.3705	10.505	0.5398	0.172
C29	0.4635(3)	1.1062(8)	0.8489(4)	0.073(2)	H42B	0.3135	0.9980	0.4990	0.172
C181	0.2823(5)	0.6511(16)	0.4519(5)	0.190(7)	C43	0.3668(10)	0.9921(17)	0.4671(11)	0.143(9)

## Anhang

H18A	0.2696	0.6299	0.4805	0.284	H43A	0.3979	0.9452	0.4913	0.172
H18B	0.2796	0.7337	0.4464	0.284	H43B	0.3405	0.9426	0.4379	0.172
H18C	0.2604	0.6132	0.4160	0.284	C44	0.3825(14)	1.078(2)	0.4422(17)	0.159(13)
C182	0.3365(6)	0.4854(13)	0.4703(6)	0.165(5)	H44A	0.3760	10.567	0.4031	0.191
H18D	0.3729	0.4564	0.4827	0.248	H44B	0.4211	10.930	0.4639	0.191
H18E	0.3215	0.4581	0.4961	0.248	C45	0.3532(15)	1.177(2)	0.4413(15)	0.186(16)
H18F	0.3145	0.4582	0.4318	0.248	H45A	0.3272	11.942	0.4021	0.224
C183	0.3581(5)	0.6468(12)	0.4287(4)	0.124(4)	H45B	0.3774	12.429	0.4561	0.224
H18G	0.3954	0.6224	0.4425	0.187	O3B	0.3172(8)	1.350(2)	0.5874(10)	0.136(10)
H18H	0.3367	0.6089	0.3927	0.187	C32B	0.3099(10)	1.450(3)	0.6157(12)	0.151(13)
H18I	0.3559	0.7294	0.4230	0.187	H32C	0.3002	15.162	0.5898	0.182
C191	0.5297(4)	0.5431(10)	0.6919(5)	0.113(4)	H32D	0.2811	14.370	0.6282	0.182
H19A	0.5047	0.4794	0.6838	0.169	C33B	0.3584(13)	1.470(4)	0.6626(17)	0.21(2)
H19B	0.5664	0.5142	0.7084	0.169	H33C	0.3760	15.379	0.6559	0.252
H19C	0.5248	0.5951	0.7188	0.169	H33D	0.3520	14.830	0.6968	0.252
C192	0.5297(4)	0.5256(10)	0.5952(5)	0.118(4)	C34B	0.3909(14)	1.375(4)	0.6705(15)	0.21(2)
H19D	0.5053	0.4606	0.5864	0.178	H34C	0.3895	13.258	0.7008	0.246
H19E	0.5237	0.5662	0.5601	0.178	H34D	0.4283	13.988	0.6815	0.246
H19F	0.5666	0.4986	0.6131	0.178	C35B	0.3714(12)	1.317(4)	0.6188(17)	0.20(2)
C193	0.5579(4)	0.7071(9)	0.6486(5)	0.099(3)	H35C	0.3736	12.335	0.6255	0.242
H19G	0.5947	0.6783	0.6650	0.148	H35D	0.3928	13.359	0.5976	0.242
H19H	0.5511	0.7475	0.6133	0.148	O4B	0.3184(12)	1.138(4)	0.4759(12)	0.18(2)
H19I	0.5530	0.7593	0.6754	0.148	C42B	0.3753(13)	1.139(8)	0.5054(13)	0.28(4)
C281	0.2644(5)	1.2514(12)	0.7448(7)	0.165(5)	H42C	0.3882	12.170	0.5179	0.340
H28A	0.2972	12.810	0.7750	0.248	H42D	0.3872	10.890	0.5392	0.340
H28B	0.2642	12.691	0.7078	0.248	C43B	0.3954(11)	1.099(6)	0.4673(13)	0.22(4)
H28C	0.2334	12.869	0.7474	0.248	H43C	0.4264	11.453	0.4704	0.267
C282	0.2575(5)	1.1100(14)	0.8078(5)	0.148(5)	H43D	0.4071	10.189	0.4761	0.267
H28D	0.2894	11.426	0.8381	0.223	C44B	0.3551(12)	1.107(5)	0.4132(10)	0.139(16)
H28E	0.2258	11.509	0.8056	0.223	H44C	0.3531	10.355	0.3921	0.166
H28F	0.2545	10.295	0.8157	0.223	H44D	0.3624	11.703	0.3925	0.166
C283	0.2143(4)	1.0724(13)	0.7077(6)	0.154(5)	C45B	0.3071(11)	1.125(6)	0.4174(12)	0.22(3)
H28G	0.1828	11.102	0.7080	0.231	H45C	0.2827	10.602	0.4009	0.260
H28H	0.2149	10.830	0.6706	0.231	H45D	0.2897	11.949	0.3964	0.260
H28I	0.2129	0.9910	0.7150	0.231	O5	0.3049(12)	1.173(3)	0.6208(13)	0.27(2)
C291	0.4546(4)	1.1918(10)	0.8879(5)	0.106(4)					



## Tetraphenylphosphonium-Aletbat (33a) (CCDC 999512)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-186  
 Dateinamen : tis11.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 59:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis11

Strukturkennzeichen	tis11	
Summenformel	$C_{86.50}H_{113}AlCl_5O_4P$	
Molmasse	1451.97	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 27.1582(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 28.5362(13) Å	$\beta = 113.869(1)^\circ$
	c = 24.0085(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	17015.0(14) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.134 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.246 mm <sup>-1</sup>	

## Anhang

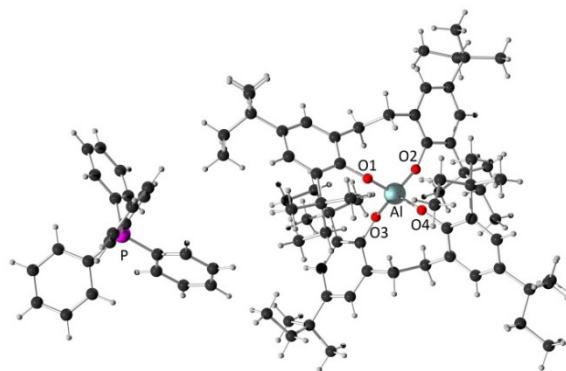
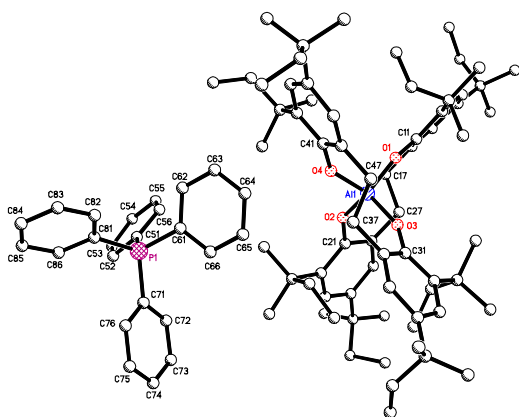
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.23 x 0.15 x 0.13 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.19 bis 19.78 °
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25, -27 ≤ k ≤ 27, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	33346
Unabhängige Reflexe	7693 (R(int) = 0.0692)
Beobachtete Reflexe	4514 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.95
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	7693 / 3035 / 1119
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.084, wR2 = 0.223
Max/min Restelektronendichte	0.39 und -0.29 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 60:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tiS11. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tiS11. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P1	0.2836(1)	0.0585(1)	0.9571(1)	0.0763(6)	C5812	0.2711(13)	-0.0853(9)	0.7397(19)	0.120(12)
C11	0.2151(1)	0.0555(2)	0.9484(2)	0.0703(17)	C5822	0.2138(9)	-0.0306(13)	0.6580(11)	0.112(11)
C12	0.1744(2)	0.0442(2)	0.8923(2)	0.089(2)	C5832	0.2420(11)	-0.0091(13)	0.7663(13)	0.079(7)
C13	0.1213(2)	0.0420(2)	0.8861(2)	0.093(2)	C5912	0.5037(6)	-0.0184(6)	0.8196(9)	0.101(6)
C14	0.1089(1)	0.0510(2)	0.9358(2)	0.086(2)	C5922	0.4773(6)	0.0525(5)	0.8611(7)	0.104(5)
C15	0.1496(2)	0.0622(2)	0.9919(2)	0.090(2)	C5932	0.4513(7)	-0.0273(6)	0.8825(7)	0.099(6)
C16	0.2027(2)	0.0645(2)	0.9981(2)	0.082(2)	O62	0.4653(4)	0.1126(3)	0.6334(4)	0.087(3)
C21	0.3242(2)	0.0882(2)	1.0260(2)	0.0770(19)	C612	0.4312(4)	0.1435(3)	0.5942(5)	0.093(4)
C22	0.3410(2)	0.1339(2)	1.0239(2)	0.093(2)	C622	0.3794(4)	0.1475(4)	0.5919(6)	0.105(5)
C23	0.3707(2)	0.1577(2)	1.0776(3)	0.119(3)	C632	0.3440(4)	0.1804(4)	0.5536(6)	0.133(6)
C24	0.3837(2)	0.1357(2)	1.1334(2)	0.116(3)	C642	0.3605(4)	0.2091(4)	0.5176(6)	0.150(7)
C25	0.3669(2)	0.0899(2)	1.1355(2)	0.101(2)	C652	0.4123(5)	0.2051(4)	0.5199(5)	0.131(5)
C26	0.3372(2)	0.0662(2)	1.0818(2)	0.086(2)	C662	0.4476(3)	0.1722(4)	0.5582(5)	0.096(4)
C31	0.3105(2)	0.0011(2)	0.9606(2)	0.079(2)	C672	0.3611(7)	0.1183(4)	0.6329(7)	0.098(4)
C32	0.3659(2)	-0.0056(2)	0.9873(2)	0.096(2)	C682	0.3209(7)	0.2475(6)	0.4787(8)	0.166(7)
C33	0.3874(2)	-0.0498(2)	0.9871(2)	0.105(3)	C692	0.5062(5)	0.1706(5)	0.5617(6)	0.104(4)
C34	0.3534(3)	-0.0873(2)	0.9602(3)	0.120(3)	C6812	0.3437(10)	0.2783(7)	0.4434(10)	0.212(10)
C35	0.2980(2)	-0.0806(2)	0.9335(3)	0.135(3)	C6822	0.2705(8)	0.2237(7)	0.4330(10)	0.244(13)
C36	0.2765(2)	-0.0364(2)	0.9337(2)	0.111(3)	C6832	0.3066(12)	0.2798(9)	0.5209(11)	0.259(14)
C41	0.2858(2)	0.0888(2)	0.8931(2)	0.0759(18)	C6912	0.5115(7)	0.2036(6)	0.5137(7)	0.117(6)
C42	0.3256(2)	0.0786(2)	0.8725(2)	0.094(2)	C6922	0.5229(7)	0.1209(5)	0.5529(7)	0.105(5)
C43	0.3279(2)	0.1034(2)	0.8238(3)	0.117(3)	C6932	0.5452(6)	0.1891(6)	0.6252(6)	0.129(6)
C44	0.2905(2)	0.1384(2)	0.7957(2)	0.106(3)	O72	0.5400(3)	0.0543(3)	0.7037(5)	0.090(3)
C45	0.2507(2)	0.1486(2)	0.8163(2)	0.092(2)	C712	0.5868(3)	0.0292(3)	0.7232(4)	0.072(4)
C46	0.2483(2)	0.1238(2)	0.8650(2)	0.094(2)	C722	0.6325(4)	0.0482(3)	0.7687(4)	0.086(4)
Al11	0.0000	0.1765(1)	0.7500	0.0453(7)	C732	0.6819(3)	0.0257(4)	0.7857(4)	0.083(4)
O51	-0.0543(2)	0.2128(1)	0.7342(2)	0.0609(11)	C742	0.6855(3)	-0.0158(4)	0.7573(5)	0.075(4)
C511	-0.1053(1)	0.2299(1)	0.7063(2)	0.0544(16)	C752	0.6397(4)	-0.0348(3)	0.7118(5)	0.079(5)
C521	-0.1374(1)	0.2142(1)	0.6480(2)	0.0528(15)	C762	0.5904(3)	-0.0122(3)	0.6947(4)	0.069(3)
C531	-0.1896(1)	0.2311(1)	0.6183(1)	0.0596(17)	C772	0.6279(6)	0.0951(4)	0.7950(6)	0.094(4)
C541	-0.2097(1)	0.2637(2)	0.6468(2)	0.0622(17)	C782	0.7413(6)	-0.0377(7)	0.7698(10)	0.079(5)
C551	-0.1775(2)	0.2794(1)	0.7051(2)	0.078(2)	C792	0.5405(5)	-0.0349(5)	0.6441(6)	0.083(4)
C561	-0.1253(2)	0.2625(2)	0.7348(1)	0.076(2)	C7812	0.7342(12)	-0.0879(8)	0.7444(18)	0.103(9)
C571	-0.1159(2)	0.1774(2)	0.6178(2)	0.0571(16)	C7822	0.7769(9)	-0.0405(12)	0.8373(10)	0.087(8)
C581	-0.2688(2)	0.2829(2)	0.6134(3)	0.0689(18)	C7832	0.7687(12)	-0.0087(14)	0.7367(16)	0.113(11)
C591	-0.0904(3)	0.2788(3)	0.8011(3)	0.115(3)	C7912	0.5536(6)	-0.0827(4)	0.6227(7)	0.105(5)
C5811	-0.3040(3)	0.2502(3)	0.5623(3)	0.115(3)	C7922	0.5191(6)	-0.0038(5)	0.5871(6)	0.094(5)
C5821	-0.2958(3)	0.2863(3)	0.6582(3)	0.115(3)	C7932	0.4957(7)	-0.0452(7)	0.6663(10)	0.125(8)
C5831	-0.2670(3)	0.3307(3)	0.5874(4)	0.142(4)	O82	0.5063(14)	0.1361(3)	0.7558(7)	0.106(4)
C5911	-0.1219(4)	0.3156(4)	0.8224(3)	0.186(5)	C812	0.5344(4)	0.1581(3)	0.8096(4)	0.103(4)
C5921	-0.0781(3)	0.2364(3)	0.8443(3)	0.137(3)	C822	0.5816(4)	0.1380(3)	0.8513(5)	0.107(4)
C5931	-0.0387(3)	0.3017(3)	0.8043(3)	0.139(3)	C832	0.6122(4)	0.1614(4)	0.9050(4)	0.115(6)
O61	-0.0021(1)	0.1389(1)	0.6924(2)	0.0511(10)	C842	0.5956(4)	0.2049(4)	0.9170(4)	0.114(5)
C611	-0.0033(2)	0.1336(1)	0.6353(1)	0.0518(15)	C852	0.5485(5)	0.2250(3)	0.8754(5)	0.118(5)
C621	-0.0396(1)	0.1599(1)	0.5876(2)	0.0557(16)	C862	0.5179(4)	0.2016(4)	0.8217(4)	0.123(5)
C631	-0.0438(2)	0.1528(2)	0.5285(2)	0.0680(18)	C872	0.6005(6)	0.0909(4)	0.8393(6)	0.097(4)
C641	-0.0118(2)	0.1194(2)	0.5172(1)	0.077(2)	C882	0.6304(6)	0.2336(5)	0.9750(6)	0.127(6)
C651	0.0245(2)	0.0931(2)	0.5649(2)	0.087(2)	C892	0.4637(5)	0.2236(5)	0.7776(6)	0.126(5)

C661	0.0287(2)	0.1002(1)	0.6239(2)	0.0703(18)	C8812	0.6436(9)	0.2817(5)	0.9551(8)	0.151(8)
C671	-0.0726(2)	0.1978(2)	0.5999(3)	0.0595(16)	C8822	0.6817(8)	0.2075(7)	1.0144(9)	0.200(10)
C681	-0.0161(3)	0.1118(3)	0.4507(3)	0.108(3)	C8832	0.5975(9)	0.2429(8)	1.0124(9)	0.203(10)
C691	0.0704(3)	0.0700(3)	0.6763(3)	0.098(2)	C8912	0.4523(9)	0.2713(5)	0.8010(9)	0.182(9)
C6811	0.0129(6)	0.0679(4)	0.4457(4)	0.239(7)	C8922	0.4633(8)	0.2326(7)	0.7139(6)	0.156(7)
C6821	-0.0728(3)	0.1101(6)	0.4062(4)	0.256(8)	C8932	0.4162(7)	0.1909(6)	0.7710(9)	0.154(7)
C6831	0.0140(6)	0.1511(5)	0.4361(5)	0.263(8)	C1	0.5315(11)	0.1648(5)	0.5570(11)	0.178(9)
C6911	0.1026(3)	0.0375(4)	0.6518(4)	0.173(5)	Cl1	0.5140(3)	0.1257(3)	0.4981(4)	0.204(3)
C6921	0.0407(3)	0.0402(3)	0.7059(4)	0.123(3)	Cl2	0.5629(5)	0.2138(3)	0.5462(6)	0.262(5)
C6931	0.1112(3)	0.1030(3)	0.7236(3)	0.126(3)	C2	0.1628(14)	0.091(5)	0.4948(19)	0.67(4)
Al12	0.4904(2)	0.0900(2)	0.7060(2)	0.0836(13)	Cl3	0.1479(14)	0.0913(17)	0.4183(18)	0.80(3)
O52	0.4498(3)	0.0539(3)	0.7260(4)	0.087(3)	Cl4	0.2304(14)	0.0882(19)	0.5393(17)	0.77(2)
C512	0.4045(3)	0.0330(3)	0.7244(4)	0.068(3)	C3	0.1479(19)	-0.0936(14)	0.814(8)	0.87(4)
C522	0.3566(3)	0.0374(3)	0.6730(3)	0.070(3)	Cl5	0.0807(16)	-0.0879(10)	0.7969(19)	0.680(18)
C532	0.3100(3)	0.0161(3)	0.6713(3)	0.068(4)	Cl6	0.1691(15)	-0.1506(16)	0.820(3)	0.85(3)
C542	0.3112(3)	-0.0096(4)	0.7210(4)	0.064(4)	C2B	0.1616(17)	0.119(3)	0.579(5)	0.89(7)
C552	0.3590(4)	-0.0140(4)	0.7725(4)	0.065(4)	Cl3B	0.1812(7)	0.0790(9)	0.5385(11)	0.513(12)
C562	0.4057(3)	0.0073(4)	0.7742(4)	0.071(4)	Cl4B	0.2125(8)	0.1546(10)	0.6242(9)	0.580(15)
C572	0.3549(6)	0.0656(4)	0.6186(5)	0.082(4)	C3B	0.108(5)	-0.1914(17)	0.813(6)	0.81(4)
C582	0.2598(6)	-0.0338(8)	0.7207(9)	0.080(6)	Cl5B	0.109(2)	-0.1329(15)	0.798(3)	0.84(3)
C592	0.4582(4)	0.0036(5)	0.8334(5)	0.082(4)	Cl6B	0.1430(18)	-0.2253(13)	0.7822(12)	0.77(2)

### Tetraphenylphosphonium-Aletpat (33b) (CCDC 999521)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-308  
 Dateinamen : tis32.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 61:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis32

Strukturkennzeichen	tis32	
Summenformel	C <sub>92</sub> H <sub>124</sub> AlO <sub>4</sub> P	
Molmasse	1351.86	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 23.163(2) Å	$\alpha$ = 115.645(2) °
	b = 27.127(3) Å	$\beta$ = 99.092(3) °
	c = 30.989(3) Å	$\gamma$ = 100.786(3) °
Zellvolumen	16604(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.082 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.092 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	

## Anhang

Kristallgröße	0.18 x 0.12 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	0.76 bis 19.81 °
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 21, -25 ≤ k ≤ 25, -29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	76557
Unabhängige Reflexe	30030 (R(int) = 0.0888)
Beobachtete Reflexe	15579 (>2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.00 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	30030 / 13503 / 3529
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03
R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.095, wR2 = 0.248
Max/min Restelektronendichte	0.82 und -0.45 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 62:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis32. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis32. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Al11	0.5106(1)	0.2370(1)	-0.2348(1)	0.0301(7)	Al13	0.4770(1)	0.2430(1)	0.2602(1)	0.0353(7)
O11	0.4804(2)	0.2554(2)	-0.2782(2)	0.0363(15)	O13	0.4397(3)	0.2642(2)	0.2215(2)	0.0419(16)
O21	0.5800(2)	0.2810(2)	-0.1923(2)	0.0328(14)	O23	0.5445(3)	0.2888(2)	0.3054(2)	0.0410(16)
O31	0.4566(2)	0.2335(2)	-0.2024(2)	0.0356(15)	O33	0.4240(3)	0.2285(2)	0.2893(2)	0.0418(16)
O41	0.5307(2)	0.1756(2)	-0.2688(2)	0.0312(14)	O43	0.5035(2)	0.1884(2)	0.2224(2)	0.0373(15)
C111	0.4696(3)	0.2893(3)	-0.2980(3)	0.034(2)	C113	0.4311(4)	0.2969(3)	0.1998(3)	0.039(2)
C121	0.5115(4)	0.3437(3)	-0.2790(3)	0.034(2)	C123	0.4730(4)	0.3508(3)	0.2189(3)	0.037(2)
C131	0.5000(4)	0.3783(3)	-0.2991(3)	0.040(2)	C133	0.4632(4)	0.3847(4)	0.1973(3)	0.056(3)
C141	0.4486(4)	0.3631(3)	-0.3370(3)	0.044(2)	C143	0.4144(5)	0.3672(4)	0.1563(4)	0.076(4)
C151	0.4093(4)	0.3087(3)	-0.3561(3)	0.043(2)	C153	0.3746(4)	0.3136(4)	0.1386(4)	0.062(3)
C161	0.4177(4)	0.2706(3)	-0.3385(3)	0.041(2)	C163	0.3804(4)	0.2767(3)	0.1580(3)	0.047(2)
C171	0.5667(3)	0.3625(3)	-0.2362(3)	0.036(2)	C173	0.5262(3)	0.3715(3)	0.2636(3)	0.034(2)
C181	0.4353(4)	0.4032(4)	-0.3573(3)	0.057(3)	C183	0.4091(6)	0.4011(5)	0.1267(4)	0.141(6)
C191	0.3711(4)	0.2113(3)	-0.3608(3)	0.055(3)	C193	0.3344(4)	0.2174(3)	0.1355(3)	0.054(2)
C211	0.6067(3)	0.3297(3)	-0.1497(3)	0.030(2)	C213	0.5698(4)	0.3379(3)	0.3481(3)	0.037(2)
C221	0.5956(4)	0.3805(3)	-0.1456(3)	0.031(2)	C223	0.5540(4)	0.3872(3)	0.3528(3)	0.037(2)
C231	0.6237(4)	0.4310(3)	-0.1017(3)	0.039(2)	C233	0.5779(4)	0.4372(3)	0.3970(3)	0.051(3)
C241	0.6631(4)	0.4343(3)	-0.0613(3)	0.041(2)	C243	0.6203(4)	0.4421(3)	0.4372(3)	0.057(3)
C251	0.6723(4)	0.3832(3)	-0.0666(3)	0.042(2)	C253	0.6358(4)	0.3934(3)	0.4302(3)	0.054(3)
C261	0.6452(4)	0.3301(3)	-0.1090(3)	0.034(2)	C263	0.6123(4)	0.3408(3)	0.3876(3)	0.046(2)
C271	0.5501(4)	0.3794(3)	-0.1865(3)	0.034(2)	C273	0.5062(4)	0.3837(4)	0.3111(3)	0.041(2)
C281	0.6948(5)	0.4906(3)	-0.0135(3)	0.072(3)	C283	0.6483(5)	0.4990(4)	0.4854(3)	0.092(4)
C291	0.6548(4)	0.2750(3)	-0.1111(3)	0.043(2)	C293	0.6310(4)	0.2881(4)	0.3844(3)	0.064(3)
C311	0.4286(4)	0.2131(3)	-0.1757(3)	0.032(2)	C313	0.4033(4)	0.2039(3)	0.3157(3)	0.036(2)
C321	0.4252(4)	0.1572(3)	-0.1844(3)	0.030(2)	C323	0.4119(4)	0.1511(3)	0.3081(3)	0.029(2)
C331	0.4013(4)	0.1388(3)	-0.1542(3)	0.034(2)	C333	0.3931(4)	0.1281(3)	0.3372(3)	0.033(2)
C341	0.3778(4)	0.1718(3)	-0.1168(3)	0.041(2)	C343	0.3629(4)	0.1535(3)	0.3730(3)	0.038(2)
C351	0.3780(4)	0.2249(3)	-0.1123(3)	0.038(2)	C353	0.3539(4)	0.2045(3)	0.3783(3)	0.043(2)
C361	0.4026(4)	0.2473(3)	-0.1400(3)	0.033(2)	C363	0.3720(4)	0.2311(3)	0.3507(3)	0.039(2)
C371	0.4502(4)	0.1193(3)	-0.2244(3)	0.034(2)	C373	0.4428(4)	0.1209(3)	0.2691(3)	0.036(2)
C381	0.3512(5)	0.1520(4)	-0.0832(3)	0.075(3)	C383	0.3421(4)	0.1253(4)	0.4033(3)	0.051(2)
C391	0.4036(4)	0.3085(3)	-0.1297(3)	0.048(2)	C393	0.3595(4)	0.2883(3)	0.3600(3)	0.060(3)
C411	0.5098(3)	0.1241(3)	-0.3091(3)	0.029(2)	C413	0.4923(4)	0.1361(3)	0.1845(3)	0.033(2)
C421	0.4541(3)	0.0868(3)	-0.3154(3)	0.029(2)	C423	0.4455(4)	0.0909(3)	0.1793(3)	0.034(2)
C431	0.4317(4)	0.0335(3)	-0.3570(3)	0.033(2)	C433	0.4361(4)	0.0363(3)	0.1415(3)	0.035(2)
C441	0.4622(4)	0.0150(3)	-0.3938(3)	0.036(2)	C443	0.4711(4)	0.0237(3)	0.1074(3)	0.037(2)
C451	0.5172(4)	0.0527(3)	-0.3861(3)	0.035(2)	C453	0.5156(4)	0.0692(3)	0.1124(3)	0.043(2)
C461	0.5437(3)	0.1065(3)	-0.3451(3)	0.032(2)	C463	0.5276(4)	0.1257(3)	0.1494(3)	0.037(2)
C471	0.4181(4)	0.1058(3)	-0.2778(3)	0.036(2)	C473	0.4074(4)	0.1029(3)	0.2154(3)	0.036(2)
C481	0.4320(4)	-0.0411(3)	-0.4426(3)	0.057(3)	C483	0.4548(4)	-0.0368(3)	0.0630(3)	0.069(3)
C491	0.6028(3)	0.1468(3)	-0.3410(3)	0.037(2)	C493	0.5739(4)	0.1759(3)	0.1509(3)	0.047(2)
C1811	0.4517(6)	0.4641(4)	-0.3150(4)	0.126(5)	C1813	0.3966(9)	0.3636(6)	0.0680(5)	0.205(8)
C1821	0.3687(4)	0.3882(5)	-0.3832(5)	0.135(6)	C1823	0.4617(7)	0.4496(6)	0.1415(7)	0.206(9)
C1831	0.4739(6)	0.4049(5)	-0.3910(5)	0.131(5)	C1833	0.3505(8)	0.4148(10)	0.1326(8)	0.247(10)
C1841	0.4608(9)	0.3485(6)	-0.4388(5)	0.183(9)	C1843	0.3716(13)	0.4597(11)	0.1878(8)	0.301(16)
C1911	0.3425(4)	0.2047(4)	-0.3214(4)	0.070(3)	C1913	0.3045(4)	0.2133(4)	0.1753(3)	0.073(3)
C1921	0.3194(4)	0.2012(4)	-0.4046(4)	0.077(4)	C1923	0.2817(4)	0.2071(4)	0.0920(3)	0.070(3)
C1931	0.4017(5)	0.1635(4)	-0.3800(4)	0.072(3)	C1933	0.3673(4)	0.1712(4)	0.1157(4)	0.073(3)

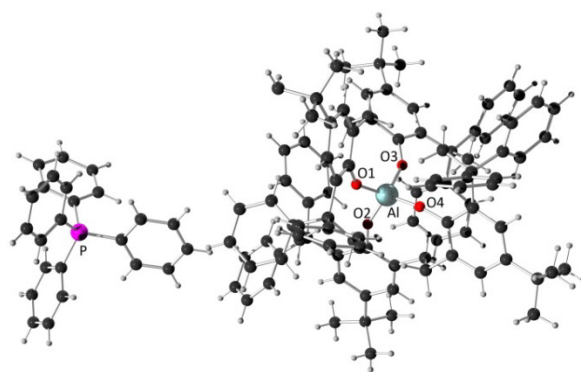
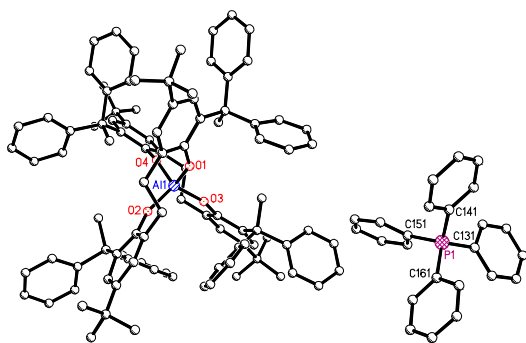
C1941	0.4262(6)	0.1593(6)	-0.4206(5)	0.110(5)	C1943	0.3306(7)	0.1104(4)	0.0920(6)	0.152(7)
C2811	0.6695(9)	0.5379(5)	-0.0108(5)	0.228(11)	C2813	0.6167(11)	0.5432(6)	0.4860(6)	0.327(15)
C2821	0.7615(6)	0.5082(7)	-0.0099(7)	0.274(12)	C2823	0.7131(6)	0.5225(7)	0.4875(4)	0.205(9)
C2831	0.6906(11)	0.4834(6)	0.0311(4)	0.244(11)	C2833	0.6463(7)	0.4914(5)	0.5296(4)	0.165(7)
C2841	0.6223(13)	0.4757(15)	0.0303(10)	0.55(3)	C2843	0.5823(8)	0.4681(9)	0.5318(6)	0.267(15)
C2911	0.6866(5)	0.2467(4)	-0.1520(3)	0.077(3)	C2913	0.6600(6)	0.2645(5)	0.3409(4)	0.106(4)
C2921	0.6976(4)	0.2863(4)	-0.0617(3)	0.061(3)	C2923	0.6802(5)	0.3030(5)	0.4323(4)	0.094(4)
C2931	0.5939(4)	0.2331(4)	-0.1196(4)	0.065(3)	C2933	0.5758(5)	0.2423(4)	0.3777(4)	0.094(4)
C2941	0.5635(6)	0.2539(7)	-0.0788(6)	0.144(6)	C2943	0.5490(7)	0.2578(8)	0.4193(6)	0.178(8)
C3811	0.3221(11)	0.0893(5)	-0.1096(6)	0.303(14)	C3813	0.3050(5)	0.0627(4)	0.3695(4)	0.095(4)
C3821	0.3054(7)	0.1809(7)	-0.0623(7)	0.185(8)	C3823	0.3034(5)	0.1544(5)	0.4351(4)	0.089(4)
C3831	0.4020(8)	0.1596(9)	-0.0438(6)	0.241(10)	C3833	0.3962(5)	0.1233(5)	0.4353(4)	0.093(4)
C3841	0.4349(11)	0.2087(11)	0.0007(9)	0.37(2)	C3843	0.4401(6)	0.1811(5)	0.4735(4)	0.111(5)
C3911	0.3770(5)	0.3088(4)	-0.1787(3)	0.063(3)	C3913	0.3249(6)	0.2833(5)	0.3105(4)	0.116(5)
C3921	0.3636(5)	0.3330(4)	-0.0946(4)	0.066(3)	C3923	0.3171(5)	0.3041(4)	0.3955(4)	0.080(4)
C3931	0.4692(4)	0.3477(4)	-0.1044(4)	0.061(3)	C3933	0.4193(5)	0.3357(4)	0.3843(4)	0.081(3)
C3941	0.4978(9)	0.3525(10)	-0.0554(6)	0.243(12)	C3943	0.4525(8)	0.3439(7)	0.4314(6)	0.178(8)
C4811	0.4770(4)	-0.0596(4)	-0.4725(3)	0.051(3)	C4813	0.5083(4)	-0.0456(4)	0.0406(4)	0.059(3)
C4821	0.3802(4)	-0.0315(5)	-0.4744(3)	0.088(4)	C4823	0.4003(4)	-0.0424(5)	0.0229(4)	0.127(5)
C4831	0.4001(6)	-0.0871(5)	-0.4339(4)	0.100(4)	C4833	0.4392(8)	-0.0803(4)	0.0800(5)	0.176(8)
C4841	0.4426(7)	-0.1022(6)	-0.4042(5)	0.128(6)	C4843	0.4159(8)	-0.1413(5)	0.0372(6)	0.185(9)
C4911	0.6483(4)	0.1730(4)	-0.2897(3)	0.049(3)	C4913	0.6048(4)	0.1538(4)	0.1084(3)	0.063(3)
C4921	0.5872(4)	0.1958(3)	-0.3485(4)	0.054(3)	C4923	0.5410(5)	0.2175(4)	0.1433(4)	0.065(3)
C4931	0.6349(4)	0.1177(4)	-0.3810(3)	0.044(2)	C4933	0.6233(4)	0.2100(4)	0.2009(3)	0.051(2)
C4941	0.6630(4)	0.0737(4)	-0.3777(4)	0.056(3)	C4943	0.6559(5)	0.1747(4)	0.2148(4)	0.069(3)
P11	0.7613(1)	0.0766(1)	-0.1693(1)	0.0411(7)	P13	0.7602(1)	0.0578(1)	0.3065(1)	0.0399(7)
C511	0.8165(4)	0.1312(4)	-0.1711(3)	0.051(2)	C513	0.7656(4)	0.0663(3)	0.3677(3)	0.043(2)
C521	0.8748(4)	0.1530(4)	-0.1389(4)	0.080(4)	C523	0.7760(4)	0.1193(4)	0.4072(3)	0.056(3)
C531	0.9182(5)	0.1954(5)	-0.1392(5)	0.100(4)	C533	0.7843(5)	0.1267(4)	0.4550(3)	0.067(3)
C541	0.9045(6)	0.2153(6)	-0.1718(5)	0.110(5)	C543	0.7803(4)	0.0806(4)	0.4631(4)	0.060(3)
C551	0.8465(6)	0.1950(5)	-0.2028(5)	0.110(5)	C553	0.7696(4)	0.0273(4)	0.4242(3)	0.061(3)
C561	0.8018(5)	0.1538(4)	-0.2020(4)	0.081(4)	C563	0.7631(4)	0.0203(4)	0.3764(3)	0.055(3)
C611	0.6864(3)	0.0663(3)	-0.2041(3)	0.034(2)	C613	0.6843(3)	0.0511(4)	0.2762(3)	0.039(2)
C621	0.6728(4)	0.0460(4)	-0.2550(3)	0.047(2)	C623	0.6426(4)	0.0666(4)	0.3028(3)	0.050(3)
C631	0.6140(4)	0.0357(4)	-0.2818(3)	0.054(3)	C633	0.5856(4)	0.0639(4)	0.2786(4)	0.064(3)
C641	0.5695(4)	0.0456(4)	-0.2575(3)	0.051(3)	C643	0.5714(4)	0.0472(4)	0.2291(3)	0.054(3)
C651	0.5824(4)	0.0654(4)	-0.2071(3)	0.056(3)	C653	0.6124(4)	0.0311(4)	0.2019(3)	0.054(3)
C661	0.6405(4)	0.0753(3)	-0.1803(3)	0.040(2)	C663	0.6687(4)	0.0329(4)	0.2255(3)	0.046(2)
C711	0.7623(4)	0.0979(3)	-0.1057(3)	0.039(2)	C713	0.8122(4)	0.1191(3)	0.3123(3)	0.046(2)
C721	0.7691(4)	0.1544(4)	-0.0730(3)	0.049(3)	C723	0.7937(4)	0.1496(4)	0.2896(4)	0.061(3)
C731	0.7670(5)	0.1701(4)	-0.0246(3)	0.063(3)	C733	0.8343(5)	0.1970(5)	0.2947(4)	0.088(4)
C741	0.7587(4)	0.1300(5)	-0.0087(4)	0.065(3)	C743	0.8943(5)	0.2142(5)	0.3222(4)	0.088(4)
C751	0.7522(4)	0.0740(4)	-0.0408(3)	0.062(3)	C753	0.9127(5)	0.1858(4)	0.3466(4)	0.066(3)
C761	0.7529(4)	0.0582(4)	-0.0892(3)	0.052(3)	C763	0.8716(4)	0.1380(4)	0.3415(3)	0.055(3)
C811	0.7796(4)	0.0099(3)	-0.1945(3)	0.040(2)	C813	0.7790(4)	-0.0062(3)	0.2708(3)	0.040(2)
C821	0.7373(4)	-0.0394(3)	-0.2312(3)	0.041(2)	C823	0.8385(4)	-0.0062(4)	0.2696(4)	0.061(3)
C831	0.7509(4)	-0.0907(4)	-0.2462(3)	0.053(3)	C833	0.8524(5)	-0.0569(4)	0.2464(4)	0.077(4)
C841	0.8057(4)	-0.0934(4)	-0.2243(4)	0.056(3)	C843	0.8072(4)	-0.1083(4)	0.2253(4)	0.063(3)
C851	0.8480(5)	-0.0447(4)	-0.1878(4)	0.079(4)	C853	0.7478(4)	-0.1095(4)	0.2250(4)	0.064(3)
C861	0.8341(4)	0.0064(4)	-0.1726(4)	0.066(3)	C863	0.7343(4)	-0.0584(3)	0.2484(3)	0.046(2)
A11	0.9808(1)	0.2901(1)	0.1001(1)	0.0405(8)	A114	1.0120(1)	0.2426(1)	0.5698(1)	0.0375(7)
O12	0.9622(3)	0.3507(2)	0.1060(2)	0.0451(16)	O14	1.0450(3)	0.2245(2)	0.5212(2)	0.0477(17)
O22	1.0355(3)	0.2954(2)	0.1480(2)	0.0452(16)	O24	0.9411(2)	0.1992(2)	0.5616(2)	0.0381(15)
O32	0.9109(3)	0.2499(2)	0.0966(2)	0.0425(16)	O34	1.0644(3)	0.2441(2)	0.6172(2)	0.0431(16)
O42	1.0098(3)	0.2689(3)	0.0491(2)	0.0566(18)	O44	0.9924(3)	0.3039(2)	0.5785(2)	0.0429(16)
C112	0.9816(4)	0.4021(3)	0.1091(3)	0.043(2)	C114	1.0496(4)	0.1948(4)	0.4744(3)	0.042(2)
C122	1.0343(4)	0.4416(3)	0.1464(3)	0.038(2)	C124	1.0030(4)	0.1454(4)	0.4403(3)	0.041(2)
C132	1.0538(4)	0.4955(4)	0.1511(3)	0.051(3)	C134	1.0075(4)	0.1141(4)	0.3924(3)	0.051(3)
C142	1.0215(4)	0.5134(3)	0.1212(4)	0.057(3)	C144	1.0570(4)	0.1312(4)	0.3766(3)	0.061(3)
C152	0.9697(4)	0.4738(4)	0.0851(4)	0.059(3)	C154	1.1022(4)	0.1804(4)	0.4113(3)	0.061(3)
C162	0.9476(4)	0.4190(4)	0.0785(3)	0.053(3)	C164	1.1005(4)	0.2134(4)	0.4599(3)	0.052(3)
C172	1.0714(4)	0.4237(4)	0.1787(3)	0.043(2)	C174	0.9499(4)	0.1255(4)	0.4570(3)	0.043(2)
C182	1.0449(5)	0.5735(4)	0.1274(4)	0.080(3)	C184	1.0631(5)	0.0932(5)	0.3248(3)	0.107(4)
C192	0.8897(5)	0.3778(5)	0.0370(4)	0.127(5)	C194	1.1541(4)	0.2669(4)	0.4970(3)	0.065(3)
C212	1.0638(4)	0.3169(3)	0.1963(3)	0.036(2)	C214	0.9165(4)	0.1485(3)	0.5591(3)	0.033(2)
C222	1.0658(4)	0.3724(3)	0.2310(3)	0.036(2)	C224	0.9275(4)	0.0992(3)	0.5246(3)	0.034(2)
C232	1.0910(4)	0.3927(4)	0.2813(3)	0.042(2)	C234	0.9024(4)	0.0478(3)	0.5228(3)	0.048(3)
C242	1.1164(4)	0.3602(3)	0.2990(3)	0.044(2)	C244	0.8668(4)	0.0420(3)	0.5536(3)	0.048(2)
C252	1.1165(4)	0.3070(4)	0.2643(3)	0.045(2)	C254	0.8556(4)	0.0915(3)	0.5856(3)	0.046(2)
C262	1.0918(4)	0.2838(3)	0.2131(3)	0.041(2)	C264	0.8783(4)	0.1453(3)	0.5897(3)	0.040(2)
C272	1.0382(4)	0.4082(4)	0.2125(3)	0.040(2)	C274	0.9693(4)	0.1030(4)	0.4932(3)	0.038(2)

