

**Synthese und Charakterisierung von
Gold-Azid- und Blei-Halogen-Verbindungen
sowie Untersuchungen zur Schlagempfindlichkeit mittels
der Fallhammermethode**



Claudia M. Rienäcker

2001

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Synthese und Charakterisierung von
Gold-Azid- und Blei-Halogen-Verbindungen
sowie Untersuchungen zur Schlagempfindlichkeit mittels
der Fallhammermethode**

von
Claudia M. Rienäcker
aus
Berlin

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den

.....
(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am 5.3.2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck

Mündliche Prüfung am 22.5.2001

Meiner Familie

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Sir Isaac Newton (1643-1727)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1997 bis März 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und die vielen, anregenden und beratenden Diskussionen danken und nicht zu vergessen, die zahlreichen von ihm durchgeführten quantenchemischen Rechnungen. All dieses hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein aufrichtiger Dank gilt darüber hinaus

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

für seine grosszügige Unterstützung und Anteilnahme an der Goldazid-Chemie. Die von ihm zur Verfügung gestellten Präparate wurden mit Freuden entgegengenommen.

Mein besonderer Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit ihren Teil beigetragen haben:

- ◆ Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff und Herrn Dr. B. Krumm für die Aufnahme von NMR-Spektren. Herrn Dr. B. Krumm insbesondere auch für die vielen Tipps & Ratschläge.

- ◆ Herrn Dipl.-Chem. M. Niemitz von der Universität Kuopio, Finnland, für die Simulation und Spektralanalyse eines Blei-NMR-Spektrums.
- ◆ Herrn Dr. J. Knizek aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Herrn Dipl.-Chem. G. Kramer aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Klüfers und Herrn Dr. K. Polborn für die Durchführungen der Röntgenstrukturanalysen.
- ◆ Frau E. Kiese Wetter für die Messung eines grossen Teils der IR-Spektren und Herrn G. Spieß für die Aufnahme vieler Raman-Spektren.
- ◆ Frau G. Käser für die Durchführungen der Elementaranalysen, welche sich leider manchmal durch kleine Explosionen in Luft aufgelöst haben.
- ◆ Frau A. Burdzy für die schnelle "Lieferung" der absoluten Lösungsmittel und der Literatur.
- ◆ Herrn Dr. U. Wiesner für die Entwicklung der Fallhammersoftware.
- ◆ Der Feinmechaniker-Werkstatt unter der Leitung von Herrn Ober für die Konstruktion des Fallhammer-Explosionsteststandes.
- ◆ Herrn D. Adam, M. Sc., für die Bereitstellung von TNTA, DNTA und TNMA für die Fallhammerexperimente.
- ◆ Herrn Dipl.-Chem. M. Maier und Herrn Dipl.-Chem. A. Hammerl für die regelmässigen Pannenbehebungen und Wartungen meines Computers.
- ◆ Meinen Kollegen im Sprenglabor D3.103, den Herren Dipl.-Chem. "Zopperl" T. Schütt und "Aubi" Ch. Aubauer, für die musikalischen Rahmenbedingungen, fachlichen Diskussionen und 1ste Hilfe-Leistungen bei misslungenen Azid-Experimenten.
- ◆ Frau C. Nowak für die zahlreichen Zeichnungen.
- ◆ Frau I. Scheckenbach für Unterstützung und Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten.

- ◆ Allen übrigen wissenschaftlichen, technischen und sonstigen Mitarbeitern des Arbeitskreises sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit ebenfalls herzlichst gedankt.

Dank

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung.....	1
2	Allgemeiner Teil.....	2
2.1	Abkürzungen.....	2
2.2	Maßeinheiten.....	3
3	Kenntnisstand.....	4
3.1	Mesitylblei(IV)halogenide.....	4
3.2	Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV).....	5
3.3	Halogenoplumbate(II).....	6
3.4	Goldazide.....	8
3.4.1	Gold(I)azid, AuN_3 (?).....	8
3.4.2	Diazidoaurat(I), $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$	8
3.4.3	Gold(III)azid, $\text{Au}(\text{N}_3)_3$ (?).....	9
3.4.4	Tetraazidoaurat(III), $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$	9
3.4.5	Azidotriphenylphosphangold(I), Ph_3PAuN_3 und Azidotris(triphenylphosphan)gold(I), $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuN}_3$	9
3.4.6	Dimethylgold(III)azid, $[\text{Me}_2\text{AuN}_3]_2$	10
3.4.7	Goldazide, stabilisiert mit C_6F_5 -Gruppen.....	10
3.4.8	$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{N}_3)_2]$	11
3.5	Fallhammer-Explosionsteststand.....	11
4	Ergebnisse und Diskussion.....	13
4.1	Trimesitylblei(IV)bromid, Mes_3PbBr	13
4.1.1	Synthese und Charakterisierung.....	13