# Anhang

C282	1.1447(5)	0.3810(4)	0.3542(3)	0.074(3)	C284	0.8447(4)	-0.0155(4)	0.5532(3)	0.061(3)
C292	1.0917(4)	0.2223(3)	0.1777(3)	0.052(2)	C294	0.8632(4)	0.1977(3)	0.6269(3)	0.053(2)
C312	0.8812(4)	0.2031(3)	0.0982(3)	0.034(2)	C314	1.0908(4)	0.2628(3)	0.6655(3)	0.039(2)
C322	0.8904(4)	0.1505(3)	0.0687(3)	0.040(2)	C324	1.0935(4)	0.3174(3)	0.7013(3)	0.043(2)
C332	0.8584(4)	0.1018(3)	0.0682(3)	0.043(2)	C334	1.1167(4)	0.3349(4)	0.7516(3)	0.055(3)
C342	0.8174(4)	0.1029(3)	0.0962(3)	0.043(2)	C344	1.1410(4)	0.3007(4)	0.7677(3)	0.058(3)
C352	0.8091(4)	0.1555(3)	0.1252(3)	0.040(2)	C354	1.1409(4)	0.2478(4)	0.7314(3)	0.051(3)
C362	0.8398(4)	0.2062(3)	0.1276(3)	0.040(2)	C364	1.1171(4)	0.2275(3)	0.6804(3)	0.040(2)
C372	0.9381(4)	0.1488(4)	0.0402(3)	0.044(2)	C374	1.0681(4)	0.3565(3)	0.6857(3)	0.043(2)
C382	0.7839(4)	0.0495(3)	0.0971(3)	0.057(3)	C384	1.1673(4)	0.3208(4)	0.8237(3)	0.070(3)
C392	0.8319(4)	0.2639(3)	0.1629(3)	0.055(2)	C394	1.1184(4)	0.1681(3)	0.6431(3)	0.055(2)
C412	1.0222(4)	0.2298(4)	0.0099(3)	0.051(3)	C414	1.0111(4)	0.3576(3)	0.5858(3)	0.040(2)
C422	0.9798(4)	0.1755(4)	-0.0186(3)	0.047(2)	C424	1.0638(4)	0.3950(3)	0.6232(3)	0.042(2)
C432	0.9925(4)	0.1335(4)	-0.0582(3)	0.055(3)	C434	1.0831(4)	0.4506(3)	0.6316(3)	0.047(2)
C442	1.0454(4)	0.1433(4)	-0.0724(3)	0.063(3)	C444	1.0515(4)	0.4711(3)	0.6041(3)	0.049(2)
C452	1.0855(5)	0.1979(4)	-0.0445(4)	0.073(3)	C454	0.9990(4)	0.4329(3)	0.5672(3)	0.055(3)
C462	1.0758(4)	0.2421(4)	-0.0041(3)	0.061(3)	C464	0.9773(4)	0.3769(3)	0.5574(3)	0.048(2)
C472	0.9231(4)	0.1617(4)	-0.0031(3)	0.048(3)	C474	1.1006(4)	0.3745(4)	0.6531(3)	0.046(2)
C482	1.0602(5)	0.0952(4)	-0.1146(4)	0.093(4)	C484	1.0753(5)	0.5317(4)	0.6120(4)	0.073(3)
C492	1.1237(4)	0.3011(4)	0.0251(4)	0.085(3)	C494	0.9196(4)	0.3369(4)	0.5146(3)	0.071(3)
C1812	1.0058(5)	0.5836(5)	0.0902(4)	0.086(4)	C1814	1.1273(6)	0.0948(7)	0.3237(5)	0.168(7)
C1822	1.0503(7)	0.6198(4)	0.1816(4)	0.126(5)	C1824	1.0330(8)	0.0285(5)	0.3069(5)	0.170(7)
C1832	1.1085(5)	0.5834(6)	0.1234(6)	0.140(6)	C1834	1.0221(7)	0.1014(7)	0.2885(5)	0.174(7)
C1842	1.1136(7)	0.5374(7)	0.0764(6)	0.161(7)	C1844	1.0532(11)	0.1606(8)	0.2961(7)	0.254(13)
C1912	0.8595(6)	0.4080(6)	0.0114(6)	0.166(8)	C1914	1.1836(5)	0.2584(5)	0.5404(4)	0.088(4)
C1922	0.8387(6)	0.3540(7)	0.0571(6)	0.201(8)	C1924	1.2048(5)	0.2763(5)	0.4716(4)	0.096(4)
C1932	0.9054(9)	0.3280(6)	-0.0018(5)	0.222(9)	C1934	1.1310(5)	0.3199(4)	0.5147(5)	0.102(4)
C1942	0.9183(19)	0.3271(16)	-0.0445(11)	0.48(3)	C1944	1.1815(8)	0.3719(6)	0.5538(7)	0.237(13)
C2812	1.1442(7)	0.4401(5)	0.3871(4)	0.127(6)	C2814	0.8953(5)	-0.0462(5)	0.5492(5)	0.091(4)
C2822	1.2116(6)	0.3818(8)	0.3618(5)	0.195(8)	C2824	0.8298(5)	-0.0072(5)	0.6011(4)	0.085(4)
C2832	1.1223(9)	0.3402(7)	0.3710(6)	0.219(10)	C2834	0.7928(4)	-0.0551(4)	0.5083(4)	0.082(3)
C2842	1.0552(9)	0.3218(10)	0.3626(7)	0.251(13)	C2844	0.7365(5)	-0.0350(5)	0.5091(4)	0.088(4)
C2912	1.1361(5)	0.2017(5)	0.2042(4)	0.076(3)	C2914	0.8288(6)	0.2232(5)	0.5987(4)	0.110(5)
C2922	1.1131(5)	0.2191(4)	0.1319(3)	0.063(3)	C2924	0.8208(5)	0.1825(4)	0.6561(4)	0.087(4)
C2932	1.0266(4)	0.1831(3)	0.1627(4)	0.061(3)	C2934	0.9215(5)	0.2425(4)	0.6656(4)	0.092(4)
C2942	1.0208(7)	0.1214(4)	0.1325(6)	0.140(6)	C2944	0.9532(7)	0.2224(8)	0.6970(6)	0.177(8)
C3812	0.7188(6)	0.0476(6)	0.0981(9)	0.255(12)	C3814	1.2263(5)	0.3678(4)	0.8434(4)	0.082(4)
C3822	0.7797(8)	-0.0041(4)	0.0524(5)	0.189(9)	C3824	1.1800(7)	0.2725(4)	0.8326(4)	0.133(6)
C3832	0.8118(9)	0.0455(8)	0.1397(6)	0.289(13)	C3834	1.1234(5)	0.3425(6)	0.8520(4)	0.129(5)
C3842	0.8638(6)	0.0779(6)	0.1800(4)	0.110(5)	C3844	1.0676(7)	0.2900(7)	0.8367(6)	0.171(8)
C3912	0.8058(6)	0.2903(5)	0.1315(4)	0.104(4)	C3914	1.1459(5)	0.1709(5)	0.6018(4)	0.083(4)
C3922	0.7850(4)	0.2568(4)	0.1919(4)	0.063(3)	C3924	1.1582(5)	0.1422(4)	0.6675(4)	0.084(4)
C3932	0.8929(5)	0.3041(4)	0.2007(4)	0.077(3)	C3934	1.0535(4)	0.1278(4)	0.6207(4)	0.072(3)
C3942	0.9220(5)	0.2843(5)	0.2333(4)	0.098(4)	C3944	1.0252(6)	0.1139(6)	0.6556(6)	0.141(6)
C4812	1.0369(8)	0.0375(5)	-0.1154(7)	0.197(9)	C4814	1.0968(12)	0.5737(5)	0.6660(4)	0.303(13)
C4822	1.1271(5)	0.1054(6)	-0.1105(6)	0.137(6)	C4824	1.0290(7)	0.5487(6)	0.5863(8)	0.249(11)
C4832	1.0241(7)	0.0845(7)	-0.1638(5)	0.160(7)	C4834	1.1299(7)	0.5376(6)	0.5934(7)	0.211(9)
C4842	1.0405(12)	0.1347(9)	-0.1740(8)	0.263(14)	C4844	1.1280(10)	0.4997(8)	0.5423(8)	0.238(12)
C4912	1.1500(5)	0.3139(5)	0.0788(4)	0.099(4)	C4914	0.8862(5)	0.3686(5)	0.4923(5)	0.108(5)
C4922	1.1792(5)	0.3039(6)	0.0027(5)	0.136(6)	C4924	0.8720(5)	0.3088(4)	0.5338(4)	0.081(3)
C4932	1.0963(6)	0.3487(5)	0.0263(5)	0.108(4)	C4934	0.9390(5)	0.2902(5)	0.4745(4)	0.097(4)
C4942	1.0798(9)	0.3476(9)	-0.0212(6)	0.209(10)	C4944	0.9799(13)	0.3144(11)	0.4514(9)	0.34(2)
P12	0.7144(1)	0.4645(1)	0.2099(1)	0.0444(7)	P14	0.7413(1)	0.4228(1)	0.6948(1)	0.0565(8)
C512	0.7092(4)	0.4476(3)	0.2593(3)	0.042(2)	C514	0.7247(4)	0.4877(4)	0.7034(4)	0.060(3)
C522	0.7124(5)	0.4899(4)	0.3062(3)	0.056(3)	C524	0.6658(4)	0.4875(5)	0.6850(5)	0.086(4)
C532	0.7071(5)	0.4752(4)	0.3431(3)	0.061(3)	C534	0.6521(5)	0.5382(5)	0.6962(5)	0.106(5)
C542	0.6979(4)	0.4203(4)	0.3348(4)	0.055(3)	C544	0.6965(5)	0.5890(5)	0.7255(5)	0.110(5)
C552	0.6949(5)	0.3788(4)	0.2883(4)	0.064(3)	C554	0.7556(5)	0.5899(5)	0.7433(5)	0.090(4)
C562	0.7005(4)	0.3915(4)	0.2506(3)	0.050(3)	C564	0.7690(4)	0.5392(4)	0.7326(4)	0.068(3)
C612	0.6943(4)	0.5292(3)	0.2236(3)	0.045(2)	C614	0.7372(4)	0.4138(4)	0.7485(3)	0.049(2)
C622	0.6343(4)	0.5283(4)	0.2082(4)	0.064(3)	C624	0.7467(4)	0.4610(4)	0.7944(3)	0.057(3)
C632	0.6181(5)	0.5784(4)	0.2246(5)	0.086(4)	C634	0.7446(5)	0.4534(4)	0.8353(4)	0.066(3)
C642	0.6622(5)	0.6296(4)	0.2548(4)	0.069(3)	C644	0.7328(4)	0.3999(4)	0.8309(4)	0.060(3)
C652	0.7220(5)	0.6316(4)	0.2695(4)	0.070(3)	C654	0.7246(4)	0.3532(4)	0.7860(4)	0.063(3)
C662	0.7378(4)	0.5813(3)	0.2533(3)	0.057(3)	C664	0.7257(4)	0.3603(4)	0.7447(3)	0.058(3)
C712	0.7907(4)	0.4752(4)	0.2039(3)	0.051(2)	C714	0.8167(4)	0.4265(4)	0.6868(3)	0.051(2)
C722	0.8082(4)	0.4992(4)	0.1750(4)	0.063(3)	C724	0.8563(4)	0.4078(4)	0.7098(4)	0.063(3)
C732	0.8662(5)	0.5064(4)	0.1697(4)	0.071(3)	C734	0.9139(4)	0.4099(5)	0.7023(4)	0.072(3)
C742	0.9079(5)	0.4904(4)	0.1939(4)	0.068(3)	C744	0.9317(5)	0.4305(4)	0.6720(4)	0.068(3)
C752	0.8917(4)	0.4670(4)	0.2228(4)	0.065(3)	C754	0.8928(5)	0.4492(4)	0.6484(4)	0.072(3)
C762	0.8322(4)	0.4587(4)	0.2272(3)	0.052(3)	C764	0.8349(4)	0.4474(4)	0.6558(4)	0.065(3)

C812	0.6626(4)	0.4067(4)	0.1542(3)	0.053(3)	C814	0.6867(4)	0.3625(4)	0.6421(3)	0.071(3)
C822	0.6052(4)	0.3809(4)	0.1546(3)	0.055(3)	C824	0.7006(5)	0.3342(5)	0.5980(4)	0.096(4)
C832	0.5631(5)	0.3375(4)	0.1115(4)	0.079(3)	C834	0.6569(6)	0.2890(6)	0.5573(4)	0.133(6)
C842	0.5796(7)	0.3191(7)	0.0681(4)	0.155(8)	C844	0.5999(6)	0.2705(6)	0.5616(5)	0.129(6)
C852	0.6371(7)	0.3427(8)	0.0673(4)	0.189(10)	C854	0.5850(5)	0.2982(5)	0.6047(4)	0.100(4)
C862	0.6791(6)	0.3857(6)	0.1103(4)	0.121(6)	C864	0.6284(4)	0.3437(4)	0.6460(4)	0.076(3)

### Tetraphenylphosphonium-Alphetbat (33c) (CCDC 999523)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-324  
 Dateinamen : tis38.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 63:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis38

Strukturkennzeichen	tis38	
Summenformel	C <sub>136</sub> H <sub>152</sub> AlCl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P	
Molmasse	2050.32	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 14.8662(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 33.789(4) Å	$\beta = 94.019(4)^\circ$
	c = 27.090(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	13574(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.003 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.151 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.440 x 0.440 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.373 bis 22.464 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -35 ≤ k ≤ 35, -28 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	52178	
Unabhängige Reflexe	16987 (R(int) = 0.0633)	
Beobachtete Reflexe	10464 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.82	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	16987 / 1318 / 1315	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.23	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.106, wR2 = 0.311	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.92 und -1.01 eÅ <sup>-3</sup>	

## Anhang

**Tabelle 64:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis38.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis38.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	0.9087(1)	0.7000(1)	0.6010(1)	0.0284(5)	H116	11.875	0.8477	0.6748	0.069
O1	0.9882(2)	0.6672(1)	0.6272(1)	0.0324(10)	C121	1.1986(4)	0.7958(2)	0.6014(2)	0.0436(16)
O2	0.8438(2)	0.7265(1)	0.6398(1)	0.0349(10)	C122	1.2551(4)	0.8260(2)	0.5898(3)	0.0573(19)
O3	0.8422(2)	0.6689(1)	0.5638(1)	0.0312(9)	H122	12.316	0.8520	0.5855	0.069
O4	0.9720(2)	0.7351(1)	0.5729(2)	0.0379(10)	C123	1.3473(5)	0.8192(3)	0.5840(3)	0.069(2)
C11	1.0641(3)	0.6638(2)	0.6571(2)	0.0300(13)	H123	13.856	0.8403	0.5758	0.082
C12	1.0645(4)	0.6781(2)	0.7058(2)	0.0337(14)	C124	1.3808(5)	0.7821(3)	0.5904(3)	0.073(2)
C13	1.1408(4)	0.6729(2)	0.7382(2)	0.0425(16)	H124	14.429	0.7773	0.5867	0.087
H13	11.395	0.6819	0.7713	0.051	C125	1.3258(5)	0.7516(3)	0.6020(3)	0.067(2)
C14	1.2189(4)	0.6550(2)	0.7235(2)	0.0442(16)	H125	13.496	0.7257	0.6068	0.081
C15	1.2157(4)	0.6423(2)	0.6747(2)	0.0378(15)	C126	1.2347(4)	0.7586(2)	0.6069(3)	0.0511(17)
H15	12.685	0.6302	0.6639	0.045	H126	11.966	0.7372	0.6142	0.061
C16	1.1421(3)	0.6458(2)	0.6402(2)	0.0294(13)	C181	1.2789(9)	0.6060(4)	0.7879(5)	0.143(4)
C17	0.9827(4)	0.6994(2)	0.7227(2)	0.0365(15)	H18A	13.291	0.5999	0.8120	0.214
H17A	0.9730	0.7235	0.7021	0.044	H18B	12.717	0.5845	0.7636	0.214
H17B	0.9967	0.7083	0.7572	0.044	H18C	12.233	0.6088	0.8050	0.214
C18	1.2992(5)	0.6464(3)	0.7602(3)	0.070(2)	C182	1.3148(5)	0.6778(3)	0.7989(3)	0.078(3)
C19	1.1459(3)	0.6266(2)	0.5889(2)	0.0317(13)	H18D	13.666	0.6705	0.8214	0.117
C20	1.0903(4)	0.6495(2)	0.5474(2)	0.0447(16)	H18E	12.611	0.6803	0.8177	0.117
H20A	10.955	0.6360	0.5157	0.067	H18F	13.269	0.7031	0.7830	0.117
H20B	11.135	0.6765	0.5454	0.067	C183	1.3811(6)	0.6377(5)	0.7361(4)	0.145(5)
H20C	10.268	0.6503	0.5550	0.067	H18G	14.303	0.6325	0.7612	0.218
C21	0.7956(4)	0.7294(2)	0.6802(2)	0.0318(13)	H18H	13.968	0.6604	0.7159	0.218
C22	0.8144(4)	0.7035(2)	0.7200(2)	0.0328(14)	H18I	13.713	0.6144	0.7149	0.218
C23	0.7608(4)	0.7044(2)	0.7599(2)	0.0375(15)	C281	0.6822(5)	0.7423(2)	0.8520(3)	0.061(2)
H23	0.7751	0.6872	0.7871	0.045	H28A	0.6441	0.7418	0.8801	0.092
C24	0.6861(4)	0.7300(2)	0.7617(2)	0.0373(14)	H28B	0.7044	0.7692	0.8474	0.092
C25	0.6745(4)	0.7569(2)	0.7230(2)	0.0367(14)	H28C	0.7335	0.7243	0.8586	0.092
H25	0.6266	0.7754	0.7239	0.044	C282	0.5450(4)	0.7546(2)	0.7981(3)	0.065(2)
C26	0.7288(3)	0.7586(2)	0.6827(2)	0.0308(13)	H28D	0.5098	0.7528	0.8273	0.098
C27	0.8940(4)	0.6761(2)	0.7208(2)	0.0377(15)	H28E	0.5080	0.7456	0.7688	0.098
H27A	0.8894	0.6593	0.6908	0.045	H28F	0.5634	0.7821	0.7933	0.098
H27B	0.8936	0.6586	0.7500	0.045	C283	0.5946(5)	0.6859(2)	0.8127(3)	0.068(2)
C28	0.6272(4)	0.7290(2)	0.8054(2)	0.0451(16)	H28G	0.5563	0.6849	0.8407	0.102
C29	0.7124(4)	0.7909(2)	0.6432(2)	0.0329(13)	H28H	0.6469	0.6686	0.8194	0.102
C30	0.8024(4)	0.8073(2)	0.6261(3)	0.0427(16)	H28I	0.5600	0.6769	0.7826	0.102
H30A	0.7899	0.8279	0.6012	0.064	C381	0.6093(5)	0.6343(2)	0.3615(3)	0.0574(19)
H30B	0.8363	0.7857	0.6117	0.064	H38A	0.5628	0.6290	0.3349	0.086
H30C	0.8381	0.8184	0.6545	0.064	H38B	0.6543	0.6131	0.3627	0.086
C31	0.7778(3)	0.6608(2)	0.5280(2)	0.0287(13)	H38C	0.6388	0.6596	0.3553	0.086
C32	0.7537(3)	0.6893(2)	0.4911(2)	0.0299(13)	C382	0.5166(5)	0.5979(2)	0.4194(3)	0.060(2)
C33	0.6873(4)	0.6805(2)	0.4544(2)	0.0333(14)	H38D	0.4703	0.5938	0.3923	0.090
H33	0.6734	0.6995	0.4292	0.040	H38E	0.4881	0.5990	0.4509	0.090
C34	0.6400(4)	0.6450(2)	0.4529(2)	0.0321(13)	H38F	0.5598	0.5759	0.4201	0.090
C35	0.6646(4)	0.6180(2)	0.4899(2)	0.0317(13)	C383	0.4954(4)	0.6707(2)	0.4091(3)	0.0511(18)
H35	0.6319	0.5939	0.4901	0.038	H38G	0.4483	0.6654	0.3828	0.077
C36	0.7335(3)	0.6236(2)	0.5265(2)	0.0270(12)	H38H	0.5257	0.6957	0.4020	0.077
C37	0.8022(3)	0.7280(2)	0.4928(2)	0.0320(14)	H38I	0.4682	0.6728	0.4409	0.077
H37A	0.8044	0.7385	0.5270	0.038	C481	1.0461(12)	0.8367(4)	0.3804(5)	0.180(6)
H37B	0.7680	0.7471	0.4710	0.038	H48A	10.624	0.8579	0.3580	0.270
C38	0.5655(4)	0.6364(2)	0.4115(2)	0.0398(15)	H48B	0.9833	0.8289	0.3725	0.270
C39	0.7613(4)	0.5913(2)	0.5640(2)	0.0323(13)	H48C	10.857	0.8139	0.3766	0.270
C40	0.8652(4)	0.5839(2)	0.5643(3)	0.0468(17)	C482	1.1465(9)	0.8663(4)	0.4375(5)	0.171(5)
H40A	0.8826	0.5632	0.5886	0.070	H48D	11.564	0.8856	0.4115	0.257
H40B	0.8976	0.6084	0.5733	0.070	H48E	11.902	0.8446	0.4360	0.257
H40C	0.8805	0.5753	0.5314	0.070	H48F	11.543	0.8792	0.4699	0.257
C41	0.9914(4)	0.7633(2)	0.5409(2)	0.0341(13)	C483	1.0031(12)	0.8858(4)	0.4334(6)	0.190(6)
C42	0.9575(4)	0.7596(2)	0.4905(2)	0.0336(13)	H48G	10.201	0.9048	0.4084	0.285
C43	0.9776(4)	0.7879(2)	0.4563(2)	0.0427(15)	H48H	10.137	0.8975	0.4664	0.285
H43	0.9524	0.7853	0.4232	0.051	H48I	0.9391	0.8791	0.4276	0.285
C44	1.0333(4)	0.8202(2)	0.4682(3)	0.0470(16)	P1	0.8220(1)	0.3202(1)	0.6527(1)	0.0376(5)
C45	1.0666(4)	0.8226(2)	0.5172(3)	0.0435(15)	C131	0.7838(4)	0.2862(2)	0.6057(2)	0.0409(15)
H45	11.051	0.8442	0.5262	0.052	C132	0.7076(5)	0.2630(2)	0.6112(3)	0.0523(17)
C46	1.0478(4)	0.7957(2)	0.5543(2)	0.0336(13)	H132	0.6753	0.2655	0.6401	0.063
C47	0.8986(4)	0.7249(2)	0.4765(2)	0.0367(15)	C133	0.6791(6)	0.2365(3)	0.5745(3)	0.071(2)

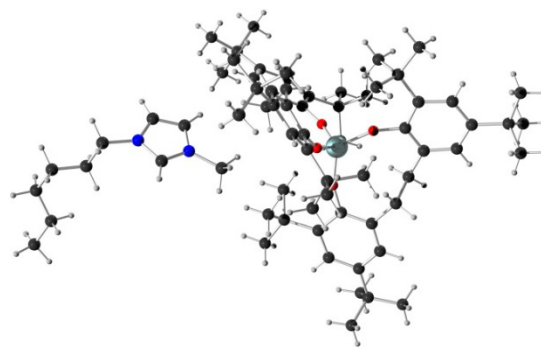
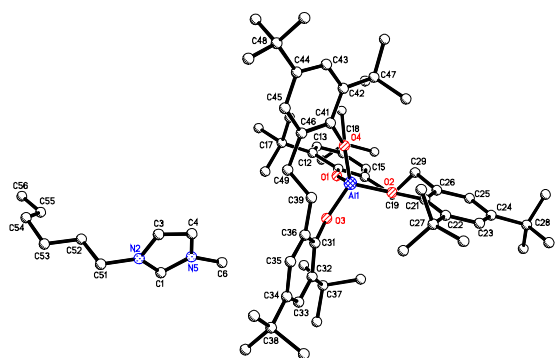


H47A	0.9269	0.7007	0.4913	0.044	H133	0.6280	0.2202	0.5784	0.086
H47B	0.8958	0.7217	0.4401	0.044	C134	0.7247(6)	0.2338(3)	0.5322(3)	0.072(2)
C48	1.0563(6)	0.8506(2)	0.4304(3)	0.072(2)	H134	0.7042	0.2159	0.5068	0.086
C49	1.0955(4)	0.8030(2)	0.6065(2)	0.0367(14)	C135	0.7993(5)	0.2566(2)	0.5263(3)	0.0607(19)
C50	1.0637(4)	0.7767(2)	0.6477(2)	0.0420(16)	H135	0.8309	0.2542	0.4972	0.073
H50A	10.972	0.7833	0.6790	0.063	C136	0.8281(4)	0.2828(2)	0.5624(2)	0.0480(17)
H50B	10.742	0.7488	0.6396	0.063	H136	0.8791	0.2990	0.5578	0.058
H50C	0.9991	0.7809	0.6508	0.063	C141	0.9333(4)	0.3079(2)	0.6778(2)	0.0400(15)
C51	1.2450(4)	0.6254(2)	0.5753(2)	0.0351(14)	C142	0.9875(4)	0.2819(2)	0.6540(3)	0.0499(17)
C52	1.2820(4)	0.6569(2)	0.5517(3)	0.0484(17)	H142	0.9663	0.2697	0.6238	0.060
H52	12.458	0.6793	0.5432	0.058	C143	1.0744(4)	0.2740(2)	0.6752(3)	0.0577(19)
C53	1.3722(5)	0.6563(2)	0.5400(3)	0.0605(19)	H143	11.126	0.2566	0.6588	0.069
H53	13.963	0.6781	0.5232	0.073	C144	1.1052(5)	0.2909(2)	0.7188(3)	0.0553(18)
C54	1.4258(5)	0.6244(2)	0.5525(3)	0.063(2)	H144	11.640	0.2850	0.7328	0.066
H54	14.868	0.6241	0.5442	0.075	C145	1.0496(4)	0.3170(2)	0.7427(3)	0.0564(19)
C55	1.3913(4)	0.5930(2)	0.5771(3)	0.059(2)	H145	10.708	0.3293	0.7729	0.068
H55	14.289	0.5711	0.5866	0.071	C146	0.9647(4)	0.3248(2)	0.7224(2)	0.0473(17)
C56	1.3008(4)	0.5931(2)	0.5880(3)	0.0478(17)	H146	0.9265	0.3420	0.7391	0.057
H56	12.768	0.5710	0.6043	0.057	C151	0.8188(4)	0.3689(2)	0.6268(2)	0.0411(15)
C61	1.1099(4)	0.5841(2)	0.5896(3)	0.0426(15)	C152	0.8671(5)	0.3998(2)	0.6505(3)	0.0575(19)
C62	1.1047(4)	0.5618(2)	0.5457(3)	0.0558(18)	H152	0.9053	0.3948	0.6794	0.069
H62	11.206	0.5740	0.5159	0.067	C153	0.8587(5)	0.4375(2)	0.6318(3)	0.069(2)
C63	1.0776(4)	0.5234(2)	0.5445(4)	0.067(2)	H153	0.8909	0.4586	0.6480	0.083
H63	10.751	0.5090	0.5143	0.080	C154	0.8039(5)	0.4449(2)	0.5895(3)	0.067(2)
C64	1.0540(5)	0.5056(3)	0.5868(4)	0.078(2)	H154	0.7986	0.4710	0.5768	0.080
H64	10.357	0.4786	0.5858	0.093	C155	0.7579(5)	0.4150(2)	0.5662(3)	0.062(2)
C65	1.0561(6)	0.5258(2)	0.6313(4)	0.080(2)	H155	0.7209	0.4204	0.5369	0.075
H65	10.383	0.5132	0.6604	0.095	C156	0.7641(4)	0.3770(2)	0.5842(3)	0.0495(17)
C66	1.0852(4)	0.5654(2)	0.6325(3)	0.0562(18)	H156	0.7311	0.3563	0.5676	0.059
H66	10.882	0.5795	0.6629	0.067	C161	0.7501(4)	0.3180(2)	0.7020(2)	0.0429(15)
C71	0.6646(4)	0.8264(2)	0.6659(2)	0.0380(15)	C162	0.6835(4)	0.3468(2)	0.7078(3)	0.0535(18)
C72	0.7102(5)	0.8488(2)	0.7026(3)	0.061(2)	H162	0.6793	0.3692	0.6865	0.064
H72	0.7698	0.8415	0.7139	0.073	C163	0.6239(5)	0.3427(3)	0.7447(3)	0.074(2)
C73	0.6711(5)	0.8816(2)	0.7231(3)	0.072(2)	H163	0.5785	0.3620	0.7486	0.089
H73	0.7033	0.8961	0.7486	0.086	C164	0.6313(5)	0.3103(3)	0.7755(3)	0.070(2)
C74	0.5857(5)	0.8930(2)	0.7065(3)	0.067(2)	H164	0.5903	0.3077	0.8007	0.084
H74	0.5598	0.9162	0.7193	0.081	C165	0.6949(5)	0.2820(3)	0.7713(3)	0.066(2)
C75	0.5395(5)	0.8714(2)	0.6725(3)	0.064(2)	H165	0.6983	0.2600	0.7931	0.079
H75	0.4795	0.8788	0.6621	0.077	C166	0.7556(4)	0.2855(2)	0.7342(3)	0.0531(18)
C76	0.5771(4)	0.8383(2)	0.6519(3)	0.0494(18)	H166	0.8006	0.2659	0.7309	0.064
H76	0.5423	0.8235	0.6277	0.059	C1	0.8610(6)	0.6218(5)	0.4016(4)	0.142(5)
C81	0.6562(4)	0.7755(2)	0.5969(2)	0.0370(14)	H1A	0.8133	0.6087	0.4194	0.171
C82	0.6385(5)	0.7999(2)	0.5559(3)	0.0590(19)	H1B	0.8452	0.6502	0.3986	0.171
H82	0.6608	0.8263	0.5569	0.071	C1	0.8608(2)	0.6024(2)	0.3445(2)	0.1821(19)
C83	0.5891(5)	0.7866(3)	0.5138(3)	0.065(2)	C12	0.9611(2)	0.6176(1)	0.4363(1)	0.1088(10)
H83	0.5765	0.8041	0.4868	0.078	C2	0.8073(15)	0.6534(5)	0.9914(6)	0.230(9)
C84	0.5587(5)	0.7487(3)	0.5111(3)	0.063(2)	H2A	0.7882	0.6749	10.132	0.276
H84	0.5257	0.7394	0.4822	0.075	H2B	0.8730	0.6558	0.9884	0.276
C85	0.5758(5)	0.7248(2)	0.5497(3)	0.0606(19)	C13	0.7517(6)	0.6572(3)	0.9350(3)	0.323(4)
H85	0.5538	0.6984	0.5478	0.073	C14	0.7827(6)	0.6078(2)	1.0167(3)	0.289(3)
C86	0.6255(4)	0.7372(2)	0.5934(3)	0.0479(16)	C201	1.248(3)	0.4800(16)	0.8543(18)	0.65(3)
H86	0.6375	0.7193	0.6200	0.057	H20D	12.985	0.4618	0.8503	0.970
C91	0.7120(4)	0.5527(2)	0.5487(2)	0.0318(13)	H20E	12.088	0.4692	0.8785	0.970
C92	0.7375(4)	0.5321(2)	0.5078(2)	0.0441(16)	H20F	12.717	0.5057	0.8658	0.970
H92	0.7891	0.5405	0.4919	0.053	C202	1.194(3)	0.4853(14)	0.8039(13)	0.61(2)
C93	0.6891(5)	0.4994(2)	0.4895(3)	0.0531(18)	H20G	12.301	0.4997	0.7806	0.728
H93	0.7068	0.4862	0.4607	0.064	H20H	11.779	0.4590	0.7894	0.728
C94	0.6167(5)	0.4863(2)	0.5126(3)	0.0545(18)	C203	1.107(2)	0.5086(12)	0.8118(12)	0.58(2)
H94	0.5833	0.4640	0.5002	0.065	H20I	10.608	0.4903	0.8233	0.700
C95	0.5922(4)	0.5060(2)	0.5546(3)	0.0530(18)	H20J	11.198	0.5286	0.8380	0.700
H95	0.5428	0.4964	0.5716	0.064	C204	1.069(3)	0.5295(13)	0.7646(10)	0.57(2)
C96	0.6381(4)	0.5388(2)	0.5719(3)	0.0427(16)	H20K	10.234	0.5122	0.7469	0.688
H96	0.6191	0.5523	0.6002	0.051	H20L	11.178	0.5343	0.7426	0.688
C101	0.7367(4)	0.6024(2)	0.6166(2)	0.0391(14)	C205	1.024(3)	0.5692(10)	0.7767(13)	0.48(2)
C102	0.6714(5)	0.6294(2)	0.6246(3)	0.0551(18)	H20M	10.274	0.5873	0.7486	0.716
H102	0.6450	0.6445	0.5978	0.066	H20N	10.556	0.5809	0.8061	0.716
C103	0.6428(7)	0.6351(3)	0.6723(3)	0.081(2)	H20O	0.9607	0.5647	0.7829	0.716
H103	0.5973	0.6541	0.6774	0.097	C206	0.3109(16)	0.4933(7)	0.6729(15)	0.432(19)
C104	0.6784(7)	0.6143(3)	0.7108(3)	0.087(3)	H20P	0.2639	0.5136	0.6698	0.648
H104	0.6569	0.6179	0.7427	0.104	H20Q	0.2929	0.4724	0.6954	0.648
C105	0.7441(7)	0.5883(3)	0.7043(3)	0.090(3)	H20R	0.3192	0.4819	0.6403	0.648