Inhaltsverzeichnis

4.1.2	Semiempirische PM3 Rechnungen.....	18
4.1.3	Umsetzungen von Mes ₃ PbBr mit Aziden.....	19
4.2	Dimesitylblei(IV)dibromid, Mes₂PbBr₂.....	21
4.2.1	Synthese und Charakterisierung.....	21
4.2.2	Semiempirische PM3 Rechnungen.....	24
4.3	Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV), (C₆F₅)₄Pb.....	25
4.3.1	Synthese und Charakterisierung.....	25
4.3.2	Semiempirische PM3 Rechnungen.....	31
4.3.3	Versuchte Darstellungen von weiteren pentafluorphenylsubstituierten Blei(IV)-Verbindungen.....	33
4.4	Tetraphenylphosphonium(arsonium)octabromoplumbat(II), [Ph₄E]₂[Pb₃Br₈] (E = P, As).....	36
4.4.1	Synthese und Charakterisierung.....	36
4.5	Tetraphenylphosphoniumbromodichloroplumbat(II), [Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN.....	42
4.5.1	Synthese und Charakterisierung.....	42
4.5.2	Quantenchemische Rechnungen.....	45
4.6	Tetraphenylphosphoniumchlorodibromoplumbat(II), [Ph₄P][PbBr₂Cl]·CH₃CN.....	47
4.6.1	Synthese und Charakterisierung.....	47
4.6.2	Quantenchemische Rechnungen.....	48
4.7	Weitere Halogenoplumbate(II).....	49
4.7.1	Versuchte Darstellungen.....	49
4.7.2	Umsetzungen von [Ph ₄ P][PbCl ₃] mit Aziden.....	49
4.8	Goldazide.....	50
4.8.1	Ph ₃ PAuN ₃ -Charakterisierung durch spektroskopische Methoden und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie Vergleich mit den Ergebnissen theoretischer Betrachtungen.....	50
4.8.2	[Ph ₄ As][Au(N ₃) ₄]-Charakterisierung durch spektroskopische Methoden und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie Vergleich mit den Ergebnissen theoretischer Betrachtungen.....	52
4.8.3	Versuche zur Darstellung weiterer Goldazide.....	58

4.9	Fallhammer-Explosionsteststand.....	64
4.9.1	Allgemeines.....	64
4.9.1.1	Versuchsaufbau.....	64
4.9.1.2	Software.....	65
4.9.1.3	Durchführung der Messungen.....	65
4.9.1.4	Theorie zur Versuchsauswertung.....	66
4.9.2	Ergebnisse der Fallhammerexplosionsversuche für die Verbindungen Silber-, Blei- und Cyanurazid, 1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzen, 1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzen und 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triazido-benzen....	67
5	Experimenteller Teil.....	73
5.1	Arbeitstechniken.....	73
5.2	Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel.....	75
5.3	Analysenmethoden.....	76
5.3.1	Kernresonanzspektroskopie.....	76
5.3.1.1	¹ H-NMR Spektroskopie.....	76
5.3.1.2	¹³ C-NMR Spektroskopie.....	77
5.3.1.3	¹⁴ N-NMR Spektroskopie.....	77
5.3.1.4	¹⁹ F-NMR Spektroskopie.....	77
5.3.1.5	²⁰⁷ Pb-NMR Spektroskopie.....	77
5.3.2	Röntgenstrukturanalyse.....	77
5.3.2.1	Mes ₃ PbBr und Mes ₂ PbBr ₂	77
5.3.2.2	[Ph ₄ E] ₂ [Pb ₃ Br ₈] (E = P, As), [Ph ₄ P][PbBrCl ₂]·CH ₃ CN und (C ₆ F ₅) ₄ Pb.....	78
5.3.2.3	[Ph ₄ As][Au(N ₃) ₄] und Ph ₃ PAuN ₃	78
5.3.3	Schwingungsspektroskopie.....	78
5.3.3.1	Infrarotspektroskopie.....	78
5.3.3.2	Raman-Spektroskopie.....	78
5.3.4	Massenspektrometrie.....	79
5.3.5	Schmelzpunktbestimmung.....	80
5.3.6	Berechnungsmethoden.....	80
5.3.7	Elementaranalyse.....	80

Inhaltsverzeichnis

5.4	Darstellung wichtiger Ausgangschemikalien.....	80
5.4.1	Mesityllithium, MesLi.....	80
5.4.2	Pentafluorphenylmagnesiumbromid, C ₆ F ₅ MgBr.....	80
5.4.3	Pentafluorphenyllithium, C ₆ F ₅ Li.....	81
5.4.4	Mesitylmagnesiumbromid, MesMgBr.....	81
5.4.5	Aktiviertes Natriumazid, NaN ₃ [*]	81
5.4.6	Silberazid, AgN ₃	81
5.4.7	Tetraphenylphosphoniumtrichloroplumbat, [Ph ₄ P][PbCl ₃]·CH ₃ CN.....	82
5.4.8	Ethylmagnesiumbromid, EtMgBr.....	82
5.4.9	Diethylcadmium, Et ₂ Cd.....	83
5.4.10	Bis(pentafluorphenyl)cadmium, (C ₆ F ₅) ₂ Cd·Diglyme.....	83
5.4.11	Diphenylblei(IV)dinitrat, Ph ₂ Pb(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O.....	83
5.4.12	Diphenylblei(IV)dichlorid, Ph ₂ PbCl ₂	84
5.4.13	Diphenylblei(IV)diazid, Ph ₂ Pb(N ₃) ₂	85
5.4.14	Triphenylblei(IV)azid, Ph ₃ PbN ₃	85
5.4.15	Tetraphenylarsoniumtetraazidoaurat(III), [Ph ₄ As][Au(N ₃) ₄].....	86
5.4.16	Triphenylphosphangold(I)chlorid, Ph ₃ PAuCl.....	87
5.4.17	Bis(triphenylphosphan)gold(I)iodid, (Ph ₃ P) ₂ AuI.....	87
5.4.18	Blei(II)azid, Pb(N ₃) ₂	88
5.4.19	Cyanurazid.....	88
5.5	Präparate.....	88
5.5.1	Trimesitylblei(IV)bromid, Mes ₃ PbBr.....	88
5.5.2	Dimesitylblei(IV)dibromid, Mes ₂ PbBr ₂	90
5.5.3	Tetraphenylphosphoniumoctabromotriplumbat(II), [Ph ₄ P] ₂ [Pb ₃ Br ₈].....	91
5.5.4	Tetraphenylarsoniumoctabromotriplumbat(II), [Ph ₄ As] ₂ [Pb ₃ Br ₈].....	92
5.5.5	Tetraphenylphosphoniumbromodichloroplumbat(II), [Ph ₄ P][PbBrCl ₂]·CH ₃ CN.....	92
5.5.6	Tetraphenylphosphoniumchlorodibromoplumbat(II), [Ph ₄ P][PbBr ₂ Cl]·CH ₃ CN.....	93
5.5.7	Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV), (C ₆ F ₅) ₄ Pb.....	94
5.5.8	Umsetzung von Mes ₃ PbBr mit NaN ₃	95
5.5.9	Umsetzung von Mes ₃ PbBr mit AgN ₃	97
5.5.10	Umsetzung von Mes ₃ PbBr mit Me ₃ SiN ₃	98