## Anhang

H105	0.7702	0.5741	0.7320	0.108	C207	0.4001(16)	0.5120(7)	0.6938(14)	0.392(15)
C106	0.7751(6)	0.5817(2)	0.6578(3)	0.067(2)	H20S	0.4109	0.5368	0.6755	0.471
H106	0.8222	0.5632	0.6540	0.081	H20T	0.3951	0.5190	0.7290	0.471
C111	1.0780(4)	0.8450(2)	0.6256(3)	0.0475(16)	C208	0.4799(15)	0.4841(7)	0.6895(13)	0.381(14)
C112	0.9993(5)	0.8650(2)	0.6108(3)	0.064(2)	H20U	0.4656	0.4586	0.7053	0.458
H112	0.9598	0.8541	0.5852	0.077	H20V	0.4862	0.4787	0.6540	0.458
C113	0.9768(7)	0.9008(3)	0.6325(4)	0.097(3)	C209	0.5706(16)	0.4986(7)	0.7125(13)	0.380(15)
H113	0.9224	0.9140	0.6220	0.116	H20W	0.5633	0.5075	0.7469	0.456
C114	1.0359(8)	0.9169(3)	0.6701(4)	0.110(4)	H20X	0.5905	0.5217	0.6936	0.456
H114	10.216	0.9413	0.6852	0.132	C210	0.6439(16)	0.4660(8)	0.7131(12)	0.374(15)
C115	1.1132(7)	0.8976(2)	0.6847(4)	0.084(3)	H21A	0.7023	0.4772	0.7249	0.561
H115	11.535	0.9089	0.7096	0.101	H21B	0.6478	0.4556	0.6795	0.561
C116	1.1342(5)	0.8613(2)	0.6633(3)	0.0572(18)	H21C	0.6280	0.4445	0.7351	0.561

## Hexyl-Methylimidazolium-Aletbat (36)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-284  
 Dateinamen : tis30.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 65:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis30

Strukturkennzeichen	tis30	
Summenformel	C <sub>71</sub> H <sub>109</sub> AlCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	1152.48	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 22.099(2) Å	α = 90°
	b = 24.689(2) Å	β = 106.510(4)°
	c = 27.635(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	14456(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.059 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.146 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.210 x 0.170 x 0.120 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.332 bis 19.782°	
Indexgrenzen	-21 ≤ h ≤ 21, -23 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	25011	
Unabhängige Reflexe	6535 (R(int) = 0.0851)	
Beobachtete Reflexe	3681 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.85	

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	6535 / 988 / 784
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.00
R-Werte (I>2sigma(I))	R1 = 0.081, wR2 = 0.198
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.28 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>

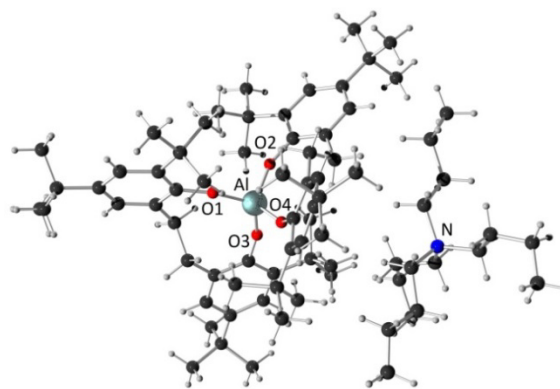
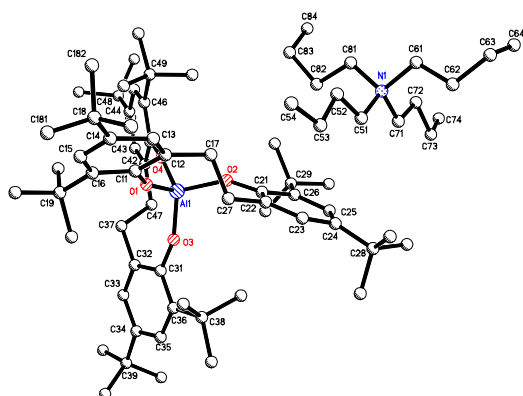
**Tabelle 66:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis30. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis30. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Al1	0.2924(1)	0.4967(1)	0.5828(1)	0.0441(6)	C381	0.5999(5)	0.6897(5)	0.6380(4)	0.091(4)
O1	0.2849(2)	0.4576(2)	0.5300(2)	0.0549(13)	H38A	0.6332	0.7158	0.6535	0.137
O2	0.2336(2)	0.5400(2)	0.5861(2)	0.0616(14)	H38B	0.5756	0.7029	0.6047	0.137
O3	0.3580(2)	0.5347(2)	0.5835(2)	0.0496(12)	H38C	0.6190	0.6547	0.6344	0.137
O4	0.2960(2)	0.4519(2)	0.6317(2)	0.0516(12)	C382	0.5251(5)	0.7398(4)	0.6729(5)	0.094(4)
C11	0.2571(3)	0.4323(3)	0.4871(2)	0.0486(17)	H38D	0.5579	0.7666	0.6875	0.141
C12	0.2832(4)	0.3829(3)	0.4749(3)	0.0571(18)	H38E	0.4959	0.7374	0.6937	0.141
C13	0.2506(4)	0.3584(3)	0.4301(3)	0.070(2)	H38F	0.5018	0.7508	0.6386	0.141
H13	0.2681	0.3261	0.4211	0.084	C383	0.5925(5)	0.6699(5)	0.7248(4)	0.094(4)
C14	0.1947(4)	0.3768(3)	0.3970(3)	0.062(2)	H38G	0.6255	0.6972	0.7374	0.140
C15	0.1725(3)	0.4257(3)	0.4100(2)	0.0542(19)	H38H	0.6119	0.6341	0.7260	0.140
H15	0.1353	0.4408	0.3880	0.065	H38I	0.5635	0.6700	0.7459	0.140
C16	0.2024(3)	0.4533(2)	0.4539(2)	0.0476(17)	C471	0.2019(4)	0.3571(3)	0.6120(3)	0.087(3)
C17	0.3436(4)	0.3571(3)	0.5098(3)	0.078(2)	H47A	0.1565	0.3533	0.5958	0.130
C18	0.1601(4)	0.3450(3)	0.3500(3)	0.076(2)	H47B	0.2223	0.3217	0.6136	0.130
C19	0.1767(3)	0.5066(2)	0.4683(2)	0.0464(17)	H47C	0.2199	0.3821	0.5923	0.130
H19A	0.2125	0.5312	0.4834	0.056	C472	0.1772(4)	0.4331(3)	0.6620(3)	0.089(3)
H19B	0.1500	0.5241	0.4373	0.056	H47D	0.1324	0.4274	0.6446	0.134
C21	0.1795(3)	0.5686(3)	0.5731(3)	0.0490(17)	H47E	0.1948	0.4594	0.6431	0.134
C22	0.1735(3)	0.6143(3)	0.6010(2)	0.0521(18)	H47F	0.1817	0.4470	0.6960	0.134
C23	0.1166(3)	0.6435(3)	0.5834(3)	0.0561(19)	C473	0.1815(4)	0.3401(4)	0.6943(3)	0.099(3)
H23	0.1114	0.6752	0.6012	0.067	H47G	0.1366	0.3365	0.6763	0.149
C24	0.0679(3)	0.6285(3)	0.5417(3)	0.0516(17)	H47H	0.1862	0.3543	0.7283	0.149
C25	0.0755(3)	0.5812(3)	0.5175(3)	0.0506(18)	H47I	0.2019	0.3046	0.6967	0.149
H25	0.0419	0.5690	0.4898	0.061	C481	0.4726(5)	0.3460(4)	0.8364(4)	0.145(4)
C26	0.1310(3)	0.5507(3)	0.5324(2)	0.0494(17)	H48A	0.4893	0.3221	0.8654	0.218
C27	0.2247(4)	0.6323(3)	0.6483(3)	0.069(2)	H48B	0.4702	0.3831	0.8483	0.218
C28	0.0074(3)	0.6625(3)	0.5231(3)	0.0596(19)	H48C	0.5004	0.3451	0.8144	0.218
C29	0.1382(3)	0.4990(2)	0.5052(2)	0.0477(17)	C482	0.4137(4)	0.2689(3)	0.7889(3)	0.098(3)
H29A	0.0958	0.4853	0.4868	0.057	H48D	0.4328	0.2458	0.8181	0.147
H29B	0.1588	0.4713	0.5304	0.057	H48E	0.4406	0.2691	0.7662	0.147
C31	0.4039(3)	0.5703(3)	0.6039(2)	0.0403(15)	H48F	0.3720	0.2547	0.7710	0.147
C32	0.4211(3)	0.6103(3)	0.5739(2)	0.0489(17)	C483	0.3647(5)	0.3251(4)	0.8423(3)	0.113(3)
C33	0.4697(3)	0.6451(3)	0.5972(3)	0.0532(18)	H48G	0.3845	0.3024	0.8716	0.169
H33	0.4808	0.6724	0.5771	0.064	H48H	0.3236	0.3099	0.8242	0.169
C34	0.5032(3)	0.6431(3)	0.6480(3)	0.0481(17)	H48I	0.3590	0.3619	0.8537	0.169
C35	0.4841(3)	0.6033(2)	0.6764(2)	0.0430(16)	C384	0.5497(17)	0.7073(12)	0.7196(9)	0.089(8)
H35	0.5059	0.6002	0.7112	0.052	H38J	0.5844	0.7328	0.7333	0.134
C36	0.4348(3)	0.5680(2)	0.6559(2)	0.0394(15)	H38K	0.5511	0.6784	0.7442	0.134
C37	0.3873(4)	0.6157(3)	0.5174(3)	0.069(2)	H38L	0.5093	0.7265	0.7127	0.134
C39	0.4115(3)	0.5278(2)	0.6877(2)	0.0474(17)	C385	0.6174(10)	0.6471(10)	0.6862(12)	0.081(8)
H39A	0.3653	0.5325	0.6809	0.057	H38M	0.6542	0.6698	0.7017	0.121
H39B	0.4312	0.5365	0.7237	0.057	H38N	0.6231	0.6297	0.6559	0.121
C41	0.3208(3)	0.4238(3)	0.6735(2)	0.0448(16)	H38O	0.6131	0.6192	0.7102	0.121
C42	0.2836(3)	0.3873(3)	0.6925(2)	0.0510(17)	C386	0.5699(16)	0.7255(11)	0.6359(10)	0.080(8)
C43	0.3131(4)	0.3582(3)	0.7351(3)	0.0592(19)	H38P	0.6041	0.7493	0.6547	0.120
H43	0.2882	0.3334	0.7474	0.071	H38Q	0.5317	0.7471	0.6216	0.120
C44	0.3767(4)	0.3623(3)	0.7615(2)	0.0590(19)	H38R	0.5824	0.7076	0.6086	0.120
C45	0.4117(3)	0.3997(2)	0.7422(2)	0.0522(18)	C184	0.146(2)	0.3768(14)	0.3011(10)	0.093(16)
H45	0.4552	0.4046	0.7593	0.063	H18J	0.1234	0.3534	0.2730	0.140
C46	0.3849(3)	0.4299(2)	0.6987(2)	0.0444(16)	H18K	0.1850	0.3897	0.2956	0.140
C47	0.2127(4)	0.3794(3)	0.6653(3)	0.072(2)	H18L	0.1188	0.4079	0.3032	0.140
C48	0.4071(4)	0.3271(3)	0.8070(3)	0.074(2)	C185	0.1000(13)	0.3222(17)	0.3585(17)	0.115(19)
C49	0.4248(3)	0.4687(2)	0.6790(2)	0.0432(17)	H18M	0.0768	0.3016	0.3287	0.172
H49A	0.4172	0.4625	0.6424	0.052	H18N	0.0736	0.3521	0.3642	0.172
H49B	0.4699	0.4610	0.6957	0.052	H18O	0.1108	0.2983	0.3880	0.172
C171	0.3316(4)	0.3413(3)	0.5600(3)	0.084(3)	C186	0.2002(17)	0.2951(12)	0.3443(16)	0.101(17)

## Anhang

H17A	0.3700	0.3254	0.5825	0.126	H18P	0.1780	0.2747	0.3141	0.152
H17B	0.2972	0.3148	0.5537	0.126	H18Q	0.2068	0.2718	0.3741	0.152
H17C	0.3199	0.3736	0.5759	0.126	H18R	0.2411	0.3073	0.3411	0.152
C172	0.3989(4)	0.3963(4)	0.5205(4)	0.115(3)	C284	-0.0332(18)	0.6582(16)	0.5586(13)	0.087(16)
H17D	0.4365	0.3789	0.5427	0.172	H28J	-0.0709	0.6808	0.5462	0.130
H17E	0.3888	0.4288	0.5370	0.172	H28K	-0.0092	0.6706	0.5923	0.130
H17F	0.4072	0.4065	0.4887	0.172	H28L	-0.0459	0.6204	0.5605	0.130
C173	0.3629(5)	0.3060(4)	0.4873(4)	0.142(4)	C285	0.0290(17)	0.7187(8)	0.5165(15)	0.072(14)
H17G	0.4016	0.2914	0.5104	0.212	H28M	-0.0077	0.7426	0.5052	0.108
H17H	0.3704	0.3146	0.4549	0.212	H28N	0.0524	0.7184	0.4912	0.108
H17I	0.3291	0.2790	0.4821	0.212	H28O	0.0566	0.7318	0.5487	0.108
C181	0.1439(7)	0.2891(4)	0.3650(4)	0.101(4)	C286	-0.0305(19)	0.6385(17)	0.4721(10)	0.111(19)
H18A	0.1215	0.2688	0.3348	0.151	H28P	-0.0693	0.6594	0.4587	0.167
H18B	0.1169	0.2925	0.3876	0.151	H28Q	-0.0411	0.6007	0.4768	0.167
H18C	0.1828	0.2699	0.3825	0.151	H28R	-0.0050	0.6401	0.4483	0.167
C182	0.2016(5)	0.3424(5)	0.3144(4)	0.107(5)	C1	0.6798(5)	0.5207(3)	0.6278(4)	0.092(3)
H18D	0.1798	0.3221	0.2840	0.161	H1	0.6927	0.5339	0.6000	0.110
H18E	0.2415	0.3243	0.3314	0.161	N2	0.7161(4)	0.5003(2)	0.6712(3)	0.0783(19)
H18F	0.2103	0.3793	0.3050	0.161	C3	0.6779(5)	0.4879(4)	0.7009(4)	0.098(3)
C183	0.0982(5)	0.3717(4)	0.3204(4)	0.101(4)	H3	0.6917	0.4732	0.7340	0.118
H18G	0.0779	0.3496	0.2908	0.152	C4	0.6184(5)	0.4997(4)	0.6761(4)	0.103(3)
H18H	0.1069	0.4079	0.3095	0.152	H4	0.5820	0.4954	0.6875	0.124
H18I	0.0701	0.3747	0.3420	0.152	N5	0.6212(4)	0.5184(3)	0.6323(3)	0.091(2)
C271	0.2840(4)	0.6476(3)	0.6349(3)	0.084(2)	C6	0.5632(6)	0.5341(5)	0.5913(4)	0.163(5)
H27A	0.3166	0.6587	0.6654	0.127	H6A	0.5258	0.5282	0.6030	0.245
H27B	0.2749	0.6777	0.6107	0.127	H6B	0.5602	0.5120	0.5613	0.245
H27C	0.2991	0.6164	0.6197	0.127	H6C	0.5658	0.5725	0.5830	0.245
C272	0.2372(4)	0.5863(3)	0.6877(3)	0.075(2)	C51	0.7833(5)	0.4879(5)	0.6831(4)	0.128(4)
H27D	0.2702	0.5975	0.7179	0.113	H51A	0.8024	0.4900	0.7201	0.153
H27E	0.2509	0.5537	0.6735	0.113	H51B	0.8042	0.5152	0.6672	0.153
H27F	0.1983	0.5783	0.6968	0.113	C52	0.7944(5)	0.4309(5)	0.6643(5)	0.152(5)
C273	0.2042(4)	0.6820(3)	0.6732(3)	0.094(3)	H52A	0.7736	0.4038	0.6806	0.183
H27G	0.2381	0.6922	0.7032	0.141	H52B	0.7744	0.4289	0.6274	0.183
H27H	0.1661	0.6733	0.6830	0.141	C53	0.8587(7)	0.4177(8)	0.6746(7)	0.236(7)
H27I	0.1955	0.7122	0.6492	0.141	H53A	0.8794	0.4223	0.7112	0.283
C281	0.0020(5)	0.6843(4)	0.4702(3)	0.084(4)	H53B	0.8789	0.4432	0.6562	0.283
H28A	-0.0362	0.7065	0.4586	0.127	C54	0.8693(10)	0.3590(10)	0.6590(11)	0.336(13)
H28B	-0.0004	0.6539	0.4469	0.127	H54A	0.9147	0.3552	0.6615	0.404
H28C	0.0391	0.7064	0.4711	0.127	H54B	0.8606	0.3344	0.6846	0.404
C282	-0.0500(4)	0.6286(4)	0.5218(4)	0.085(4)	H54C	0.8448	0.3335	0.6738	0.404
H28D	-0.0881	0.6509	0.5103	0.128	H54D	0.8544	0.3555	0.6219	0.404
H28E	-0.0465	0.6146	0.5556	0.128	C55	0.8335(17)	0.3392(14)	0.6095(15)	0.42(3)
H28F	-0.0526	0.5982	0.4984	0.128	H55A	0.7896	0.3340	0.6106	0.508
C283	0.0076(5)	0.7117(4)	0.5582(4)	0.084(4)	H55B	0.8326	0.3689	0.5852	0.508
H28G	-0.0315	0.7325	0.5451	0.126	C56	0.8511(11)	0.2907(10)	0.5876(12)	0.304(14)
H28H	0.0439	0.7349	0.5592	0.126	H56A	0.8182	0.2817	0.5566	0.456
H28I	0.0104	0.6988	0.5923	0.126	H56B	0.8559	0.2607	0.6117	0.456
C371	0.4153(4)	0.6607(3)	0.4923(3)	0.096(3)	H56C	0.8911	0.2967	0.5798	0.456
H37A	0.3924	0.6624	0.4564	0.143	C55B	0.937(3)	0.345(3)	0.677(4)	0.55(10)
H37B	0.4599	0.6531	0.4963	0.143	H55C	0.9405	0.3080	0.6913	0.654
H37C	0.4113	0.6954	0.5083	0.143	H55D	0.9533	0.3431	0.6470	0.654
C372	0.3933(4)	0.5635(3)	0.4900(3)	0.088(3)	C56B	0.980(3)	0.379(2)	0.714(2)	0.25(3)
H37D	0.3713	0.5675	0.4540	0.133	H56D	10.163	0.3891	0.7015	0.304
H37E	0.3745	0.5337	0.5041	0.133	H56E	0.9957	0.3594	0.7459	0.304
H37F	0.4380	0.5558	0.4943	0.133	H56F	0.9583	0.4120	0.7194	0.304
C373	0.3170(4)	0.6297(3)	0.5098(3)	0.083(2)	C61	0.0532(5)	0.5354(4)	0.6390(4)	0.120(3)
H37G	0.2954	0.6326	0.4737	0.124	H61A	0.0949	0.5241	0.6359	0.144
H37H	0.3139	0.6642	0.5264	0.124	H61B	0.0392	0.5673	0.6170	0.144
H37I	0.2972	0.6011	0.5246	0.124	Cl1	-0.0001(2)	0.4833(2)	0.6187(2)	0.1806(15)
C38	0.5565(3)	0.6831(3)	0.6713(3)	0.067(2)	Cl2	0.0605(2)	0.5528(2)	0.6985(2)	0.232(2)

## Tetrabutylammonium-Aletbat (42a) (CCDC 999515)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : SM17  
 Dateinamen : tis16.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 67: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis16

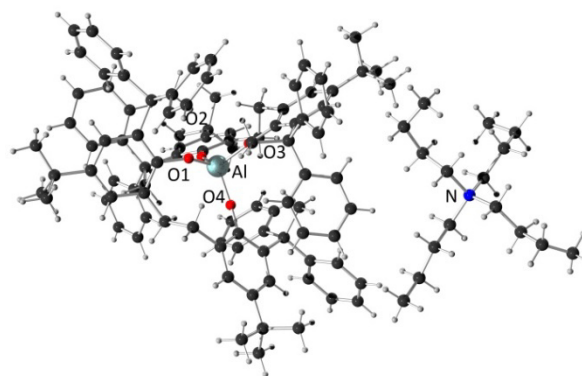
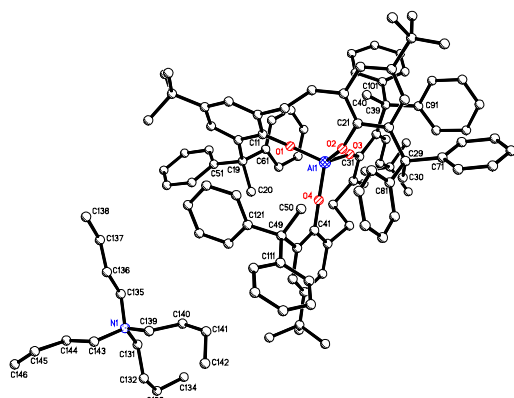
Strukturkennzeichen	tis16	
Summenformel	$C_{77}H_{126}AlCl_2NO_4$	
Molmasse	1227.67	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 24.3711(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 24.6465(15) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 25.3492(15) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	15226.3(16) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.071 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.142 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.21 x 0.09 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.84 bis 20.82 °	
Indexgrenzen	-24 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	89697	
Unabhängige Reflexe	7971 (R(int) = 0.1334)	
Beobachtete Reflexe	4935 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.00 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7971 / 1002 / 785	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.079, wR2 = 0.176	
Max/min Restelektronendichte	0.41 und -0.50 eÅ <sup>-3</sup>	

## Anhang

**Tabelle 68:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis16.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis16.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Al1	0.3591(1)	0.1253(1)	0.6084(1)	0.0320(4)	C61	0.2253(2)	-0.1681(2)	0.4102(2)	0.0514(17)
O1	0.3987(2)	0.0866(1)	0.6504(1)	0.0411(10)	C62	0.1747(3)	-0.1991(3)	0.4252(3)	0.082(2)
O2	0.3146(1)	0.0916(1)	0.5658(1)	0.0359(9)	C63	0.1641(6)	-0.2478(5)	0.3915(7)	0.081(6)
O3	0.3195(1)	0.1665(1)	0.6480(1)	0.0383(10)	C64	0.1418(5)	-0.2321(5)	0.3405(4)	0.089(5)
O4	0.4048(1)	0.1545(1)	0.5653(1)	0.0365(9)	C71	0.1869(3)	-0.0758(3)	0.4310(2)	0.0604(18)
C11	0.4223(2)	0.0414(2)	0.6697(2)	0.0333(13)	C72	0.1788(3)	-0.0575(3)	0.3743(3)	0.070(2)
C12	0.4051(2)	-0.0092(2)	0.6523(2)	0.0323(13)	C73	0.1289(3)	-0.0189(3)	0.3709(3)	0.090(3)
C13	0.4300(2)	-0.0558(2)	0.6720(2)	0.0361(14)	C74	0.1273(4)	0.0089(4)	0.3195(4)	0.131(4)
C14	0.4719(2)	-0.0537(2)	0.7079(2)	0.0390(14)	C81	0.2877(2)	-0.0924(2)	0.4187(3)	0.0602(18)
C15	0.4879(2)	-0.0026(2)	0.7256(2)	0.0398(14)	C82	0.3033(3)	-0.0375(3)	0.4402(4)	0.101(3)
C16	0.4643(2)	0.0452(2)	0.7082(2)	0.0370(14)	C83	0.3583(4)	-0.0211(4)	0.4160(6)	0.173(6)
C17	0.3585(2)	-0.0136(2)	0.6131(2)	0.0375(14)	C84	0.3588(6)	-0.0120(6)	0.3594(6)	0.229(9)
C19	0.4825(2)	0.1013(2)	0.7309(2)	0.0455(15)	C18	0.5007(2)	-0.1058(2)	0.7281(2)	0.0503(16)
C21	0.2676(2)	0.0626(2)	0.5631(2)	0.0297(13)	C181	0.5319(6)	-0.1002(5)	0.7792(5)	0.066(3)
C22	0.2599(2)	0.0185(2)	0.5979(2)	0.0327(13)	C182	0.5426(6)	-0.1236(6)	0.6853(5)	0.077(3)
C23	0.2099(2)	-0.0077(2)	0.5977(2)	0.0338(14)	C183	0.4591(5)	-0.1515(5)	0.7328(7)	0.075(3)
C24	0.1670(2)	0.0058(2)	0.5646(2)	0.0349(14)	C191	0.4336(2)	0.1304(2)	0.7562(2)	0.0588(18)
C25	0.1774(2)	0.0477(2)	0.5285(2)	0.0361(14)	C192	0.5268(3)	0.0943(3)	0.7730(2)	0.0632(19)
C26	0.2269(2)	0.0761(2)	0.5260(2)	0.0339(13)	C193	0.5064(3)	0.1373(3)	0.6870(2)	0.0597(18)
C27	0.3040(2)	0.0047(2)	0.6369(2)	0.0346(14)	C281	0.1110(3)	-0.0787(2)	0.5811(3)	0.0594(19)
C28	0.1093(2)	-0.0178(2)	0.5728(2)	0.0397(14)	C282	0.0851(3)	0.0089(3)	0.6221(2)	0.0629(19)
C29	0.2354(2)	0.1227(2)	0.4861(2)	0.0349(14)	C283	0.0705(2)	-0.0054(3)	0.5268(3)	0.066(2)
C31	0.3052(2)	0.2113(2)	0.6755(2)	0.0345(13)	C291	0.2892(2)	0.1159(3)	0.4557(2)	0.0524(17)
C32	0.3374(2)	0.2584(2)	0.6704(2)	0.0358(14)	C292	0.2364(3)	0.1767(2)	0.5160(2)	0.0529(17)
C33	0.3216(2)	0.3061(2)	0.6960(2)	0.0401(15)	C293	0.1890(2)	0.1255(3)	0.4452(2)	0.0515(17)
C34	0.2742(3)	0.3079(2)	0.7268(2)	0.0432(15)	C381	0.2598(3)	0.1153(2)	0.7401(3)	0.0632(19)
C35	0.2447(2)	0.2599(2)	0.7324(2)	0.0444(15)	C382	0.1988(2)	0.1411(3)	0.6643(2)	0.0606(19)
C36	0.2589(2)	0.2113(2)	0.7080(2)	0.0377(14)	C383	0.1758(3)	0.1699(3)	0.7552(3)	0.072(2)
C37	0.3876(2)	0.2582(2)	0.6355(2)	0.0364(14)	C391	0.1972(3)	0.3744(3)	0.7312(3)	0.089(3)
C38	0.2238(2)	0.1604(2)	0.7166(2)	0.0483(16)	C392	0.2528(4)	0.3545(3)	0.8117(2)	0.130(4)
C39	0.2539(3)	0.3606(2)	0.7528(2)	0.0530(16)	C393	0.2902(3)	0.4096(3)	0.7390(3)	0.084(2)
C41	0.4317(2)	0.1911(2)	0.5362(2)	0.0314(13)	C481	0.5676(3)	0.3279(3)	0.4682(3)	0.110(3)
C42	0.4172(2)	0.2459(2)	0.5395(2)	0.0313(13)	C482	0.4811(3)	0.3605(2)	0.4275(3)	0.066(2)
C43	0.4441(2)	0.2838(2)	0.5085(2)	0.0379(14)	C483	0.5328(3)	0.2869(3)	0.3859(3)	0.093(3)
C44	0.4856(2)	0.2695(2)	0.4736(2)	0.0420(15)	C491	0.5414(2)	0.1082(3)	0.4605(3)	0.0622(19)
C45	0.4993(2)	0.2142(2)	0.4719(2)	0.0404(15)	C492	0.5084(3)	0.0919(2)	0.5511(2)	0.0546(17)
C46	0.4743(2)	0.1744(2)	0.5021(2)	0.0347(13)	C493	0.4444(2)	0.0813(2)	0.4753(3)	0.0577(18)
C47	0.3721(2)	0.2617(2)	0.5766(2)	0.0361(14)	C184	0.4767(7)	-0.1584(6)	0.7096(8)	0.066(3)
C48	0.5161(2)	0.3112(2)	0.4398(2)	0.0522(17)	C185	0.4967(9)	-0.1044(7)	0.7894(4)	0.077(3)
C49	0.4919(2)	0.1148(2)	0.4969(2)	0.0410(15)	C186	0.5617(5)	-0.1015(7)	0.7144(9)	0.075(3)
N1	0.2342(2)	-0.1150(2)	0.4396(2)	0.0514(13)	C63B	0.1697(14)	-0.2434(16)	0.3833(16)	0.12(2)
C51	0.2370(3)	-0.1238(3)	0.4992(2)	0.0642(19)	C64B	0.1207(8)	-0.2766(8)	0.3776(9)	0.074(9)
C52	0.2839(2)	-0.1581(3)	0.5189(2)	0.0548(17)	C91	0.4415(3)	-0.2558(3)	0.9025(3)	0.079(2)
C53	0.2792(3)	-0.1680(3)	0.5774(2)	0.0625(19)	Cl1	0.4388(2)	-0.1988(2)	0.8673(2)	0.283(3)
C54	0.3263(3)	-0.1989(3)	0.6006(3)	0.065(2)	Cl2	0.3789(1)	-0.2790(1)	0.9203(2)	0.1702(15)

## Tetrabutylammonium-Alphetbat (42c)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-405  
 Dateinamen : tis45.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 69:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis45

Strukturkennzeichen	tis45	
Summenformel	$C_{116}H_{140}AlNO_4$	
Molmasse	1639.26	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 16.214(2) Å	$\alpha = 90.211(4)^\circ$
	b = 16.476(2) Å	$\beta = 93.388(4)^\circ$
	c = 18.879(3) Å	$\gamma = 104.509(4)^\circ$
Zellvolumen	4873.2(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.117 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.074 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.150 x 0.150 x 0.090 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.081 bis 18.327 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	19721	
Unabhängige Reflexe	7069 (R(int) = 0.0990)	
Beobachtete Reflexe	3636 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7069 / 1048 / 1099	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.080, wR2 = 0.190	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.52 und -0.31 eÅ <sup>-3</sup>	

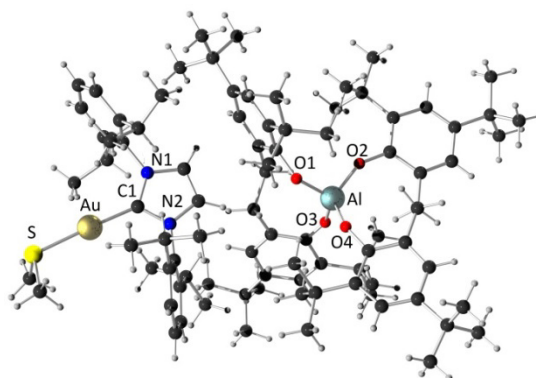
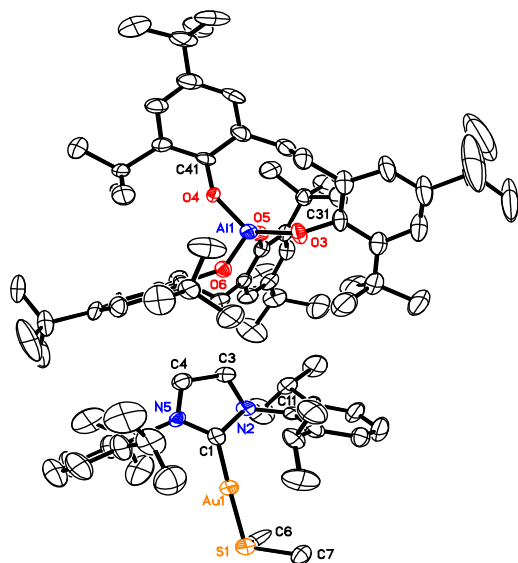
## Anhang