Inhaltsverzeichnis

5.5.11	Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl}$ mit PbCl_2	99
5.5.12	Umsetzung von $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Br}$ mit PbCl_2	100
5.5.13	Umsetzung von $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Cl}$ mit PbCl_2	101
5.5.14	Umsetzung von $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Br}$ mit PbBr_2	101
5.5.15	Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit NaN_3	101
5.5.16	Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit Me_3SiN_3	102
5.5.17	Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$	103
5.5.18	Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$	105
5.5.19	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ mit HNO_3	105
5.5.20	Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	107
5.5.21	Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3	108
5.5.22	Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und Pyridin.....	108
5.5.23	Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und NH_3	108
5.5.24	Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und Ph_3P	109
5.5.25	Umsetzung von AuCl_3 mit NaN_3 und Pyridin.....	110
5.5.26	Umsetzung von AuCl_3 mit NaN_3 und Pyrazin.....	110
5.5.27	Umsetzung von AuCl_3 mit NaN_3 und 2,3-Dimethylpyrazin.....	111
5.5.28	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und Pyrazin.....	112
5.5.29	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und Aminopyrazin.....	113
5.5.30	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und 2,3-Dimethylpyrazin.....	114
5.5.31	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und Chinolin.....	115
5.5.32	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und Pyridin.....	116
5.5.33	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 , Pyridin und $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$	117
5.5.34	Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und 2,2'-Bipyridin.....	118
5.5.35	Umsetzung von AuCl_3 mit AgN_3 und Ph_3P	118
5.5.36	Umsetzung von Ph_3PAuCl mit NaN_3 und Ph_3P	119
5.5.37	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ mit Me_3SiN_3	119
5.5.38	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ mit AgN_3	120
6	Zusammenfassung	122

7	Anhang.....	134
Anhang A	Mes ₃ PbBr: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	134
Anhang B	Mes ₂ PbBr ₂ : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	137
Anhang C	[Ph ₄ P] ₂ [Pb ₃ Br ₈): Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	139
Anhang D	[Ph ₄ As] ₂ [Pb ₃ Br ₈): Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	142
Anhang E	[Ph ₄ P][PbBrCl ₂]·CH ₃ CN: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	145
Anhang F	(C ₆ F ₅) ₄ Pb: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	148
Anhang G	[Ph ₄ As][Au(N ₃) ₄): Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.....	150
Anhang H	Ph ₃ PAuN ₃ : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sowie Daten der IR-, Raman- und ¹⁴ N-NMR Spektren	153
Anhang I	Tabelle mit ²⁰⁷ Pb-NMR-Shifts.....	155
8	Literatur.....	156

Lebenslauf

1 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Halogen- und Pseudohalogen-Chemie der Schwermetalle Blei und Gold näher zu untersuchen. Exemplarisch wurden hierzu insbesondere, aber nicht ausschliesslich, Pb(II)- und Pb(IV)-Chlor- und Brom-Verbindungen sowie Gold(I)- und Gold(III)azide studiert. Neben der strukturellen Charakterisierung der synthetisierten Substanzen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sollte auch besonderes Gewicht auf die Untersuchung in Lösung mittels multinuclearer NMR Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{207}Pb) gelegt werden. Darüber hinaus wurde angestrebt zur besseren Zuordnung der durch Schwingungsspektroskopie (IR, Raman) erhaltenen Daten und Frequenzen sowie struktureller Daten der Pb- und Au-Verbindungen, diese mit Hilfe quantenmechanischer Methoden zu berechnen. Hierzu sollten sowohl semiempirische Methoden als auch Dichtefunktional-Rechnungen unter Zuhilfenahme quasirelativistischer Pseudopotentiale herangezogen werden.

Gold- wie auch Bleiazide und viele andere in unserer Arbeitsgruppe untersuchten kovalenten Nichtmetall-Azide und Nitro-Verbindungen sind explosiv. Daher wurde es als wünschenswert erachtet, eine zumindest halbqualitative Methode zur Untersuchung der Schlagempfindlichkeit (impact sensitivity) zu etablieren. Hierzu sollte ein Fallhammer (drop hammer) konstruiert, gebaut und in Betrieb genommen werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

In **Tabelle 1** sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle 1 Allgemein verwendete Abkürzungen