**Tabelle 70:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis45.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis45.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	Z	$U_{eq}$	Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Al1	0.3367(2)	0.7267(2)	0.2765(2)	0.0292(8)	C103	-0.0051(8)	0.8146(10)	0.0568(7)	0.089(4)
O1	0.2902(4)	0.6367(4)	0.2261(3)	0.0327(17)	H103	-0.0277	0.7646	0.0295	0.107
O2	0.3035(3)	0.7275(4)	0.3620(3)	0.0300(16)	C104	-0.0353(8)	0.8849(10)	0.0438(7)	0.081(4)
O3	0.3107(3)	0.8106(4)	0.2346(3)	0.0308(16)	H104	-0.0767	0.8840	0.0059	0.097
O4	0.4429(4)	0.7311(4)	0.2911(3)	0.0350(17)	C105	-0.0069(7)	0.9537(9)	0.0841(6)	0.072(4)
C11	0.2576(5)	0.5529(6)	0.2176(5)	0.028(2)	H105	-0.0294	10.010	0.0758	0.086
C12	0.2085(5)	0.5063(6)	0.2705(5)	0.030(2)	C106	0.0557(6)	0.9566(7)	0.1383(6)	0.057(3)
C13	0.1736(5)	0.4211(6)	0.2611(5)	0.035(3)	H106	0.0753	10.062	0.1667	0.068
H13	0.1411	0.3911	0.2973	0.042	C111	0.6093(6)	0.6150(6)	0.4239(5)	0.035(2)
C14	0.1841(6)	0.3782(6)	0.2011(5)	0.039(3)	C112	0.6211(6)	0.5395(6)	0.4467(5)	0.043(3)
C15	0.2322(6)	0.4249(6)	0.1499(5)	0.040(3)	H112	0.5899	0.4889	0.4235	0.052
H15	0.2394	0.3966	0.1076	0.048	C113	0.6791(6)	0.5369(7)	0.5041(6)	0.048(3)
C16	0.2704(6)	0.5100(6)	0.1562(5)	0.034(2)	H113	0.6871	0.4842	0.5188	0.058
C17	0.1962(6)	0.5499(6)	0.3396(5)	0.033(2)	C114	0.7239(6)	0.6070(7)	0.5389(6)	0.052(3)
H17A	0.2529	0.5778	0.3622	0.040	H114	0.7631	0.6038	0.5776	0.062
H17B	0.1670	0.5070	0.3725	0.040	C115	0.7121(6)	0.6836(7)	0.5174(6)	0.049(3)
C18	0.1488(7)	0.2834(7)	0.1885(6)	0.060(3)	H115	0.7437	0.7336	0.5413	0.059
C19	0.3275(6)	0.5573(6)	0.0990(5)	0.042(2)	C116	0.6555(6)	0.6876(6)	0.4621(5)	0.042(3)
C20	0.4176(6)	0.5932(6)	0.1348(5)	0.050(3)	H116	0.6468	0.7406	0.4489	0.050
H20A	0.4396	0.5473	0.1547	0.074	C121	0.5108(6)	0.5407(6)	0.3208(5)	0.035(2)
H20B	0.4559	0.6224	0.0996	0.074	C122	0.4306(6)	0.4866(6)	0.3272(6)	0.051(3)
H20C	0.4146	0.6327	0.1730	0.074	H122	0.3936	0.4991	0.3605	0.061
C21	0.2378(6)	0.7352(6)	0.4000(5)	0.026(2)	C123	0.4045(7)	0.4138(7)	0.2848(6)	0.060(3)
C22	0.1575(6)	0.6808(6)	0.3872(5)	0.028(2)	H123	0.3487	0.3787	0.2882	0.072
C23	0.0908(6)	0.6893(6)	0.4271(5)	0.043(3)	C124	0.4568(7)	0.3923(7)	0.2391(6)	0.055(3)
H23	0.0363	0.6513	0.4187	0.051	H124	0.4396	0.3414	0.2122	0.066
C24	0.1013(6)	0.7515(7)	0.4787(5)	0.044(3)	C125	0.5347(7)	0.4455(7)	0.2329(6)	0.063(3)
C25	0.1814(6)	0.8019(6)	0.4917(5)	0.040(3)	H125	0.5713	0.4320	0.1998	0.075
H25	0.1902	0.8423	0.5292	0.049	C126	0.5626(7)	0.5189(6)	0.2731(6)	0.049(3)
C26	0.2514(6)	0.7978(6)	0.4534(5)	0.030(2)	H126	0.6179	0.5543	0.2677	0.059
C27	0.1437(6)	0.6155(6)	0.3278(5)	0.035(3)	N1	0.7922(5)	0.3146(5)	0.2313(4)	0.070(3)
H27A	0.1589	0.6443	0.2827	0.042	C131	0.8457(7)	0.3745(8)	0.1787(6)	0.095(4)
H27B	0.0824	0.5861	0.3228	0.042	H13A	0.8410	0.3439	0.1328	0.114
C28	0.0251(7)	0.7630(8)	0.5182(7)	0.074(3)	H13B	0.8190	0.4218	0.1707	0.114
C29	0.3407(6)	0.8585(6)	0.4718(5)	0.032(2)	C132	0.9380(8)	0.4102(10)	0.1983(9)	0.153(6)
C30	0.3821(6)	0.8989(6)	0.4030(5)	0.040(3)	H13C	0.9663	0.3636	0.2036	0.184
H30A	0.3442	0.9292	0.3785	0.061	H13D	0.9439	0.4395	0.2449	0.184
H30B	0.4372	0.9381	0.4160	0.061	C133	0.9853(11)	0.4734(12)	0.1425(11)	0.187(9)
H30C	0.3906	0.8548	0.3714	0.061	H13E	10.465	0.4932	0.1582	0.225
C31	0.3138(6)	0.8653(6)	0.1820(5)	0.030(2)	H13F	0.9813	0.4440	0.0962	0.225
C32	0.3840(6)	0.8859(6)	0.1398(5)	0.035(2)	C134	0.9506(14)	0.5420(13)	0.1343(13)	0.264(14)
C33	0.3902(6)	0.9453(6)	0.0877(5)	0.042(3)	H13G	0.9816	0.5798	0.0993	0.317
H33	0.4394	0.9582	0.0609	0.051	H13H	0.8903	0.5228	0.1179	0.317
C34	0.3277(6)	0.9857(6)	0.0739(5)	0.032(2)	H13I	0.9554	0.5720	0.1799	0.317
C35	0.2571(6)	0.9647(6)	0.1148(5)	0.033(3)	C135	0.7016(6)	0.2874(7)	0.1983(6)	0.076(4)
H35	0.2130	0.9926	0.1059	0.040	H13J	0.6801	0.3382	0.1915	0.092
C36	0.2471(6)	0.9050(6)	0.1684(5)	0.032(2)	H13K	0.7038	0.2631	0.1507	0.092
C37	0.4539(6)	0.8378(6)	0.1521(5)	0.043(3)	C136	0.6379(7)	0.2256(8)	0.2381(6)	0.093(4)
H37A	0.4267	0.7781	0.1603	0.051	H13L	0.6285	0.2521	0.2830	0.111
H37B	0.4864	0.8409	0.1090	0.051	H13M	0.6614	0.1770	0.2502	0.111
C38	0.3352(6)	1.0498(7)	0.0151(6)	0.048(3)	C137	0.5522(7)	0.1943(8)	0.1958(7)	0.097(4)
C39	0.1640(6)	0.8908(6)	0.2082(5)	0.036(2)	H13N	0.5293	0.2431	0.1835	0.117
C40	0.1423(6)	0.8083(6)	0.2485(5)	0.054(3)	H13O	0.5620	0.1681	0.1508	0.117
H40A	0.1372	0.7612	0.2154	0.081	C138	0.4888(8)	0.1345(9)	0.2326(7)	0.123(6)
H40B	0.1876	0.8084	0.2852	0.081	H13P	0.4360	0.1175	0.2022	0.184
H40C	0.0880	0.8026	0.2708	0.081	H13Q	0.5101	0.0851	0.2439	0.184
C41	0.5277(6)	0.7448(6)	0.2832(5)	0.024(2)	H13R	0.4773	0.1603	0.2766	0.184
C42	0.5668(6)	0.8122(6)	0.2414(5)	0.031(2)	C139	0.7936(8)	0.3598(7)	0.3021(6)	0.089(4)
C43	0.6534(6)	0.8257(6)	0.2293(5)	0.040(3)	H13S	0.7503	0.3246	0.3314	0.107
H43	0.6797	0.8710	0.2007	0.048	H13T	0.8502	0.3655	0.3273	0.107
C44	0.7018(6)	0.7736(6)	0.2585(5)	0.031(2)	C140	0.7770(11)	0.4446(9)	0.2967(8)	0.156(7)
C45	0.6617(5)	0.7116(6)	0.3020(5)	0.030(2)	H14A	0.7178	0.4397	0.2775	0.187
H45	0.6947	0.6774	0.3239	0.035	H14B	0.8165	0.4794	0.2643	0.187
C46	0.5753(6)	0.6953(6)	0.3161(5)	0.030(2)	C141	0.7908(11)	0.4866(12)	0.3731(9)	0.176(8)
C47	0.5159(6)	0.8737(6)	0.2159(5)	0.035(2)	H14C	0.7807	0.5433	0.3693	0.211



H47A	0.5557	0.9266	0.2023	0.042	H14D	0.7473	0.4534	0.4034	0.211
H47B	0.4832	0.8869	0.2552	0.042	C142	0.8703(12)	0.4939(17)	0.4066(11)	0.292(17)
C48	0.7965(6)	0.7898(7)	0.2482(6)	0.045(3)	H14E	0.8728	0.5205	0.4535	0.350
C49	0.5393(6)	0.6222(6)	0.3662(5)	0.035(2)	H14F	0.8805	0.4380	0.4122	0.350
C50	0.4678(5)	0.6381(6)	0.4103(5)	0.040(3)	H14G	0.9140	0.5282	0.3781	0.350
H50A	0.4891	0.6904	0.4379	0.060	C143	0.8240(8)	0.2378(7)	0.2489(7)	0.094(4)
H50B	0.4192	0.6426	0.3785	0.060	H14H	0.8825	0.2568	0.2714	0.113
H50C	0.4495	0.5914	0.4425	0.060	H14I	0.7875	0.2057	0.2848	0.113
C51	0.3347(7)	0.4964(7)	0.0379(6)	0.051(3)	C144	0.8262(10)	0.1787(9)	0.1884(8)	0.136(6)
C52	0.3895(7)	0.4440(7)	0.0460(7)	0.073(4)	H14J	0.8710	0.2048	0.1562	0.163
H52	0.4233	0.4467	0.0893	0.087	H14K	0.7705	0.1633	0.1609	0.163
C53	0.3967(8)	0.3885(8)	-0.0061(7)	0.080(4)	C145	0.8475(14)	0.0969(10)	0.2256(10)	0.200(9)
H53	0.4338	0.3525	0.0016	0.096	H14L	0.8842	0.1134	0.2697	0.240
C54	0.3498(9)	0.3854(9)	-0.0694(8)	0.097(5)	H14M	0.7942	0.0562	0.2375	0.240
H54	0.3547	0.3475	-0.1061	0.117	C146	0.8881(16)	0.0636(14)	0.1781(13)	0.305(14)
C55	0.2965(10)	0.4365(10)	-0.0794(8)	0.130(6)	H14N	0.9026	0.0137	0.1978	0.366
H55	0.2645	0.4353	-0.1234	0.156	H14O	0.8510	0.0479	0.1348	0.366
C56	0.2890(8)	0.4906(9)	-0.0250(7)	0.097(5)	H14P	0.9405	0.1048	0.1669	0.366
H56	0.2502	0.5250	-0.0323	0.116	C181	0.1012(7)	0.2429(6)	0.2529(6)	0.067(3)
C61	0.2899(7)	0.6273(7)	0.0668(5)	0.046(3)	H18A	0.1403	0.2534	0.2955	0.101
C62	0.2037(7)	0.6231(7)	0.0648(6)	0.063(3)	H18B	0.0529	0.2674	0.2599	0.101
H62	0.1667	0.5769	0.0860	0.075	H18C	0.0801	0.1824	0.2444	0.101
C63	0.1687(9)	0.6845(8)	0.0325(7)	0.082(4)	C182	0.0867(8)	0.2660(7)	0.1236(6)	0.089(4)
H63	0.1090	0.6800	0.0306	0.099	H18D	0.0648	0.2053	0.1162	0.134
C64	0.2237(10)	0.7508(9)	0.0042(7)	0.091(4)	H18E	0.0391	0.2913	0.1308	0.134
H64	0.2019	0.7953	-0.0144	0.109	H18F	0.1161	0.2903	0.0818	0.134
C65	0.3060(10)	0.7561(9)	0.0013(7)	0.087(4)	C183	0.2223(8)	0.2418(7)	0.1770(7)	0.088(4)
H65	0.3415	0.8020	-0.0215	0.105	H18G	0.2628	0.2526	0.2187	0.132
C66	0.3406(8)	0.6937(8)	0.0319(6)	0.074(4)	H18H	0.1992	0.1811	0.1702	0.132
H66	0.3996	0.6969	0.0288	0.089	H18I	0.2517	0.2651	0.1350	0.132
C71	0.3326(6)	0.9314(6)	0.5205(5)	0.033(2)	C281	0.0471(7)	0.8254(8)	0.5776(7)	0.096(4)
C72	0.2891(6)	0.9895(6)	0.4931(6)	0.047(3)	H28A	0.0933	0.8136	0.6085	0.144
H72	0.2649	0.9825	0.4458	0.056	H28B	0.0658	0.8818	0.5586	0.144
C73	0.2812(6)	1.0564(6)	0.5337(6)	0.054(3)	H28C	-0.0032	0.8218	0.6049	0.144
H73	0.2509	1.0945	0.5146	0.064	C282	-0.0158(8)	0.6796(9)	0.5591(8)	0.125(5)
C74	0.3171(6)	1.0678(7)	0.6018(6)	0.054(3)	H28D	0.0267	0.6681	0.5943	0.187
H74	0.3133	1.1147	0.6296	0.065	H28E	-0.0654	0.6868	0.5832	0.187
C75	0.3584(7)	1.0109(7)	0.6293(6)	0.055(3)	H28F	-0.0336	0.6325	0.5251	0.187
H75	0.3824	1.0185	0.6768	0.066	C283	-0.0418(8)	0.7734(11)	0.4690(7)	0.134(6)
C76	0.3660(6)	0.9433(6)	0.5901(5)	0.044(3)	H28G	-0.0520	0.7298	0.4318	0.200
H76	0.3943	0.9043	0.6107	0.053	H28H	-0.0940	0.7687	0.4939	0.200
C81	0.3989(6)	0.8112(6)	0.5104(5)	0.032(2)	H28I	-0.0251	0.8287	0.4475	0.200
C82	0.4874(6)	0.8459(6)	0.5155(5)	0.041(3)	C381	0.2584(7)	1.0872(7)	0.0056(6)	0.074(4)
H82	0.5111	0.8958	0.4909	0.049	H38A	0.2673	11.277	-0.0328	0.111
C83	0.5409(7)	0.8075(7)	0.5563(5)	0.050(3)	H38B	0.2070	10.423	-0.0063	0.111
H83	0.6006	0.8322	0.5599	0.060	H38C	0.2515	11.155	0.0498	0.111
C84	0.5093(7)	0.7358(7)	0.5910(6)	0.052(3)	C382	0.3461(7)	1.0069(7)	-0.0561(5)	0.067(3)
H84	0.5464	0.7108	0.6192	0.063	H38D	0.3954	0.9825	-0.0507	0.101
C85	0.4238(7)	0.6997(7)	0.5851(5)	0.049(3)	H38E	0.2945	0.9625	-0.0688	0.101
H85	0.4011	0.6487	0.6085	0.059	H38F	0.3553	10.486	-0.0936	0.101
C86	0.3701(6)	0.7373(6)	0.5452(5)	0.036(3)	C383	0.4131(7)	1.1231(7)	0.0303(6)	0.069(3)
H86	0.3107	0.7110	0.5417	0.043	H38G	0.4643	11.019	0.0369	0.103
C91	0.1710(6)	0.9621(7)	0.2632(5)	0.044(3)	H38H	0.4192	11.615	-0.0097	0.103
C92	0.1027(7)	0.9617(8)	0.3039(6)	0.077(4)	H38I	0.4059	11.531	0.0735	0.103
H92	0.0529	0.9168	0.2973	0.093	C481	0.8454(7)	0.8523(9)	0.3039(7)	0.102(5)
C93	0.1037(9)	1.0232(9)	0.3535(7)	0.100(5)	H48A	0.8309	0.8310	0.3512	0.154
H93	0.0555	10.199	0.3807	0.120	H48B	0.9068	0.8605	0.2992	0.154
C94	0.1727(8)	1.0880(9)	0.3635(6)	0.077(4)	H48C	0.8303	0.9059	0.2976	0.154
H94	0.1734	11.311	0.3973	0.093	C482	0.8289(7)	0.7102(7)	0.2534(7)	0.090(4)
C95	0.2428(8)	1.0914(8)	0.3242(6)	0.070(4)	H48D	0.8154	0.6840	0.2993	0.134
H95	0.2922	11.366	0.3311	0.084	H48E	0.8011	0.6709	0.2150	0.134
C96	0.2408(7)	1.0288(7)	0.2748(6)	0.053(3)	H48F	0.8908	0.7247	0.2493	0.134
H96	0.2893	10.320	0.2479	0.063	C483	0.8203(7)	0.8244(8)	0.1765(6)	0.080(4)
C101	0.0900(6)	0.8888(7)	0.1520(5)	0.041(3)	H48G	0.7892	0.7848	0.1394	0.120
C102	0.0602(7)	0.8179(8)	0.1115(6)	0.067(3)	H48H	0.8052	0.8781	0.1709	0.120
H102	0.0830	0.7707	0.1196	0.081	H48I	0.8818	0.8328	0.1726	0.120

IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletbat (45a) (CCDC 999517)

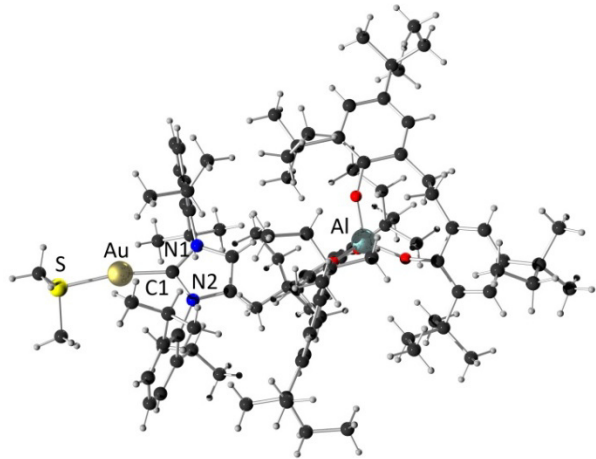
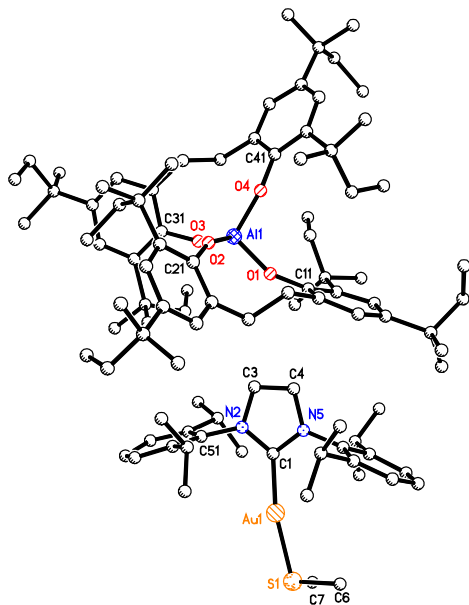
Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : Co-07  
 Dateinamen : tis18.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 71:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis18

Strukturkennzeichen	tis18	
Summenformel	C <sub>94</sub> H <sub>142</sub> AlAuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	
Molmasse	1620.10	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 <sub>1</sub>	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 24.5162(13) Å	α = 90 °
	b = 14.2702(7) Å	β = 90 °
	c = 27.0151(13) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	9451.3(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.139 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	1.634 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.22 x 0.18 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.43 bis 22.21 °	
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 26, -15 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	58906	
Unabhängige Reflexe	11694 (R(int) = 0.1234)	
Beobachtete Reflexe	8458 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.72	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restriants/Parameter	11694 / 2292 / 958	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.059, wR2 = 0.107	
Flack-Parameter	-0.004(8)	
Max/min Restelektronendichte	1.42 und -1.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 72:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis18.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis18.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Au1	0.4026(1)	-0.3017(1)	0.4334(1)	0.0353(1)	C57	0.6111(4)	0.0402(7)	0.4861(4)	0.033(3)
S1	0.3601(1)	-0.4436(2)	0.4479(1)	0.0454(9)	C58	0.7220(4)	-0.0973(8)	0.6260(4)	0.053(3)
C1	0.4406(4)	-0.1824(7)	0.4241(4)	0.036(3)	C59	0.6917(4)	0.2548(7)	0.6173(3)	0.039(2)
N2	0.4463(3)	-0.1120(6)	0.4578(3)	0.0255(18)	C61	0.5562(5)	0.1649(7)	0.4016(4)	0.031(2)
C3	0.4774(4)	-0.0375(6)	0.4391(4)	0.031(2)	C62	0.6012(4)	0.1019(7)	0.3967(4)	0.032(2)
C4	0.4915(5)	-0.0610(8)	0.3929(4)	0.042(3)	C63	0.6121(4)	0.0650(8)	0.3508(4)	0.037(3)
N5	0.4695(3)	-0.1492(6)	0.3845(3)	0.0295(19)	C64	0.5782(5)	0.0818(8)	0.3104(4)	0.041(3)
C6	0.4079(5)	-0.5032(9)	0.4869(6)	0.085(5)	C65	0.5333(5)	0.1376(8)	0.3169(4)	0.044(3)
C7	0.3049(4)	-0.4165(9)	0.4910(4)	0.061(4)	C66	0.5204(4)	0.1785(7)	0.3623(4)	0.033(2)
C11	0.4193(4)	-0.1116(6)	0.5048(4)	0.028(2)	C67	0.6392(4)	0.0862(7)	0.4401(4)	0.038(2)
C12	0.3638(4)	-0.0985(7)	0.5048(4)	0.039(2)	C68	0.5941(5)	0.0415(8)	0.2592(4)	0.060(3)
C13	0.3367(5)	-0.1052(9)	0.5509(5)	0.048(3)	C69	0.4681(4)	0.2411(7)	0.3665(3)	0.043(3)
C14	0.3650(5)	-0.1277(10)	0.5940(5)	0.063(4)	C171	0.3108(5)	0.0288(8)	0.4625(4)	0.070(4)
C15	0.4206(5)	-0.1375(9)	0.5913(5)	0.051(3)	C172	0.2831(5)	-0.1364(9)	0.4512(5)	0.082(5)
C16	0.4495(4)	-0.1303(8)	0.5473(4)	0.034(3)	C191	0.5394(5)	-0.1228(9)	0.5955(4)	0.065(4)
C17	0.3312(4)	-0.0722(8)	0.4597(4)	0.045(3)	C192	0.5287(6)	-0.2368(10)	0.5268(6)	0.081(5)
C19	0.5112(4)	-0.1410(8)	0.5460(4)	0.038(3)	C271	0.6094(5)	-0.3009(11)	0.3414(6)	0.094(5)
C21	0.4716(5)	-0.1949(8)	0.3357(4)	0.039(2)	C272	0.5379(6)	-0.3934(10)	0.3846(5)	0.093(5)
C22	0.5103(6)	-0.2637(10)	0.3265(5)	0.051(3)	C291	0.3868(7)	-0.0150(11)	0.2764(6)	0.114(6)
C23	0.5103(5)	-0.3035(9)	0.2797(5)	0.067(4)	C292	0.3308(7)	-0.1466(13)	0.3156(7)	0.102(6)
C24	0.4732(7)	-0.2734(10)	0.2448(5)	0.078(4)	C38	0.4271(6)	0.5468(10)	0.6679(5)	0.103(5)
C25	0.4348(6)	-0.2093(10)	0.2549(5)	0.075(4)	C381	0.3892(8)	0.6099(14)	0.6398(6)	0.208(11)
C26	0.4325(6)	-0.1652(10)	0.3011(5)	0.057(3)	C382	0.3950(8)	0.4927(11)	0.7063(6)	0.180(9)
C27	0.5528(5)	-0.2953(10)	0.3643(5)	0.065(3)	C383	0.4694(8)	0.6065(18)	0.6954(9)	0.277(13)
C29	0.3860(5)	-0.0972(10)	0.3125(5)	0.067(3)	C391	0.4276(6)	0.1966(11)	0.5439(4)	0.086(5)
Al1	0.5823(1)	0.2726(2)	0.4894(1)	0.0291(8)	C392	0.4145(5)	0.1935(10)	0.6352(4)	0.082(4)
O3	0.5284(3)	0.3103(5)	0.5246(2)	0.0431(19)	C393	0.5061(4)	0.1603(8)	0.6018(5)	0.068(4)
O4	0.6195(3)	0.3522(5)	0.4541(2)	0.0338(17)	C481	0.7020(4)	0.7772(7)	0.4528(4)	0.070(4)
O5	0.6274(3)	0.2184(4)	0.5282(2)	0.0315(17)	C482	0.7860(6)	0.6928(9)	0.4795(6)	0.070(4)
O6	0.5469(3)	0.2046(5)	0.4466(2)	0.0327(18)	C483	0.7666(6)	0.7133(10)	0.3898(5)	0.079(4)
C31	0.5049(4)	0.3634(8)	0.5602(4)	0.037(2)	C491	0.6250(4)	0.3652(9)	0.3438(4)	0.055(3)
C32	0.5161(5)	0.4601(8)	0.5609(4)	0.047(3)	C492	0.7083(5)	0.2917(7)	0.3798(4)	0.054(3)
C33	0.4904(6)	0.5149(9)	0.5967(4)	0.065(4)	C493	0.7152(5)	0.4242(8)	0.3200(4)	0.063(4)
C34	0.4556(6)	0.4781(10)	0.6305(5)	0.072(4)	C581	0.7830(6)	-0.0837(19)	0.6321(13)	0.097(9)
C35	0.4442(5)	0.3854(9)	0.6285(4)	0.061(3)	C582	0.7144(13)	-0.1915(12)	0.5982(9)	0.086(8)
C36	0.4677(4)	0.3236(8)	0.5949(4)	0.045(3)	C583	0.6910(10)	-0.1063(19)	0.6748(7)	0.077(8)
C37	0.5545(5)	0.4998(8)	0.5234(4)	0.047(3)	C591	0.6367(4)	0.3004(8)	0.6321(4)	0.050(3)
C39	0.4543(4)	0.2196(8)	0.5942(3)	0.050(3)	C592	0.7210(4)	0.3175(7)	0.5791(4)	0.050(3)
C41	0.6493(4)	0.4303(7)	0.4510(4)	0.032(3)	C593	0.7270(5)	0.2542(8)	0.6643(4)	0.056(3)
C42	0.6499(5)	0.4978(8)	0.4898(4)	0.043(3)	C681	0.6422(6)	0.0993(11)	0.2406(5)	0.124(6)
C43	0.6792(5)	0.5795(7)	0.4867(4)	0.044(3)	C682	0.5471(6)	0.0499(11)	0.2219(5)	0.125(6)
C44	0.7107(4)	0.5999(8)	0.4436(5)	0.054(3)	C683	0.6106(7)	-0.0611(8)	0.2636(5)	0.103(6)
C45	0.7090(5)	0.5369(7)	0.4064(4)	0.043(3)	C691	0.4304(4)	0.1930(8)	0.4034(4)	0.064(3)
C46	0.6796(5)	0.4514(8)	0.4074(4)	0.038(3)	C692	0.4380(5)	0.2523(10)	0.3174(4)	0.072(4)
C47	0.6151(4)	0.4792(8)	0.5334(4)	0.044(3)	C693	0.4816(5)	0.3400(7)	0.3855(5)	0.079(4)
C48	0.7403(3)	0.6945(7)	0.4406(5)	0.060(3)	C584	0.6754(10)	-0.157(3)	0.6462(16)	0.086(11)
C49	0.6821(4)	0.3823(6)	0.3627(4)	0.041(3)	C585	0.7593(16)	-0.067(2)	0.6691(12)	0.078(13)
C51	0.6511(4)	0.1444(7)	0.5510(4)	0.030(2)	C586	0.7569(17)	-0.156(3)	0.5905(10)	0.087(12)
C52	0.6449(4)	0.0553(7)	0.5322(4)	0.031(2)	C71	0.2793(15)	-0.589(3)	0.1777(18)	0.49(3)
C53	0.6690(4)	-0.0224(7)	0.5557(4)	0.039(3)	C72	0.3397(15)	-0.569(3)	0.1853(10)	0.349(16)
C54	0.6987(5)	-0.0151(8)	0.5994(4)	0.041(3)	C73	0.3453(18)	-0.559(2)	0.2399(11)	0.329(14)
C55	0.7040(4)	0.0776(8)	0.6175(4)	0.041(3)	C74	0.3807(15)	-0.480(2)	0.2503(10)	0.273(13)
C56	0.6815(4)	0.1565(8)	0.5956(4)	0.034(2)	C75	0.3834(9)	-0.4642(16)	0.3048(8)	0.184(10)

IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletpat (45b)

Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-333  
 Dateinamen : tis39.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 73:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis39

Strukturkennzeichen	tis39	
Summenformel	C <sub>97</sub> H <sub>146</sub> AlAuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	
Molmasse	1660.16	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	a = 15.156(5) Å	$\alpha$ = 62.795(5) °
	b = 36.899(11) Å	$\beta$ = 83.720(6) °
	c = 38.387(11) Å	$\gamma$ = 88.624(6) °
Zellvolumen	18970(10) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	0.872 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.222 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.11 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.62 bis 15.26 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 27, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	34947	
Unabhängige Reflexe	15327 (R(int) = 0.1257)	
Beobachtete Reflexe	7528 (>2 $\sigma$ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.90 and 0.88	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	15327 / 7938 / 1303	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.54	
R-Werte (I>2 $\sigma$ (I))	R1 = 0.127, wR2 = 0.308	
Max/min Restelektronendichte	1.58 und -0.78 eÅ <sup>-3</sup>	