Ber.	berechnet	PTFE	Polytetrafluorethylen
exptl.	experimentell	PE	Polyethylen
Gef.	gefunden	THF, thf	Tetrahydrofuran
rel.	relativ	tht	Tetrahydrothiophen
bzw.	beziehungsweise	PPN	μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan), (Ph ₃ P=) ₂ N ⁺
z.B.	zum Beispiel	Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
Int.	Intensität	DMF	Dimethylformamid
h	Stunde	DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Tag oder Distanz	TNTA	1,3,5-Trinitro-2,4,6-triazidobenzen
ppm	parts per million	DNTA	1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzen
a.u.	atomic unit	TNMA	1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzen
amu	atom mass unit	Ph	Phenyl
m / e	Masse / Ladung	Me	Methyl
I _{rel}	relative Intensität	Et	Ethyl
I	Ionisierungsenergie	cetyl	Hexadecyl, CH ₃ (CH ₂) ₁₅
<i>I</i>	Spin	Bz	Benzyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante	Py	Pyridin
δ	chemische Verschiebung	Mes	Mesityl, 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₄
λ	Wellenlänge	Bu	Butyl
ν	Wellenzahl	OAc	Acetat
IR	Infrarot		
EI	electron impact		
zpe	zero point energy		
NIMAG	number of imaginary frequencies		

2.2 Maßeinheiten

Als Maßeinheiten wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden verwendet. Die von diesem System abweichenden benutzten Einheiten und deren Umrechnungen in SI-Einheiten sind in **Tabelle 2** aufgeführt.

Tabelle 2 Abweichend vom SI-System verwendete Einheiten

Grösse	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Angström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.1$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziprokes Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Druck	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ Pa}$
Energie	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Energie	cal	Kalorie	$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Wellenlänge	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Volumen	l	Liter	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$

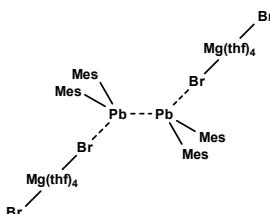
3 Kenntnisstand

3.1 Mesitylblei(IV)halogenide

Die Mesitylgruppe [Mes = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂], welche relativ sperrig ist, wird in der Chemie des Siliciums und Germaniums dazu verwendet, um neue Verbindungstypen zu stabilisieren und zu isolieren, z.B. Disilene und Digermerene [1,2,3,4,5,6,7]. Im Gegensatz dazu sind nur wenige Mesitylderivate des Bleis wie Mes₃Pb [8], Mes₃PbCl [9], Mes₃PbI [9,10] und Mes₆Pb₂ [10] in der Literatur beschrieben. Die Darstellung von Mes₃Pb erfolgte laut H. Gilman et al. über eine Grignard-Reaktion mit PbCl₂, was jedoch recht fraglich erscheint. Vermutlich handelt es sich viel mehr um das Dimer Mes₆Pb₂. Für die Verbindung Mes₃PbCl wurde keine Synthese beschrieben, sondern nur deren Struktur, welche mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Die entsprechende Iod-Verbindung wurde aus Mes₃PbLi und MeI bei -78°C in einer Ausbeute von 75% gewonnen. A. Sebald et al. untersuchten die beiden Mesitylblei-Verbindungen Mes₃PbI und Mes₆Pb₂ mittels ²⁰⁷Pb-NMR sowohl in Lösung, als auch als Feststoff [9,10]. Die Darstellung von Mes₆Pb₂ erfolgte über MesMgBr und PbCl₂, wobei Mes₃PbBr als Nebenprodukt anfiel, aber nicht weiter charakterisiert wurde. Die Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid mit Blei(II)bromid in der Gegenwart von Brom ergibt Dimesitylblei(IV)dibromid [11]. Die Kristalle der Verbindung werden als schwach gelblich beschrieben mit einem Schmelzpunkt von 198-199°C. Die Charakterisierung erfolgte nur über Elementaranalyse. Die Darstellung von Trimesitylblei(IV)bromid [11] erfolgte ebenfalls über eine Bromierung. Als Ausgangsverbindung diente Trimesitylbleimagnesiumbromid, wobei als Nebenprodukt Hexamesityldiblei anfiel. Die Charakterisierung erfolgte durch den Schmelzpunkt (145-146°C) und die Bromanalyse. Tetramesitylblei(IV) wurde aus der Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit PbBr₂ unter anschließender Zugabe von festem Kohlenstoffdioxid und Zersetzung des erhaltenen Produktes an Luft bei Raumtemperatur gewonnen [11]. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte auch hier nur über die Elementaranalyse und über den Zersetzungspunkt (242°C). Ein weiteres interessantes Produkt aus einer Grignard-Reaktion von MesMgBr mit festem PbCl₂ bei tiefen Temperaturen in THF wurde neben diversen anderen Verbindungen isoliert. Es handelt sich hierbei um schwarze, sehr empfindliche, thermolabile Kristalle, welche per Tieftemperatur-Einkristall-Röntgen-

strukturanalyse als ein mit Magnesiumbromid stabilisiertes Plumbylen-Dimer charakterisiert wurde [12]. Eine schematische Darstellung der Verbindung ist in **Abbildung 1** gezeigt.

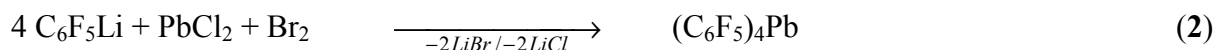
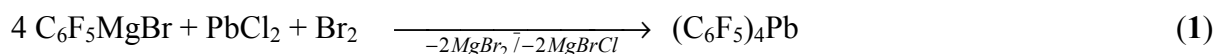
Abbildung 1 Schematische Darstellung eines mit $\text{MgBr}_2(\text{thf})_4$ stabilisierten dimeren Plumbylens [12]



3.2 Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV)

Die Chemie der Tetrakis(pentafluorphenyl)-Derivate $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{M}$ der Gruppe 14 Elemente mit $\text{M} = \text{Si}$ [13,14,15,16], Ge [14,17,18], Sn [14,17,18,19,20,21] und Pb [14,22,23,24,25], ist in der Literatur gut dokumentiert. Die Bleiverbindungen sind deshalb sehr interessant, da erst über einige wenige Spezies, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PbBr}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PbLi}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ [25], berichtet wurde.

Die Synthese von Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) ist mehrfach in der Literatur beschrieben. Als Problem gilt die schlechte Ausbeute von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$, welche sich nur marginal steigern lässt. Die beiden anscheinend besten Synthesemethoden sind in den **Gleichungen 1** und **2** genannt [15]. Die Ausbeuten von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ *via* Grignard-Reaktion oder der Lithium-Route werden mit ca. 50% genannt, was aber scheinbar nicht reproduzierbar ist.



Die Rolle des Broms in den Reaktionen ist nicht völlig aufgeklärt bzw. verstanden. Es wird vermutet, dass Brom die Umwandlung des divalenten Bleis in tetravalentes Blei begünstigt, eine Oxidation, die in den nicht-fluorierten Derivaten unter Entstehung von elementarem Blei spontan stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung ist in **Gleichung 3** beschrieben [14]. Die Ausbeute beträgt hier bis zu 16%.

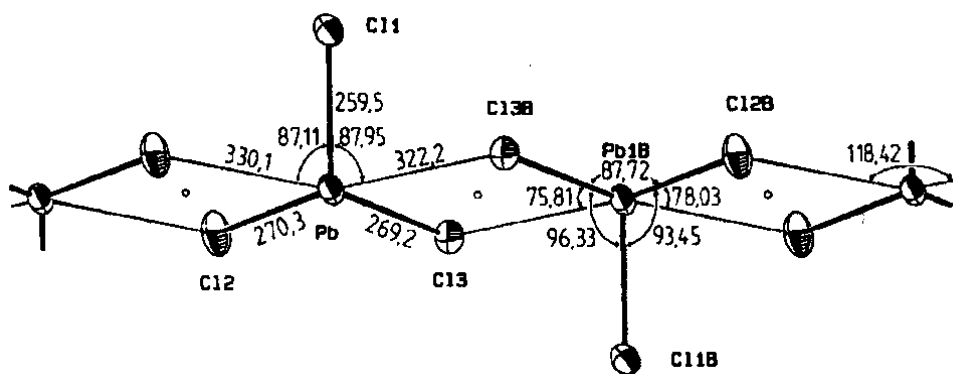


Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) ist eine luftstabile, farblose Substanz, die in vielen gängigen organische Lösungsmitteln wie Petrolether, Diethylether, Benzen und Kohlenstoffdisulfid löslich ist. Sie ist hydrolysebeständig, auch wenn sie über einen Zeitraum von einem Tag in Wasser gekocht wird. Es wird auch keine Zersetzung beobachtet, wenn die Verbindung im Vakuum auf 100 bis 120°C erhitzt wird.