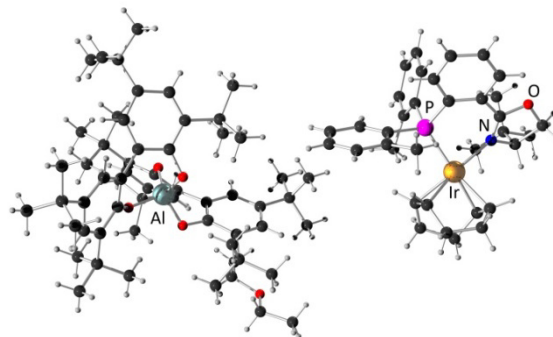
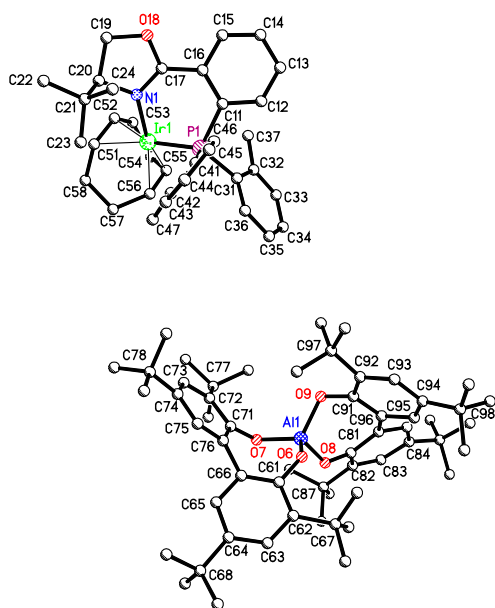
**Tabelle 74:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für tis39.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for tis39.  $U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	Z	$U_{\text{eq}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Au11	0.7475(1)	0.4848(1)	-0.6269(1)	0.1001(7)	C212	0.7057(8)	0.3874(3)	-0.4516(4)	0.093(7)
S11	0.7129(6)	0.5104(2)	-0.5812(2)	0.087(4)	C222	0.7396(8)	0.3705(3)	-0.4773(4)	0.102(8)
C11	0.7567(7)	0.4696(4)	-0.6695(3)	0.091(8)	C232	0.8133(8)	0.3893(4)	-0.5030(5)	0.099(9)
N21	0.6983(7)	0.4803(3)	-0.6965(3)	0.085(7)	C242	0.8579(7)	0.4192(4)	-0.5015(4)	0.109(8)
C31	0.7199(10)	0.4648(5)	-0.7237(4)	0.085(8)	C252	0.8262(9)	0.4343(5)	-0.4766(4)	0.096(9)
C41	0.7926(10)	0.4436(5)	-0.7126(4)	0.074(8)	C262	0.7507(8)	0.4199(3)	-0.4519(3)	0.083(8)
N51	0.8182(7)	0.4488(4)	-0.6809(4)	0.078(7)	C272	0.6941(9)	0.3366(4)	-0.4794(6)	0.088(9)
C61	0.6488(14)	0.4688(5)	-0.5412(5)	0.098(13)	C282	0.9497(7)	0.4327(3)	-0.5264(3)	0.177(9)
C71	0.6282(12)	0.5457(6)	-0.6058(6)	0.123(15)	C2812	1.0030(13)	0.4618(5)	-0.5188(6)	0.217(16)
C511	0.6246(7)	0.5055(3)	-0.6975(5)	0.108(8)	C2822	0.9445(15)	0.4530(7)	-0.5707(3)	0.172(15)
C521	0.5441(8)	0.4872(3)	-0.6735(5)	0.121(8)	C2832	1.0107(12)	0.3972(5)	-0.5208(4)	0.218(12)
C531	0.4751(10)	0.5125(3)	-0.6744(7)	0.127(9)	C292	0.7121(7)	0.4370(3)	-0.4224(3)	0.086(8)
C541	0.4829(9)	0.5532(4)	-0.6993(7)	0.125(9)	C2912	0.6176(8)	0.4515(6)	-0.4303(6)	0.098(11)
C551	0.5624(8)	0.5716(4)	-0.7192(7)	0.121(9)	C2922	0.7686(12)	0.4713(4)	-0.4233(6)	0.118(12)
C561	0.6336(7)	0.5484(3)	-0.7211(5)	0.117(8)	C2932	0.7080(8)	0.4023(5)	-0.3799(4)	0.107(10)
C571	0.5396(11)	0.4410(3)	-0.6515(3)	0.139(10)	C312	0.6146(7)	0.3036(4)	-0.3250(3)	0.070(7)
C591	0.7227(8)	0.5653(4)	-0.7448(3)	0.117(9)	C322	0.5610(7)	0.3270(4)	-0.3102(4)	0.066(7)
C5711	0.4727(15)	0.4245(6)	-0.6670(6)	0.172(15)	C332	0.5896(8)	0.3305(5)	-0.2789(4)	0.076(8)
C5721	0.5153(19)	0.4255(7)	-0.6082(4)	0.154(14)	C342	0.6648(8)	0.3145(4)	-0.2641(3)	0.085(7)
C5911	0.7147(16)	0.5903(8)	-0.7877(4)	0.119(12)	C352	0.7161(10)	0.2931(4)	-0.2793(4)	0.089(8)
C5921	0.7680(15)	0.5901(7)	-0.7299(6)	0.161(14)	C362	0.6912(7)	0.2863(4)	-0.3085(3)	0.082(7)
C611	0.8944(7)	0.4303(3)	-0.6615(5)	0.085(7)	C372	0.4799(7)	0.3470(4)	-0.3269(5)	0.065(8)
C621	0.9749(7)	0.4533(3)	-0.6707(5)	0.110(8)	C382	0.6996(7)	0.3209(3)	-0.2305(3)	0.143(9)
C631	1.0482(9)	0.4341(4)	-0.6526(6)	0.116(9)	C3812	0.6351(12)	0.3422(5)	-0.2130(6)	0.197(16)
C641	1.0403(9)	0.3942(4)	-0.6250(6)	0.106(9)	C3822	0.7199(15)	0.2812(5)	-0.1956(5)	0.189(15)
C651	0.9640(7)	0.3717(5)	-0.6162(6)	0.098(9)	C3832	0.7850(9)	0.3470(4)	-0.2436(6)	0.166(11)
C661	0.8878(7)	0.3885(3)	-0.6325(5)	0.107(8)	C392	0.7534(7)	0.2629(3)	-0.3271(3)	0.108(8)
C671	0.9745(11)	0.4977(3)	-0.7014(4)	0.139(10)	C3912	0.7040(12)	0.2257(4)	-0.3241(6)	0.140(13)
C691	0.7988(8)	0.3663(3)	-0.6234(4)	0.150(10)	C3922	0.8369(9)	0.2487(6)	-0.3059(5)	0.117(12)
C6711	1.0424(16)	0.5065(7)	-0.7361(5)	0.176(15)	C3932	0.7821(13)	0.2929(4)	-0.3703(3)	0.134(10)
C6721	0.996(2)	0.5248(5)	-0.6838(6)	0.151(14)	C412	0.3653(7)	0.3588(7)	-0.3962(3)	0.065(7)
C6911	0.8092(19)	0.3233(4)	-0.6170(8)	0.202(16)	C422	0.3397(6)	0.3428(7)	-0.3546(3)	0.037(7)
C6921	0.7457(15)	0.3652(8)	-0.5875(6)	0.161(14)	C432	0.2520(7)	0.3464(7)	-0.3430(4)	0.084(8)
Al11	0.9071(4)	0.4254(2)	-0.8328(2)	0.070(4)	C442	0.1940(6)	0.3659(6)	-0.3689(3)	0.102(8)
O11	0.8140(6)	0.4290(4)	-0.8036(4)	0.077(7)	C452	0.2221(8)	0.3836(7)	-0.4085(3)	0.097(9)
O21	0.9808(7)	0.4669(3)	-0.8538(4)	0.073(6)	C462	0.3066(7)	0.3811(6)	-0.4231(3)	0.086(8)
O31	0.8679(9)	0.4223(3)	-0.8721(3)	0.075(7)	C472	0.4036(8)	0.3206(5)	-0.3259(5)	0.066(8)
O41	0.9647(7)	0.3855(3)	-0.8007(3)	0.071(6)	C482	0.0948(7)	0.3704(3)	-0.3563(3)	0.143(9)
C111	0.7321(6)	0.4452(3)	-0.8036(7)	0.074(7)	C4812	0.0686(15)	0.3529(7)	-0.3121(3)	0.171(15)
C121	0.7324(6)	0.4886(3)	-0.8224(6)	0.066(7)	C4822	0.0658(15)	0.4146(3)	-0.3725(7)	0.174(15)
C131	0.6518(6)	0.5061(4)	-0.8219(7)	0.083(8)	C4832	0.0289(10)	0.3511(3)	-0.3706(6)	0.172(11)
C141	0.5763(6)	0.4841(3)	-0.8056(6)	0.115(8)	C492	0.3359(7)	0.4005(3)	-0.4691(3)	0.104(8)
C151	0.5776(8)	0.4428(3)	-0.7879(8)	0.109(9)	C4912	0.4189(9)	0.4284(5)	-0.4813(6)	0.100(11)
C161	0.6542(7)	0.4227(3)	-0.7855(6)	0.106(8)	C4922	0.2618(10)	0.4263(6)	-0.4925(5)	0.118(12)
C171	0.8148(7)	0.5133(5)	-0.8427(4)	0.054(8)	C4932	0.3589(10)	0.3677(3)	-0.4822(5)	0.118(10)
C181	0.4863(7)	0.5041(3)	-0.8023(3)	0.182(9)	C1842	0.2887(9)	0.2767(14)	-0.5403(9)	0.39(2)
C1811	0.4850(17)	0.5255(5)	-0.7766(5)	0.222(17)	C1942	0.5833(10)	0.1911(8)	-0.3907(8)	0.222(17)
C1821	0.4073(10)	0.4741(6)	-0.7844(7)	0.231(17)	C2842	1.0265(18)	0.3721(7)	-0.4781(5)	0.238(18)
C1831	0.4603(15)	0.5368(4)	-0.8412(3)	0.227(12)	C2942	0.8001(11)	0.3887(9)	-0.3688(6)	0.197(16)
C191	0.6525(7)	0.3744(3)	-0.7655(3)	0.153(9)	C3842	0.7698(16)	0.3903(4)	-0.2744(8)	0.181(15)
C1911	0.6809(15)	0.3585(5)	-0.7957(4)	0.157(14)	C3942	0.831(2)	0.2725(7)	-0.3926(5)	0.227(17)
C1921	0.5577(8)	0.3575(7)	-0.7470(7)	0.185(15)	C4842	0.0524(18)	0.3079(4)	-0.3622(8)	0.184(15)
C1931	0.7148(10)	0.3578(6)	-0.7333(4)	0.187(12)	C4942	0.2840(14)	0.3371(5)	-0.4714(8)	0.161(14)
C211	1.0223(7)	0.5009(3)	-0.8576(4)	0.079(7)	Au13	0.0286(1)	0.3308(1)	0.0144(1)	0.0762(6)
C221	0.9766(7)	0.5225(3)	-0.8385(4)	0.062(7)	S13	-0.0390(5)	0.3935(2)	-0.0118(2)	0.070(3)
C231	1.0153(7)	0.5585(4)	-0.8450(5)	0.068(8)	C13	0.1079(8)	0.2846(3)	0.0319(6)	0.077(8)
C241	1.0967(8)	0.5708(3)	-0.8638(4)	0.080(7)	N23	0.0930(7)	0.2440(3)	0.0533(4)	0.077(7)
C251	1.1390(10)	0.5501(3)	-0.8821(5)	0.090(8)	C33	0.1707(9)	0.2217(4)	0.0539(6)	0.081(8)
C261	1.1039(8)	0.5156(3)	-0.8799(4)	0.098(8)	C43	0.2339(10)	0.2489(4)	0.0304(6)	0.072(8)
C271	0.8870(7)	0.5089(6)	-0.8171(4)	0.053(8)	N53	0.1918(8)	0.2863(3)	0.0140(4)	0.072(7)
C281	1.1409(6)	0.6114(3)	-0.8704(3)	0.090(8)	C63	0.0388(13)	0.4227(6)	-0.0550(5)	0.091(13)
C2811	1.1520(14)	0.6432(5)	-0.9136(3)	0.103(12)	C73	-0.0111(16)	0.4144(5)	0.0205(5)	0.103(13)
C2821	1.0873(11)	0.6329(5)	-0.8497(5)	0.081(11)	C513	0.0100(8)	0.2237(5)	0.0747(3)	0.090(7)
C2831	1.2338(8)	0.6076(6)	-0.8578(4)	0.108(10)	C523	-0.0086(7)	0.2129(5)	0.1154(3)	0.082(7)
C291	1.1552(7)	0.4898(3)	-0.8988(3)	0.097(8)	C533	-0.0884(8)	0.1937(6)	0.1354(4)	0.081(8)



C6722	0.2887(10)	0.2236(7)	-0.1557(7)	0.134(13)	C413	0.5295(7)	0.0610(7)	0.0879(3)	0.114(8)
C6912	0.7252(10)	0.1731(7)	-0.1904(7)	0.145(14)	C423	0.5246(7)	0.0339(7)	0.1290(3)	0.104(8)
C6922	0.6480(17)	0.1111(5)	-0.1403(7)	0.152(14)	C433	0.6019(7)	0.0168(8)	0.1439(4)	0.109(9)
Al12	0.5511(5)	0.3298(2)	-0.4029(2)	0.074(4)	C443	0.6791(7)	0.0249(6)	0.1208(3)	0.117(8)
O12	0.5405(10)	0.2939(3)	-0.4197(3)	0.086(7)	C453	0.6813(8)	0.0480(8)	0.0812(3)	0.110(9)
O22	0.6303(6)	0.3688(3)	-0.4279(4)	0.073(6)	C463	0.6089(7)	0.0662(6)	0.0638(3)	0.114(8)
O32	0.5850(8)	0.3009(4)	-0.3561(3)	0.061(6)	C473	0.4391(8)	0.0254(7)	0.1543(5)	0.112(9)
O42	0.4515(5)	0.3535(4)	-0.4061(4)	0.067(6)	C483	0.7671(7)	0.0073(3)	0.1386(3)	0.137(8)
C112	0.5205(11)	0.2834(4)	-0.4476(3)	0.106(8)	C4813	0.7627(16)	-0.0391(3)	0.1631(6)	0.144(13)
C122	0.5471(10)	0.3131(4)	-0.4871(3)	0.120(8)	C4823	0.8479(10)	0.0156(7)	0.1087(5)	0.173(15)
C132	0.5270(11)	0.3042(5)	-0.5162(4)	0.143(9)	C4833	0.7921(15)	0.0231(3)	0.1667(4)	0.163(11)
C142	0.4710(12)	0.2735(4)	-0.5093(3)	0.183(9)	C493	0.6133(7)	0.0972(3)	0.0183(3)	0.116(8)
C152	0.4359(14)	0.2490(6)	-0.4717(3)	0.156(10)	C4913	0.5455(10)	0.0846(5)	-0.0012(5)	0.105(12)
C162	0.4607(11)	0.2521(4)	-0.4403(3)	0.130(8)	C4923	0.7049(9)	0.0972(7)	-0.0032(6)	0.144(14)
C172	0.6068(8)	0.3481(4)	-0.4964(6)	0.101(9)	C4933	0.5941(10)	0.1404(3)	0.0124(5)	0.104(10)
C182	0.4529(6)	0.2655(3)	-0.5445(3)	0.258(10)	C1843	0.6720(12)	0.2662(7)	-0.0601(8)	0.168(15)
C1812	0.5298(10)	0.2773(8)	-0.5773(5)	0.270(18)	C1943	0.5175(19)	0.1292(8)	0.1556(6)	0.276(19)
C1822	0.4288(19)	0.2218(4)	-0.5339(7)	0.287(18)	C2843	-0.0494(15)	0.0903(13)	-0.0111(4)	0.261(18)
C1832	0.3766(8)	0.2903(7)	-0.5663(5)	0.312(13)	C2943	0.0985(9)	0.0039(10)	0.0910(6)	0.161(14)
C192	0.4304(6)	0.2207(3)	-0.3957(3)	0.132(8)	C3843	0.060(2)	-0.0958(7)	0.2007(6)	0.233(17)
C1912	0.3805(12)	0.1836(4)	-0.3927(6)	0.163(14)	C3943	0.1962(15)	0.1016(7)	0.1939(5)	0.158(14)
C1922	0.3649(11)	0.2407(5)	-0.3765(5)	0.137(13)	C4843	0.794(2)	0.0693(4)	0.1477(7)	0.197(16)
C1932	0.5092(8)	0.2066(6)	-0.3717(4)	0.145(11)	C4943	0.6631(14)	0.1569(5)	0.0275(7)	0.113(12)

## [Ir(PHOX2)(cod)]-Altebat (48b)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-38  
 Dateinamen : tis6.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker Quazar

**Tabelle 75:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *tis6*

Strukturkennzeichen	tis6		
Summenformel	C <sub>95</sub> H <sub>132</sub> AllrNO <sub>6</sub> P		
Molmasse	1634.17		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		
Z	4		
Gitterkonstanten	a = 13.5721(11) Å	α =	90 °
	b = 26.702(2) Å	β =	90 °
	c = 26.971(2) Å	γ =	90 °
Zellvolumen	9774.2(13) Å <sup>3</sup>		
Dichte (berechnet)	1.111 g/cm <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient μ	1.438 mm <sup>-1</sup>		
Kristallform	needle		
Kristallgröße	0.21 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>		
Kristallfarbe	orange		
Gemessener Theta-Bereich	1.53 bis 23.28 °		
Indexgrenzen	-15 ≤ l ≤ 15, -29 ≤ k ≤ 29, -29 ≤ l ≤ 29		
Gemessene Reflexe	81735		
Unabhängige Reflexe	14046 (R(int) = 0.1022)		
Beobachtete Reflexe	11359 (I > 2σ(I))		
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents		
Max/min Transmission	0.94 and 0.75		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Daten/Restraints/Parameter	14046 / 763 / 958		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.08		
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.120		
Flack-Parameter	-0.004(8)		
Max/min Restelektronendichte	0.92 und -0.57 eÅ <sup>-3</sup>		

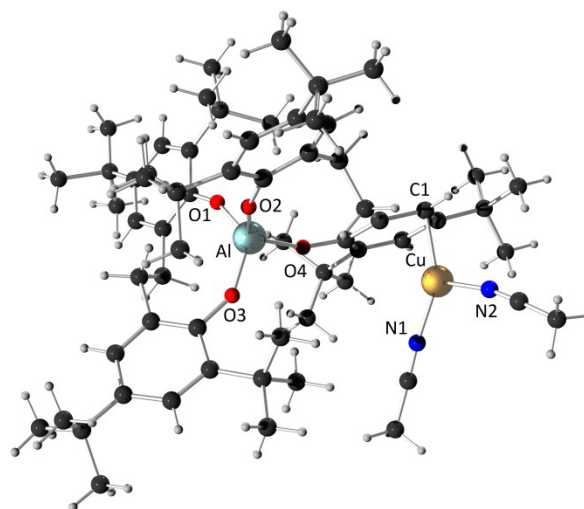
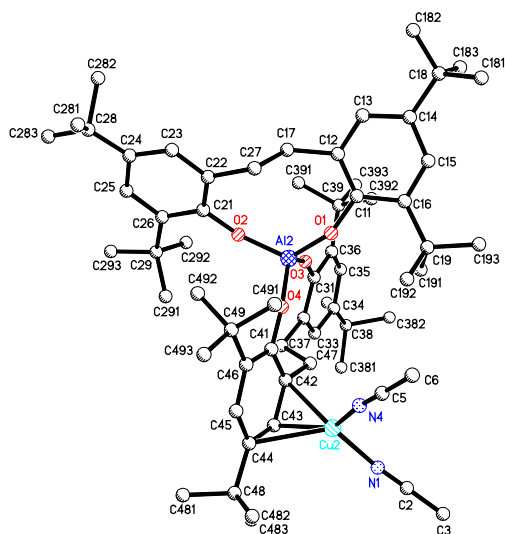
**Tabelle 76:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für *tis6*. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for *tis6*. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ir1	0.5832(1)	0.5080(1)	0.8769(1)	0.0356(1)	C76	1.2926(6)	0.3295(3)	0.7447(3)	0.031(2)
P1	0.6954(2)	0.5670(1)	0.8525(1)	0.0340(6)	C77	1.0450(6)	0.2981(3)	0.6797(3)	0.054(3)
N1	0.5392(5)	0.5610(3)	0.9302(3)	0.0406(19)	C78	1.1247(8)	0.3472(4)	0.8583(3)	0.072(3)
C11	0.6350(7)	0.6265(3)	0.8487(3)	0.037(2)	C81	1.3302(6)	0.3669(3)	0.5279(3)	0.030(2)
C12	0.6701(7)	0.6634(3)	0.8164(3)	0.048(2)	C82	1.3192(6)	0.3329(3)	0.4875(3)	0.030(2)
C13	0.6300(10)	0.7106(4)	0.8129(4)	0.067(3)	C83	1.3126(6)	0.3516(3)	0.4402(3)	0.036(2)
C14	0.5529(9)	0.7227(4)	0.8423(4)	0.066(4)	C84	1.3141(6)	0.4026(3)	0.4283(3)	0.0286(19)
C15	0.5148(7)	0.6888(3)	0.8746(4)	0.056(2)	C85	1.3170(6)	0.4349(3)	0.4684(3)	0.030(2)
C16	0.5575(6)	0.6402(3)	0.8797(4)	0.036(2)	C86	1.3247(6)	0.4192(3)	0.5182(3)	0.0253(19)
C17	0.5222(6)	0.6087(4)	0.9202(3)	0.040(2)	C87	1.3216(6)	0.2758(3)	0.4969(3)	0.044(2)
O18	0.4706(5)	0.6328(2)	0.9546(3)	0.0555(18)	C88	1.3144(5)	0.4182(3)	0.3734(3)	0.0355(18)
C19	0.4367(7)	0.5958(3)	0.9897(3)	0.054(3)	C91	1.2839(7)	0.4600(3)	0.6020(3)	0.036(2)
C20	0.5040(7)	0.5505(4)	0.9816(3)	0.051(3)	C92	1.2886(6)	0.5028(3)	0.6318(3)	0.042(2)
C21	0.5900(9)	0.5463(4)	1.0191(3)	0.057(3)	C93	1.3482(7)	0.5421(3)	0.6178(4)	0.053(3)
C22	0.5448(10)	0.5369(5)	1.0718(4)	0.092(5)	C94	1.4059(9)	0.5414(3)	0.5748(3)	0.049(3)
C23	0.6564(9)	0.5028(5)	1.0058(4)	0.086(4)	C95	1.3945(6)	0.5000(3)	0.5451(3)	0.038(2)
C24	0.6482(9)	0.5965(5)	1.0220(4)	0.079(4)	C96	1.3361(6)	0.4593(3)	0.5561(3)	0.0281(19)
C31	0.7541(7)	0.5597(4)	0.7913(4)	0.052(3)	C97	1.2242(6)	0.5085(3)	0.6787(3)	0.054(2)
C32	0.6987(9)	0.5609(4)	0.7463(4)	0.061(3)	C98	1.4844(13)	0.5816(7)	0.5625(6)	0.037(6)
C33	0.7487(11)	0.5496(5)	0.7035(4)	0.090(4)	C67	1.6152(6)	0.3855(3)	0.6587(3)	0.048(2)
C34	0.8494(13)	0.5388(7)	0.7055(6)	0.130(7)	C671	1.7274(6)	0.3829(4)	0.6676(4)	0.071(3)
C35	0.9042(11)	0.5389(6)	0.7469(5)	0.127(6)	C672	1.5919(8)	0.3665(4)	0.6068(3)	0.060(3)
C36	0.8533(8)	0.5495(5)	0.7907(4)	0.074(4)	C673	1.5879(8)	0.4410(3)	0.6620(4)	0.060(3)
C37	0.5933(9)	0.5751(4)	0.7443(4)	0.071(3)	C68	1.6150(8)	0.2528(3)	0.7964(4)	0.069(3)
C41	0.7962(6)	0.5800(3)	0.8957(3)	0.037(2)	C681	1.5904(13)	0.2016(3)	0.7758(5)	0.171(8)
C42	0.8505(8)	0.5422(4)	0.9200(4)	0.055(3)	C682	1.7264(8)	0.2626(5)	0.7986(5)	0.103(4)
C43	0.9203(9)	0.5547(4)	0.9543(4)	0.069(3)	C683	1.5755(11)	0.2551(4)	0.8499(4)	0.098(4)
C44	0.9383(7)	0.6047(4)	0.9671(4)	0.060(3)	C771	1.0324(8)	0.3383(4)	0.6404(4)	0.077(3)
C45	0.8856(7)	0.6415(4)	0.9438(4)	0.053(3)	C772	0.9433(6)	0.2882(4)	0.7038(4)	0.077(3)
C46	0.8150(7)	0.6296(3)	0.9088(4)	0.047(2)	C773	1.0788(8)	0.2490(3)	0.6558(3)	0.060(2)



C47	0.8430(8)	0.4869(4)	0.9060(4)	0.076(3)
C51	0.5019(9)	0.4449(4)	0.9096(4)	0.068(4)
C52	0.4374(7)	0.4738(3)	0.8822(4)	0.052(2)
C53	0.3991(8)	0.4620(4)	0.8309(4)	0.065(3)
C54	0.4789(7)	0.4433(4)	0.7982(4)	0.058(3)
C55	0.5780(9)	0.4673(3)	0.8088(3)	0.051(2)
C56	0.6491(8)	0.4475(3)	0.8390(4)	0.050(3)
C57	0.6390(10)	0.3980(3)	0.8662(5)	0.074(4)
C58	0.5399(10)	0.3935(4)	0.8941(5)	0.083(4)
Al1	1.3086(2)	0.3684(1)	0.6299(1)	0.0333(6)
O6	1.4031(4)	0.3865(2)	0.6695(2)	0.0323(13)
O7	1.2519(4)	0.3177(2)	0.6587(2)	0.0371(14)
O8	1.3513(4)	0.3494(2)	0.5722(2)	0.0318(14)
O9	1.2320(4)	0.4194(2)	0.6160(2)	0.0356(14)
C61	1.4530(6)	0.3566(3)	0.6999(3)	0.031(2)
C62	1.5566(6)	0.3548(3)	0.6972(3)	0.036(2)
C63	1.6054(7)	0.3218(3)	0.7290(3)	0.046(3)
C64	1.5572(7)	0.2925(3)	0.7647(3)	0.045(3)
C65	1.4543(7)	0.2973(3)	0.7679(3)	0.041(2)
C66	1.4038(7)	0.3288(3)	0.7361(3)	0.032(2)
C71	1.2239(7)	0.3211(3)	0.7068(3)	0.036(2)
C72	1.1228(7)	0.3150(3)	0.7194(3)	0.044(2)
C73	1.0965(8)	0.3228(3)	0.7696(3)	0.048(3)
C74	1.1640(8)	0.3351(3)	0.8061(3)	0.050(3)
C75	1.2614(8)	0.3379(3)	0.7930(3)	0.043(2)
C781	1.0568(12)	0.3063(5)	0.8760(5)	0.165(8)
C782	1.0681(14)	0.3965(5)	0.8562(5)	0.162(7)
C783	1.2106(10)	0.3563(8)	0.8938(4)	0.172(8)
C871	1.2978(9)	0.2461(3)	0.4487(3)	0.062(3)
C872	1.4239(7)	0.2601(3)	0.5139(4)	0.064(3)
C873	1.2485(8)	0.2604(4)	0.5370(4)	0.070(3)
C881	1.3303(6)	0.4746(3)	0.3680(3)	0.045(2)
C882	1.2165(7)	0.4044(4)	0.3505(3)	0.054(3)
C883	1.3949(7)	0.3908(4)	0.3457(3)	0.058(3)
C971	1.2349(10)	0.5600(4)	0.7044(4)	0.096(4)
C972	1.1153(6)	0.5023(5)	0.6639(4)	0.100(5)
C973	1.2519(9)	0.4696(4)	0.7179(4)	0.088(4)
C981	1.467(2)	0.5987(12)	0.5094(6)	0.059(7)
C982	1.480(2)	0.6283(7)	0.5948(9)	0.086(10)
C983	1.5879(12)	0.5601(6)	0.5639(8)	0.062(6)
C988	1.457(2)	0.5899(10)	0.5580(9)	0.115(15)
C984	1.521(3)	0.6031(12)	0.6024(10)	0.140(18)
C985	1.522(2)	0.5843(15)	0.5124(10)	0.108(12)
C986	1.389(2)	0.6358(10)	0.5504(9)	0.164(18)
O100	1.1173(19)	0.1743(11)	0.8284(10)	0.351(13)
C101	1.215(3)	0.191(2)	0.8076(13)	0.48(3)
C102	1.277(2)	0.1911(14)	0.8550(13)	0.37(2)
C103	1.049(3)	0.170(3)	0.7848(12)	0.73(6)
C104	0.943(3)	0.1698(19)	0.8034(18)	0.51(3)

### Cu(MeCN)<sub>2</sub>-Aletbat (53)



Chemie : Timo Söhner (AK Straub)  
 Probe : TS-348  
 Dateinamen : tis40.\*  
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)  
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

**Tabelle 77:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für tis40

Strukturkennzeichen	tis40	
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>94</sub> AlCuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	1045.93	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.130(2) Å	$\alpha = 76.369(5)^\circ$
	b = 22.317(5) Å	$\beta = 85.787(6)^\circ$
	c = 26.390(6) Å	$\gamma = 89.405(6)^\circ$
Zellvolumen	6353(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.093 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.401 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.160 x 0.040 x 0.030 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.939 bis 17.224 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	21131	
Unabhängige Reflexe	7704 (R(int) = 0.1507)	
Beobachtete Reflexe	3520 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.79	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7704 / 1278 / 1307	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.085, wR2 = 0.180	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.42 und -0.37 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 78:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für tis40. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for tis40. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cu11	0.7248(2)	1.0671(1)	0.7896(1)	0.0584(13)	Cu22	0.8003(2)	0.5633(1)	0.7930(1)	0.0628(11)
N11	0.8773(15)	1.0585(9)	0.7441(7)	0.104(6)	N12	0.6687(14)	0.5506(7)	0.7498(7)	0.082(6)
C21	0.959(2)	1.0379(14)	0.7252(9)	0.178(15)	C22	0.6047(19)	0.5369(10)	0.7234(8)	0.084(8)
C31	1.044(2)	1.0299(13)	0.6933(10)	0.24(2)	C32	0.5283(17)	0.5159(9)	0.6923(7)	0.101(8)
H3A1	10.437	0.9869	0.6905	0.359	H3A2	0.4924	0.5512	0.6689	0.151
H3B1	11.209	10.394	0.7057	0.359	H3B2	0.4644	0.4905	0.7144	0.151
H3C1	10.334	10.572	0.6590	0.359	H3C2	0.5739	0.4912	0.6714	0.151
N41	0.6046(13)	1.0046(7)	0.7848(6)	0.067(5)	N42	0.9238(13)	0.5047(7)	0.7858(6)	0.059(5)
C51	0.543(2)	0.9625(11)	0.7785(8)	0.123(10)	C52	0.9887(16)	0.4699(9)	0.7755(7)	0.048(6)
C61	0.4545(17)	0.9227(8)	0.7713(7)	0.086(7)	C62	1.0757(15)	0.4260(7)	0.7618(6)	0.068(6)
H6A1	0.4924	0.8876	0.7603	0.129	H6A2	11.341	0.4477	0.7341	0.102
H6B1	0.4032	0.9445	0.7443	0.129	H6B2	10.335	0.3945	0.7494	0.102
H6C1	0.4054	0.9079	0.8042	0.129	H6C2	11.178	0.4063	0.7927	0.102
Cu1B1	0.8041(10)	0.9238(5)	0.7139(5)	0.074(5)	Cu2B2	0.742(4)	1.417(2)	0.6981(19)	0.08(2)
Al11	0.3876(4)	1.2413(2)	0.7450(2)	0.0300(14)	Al22	1.1529(4)	0.7377(2)	0.7516(2)	0.0301(14)
O11	0.3128(8)	1.2002(4)	0.7089(4)	0.028(3)	O12	1.2450(8)	0.6985(4)	0.7155(4)	0.035(3)
O21	0.3074(8)	1.2822(4)	0.7835(4)	0.033(3)	O22	1.2106(8)	0.7770(4)	0.7927(4)	0.034(3)
O31	0.4725(8)	1.2955(5)	0.7019(4)	0.036(3)	O32	1.0836(8)	0.7943(5)	0.7084(4)	0.039(3)
O41	0.4598(8)	1.1818(4)	0.7860(4)	0.034(3)	O42	1.0675(8)	0.6779(4)	0.7901(4)	0.035(3)
C111	0.2284(14)	1.1969(7)	0.6748(6)	0.029(4)	C112	1.3434(14)	0.6973(6)	0.6821(6)	0.021(4)
C121	0.1183(14)	1.2279(7)	0.6775(6)	0.029(4)	C122	1.4476(15)	0.7271(7)	0.6868(6)	0.035(4)
C131	0.0377(13)	1.2241(6)	0.6429(6)	0.026(4)	C132	1.5485(14)	0.7257(7)	0.6549(6)	0.038(4)
H131	-0.0364	12.451	0.6454	0.032	H132	16.198	0.7457	0.6603	0.045
C141	0.0536(15)	1.1922(7)	0.6039(6)	0.035(4)	C142	1.5494(15)	0.6955(7)	0.6143(6)	0.039(4)
C151	0.1641(14)	1.1618(7)	0.6030(6)	0.035(4)	C152	1.4422(15)	0.6657(7)	0.6105(6)	0.043(5)
H151	0.1781	11.380	0.5777	0.042	H152	14.413	0.6443	0.5834	0.052
C161	0.2550(14)	1.1633(7)	0.6361(6)	0.033(4)	C162	1.3378(15)	0.6642(7)	0.6419(6)	0.035(4)
C171	0.0977(13)	1.2655(7)	0.7178(5)	0.031(4)	C172	1.4505(13)	0.7638(6)	0.7298(5)	0.030(4)
H17A1	0.0227	12.894	0.7111	0.037	H17A2	15.269	0.7875	0.7243	0.036
H17B1	0.1650	12.954	0.7136	0.037	H17B2	13.838	0.7938	0.7256	0.036
C181	-0.0418(16)	1.1904(9)	0.5669(7)	0.065(5)	C182	1.6587(16)	0.6979(9)	0.5758(7)	0.063(4)



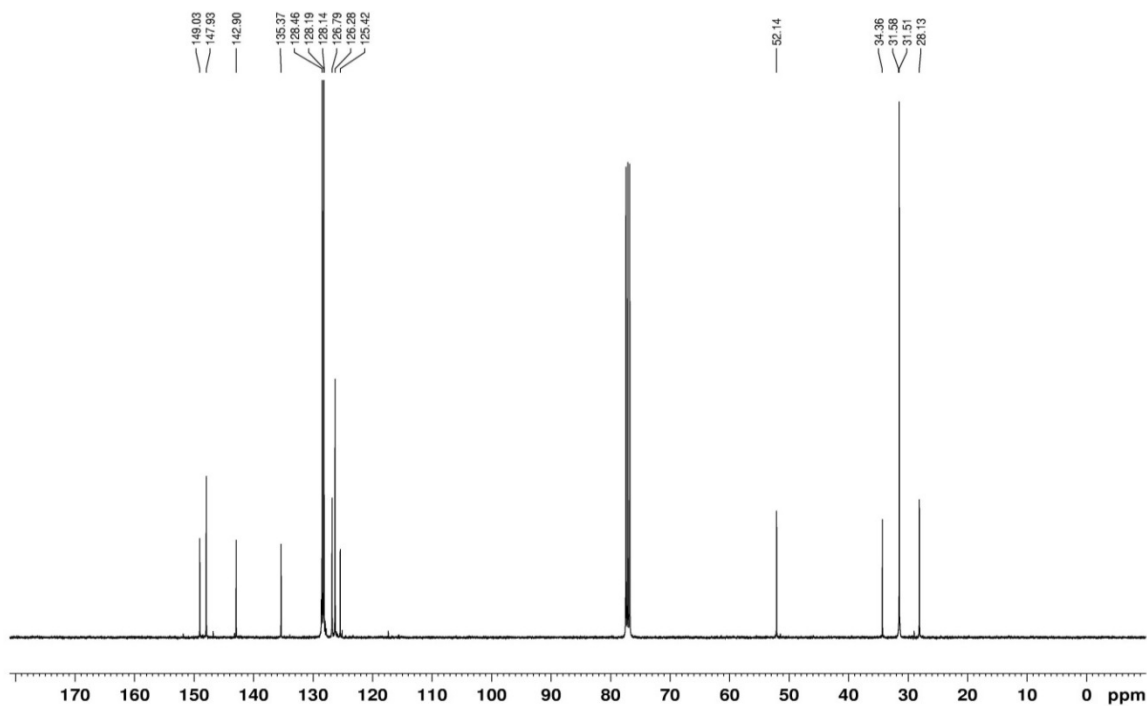
## Anhang

H28F1	-0.2201	12.974	0.8781	0.192	H28F2	16.354	0.8894	0.8849	0.221
C2831	-0.0729(16)	1.3704(9)	0.9480(7)	0.089(6)	C2832	1.5084(19)	0.8531(11)	0.9689(9)	0.142(8)
H28G1	-0.0610	14.088	0.9210	0.134	H28G2	15.721	0.8533	0.9925	0.212
H28H1	-0.0035	13.636	0.9694	0.134	H28H2	14.330	0.8383	0.9893	0.212
H28I1	-0.1462	13.734	0.9702	0.134	H28I2	14.972	0.8950	0.9479	0.212
C2911	0.3994(14)	1.3984(7)	0.8084(6)	0.053(5)	C2912	1.0351(13)	0.7993(7)	0.8797(6)	0.057(5)
H29A1	0.4772	14.160	0.8129	0.079	H29A2	10.402	0.7759	0.8525	0.086
H29B1	0.3406	14.316	0.7997	0.079	H29B2	0.9546	0.8172	0.8817	0.086
H29C1	0.4088	13.769	0.7800	0.079	H29C2	10.499	0.7717	0.9134	0.086
C2921	0.3509(14)	1.3892(7)	0.9024(6)	0.059(5)	C2922	1.1069(14)	0.8945(7)	0.8134(6)	0.056(5)
H29D1	0.3237	13.614	0.9358	0.089	H29D2	11.123	0.8715	0.7859	0.084
H29E1	0.2946	14.236	0.8941	0.089	H29E2	11.678	0.9274	0.8053	0.084
H29F1	0.4314	14.052	0.9048	0.089	H29F2	10.265	0.9125	0.8154	0.084
C2931	0.4482(13)	1.3009(7)	0.8740(6)	0.048(5)	C2932	1.1178(14)	0.8876(7)	0.9082(6)	0.056(5)
H29G1	0.4189	12.727	0.9068	0.072	H29G2	11.307	0.8603	0.9423	0.084
H29H1	0.5258	13.186	0.8785	0.072	H29H2	10.372	0.9055	0.9091	0.084
H29I1	0.4584	12.782	0.8463	0.072	H29I2	11.785	0.9206	0.8999	0.084
C3811	0.8939(16)	1.4952(9)	0.6336(7)	0.088(6)	C3812	0.5894(15)	0.9173(9)	0.6218(8)	0.104(7)
H38A1	0.9110	14.731	0.6691	0.132	H38A2	0.5802	0.8729	0.6247	0.156
H38B1	0.8237	15.217	0.6354	0.132	H38B2	0.5324	0.9399	0.5977	0.156
H38C1	0.9638	15.206	0.6170	0.132	H38C2	0.5729	0.9261	0.6563	0.156
C3821	0.8471(15)	1.4830(8)	0.5480(7)	0.080(6)	C3822	0.7264(17)	0.9284(10)	0.5451(8)	0.108(7)
H38D1	0.9198	15.072	0.5334	0.120	H38D2	0.8072	0.9413	0.5293	0.163
H38E1	0.7791	15.108	0.5500	0.120	H38E2	0.6661	0.9535	0.5247	0.163
H38F1	0.8293	14.555	0.5255	0.120	H38F2	0.7138	0.8849	0.5455	0.163
C3831	0.9841(14)	1.4102(8)	0.5990(7)	0.084(6)	C3832	0.7342(17)	1.0055(9)	0.5949(9)	0.118(7)
H38G1	0.9989	13.878	0.6347	0.126	H38G2	0.8173	10.163	0.5811	0.177
H38H1	10.511	14.387	0.5848	0.126	H38H2	0.7198	10.160	0.6289	0.177
H38I1	0.9772	13.808	0.5771	0.126	H38I2	0.6784	10.285	0.5705	0.177
C3911	0.3815(14)	1.3334(7)	0.5932(6)	0.056(5)	C3912	1.2349(13)	0.9074(7)	0.6596(6)	0.052(5)
H39A1	0.4414	13.230	0.5675	0.085	H39A2	12.008	0.9439	0.6698	0.078
H39B1	0.3042	13.420	0.5775	0.085	H39B2	13.183	0.9161	0.6452	0.078
H39C1	0.3718	12.986	0.6238	0.085	H39C2	12.331	0.8726	0.6902	0.078
C3921	0.3319(14)	1.4076(7)	0.6488(6)	0.058(5)	C3922	1.2142(13)	0.8349(7)	0.6011(6)	0.048(5)
H39D1	0.3601	14.441	0.6591	0.087	H39D2	11.672	0.8252	0.5740	0.072
H39E1	0.3207	13.733	0.6797	0.087	H39E2	12.121	0.7996	0.6313	0.072
H39F1	0.2550	14.167	0.6328	0.087	H39F2	12.978	0.8439	0.5871	0.072
C3931	0.4301(14)	1.4441(7)	0.5599(6)	0.057(5)	C3932	1.1738(13)	0.9448(7)	0.5695(6)	0.045(5)
H39G1	0.4875	14.339	0.5333	0.086	H39G2	11.425	0.9825	0.5784	0.068
H39H1	0.4566	14.819	0.5687	0.086	H39H2	11.285	0.9355	0.5418	0.068
H39I1	0.3502	14.505	0.5462	0.086	H39I2	12.591	0.9506	0.5574	0.068
C4811	0.8161(14)	0.9939(7)	0.9209(6)	0.061(5)	C4812	0.6603(15)	0.5754(8)	0.9671(7)	0.074(6)
H48A1	0.7352	0.9809	0.9366	0.092	H48A2	0.7370	0.5627	0.9823	0.111
H48B1	0.8761	0.9749	0.9451	0.092	H48B2	0.5937	0.5542	0.9907	0.111
H48C1	0.8303	0.9810	0.8880	0.092	H48C2	0.6511	0.6201	0.9624	0.111
C4821	0.8105(15)	1.0804(8)	0.9636(6)	0.063(5)	C4822	0.6699(14)	0.4887(7)	0.9241(6)	0.060(5)
H48D1	0.7298	10.679	0.9798	0.095	H48D2	0.6674	0.4767	0.8908	0.089
H48E1	0.8204	11.250	0.9588	0.095	H48E2	0.6028	0.4690	0.9482	0.089
H48F1	0.8711	10.589	0.9863	0.095	H48F2	0.7463	0.4756	0.9393	0.089
C4831	0.9541(13)	1.0818(8)	0.8875(6)	0.061(5)	C4832	0.5406(13)	0.5786(8)	0.8919(7)	0.071(6)
H48G1	10.119	10.607	0.9119	0.092	H48G2	0.5381	0.5670	0.8584	0.107
H48H1	0.9645	11.265	0.8817	0.092	H48H2	0.5327	0.6235	0.8863	0.107
H48I1	0.9682	10.697	0.8541	0.092	H48I2	0.4743	0.5583	0.9161	0.107
C4911	0.3753(13)	1.0387(7)	0.9305(6)	0.051(5)	C4912	1.1917(12)	0.5620(7)	0.8447(6)	0.041(4)
H49A1	0.2904	10.288	0.9413	0.076	H49A2	11.516	0.5262	0.8377	0.062
H49B1	0.4135	10.517	0.9585	0.076	H49B2	12.704	0.5497	0.8579	0.062
H49C1	0.4163	10.022	0.9233	0.076	H49C2	12.026	0.5942	0.8123	0.062
C4921	0.3208(13)	1.0658(7)	0.8388(6)	0.046(5)	C4922	1.1788(13)	0.6415(7)	0.8974(6)	0.043(5)
H49D1	0.2363	10.566	0.8511	0.069	H49D2	11.870	0.6750	0.8658	0.065
H49E1	0.3613	10.281	0.8343	0.069	H49E2	12.589	0.6288	0.9089	0.065
H49F1	0.3250	10.965	0.8053	0.069	H49F2	11.319	0.6558	0.9252	0.065
C4931	0.3123(12)	1.1455(7)	0.8928(6)	0.042(5)	C4932	1.1081(13)	0.5364(7)	0.9365(6)	0.049(5)
H49G1	0.2286	11.323	0.9032	0.063	H49G2	10.679	0.4997	0.9313	0.073
H49H1	0.3147	11.800	0.8619	0.063	H49H2	10.626	0.5516	0.9641	0.073
H49I1	0.3471	11.586	0.9215	0.063	H49I2	11.899	0.5258	0.9468	0.073