3.3 Halogenoplumbate(II)

Anionische Blei-Halogen Systeme sind seit langer Zeit von Interesse. $[\text{PbF}_3]^-$ konnte nur als CsPbF_3 durch Matrixisolationstechniken isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert werden [26]. Über $[\text{PbCl}_3]^-$ gibt es bereits mehr zu berichten. Aus den 60er Jahren existieren Raman-spektroskopische Untersuchungen des PbCl_2 -KCl Systems [27]. Weitere Raman-Messungen wurden von Basak in DMF-Lösung von PbCl_2 und LiCl beschrieben [28]. Röntgenographisch wurde das $[\text{PbCl}_3]^-$ -Anion 1998 von Czado et al. als Tetraphenylphosphoniumsalz charakterisiert, in welchem assoziierte $[\text{PbCl}_3]^-$ -Ionen lange Ketten bilden [29].

Abbildung 2 Ausschnitt aus einer Kette von assoziierten $[\text{PbCl}_3]^-$ -Ionen. Ellipsoide der thermischen Schwingungen mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -101°C [29]

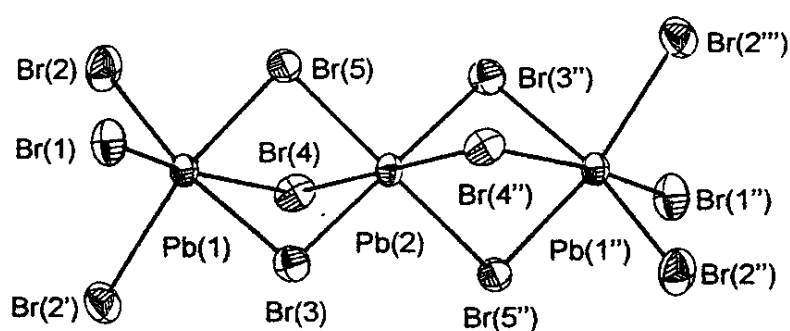


Blei-Brom-Verbindungen sind nicht sehr gut und intensiv studiert worden. Zu den bekannten Spezies gehören $[\text{PbBr}_3]^-$, $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, $[\text{Pb}_2\text{Br}_6]^{2-}$ und $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{4-}$ [30, 31,32,33,34,35], wohingegen Blei-Iod-Verbindungen wie $[\text{PbI}_3]^-$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$, $[\text{PbI}_5]^{3-}$, $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]_2[\text{Pb}_3\text{I}_8(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2]$, $[\text{Pb}_3\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]^{4-}$, $[\text{Pb}_5\text{I}_{12}]^{2-}$, $[\text{Pb}_6\text{I}_{14}(\text{DMF})_2]^{2-}$, $[\text{Pb}_7\text{I}_{22}]^{8-}$, $[\text{Pb}_{10}\text{I}_{28}]^{8-}$, $[\text{Pb}_{15}\text{I}_{34}(\text{DMF})_6]^{4-}$ und $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ [36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48], sehr gute untersucht worden sind. Gemischte Halogenoplumbate(II) sind nicht sonderlich gut charakterisiert. Einige Beispiele sind $[\text{PbBrI}_2]^-$, $[\text{PbClI}_2]^-$, $[\text{PbBrCl}_2]^-$ und $[\text{PbBr}_2\text{Cl}]^-$ [31,37].

Eine Reihe von Iodoplumbaten sind durch Umsetzung von PbI_2 mit NaI und Kristallisation mit grossen Kationen, meist quartären Ammonium- oder Phosphoniumionen, zugänglich. Nach diesem Syntheseprinzip entstanden $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}]_8[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]$ [36] mit isolierten Anionen, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_5\text{I}_{12}]$ [48] mit polymeren Iodoplumbatketten und $[\text{Me}_3\text{N-C}_3\text{H}_6\text{-NMe}_3]_3[\text{Pb}_3\text{I}_9]$ [46] mit einer Netzstruktur aus aneinanderkondensierten Pb_3I_{11} -Einheiten.

$[\text{PhMe}_3\text{N}]_4[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]$ wurde aus einer HBr -Lösung von PbBr_2 und $[\text{PhMe}_3\text{N}]\text{Br}$ im Molverhältnis 4:3 erhalten [35].

Abbildung 3 Auf vollständige Koordinationspolyeder erweiterte asymmetrische Einheit des $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Ions. Die thermischen Schwingungsellipsoide spiegeln 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome wider [35]



3.4 Goldazide

Bei der Gold-Azid Chemie handelt es sich um ein sehr diffiziles Thema. Die Verbindungen sind potentiell explosiv.