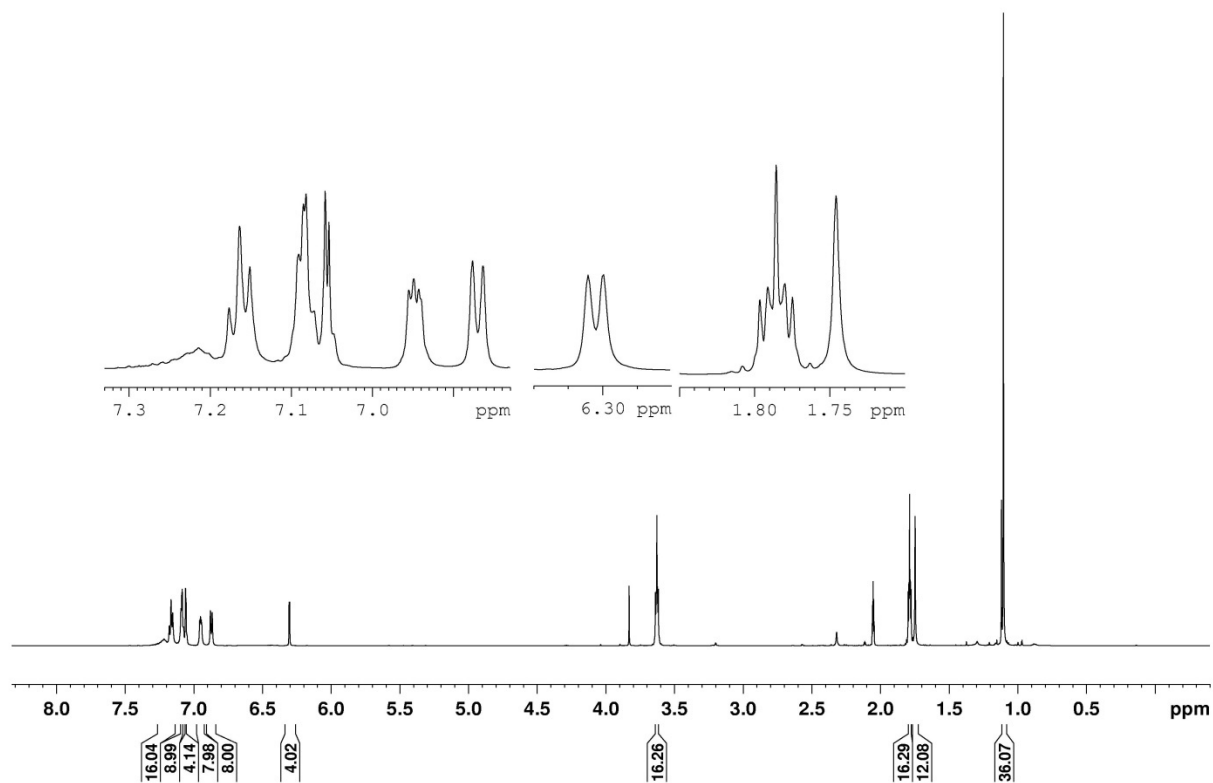
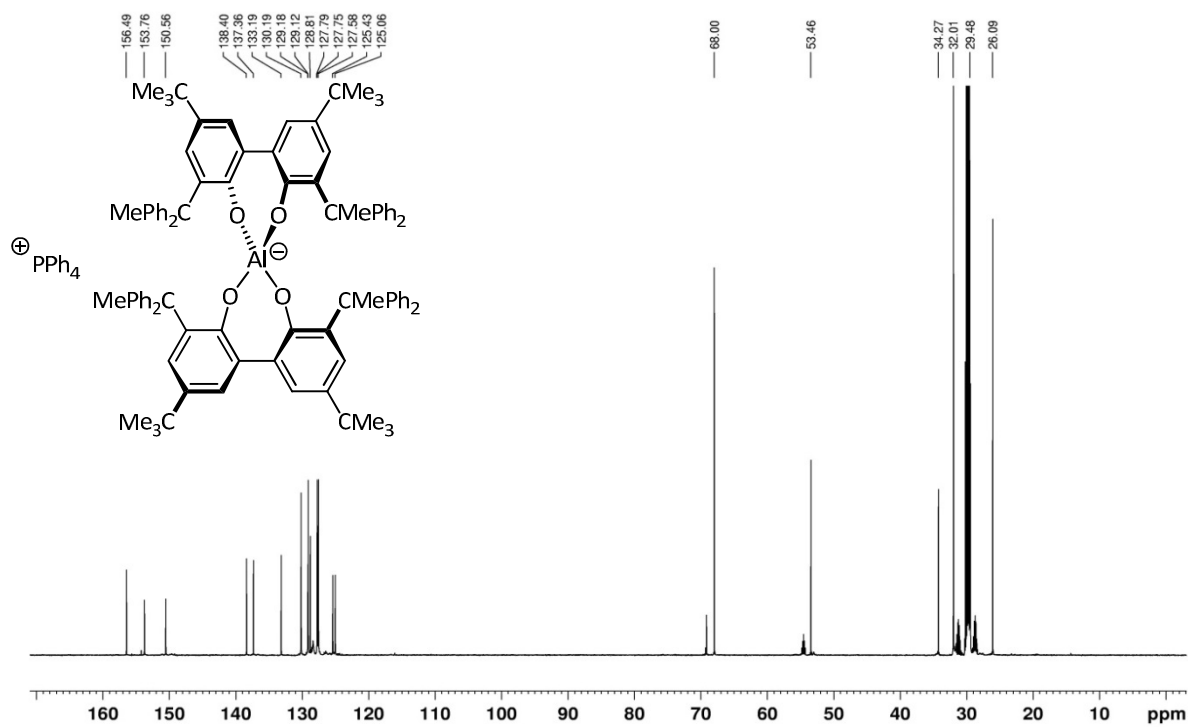
## 11.3 Ausgewählte NMR-Spektren

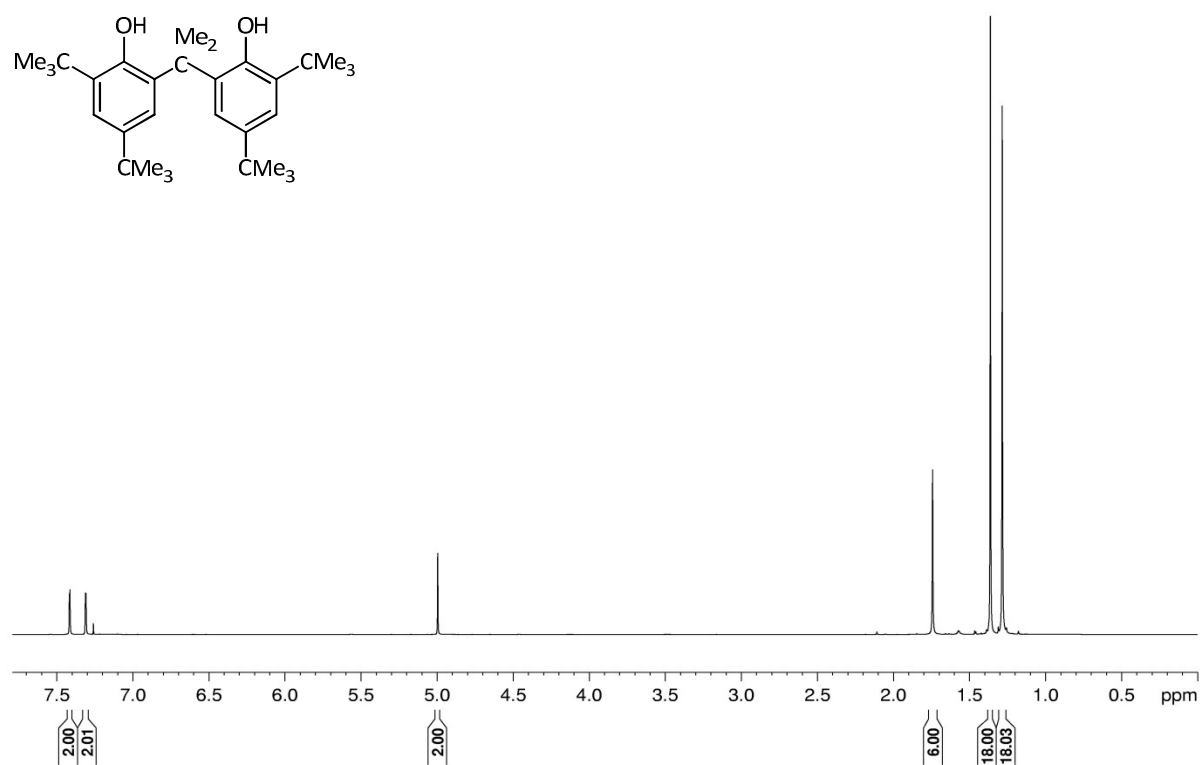
5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis(1,1-diphenylethyl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (**4**)

**Abbildung 79:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-Bis(1,1-diphenylethyl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (**4**) in CDCl<sub>3</sub> (400.32 MHz, 300 K)

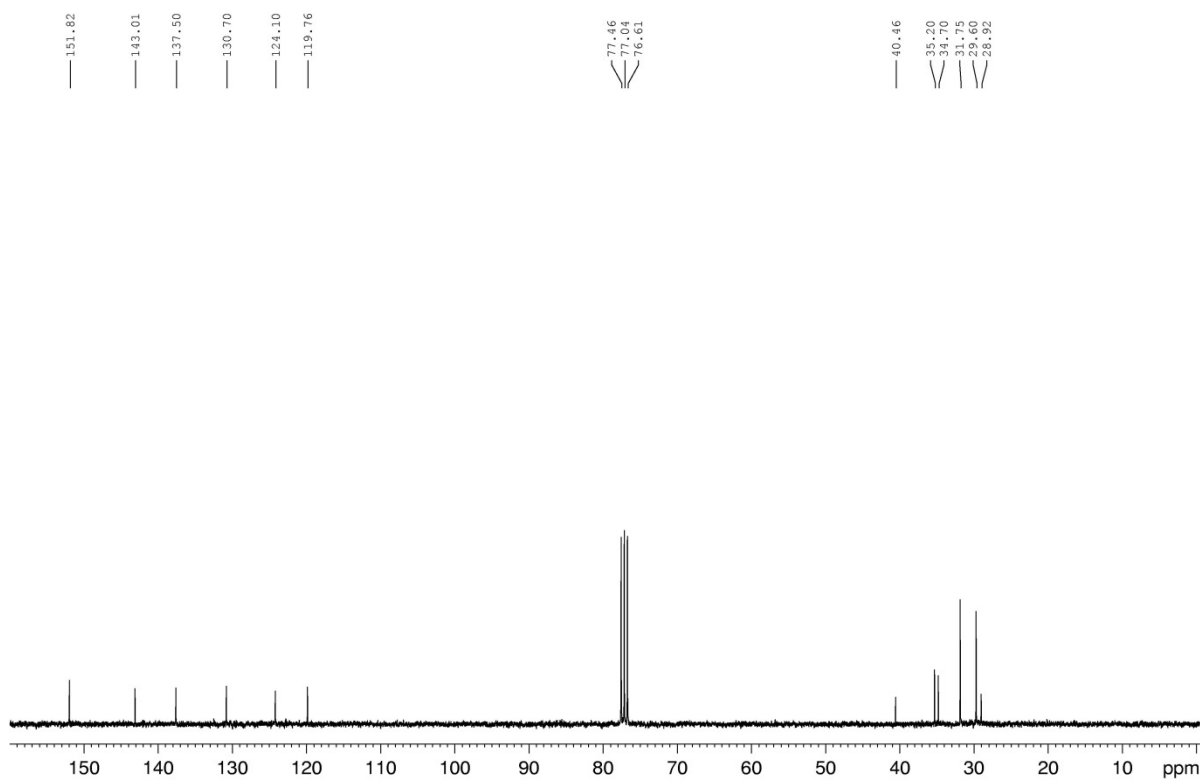


**Abbildung 80:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 5,5'-Di-*tert*-butyl-3,3'-Bis(1,1-diphenylethyl)-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (**4**) in CDCl<sub>3</sub> (100.66 MHz, 300 K)

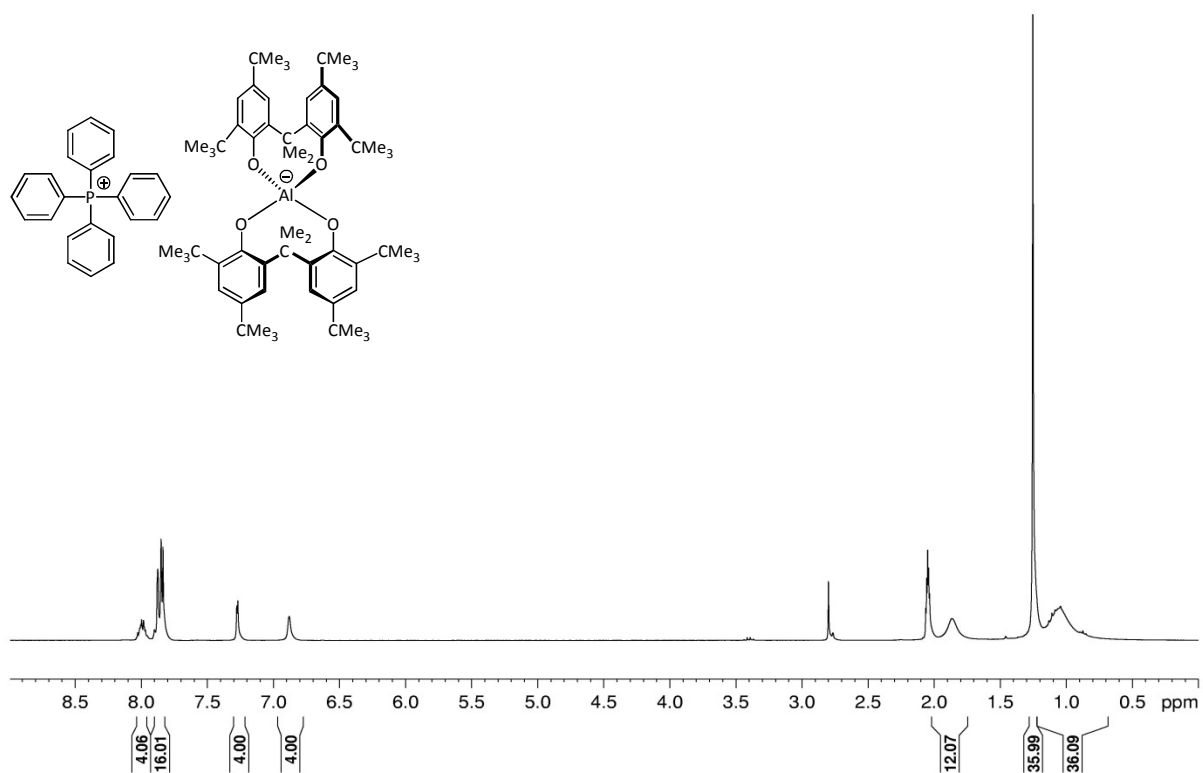
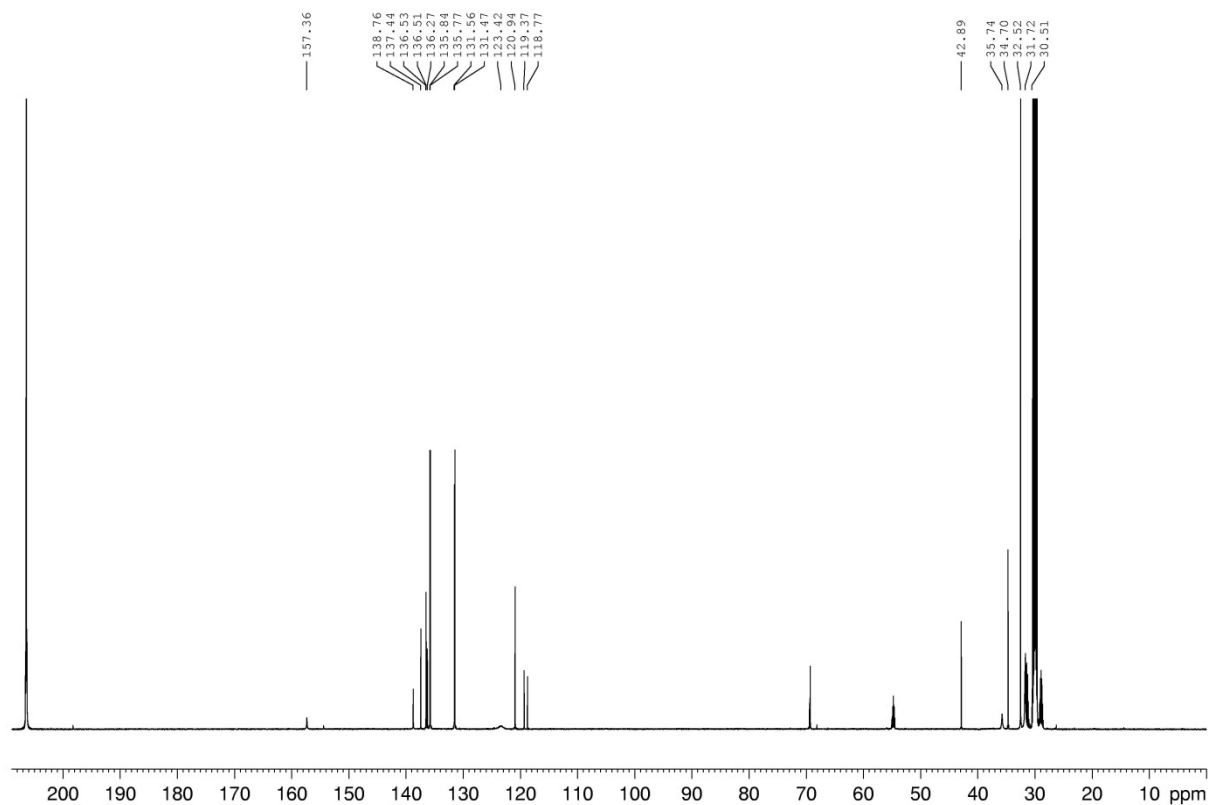
PPh<sub>4</sub>-Alphebat (6)Abbildung 81: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PPh<sub>4</sub>-Alphebat (6) in d<sub>6</sub>-Aceton (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 82: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von PPh<sub>4</sub>-Alphebat (6) in d<sub>6</sub>-Aceton (600.24 MHz, 300 K)

6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (7)

**Abbildung 83:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (7) in CDCl<sub>3</sub> (600.24 MHz, 300 K)

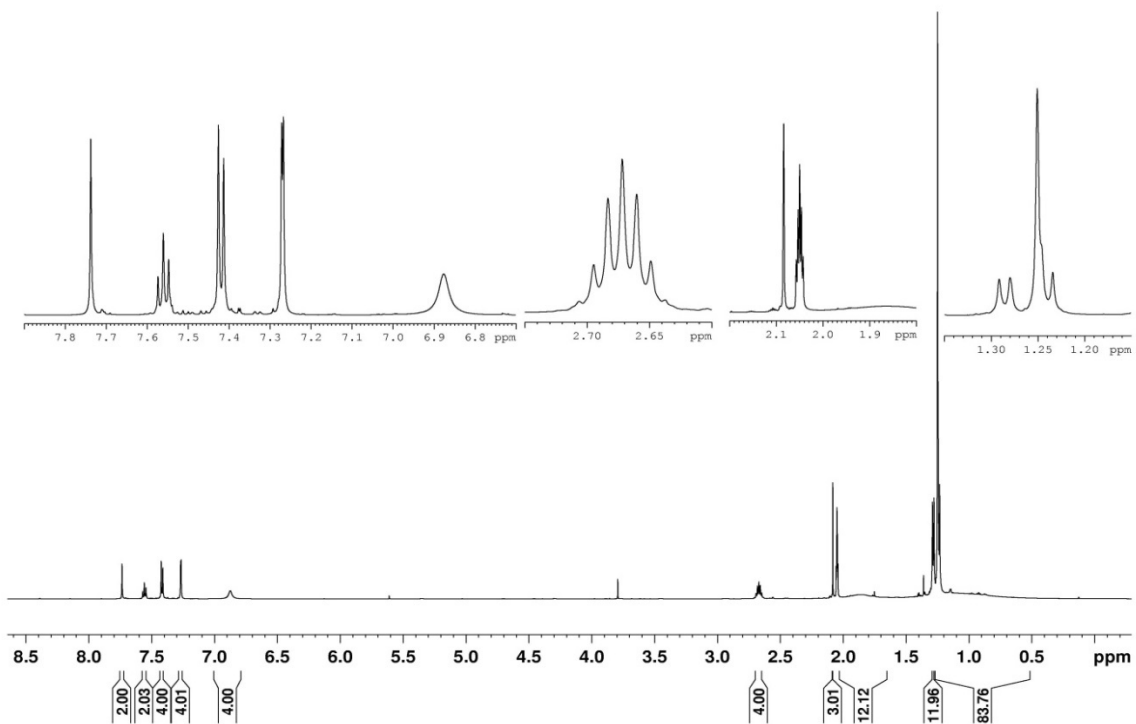
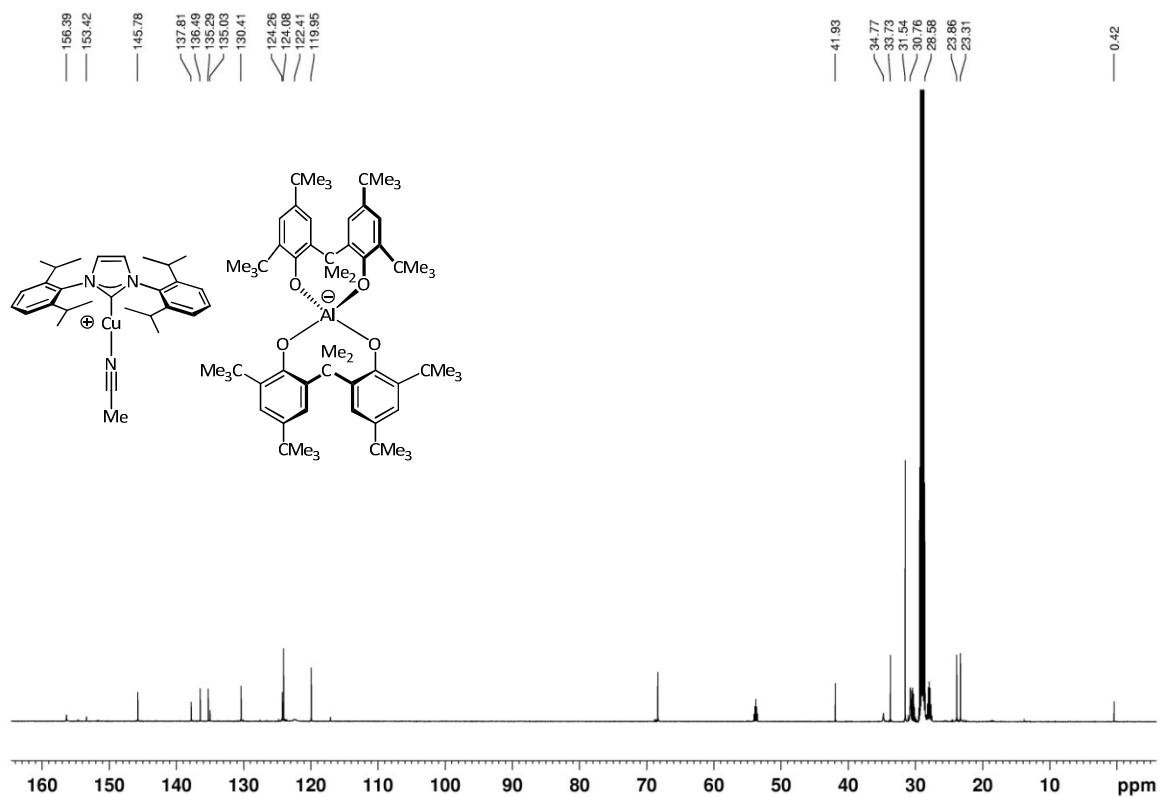


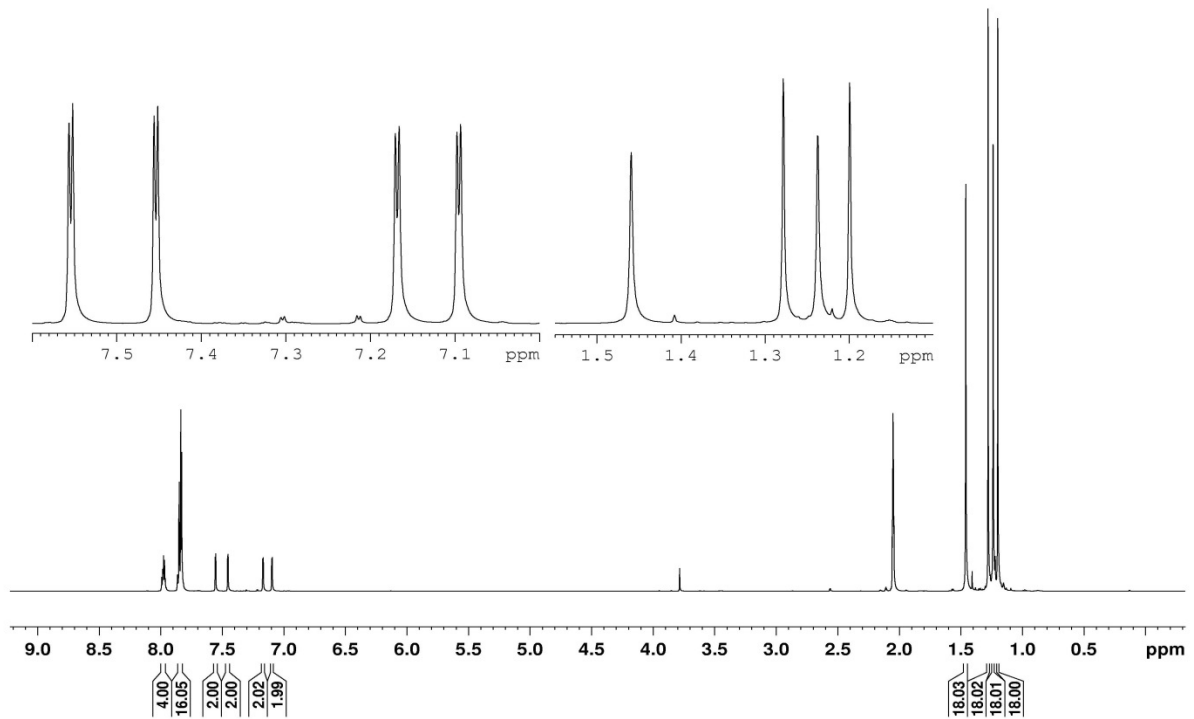
**Abbildung 84:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 6,6'-(Propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (7) in CDCl<sub>3</sub> (75.54 MHz, 300 K)

Tetraphenylphosphonium-Almebat (**12**)Abbildung 85:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{PPh}_4$ -Almebat (**12**) in  $d_6$ -Aceton (300.51 MHz, 300 K)Abbildung 86:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{PPh}_4$ -Almebat (**12**) in  $d_6$ -Aceton (150.91 MHz, 300 K)

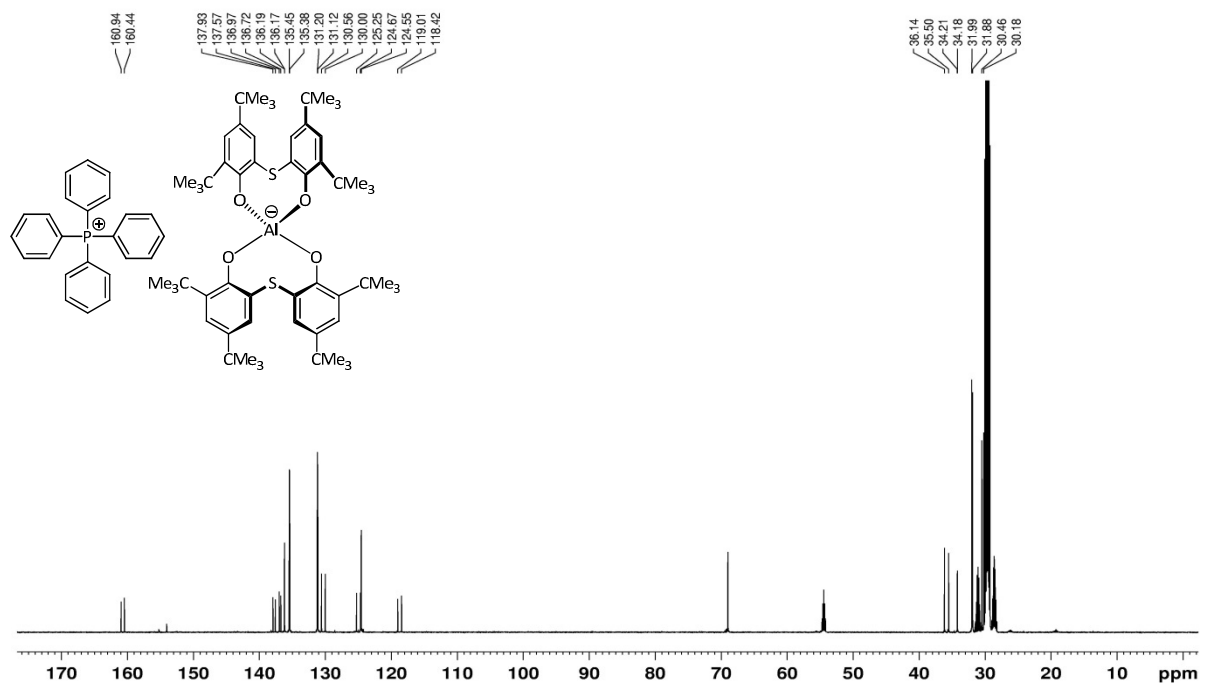


## IPrCu(MeCN)-Almebat (16)

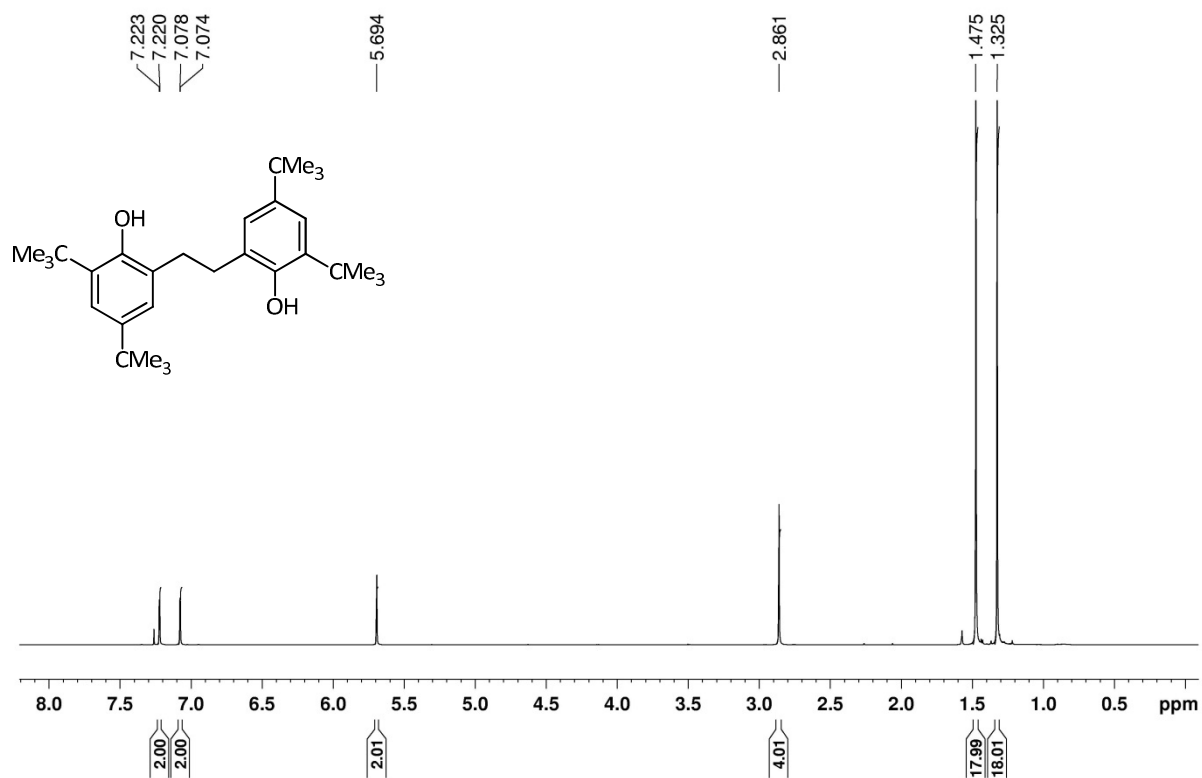
Abbildung 87:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IPrCu(MeCN)-Almebat (16) in  $d_6$ -Aceton (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 88:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von IPrCu(MeCN)-Almebat (16) in  $d_6$ -Aceton (150.91 MHz, 300 K)

Tetraphenylphosphonium-Bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**23**)

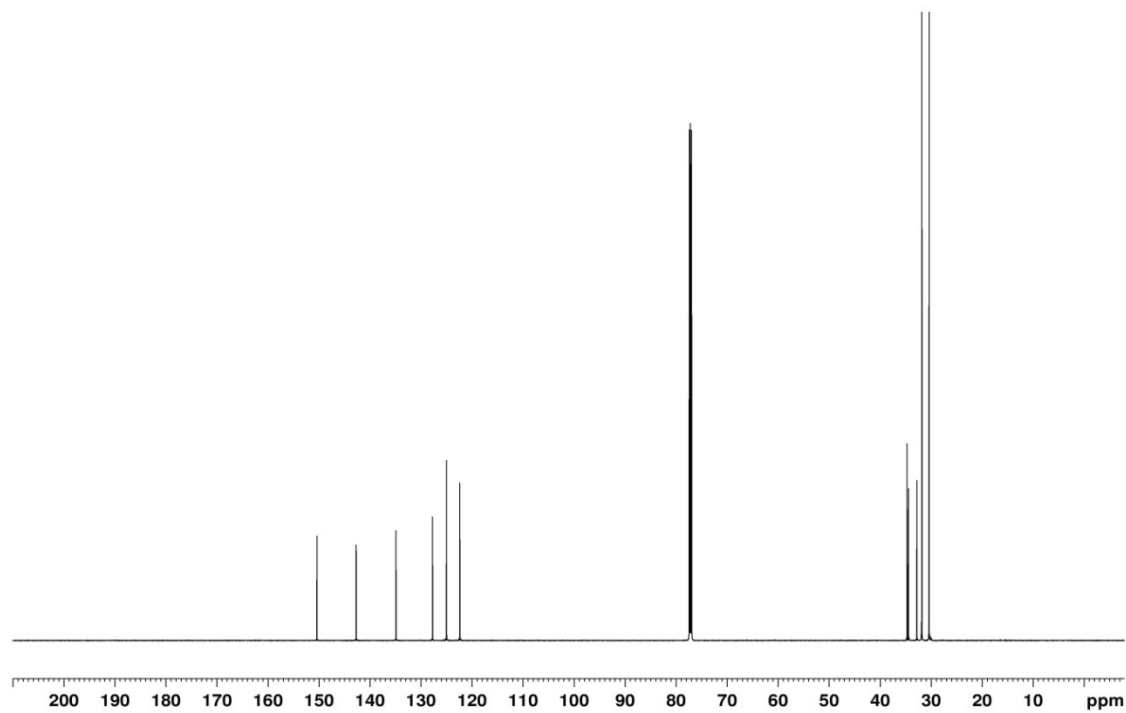
**Abbildung 89:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetraphenylphosphonium-Bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**23**) in  $d_6$ -Aceton (600.24 MHz, 300 K)



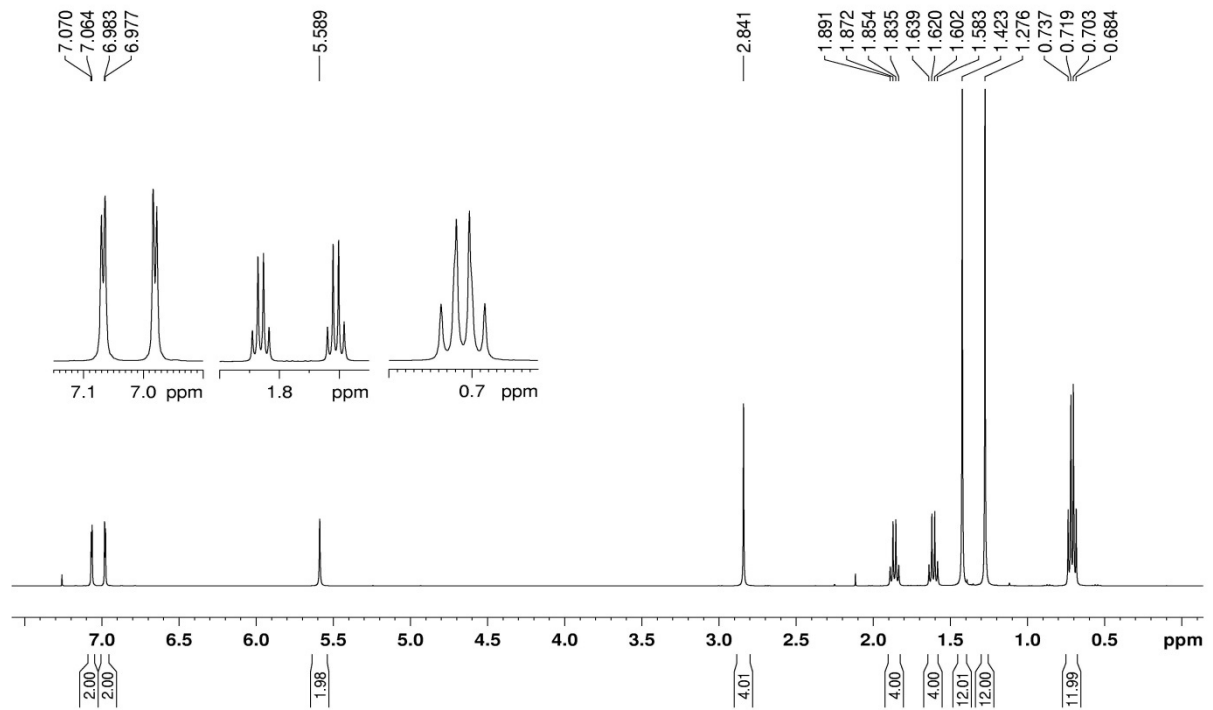
**Abbildung 90:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Tetraphenylphosphonium-Bis[6,6'-thiobis(2,4-di-*tert*-butylphenolato)]aluminat(III) (**23**) in  $d_6$ -Aceton (150.93 MHz, 300 K)

6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**)

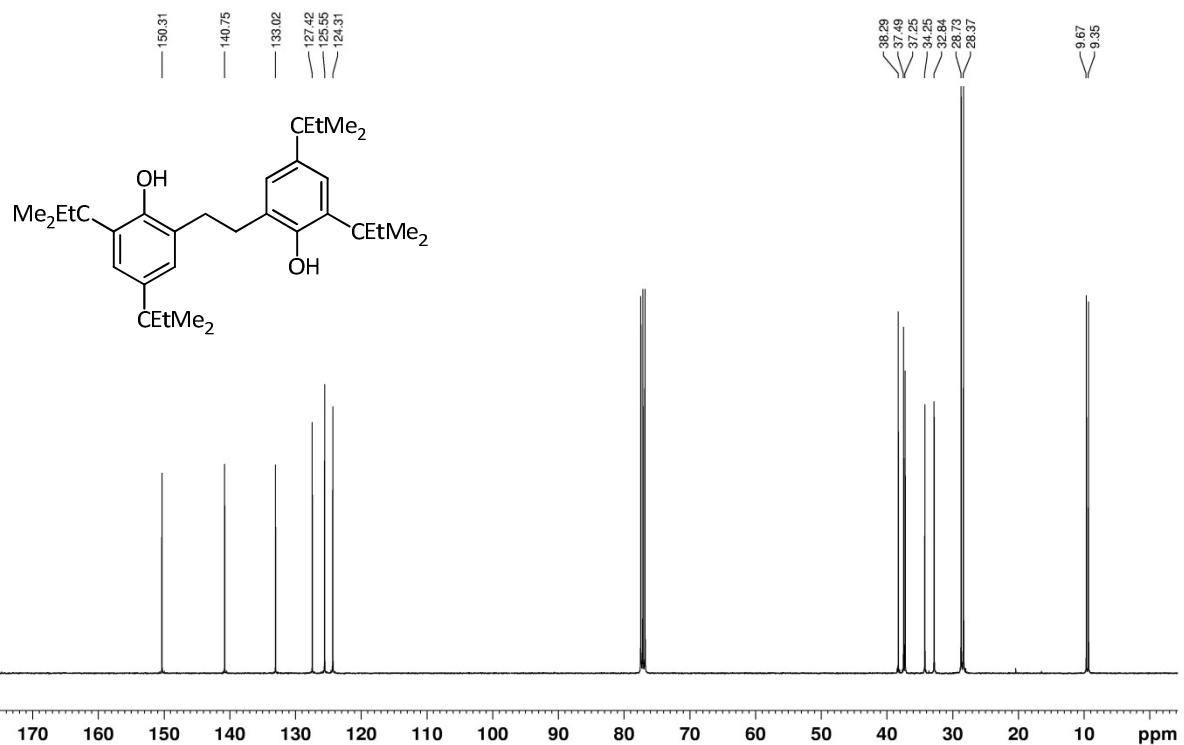
**Abbildung 91:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**) in  $\text{CDCl}_3$  (600.24 MHz, 300 K)



**Abbildung 92:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**28a**) in  $\text{CDCl}_3$  (150.93 MHz, 300 K)

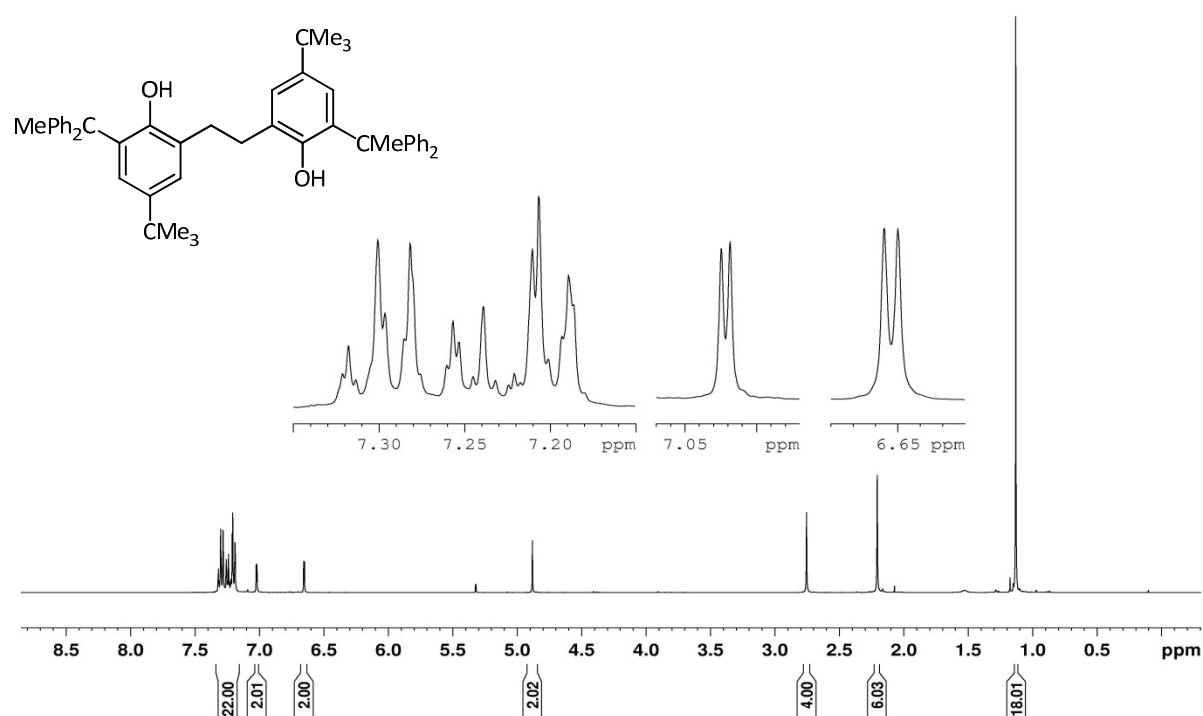
6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (**28b**)

**Abbildung 93:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (**28b**) in CDCl<sub>3</sub> (150.93 MHz, 300 K)

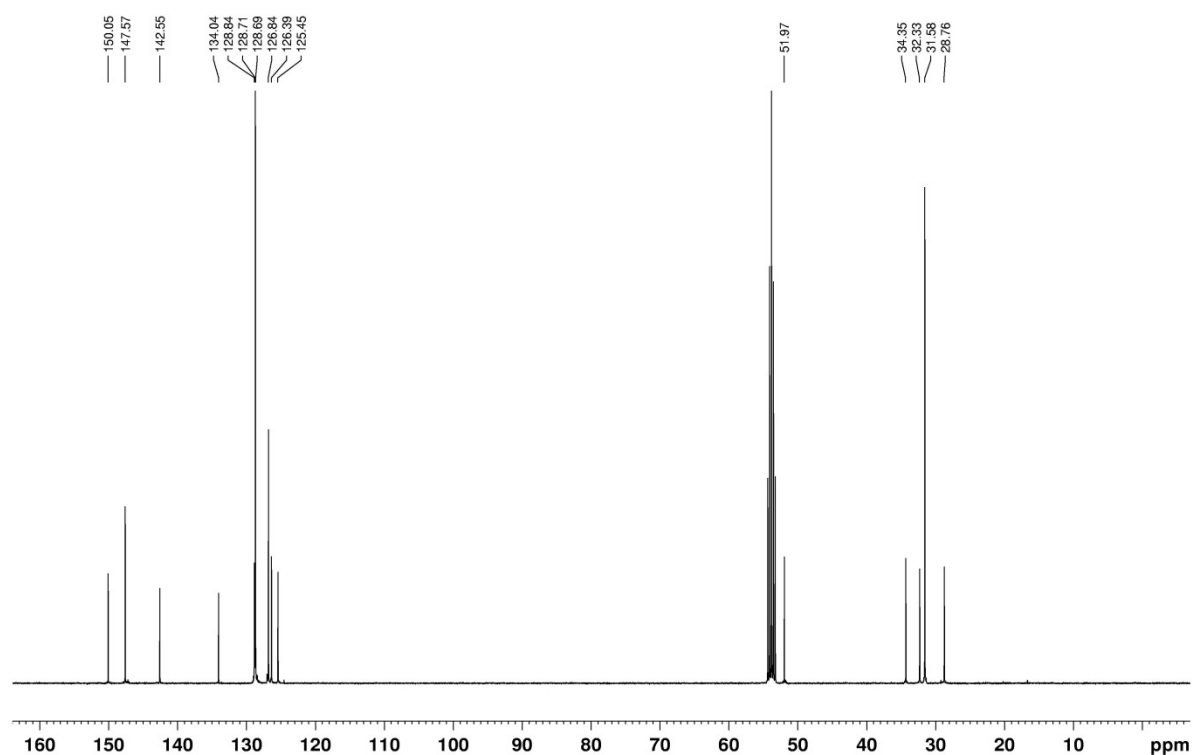


**Abbildung 94:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-pentylphenol) (**28b**) in CDCl<sub>3</sub> (150.93 MHz, 300 K)

**6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (28c)**

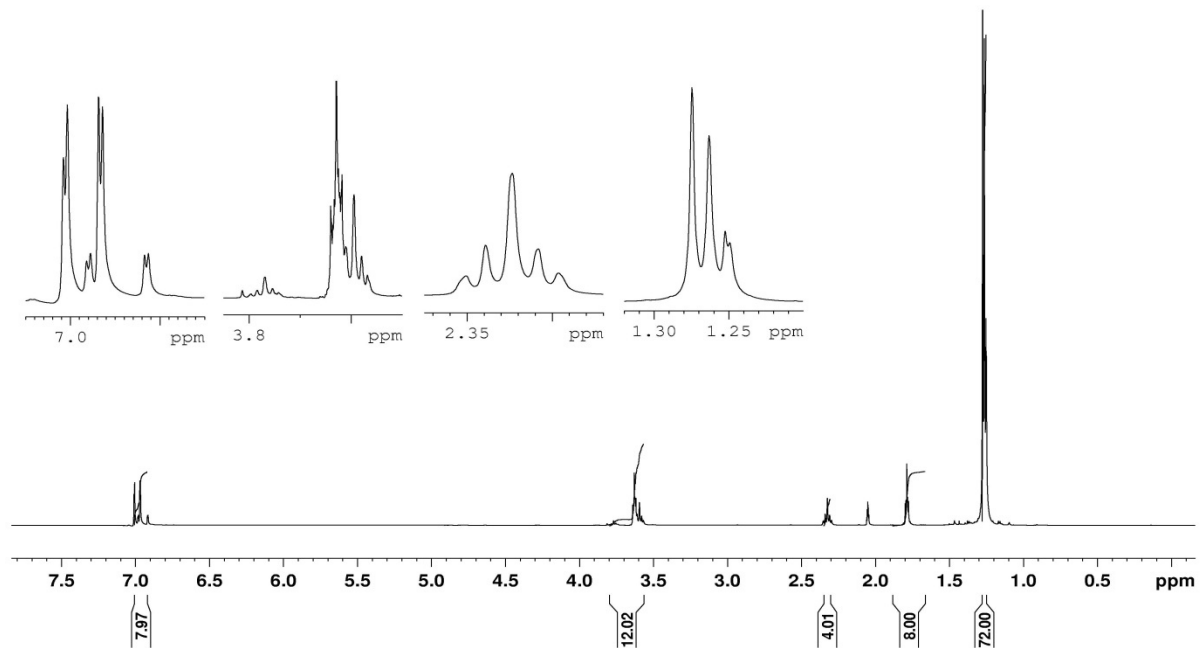
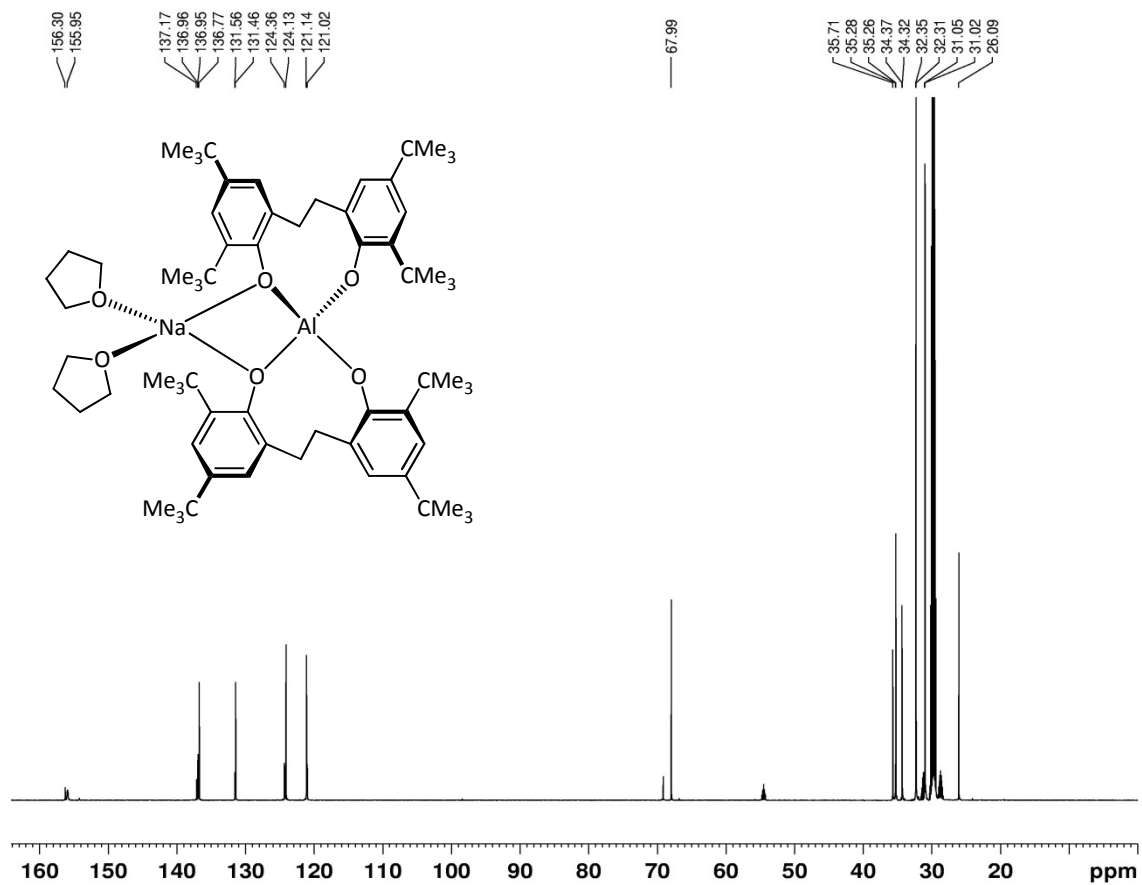


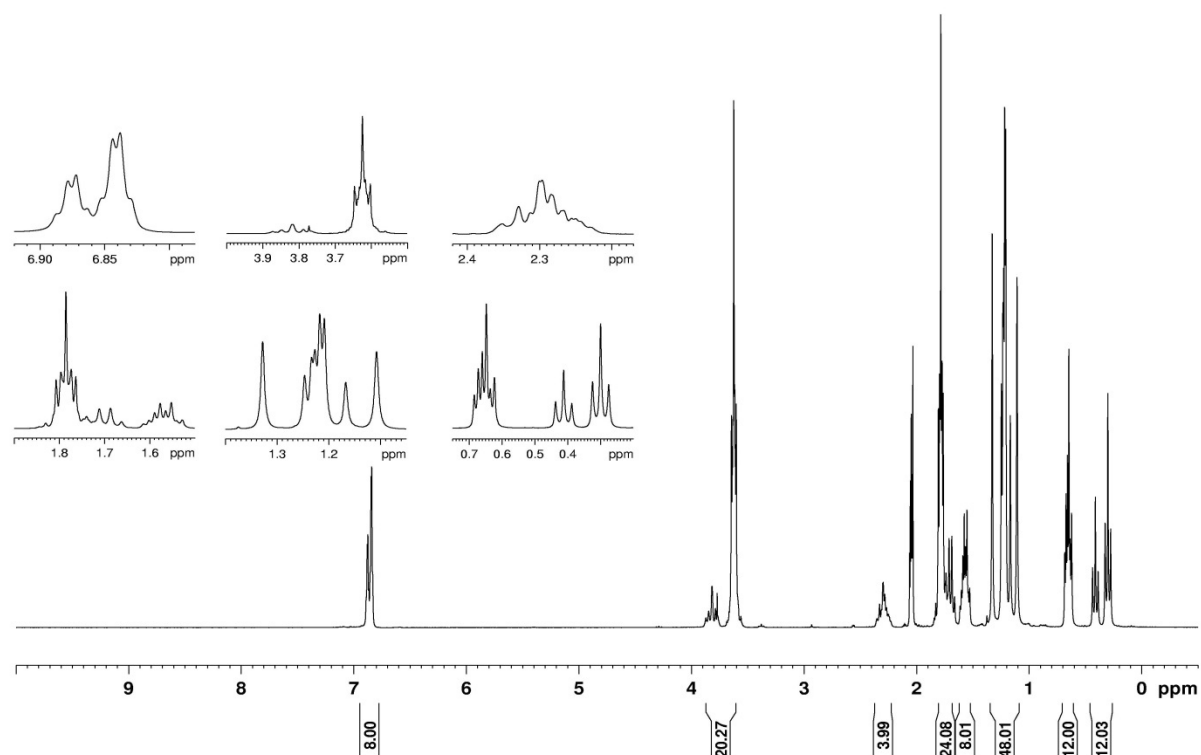
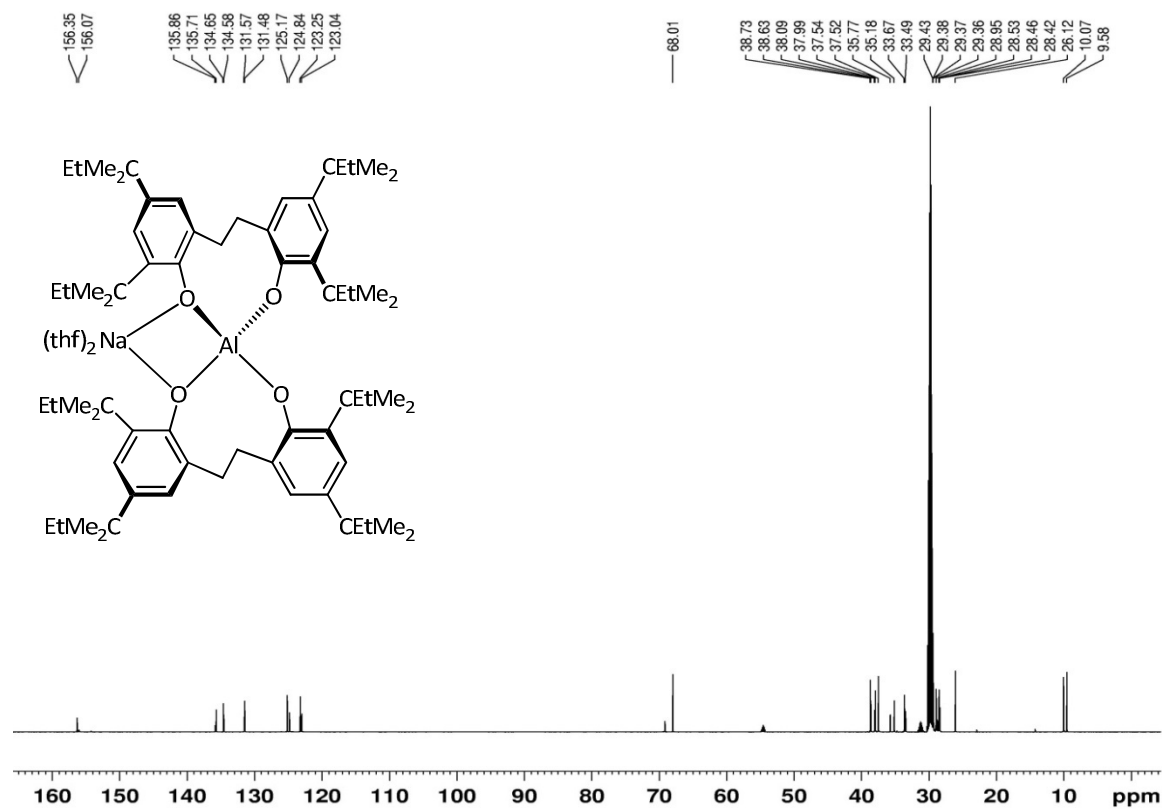
**Abbildung 95:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (28c) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (400.18 MHz, 300 K)

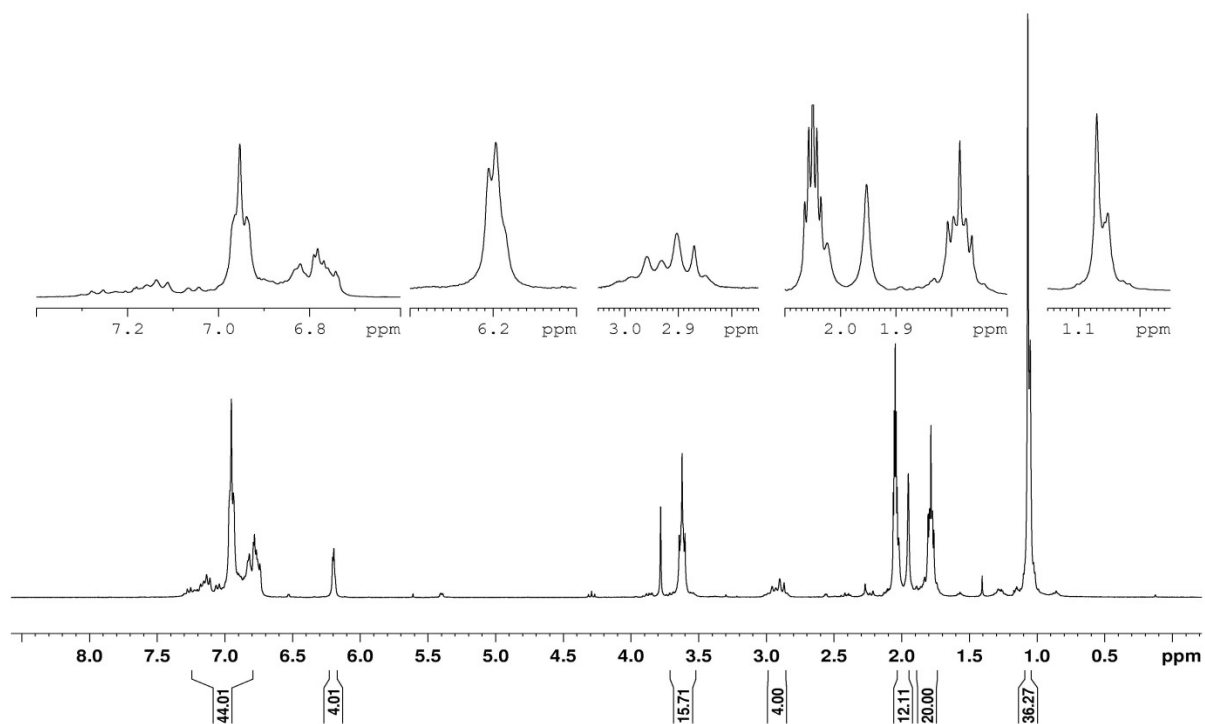
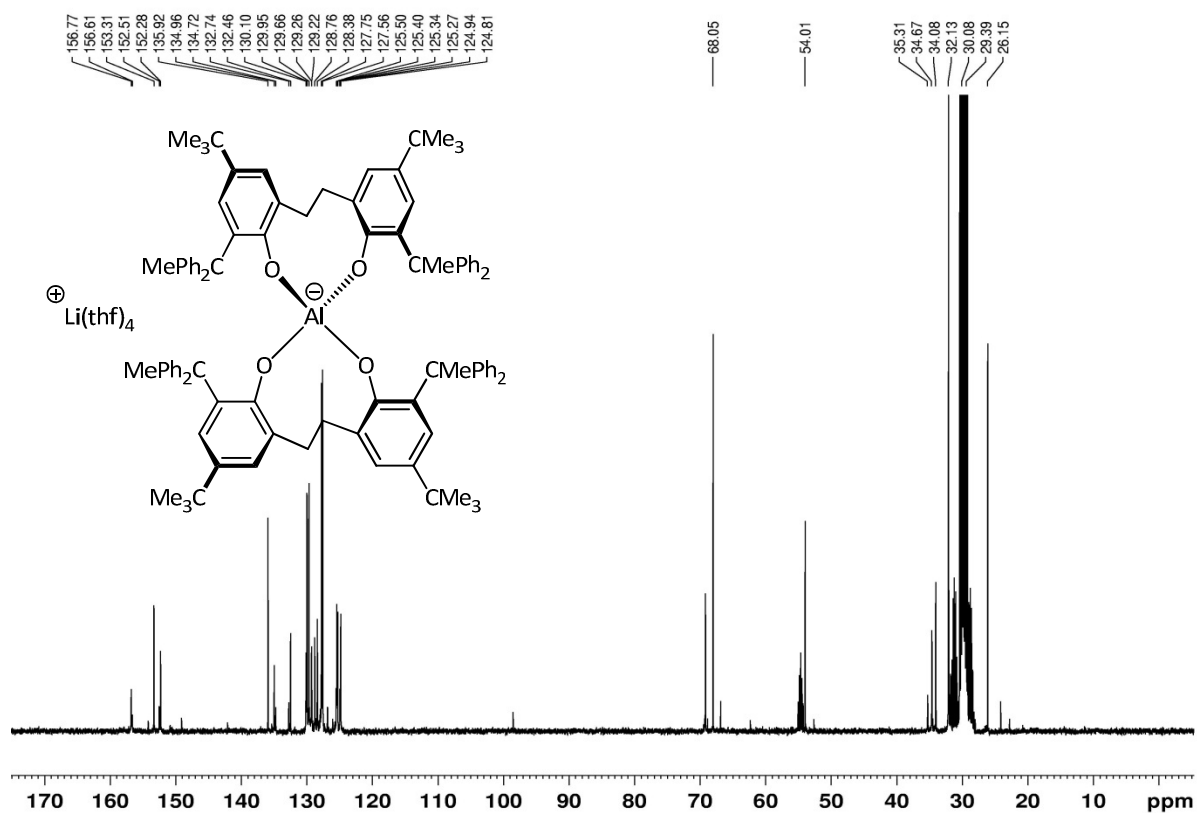


**Abbildung 96:** <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis[4-*tert*-butyl-2-(1,1-diphenylethyl)phenol] (28c) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100.62 MHz, 300 K)

## Bis(tetrahydrofuran)natrium-Aletbat (29a)

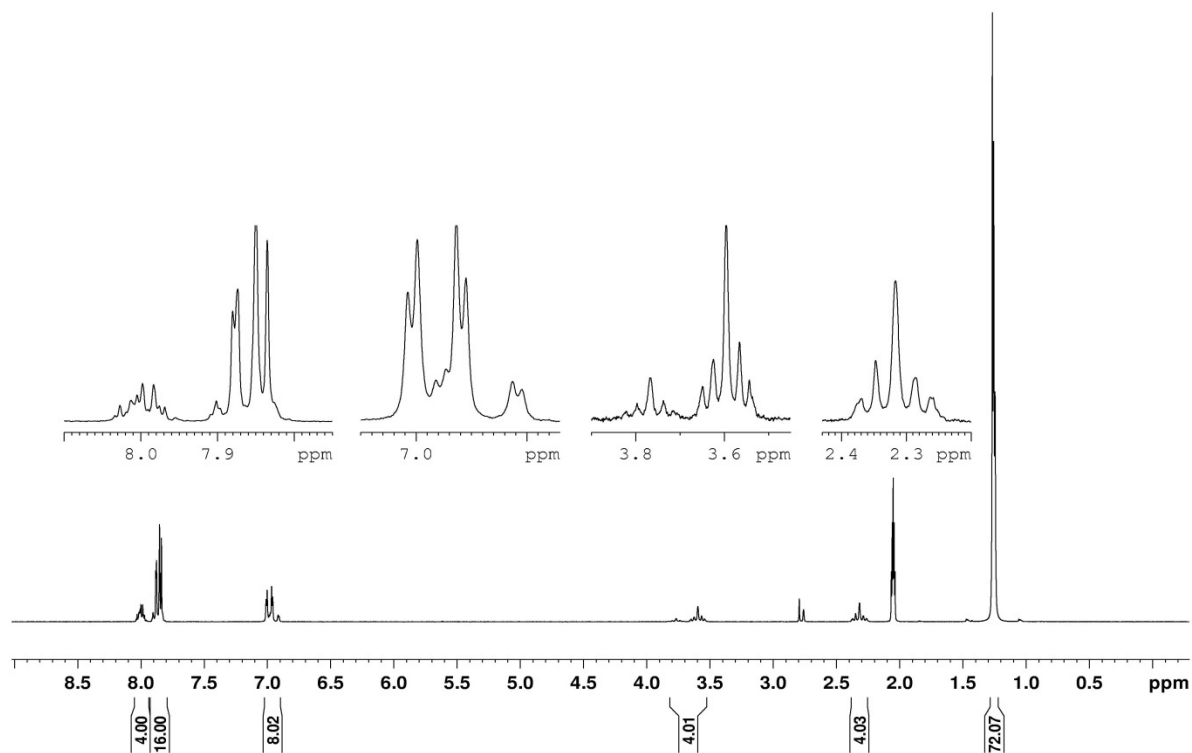
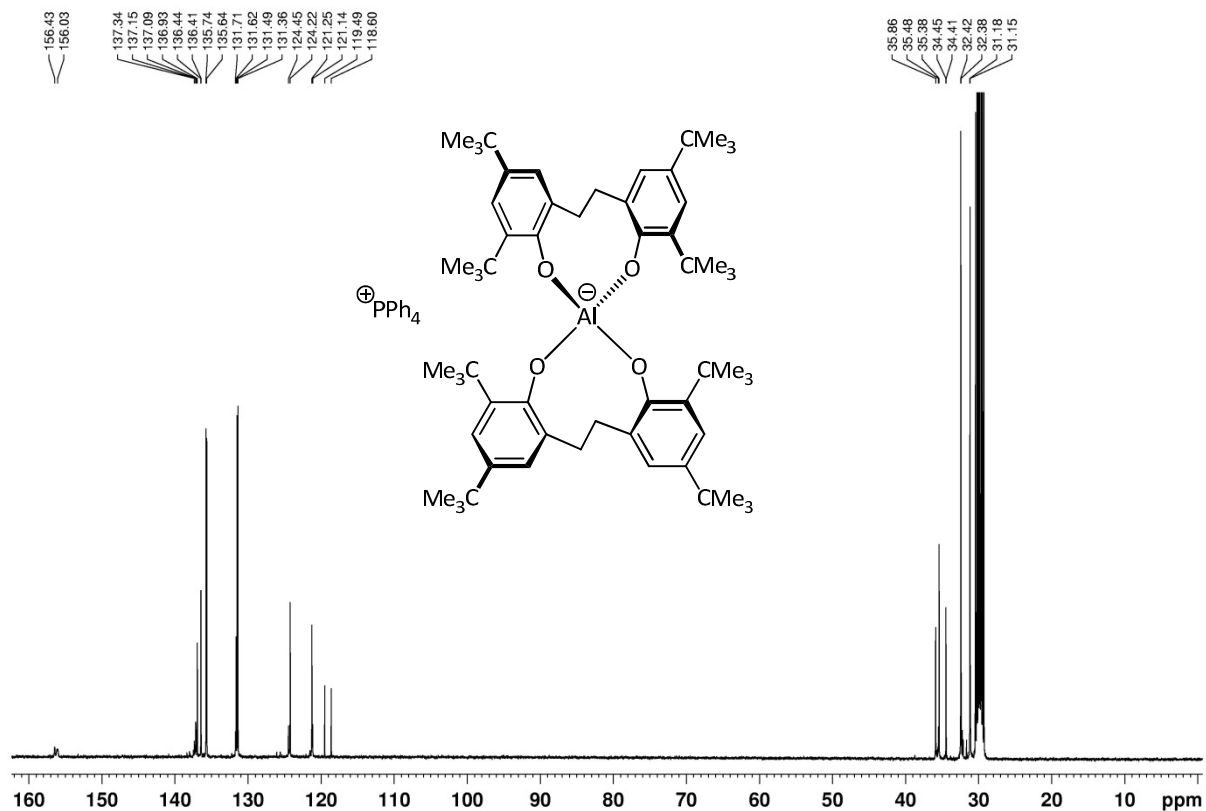
Abbildung 97: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (29a) in d<sub>6</sub>-Aceton (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 98: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Na(thf)<sub>2</sub>-Aletbat (29a) in d<sub>6</sub>-Aceton (100.66 MHz, 300 K)

Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpat (29b)Abbildung 99: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpat (29b) in d<sub>6</sub>-Aceton (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 100: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Na(thf)<sub>2</sub>-Aletpat (29b) in d<sub>6</sub>-Aceton (150.94 MHz, 300 K)

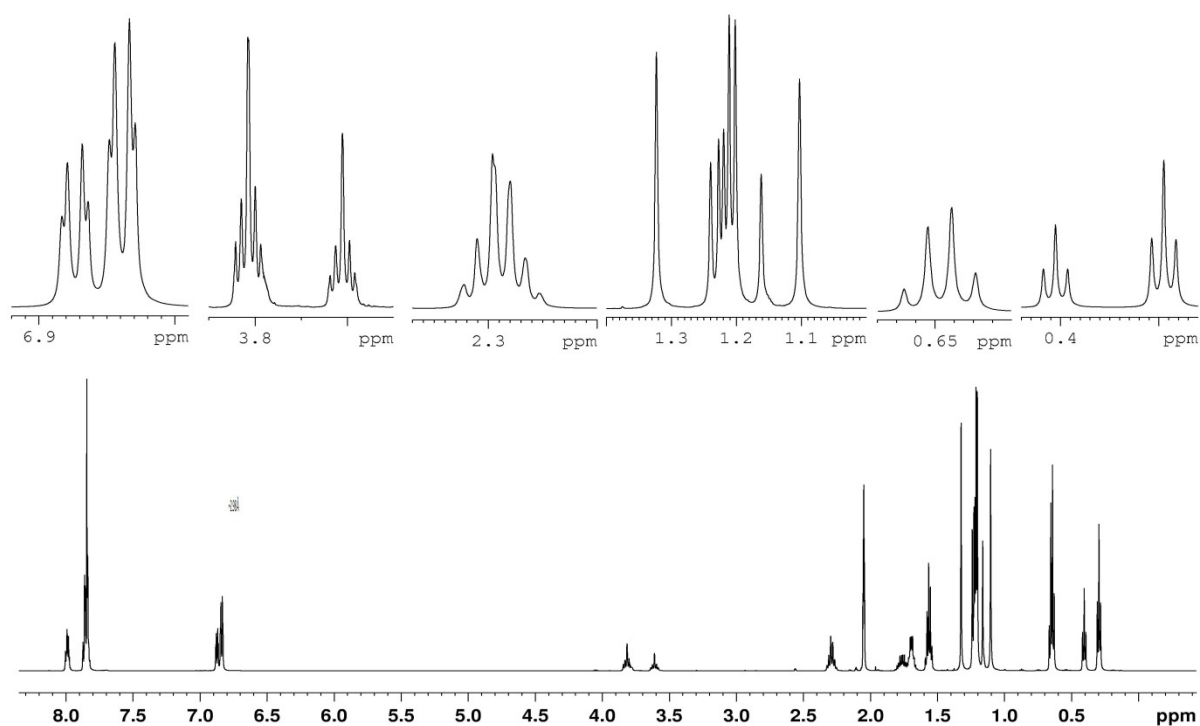
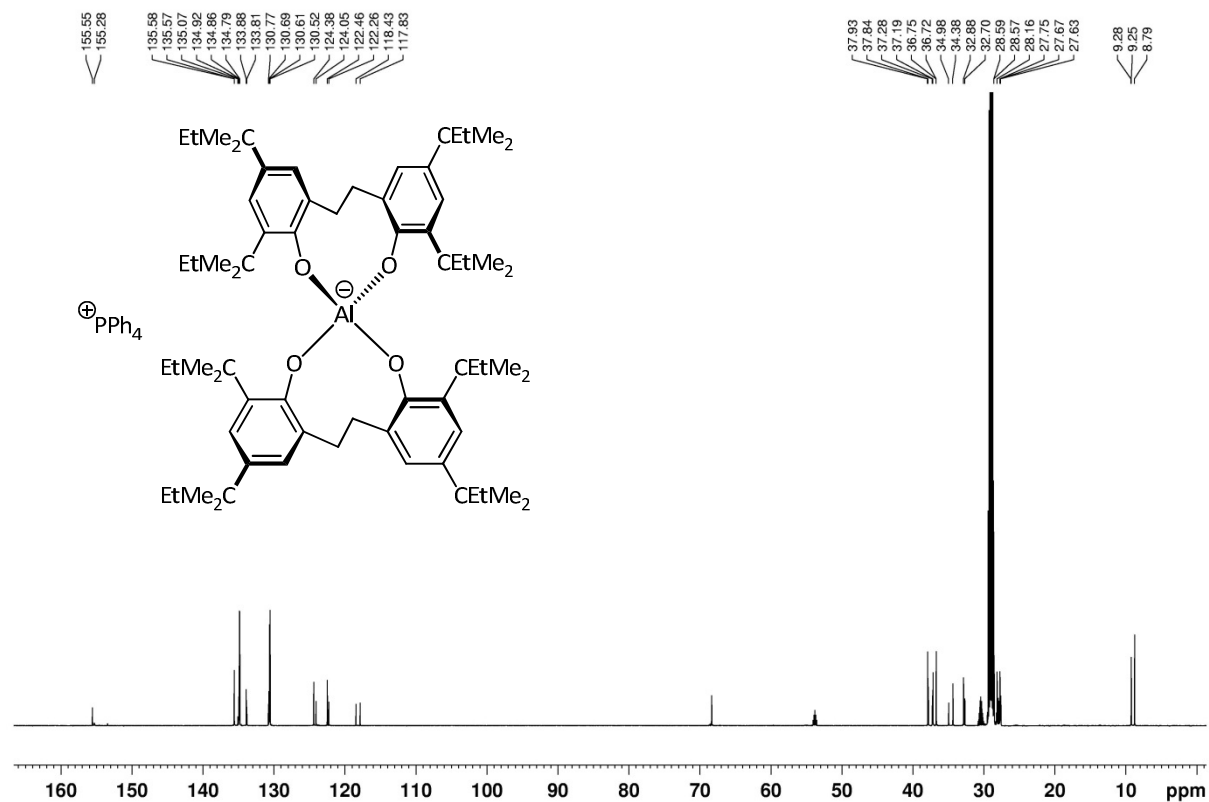
Na(thf)<sub>2</sub>-Alphetpat (29c)Abbildung 101: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Na(thf)<sub>2</sub>-Alphetpat (29c) in d<sub>6</sub>-Aceton (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 102: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Na(thf)<sub>2</sub>-Alphetpat (29c) in d<sub>6</sub>-Aceton (150.94 MHz, 300 K)



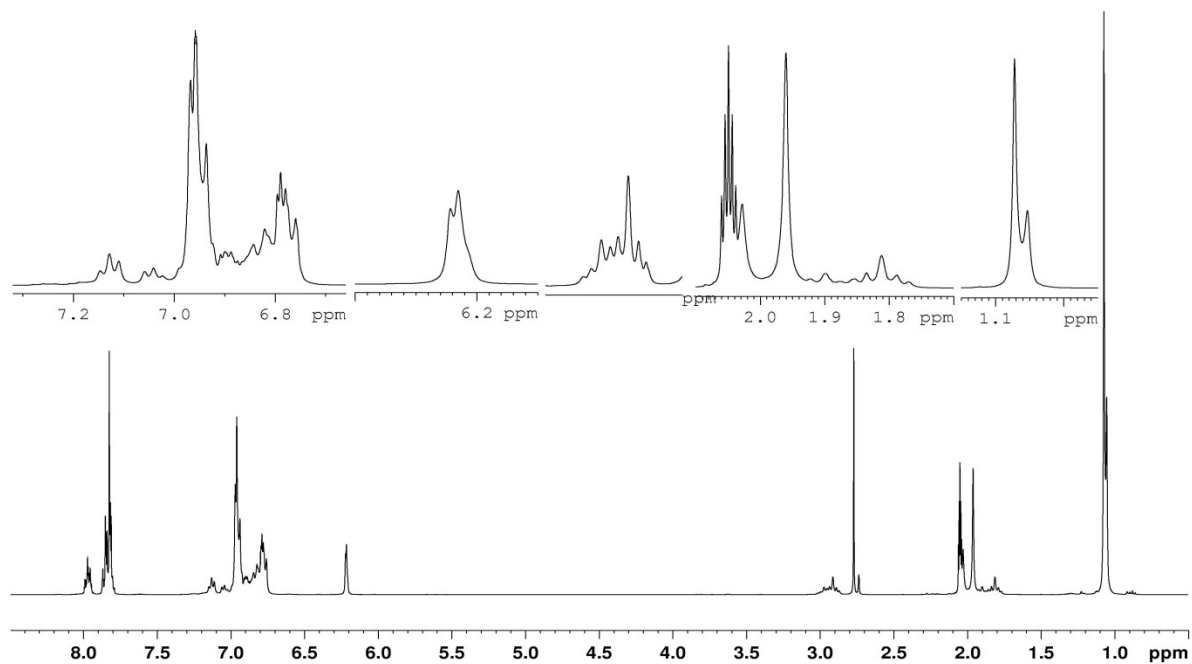
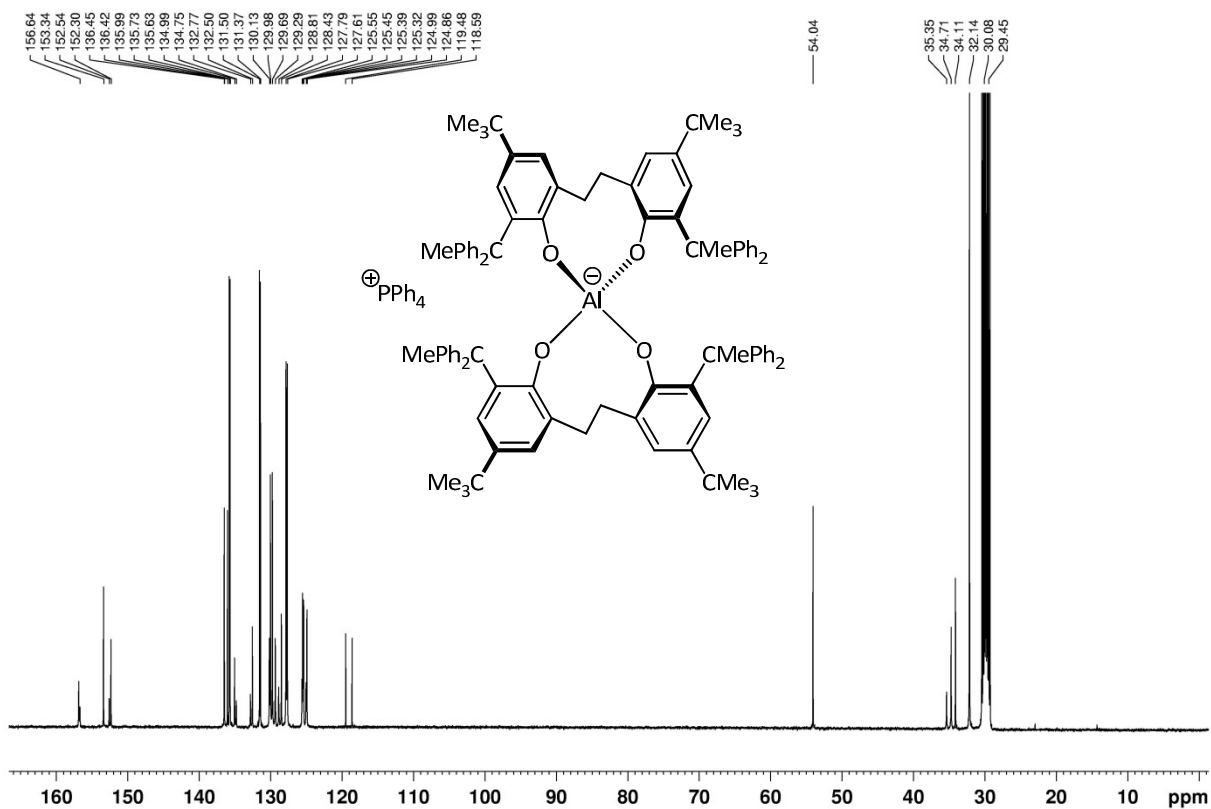
## Tetraphenylphosphonium-Aletbat (33a)

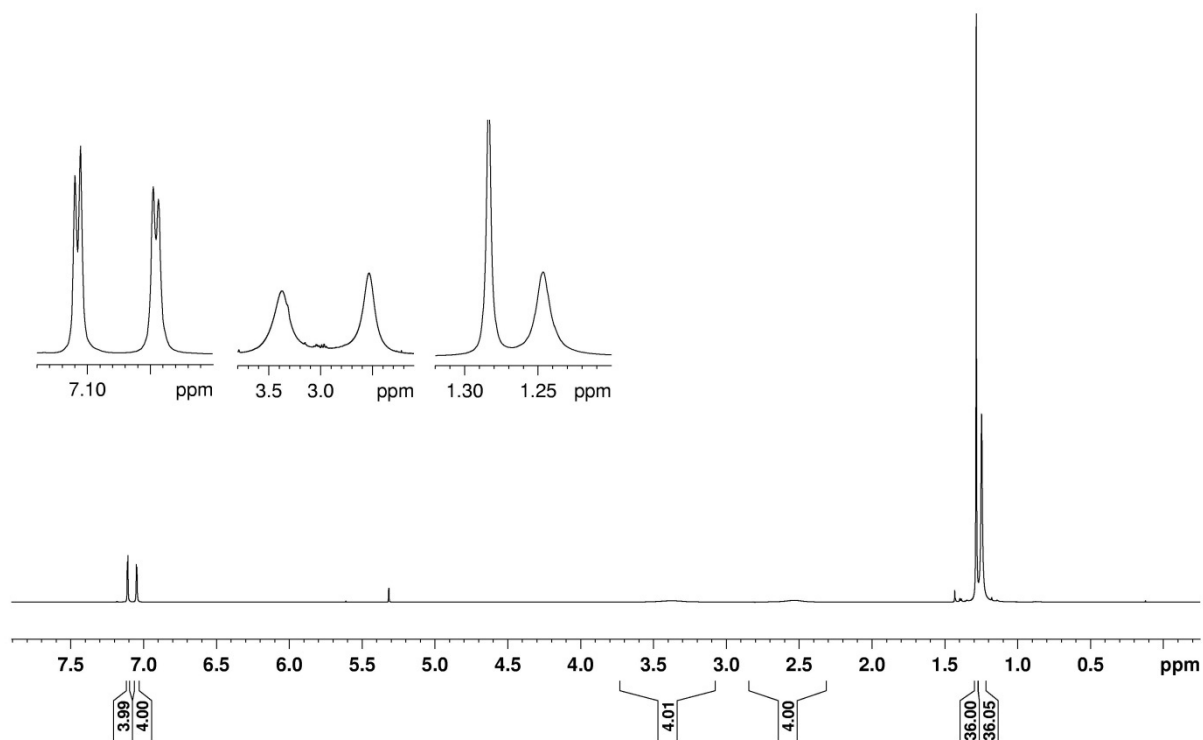
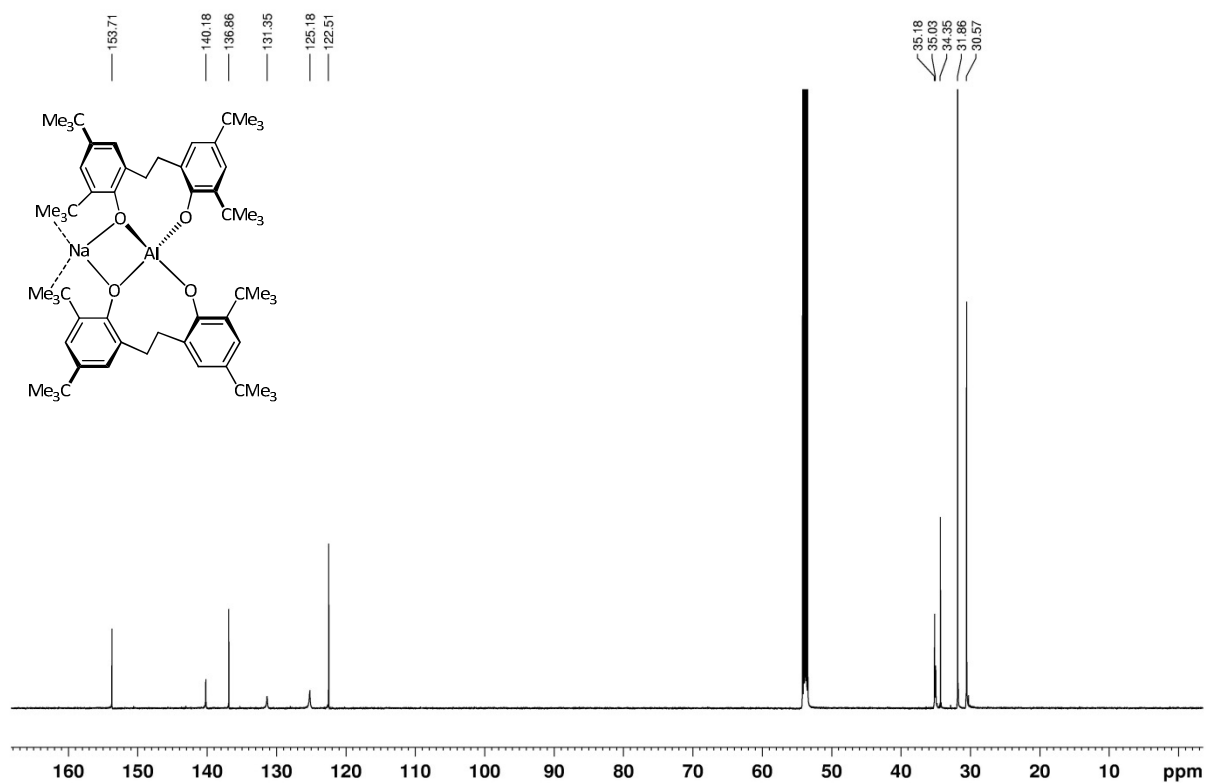
Abbildung 103:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{PPh}_4$ -Aletbat (33a) in  $\text{d}_6$ -Aceton (300.51 MHz, 300 K)Abbildung 104:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{PPh}_4$ -Aletbat (33a) in  $\text{d}_6$ -Aceton (100.66 MHz, 300 K)

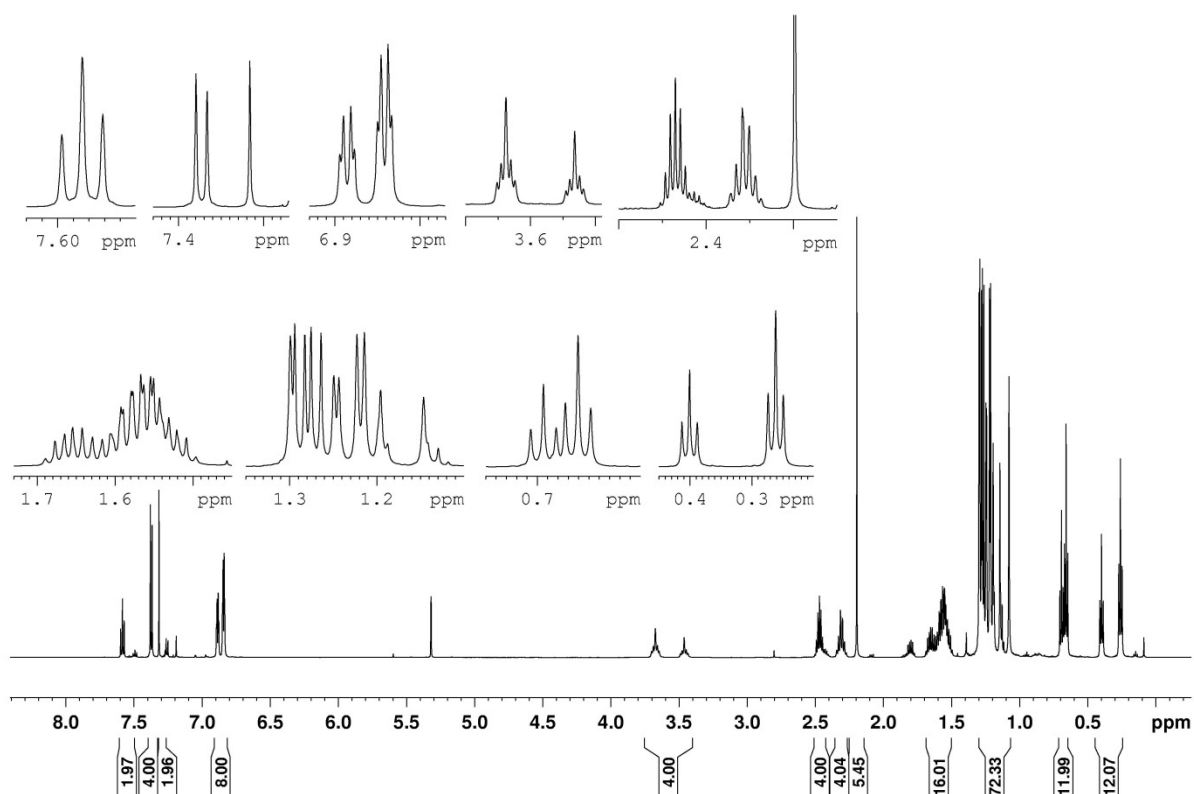
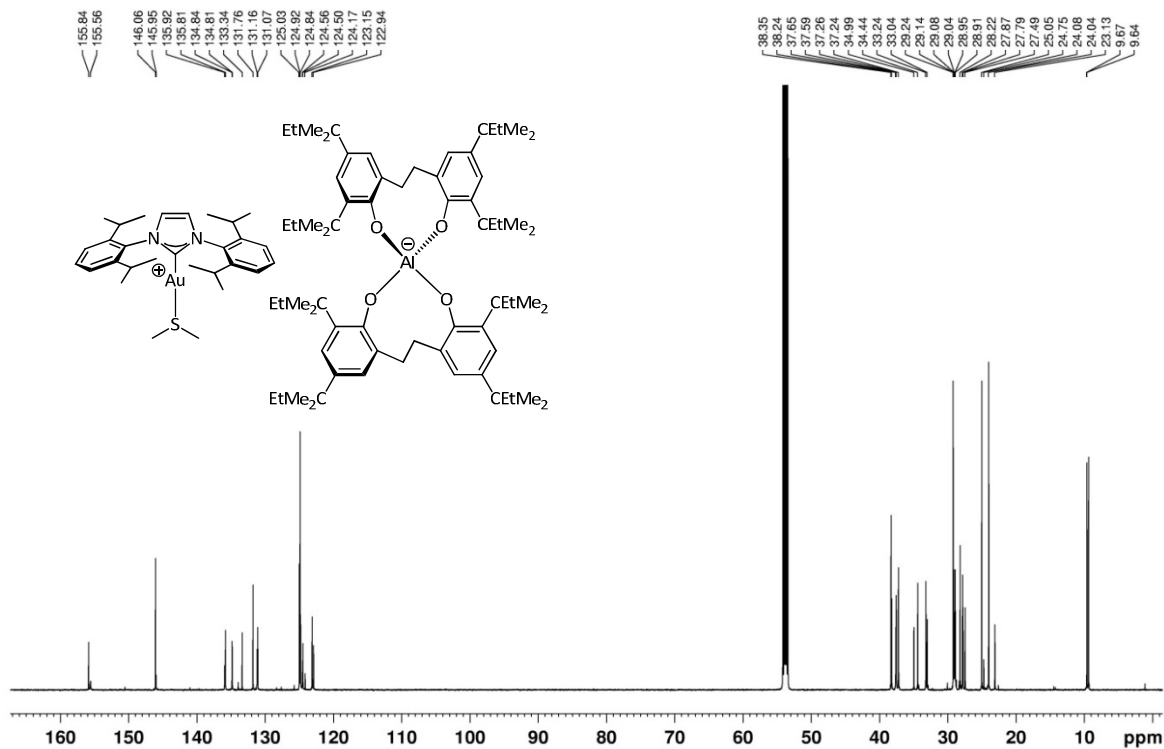
## Tetraphenylphosphonium-Aletpat (33b)

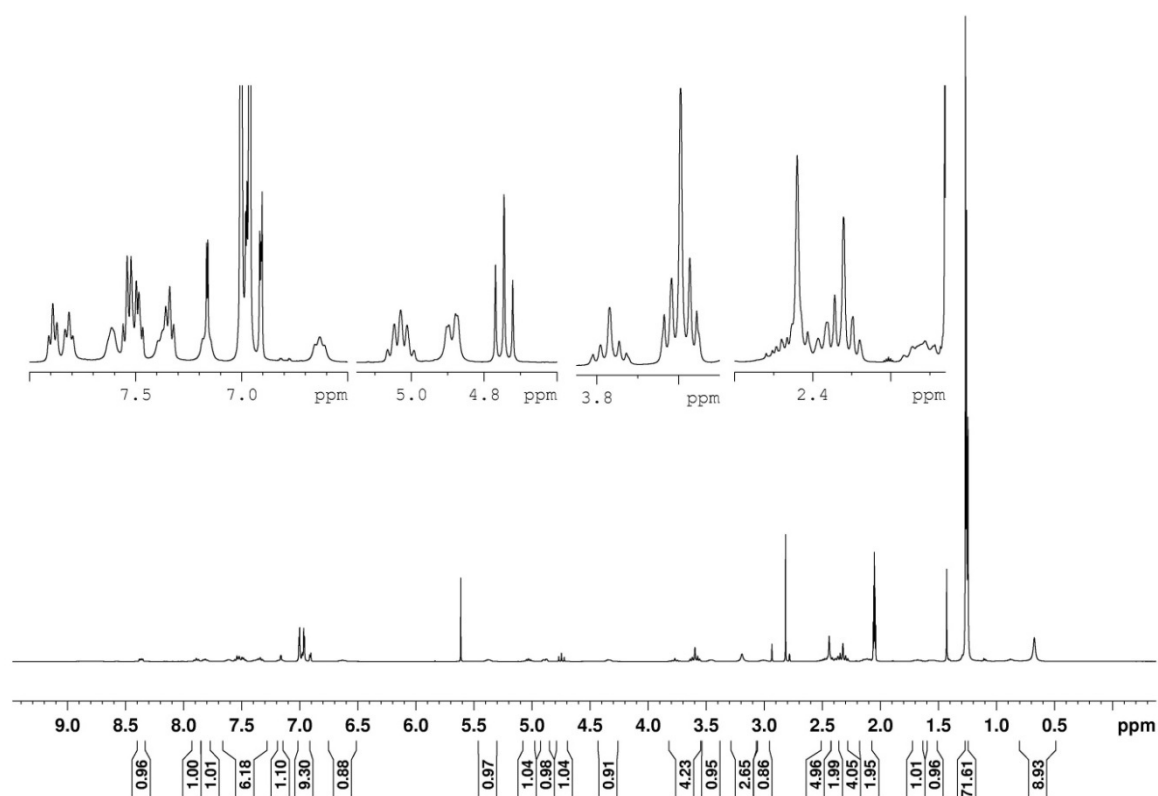
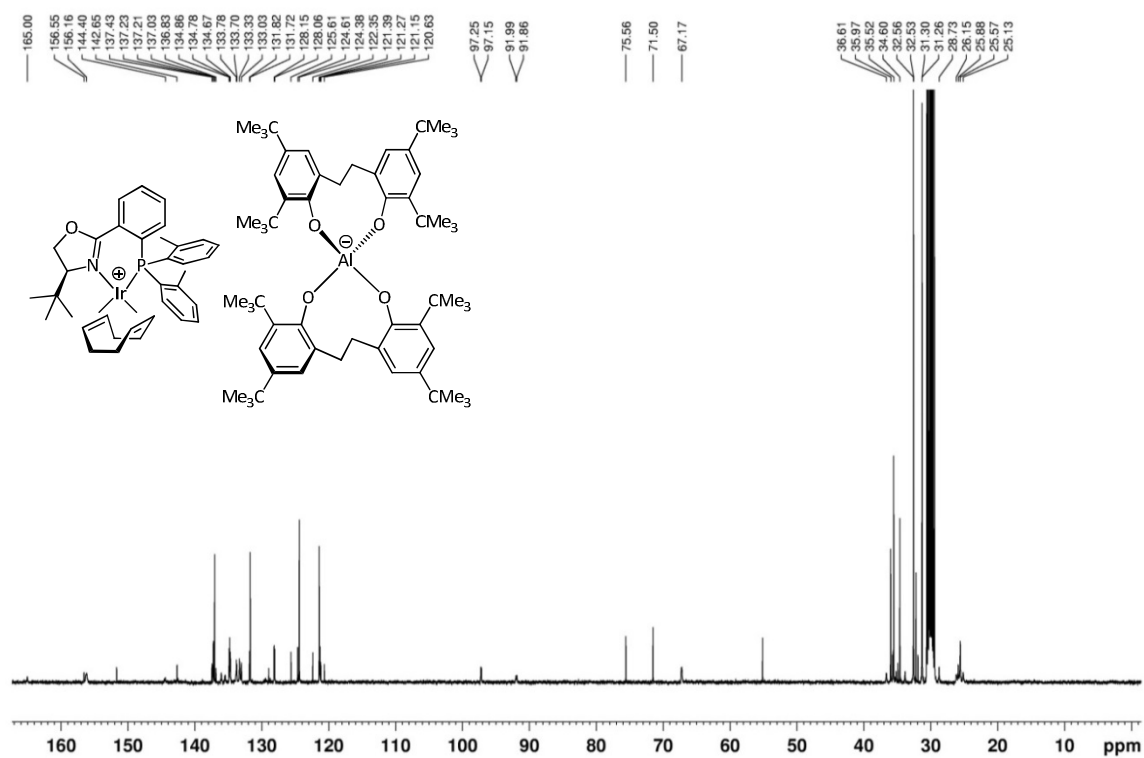
Abbildung 105:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{PPh}_4$ -Aletpat (33b) in  $\text{d}_6$ -Aceton (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 106:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{PPh}_4$ -Aletpat (33b) in  $\text{d}_6$ -Aceton (150.94 MHz, 300 K)

## Tetraphenylphosphonium-Alphetbat (33c)

Abbildung 107:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{PPh}_4\text{-Alphetbat (33c)}$  in  $\text{d}_6\text{-Aceton}$  (400.18 MHz, 300 K)Abbildung 108:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $\text{PPh}_4\text{-Alphetbat (33c)}$  in  $\text{d}_6\text{-Aceton}$  (100.62 MHz, 300 K)

Natrium-Aletbat (**44a**)Abbildung 109:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Natrium-Aletbat (**44a**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (600.24 MHz, 300 K)Abbildung 110:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Natrium-Aletbat (**44a**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (150.93 MHz, 300 K)

**[IPrAu(SMe<sub>2</sub>)]-Aletbat (45a)****Abbildung 111:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletpat (45b) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (600.24 MHz, 300 K)**Abbildung 112:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von IPrAu(SMe<sub>2</sub>)-Aletbat (45b) in d<sub>6</sub>-Aceton (150.93 MHz, 300 K)

**[Ir(PHOX2)(cod)]-Aletbate (47b)****Abbildung 113:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [Ir(PHOX2)(cod)]-Aletbat (**47b**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (400.18 MHz, 300 K)**Abbildung 114:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von [Ir(PHOX2)(cod)]-Aletbat (**47b**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (100.66 MHz, 300 K)



## Eidesstattliche Versicherung

gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Synthese von halogenfreien, wasserstabilen, lipophilen Aluminat-Estern“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.  
Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Timo Söhner (Matrikelnummer 2434031)

Heidelberg, 27. Oktober 2014