3.4.1 Gold(I)azid, AuN₃ (?)

In frühen Studien von Curtius und Rissom wird berichtet [49], dass sich bei der Zugabe von Kalium- oder Natriumazid zu einer wässrigen Gold(III)chlorid-Lösung ein orangefarbener, nadelförmiger Feststoff bildet, der nicht nur im trocknen Zustand, sondern auch in wässriger Lösung zu heftigen Explosionen neigt. Die Reaktion wurde von Clem und Huffman wiederholt [50], die dabei dasselbe Produkt erhielten. Das optische Absorptionsmaximum wurde mit 325 nm bestimmt, welches die Präsenz des Tetraazidoaurat(III)-Anions zeigt. Clem und Huffman nahmen deshalb an, dass es sich auch bei den früheren Experimenten um Tetraazidoaurat(III) handelte und nicht um ein Gold(I)azid. Evans et al. berichtete auch über Versuche, Gold(I)azid darzustellen [51,52], die allerdings erfolglos waren.

3.4.2 Diazidoaurat(I), [Au(N₃)₂]⁻

Das Diazidoaurat(I)-Ion wurde durch die Umsetzung von AuCl₃ mit Natriumazid in einer Mischung aus CH₂Cl₂/H₂O dargestellt [53]. Es wurde auch erhalten aus THF-, CH₂Cl₂- oder Acetonitril-Lösungen von [Ph₄As][Au(N₃)₄], die einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt wurden [53,54]. Das zentrale Metallatom wird dabei reduziert und Stickstoff entsteht als Oxidationsprodukt; die Reaktion ist in **Gleichung 4** beschrieben [53,55].



Als Gegenionen zu [Au(N₃)₂]⁻ sind sowohl [Ph₄As]⁺ als auch [(*n*-C₄H₉)₄N]⁺ bekannt. Charakterisiert sind die Verbindungen durch IR- und Raman-Spektren, sowie auch durch ¹⁴N-NMR [56] und ¹⁹⁷Au-Mössbauer Spektroskopie [57].

3.4.3 Gold(III)azid, $\text{Au}(\text{N}_3)_3$ (?)

Bei der Zugabe von BF_3 zu einer Lösung von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in Dichlormethan färbte sich die vorher orangefarbene Lösung tief dunkelrot. Durch Zugabe von Petrolether fiel ein braunroter Feststoff aus, welcher spontan ohne äussere Einwirkung explodierte. Man vermutet, dass mit Hilfe der stärkeren Lewis-Säure BF_3 die schwächere Lewis-Säure, explosives Gold(III)azid freigesetzt wurde [58].

3.4.4 Tetraazidoaurat(III), $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$

Das Tetraazidoaurat(III)-Anion wurde durch eine Umsetzung von KAuCl_4 mit einem Überschuss an Natriumazid in wässriger Lösung dargestellt [50,53,54,59,60]. Der Azido-Komplex fiel durch Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid als $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ aus [53,60], wie auch durch Zugabe von Tetraethylammoniumbromid als $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ [59]. Als weitere Gegenionen können $[n\text{-Bu}_4\text{N}]^+$ und $[\text{Me}_3(\text{cetyl})\text{N}]^+$ [54] dienen. Die relativ hohe Stabilität, sprich die geringe Neigung zur Explosion, der Verbindungen beruht wohl im wesentlichen auf einer Art "Verdünnung" durch die grossen Kationen. Alkali-Salze hingegen beschreibt man als äusserst explosiv, wie eine aus HAuCl_4 und NaN_3 dargestellte Verbindung der empirischen Formel $\text{NaAu}_{1.43}\text{N}_{9.05}$ [61]. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein Gemisch von Azido-Komplexen des Gold(I) und Gold(III).

Das Tetraazidoaurat(III)-Anion ist auf vielfache Art untersucht. Durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergibt sich folgende Struktur: das Goldatom ist praktisch quadratischplanar von vier Stickstoffatomen umgeben, woraus eine "Windrad-Struktur" resultiert [62]. Weitere verwendete Untersuchungsmethoden, um die Eigenschaften des Tetraazidoaurat(III)-Ions zu charakterisieren sind ^{14}N -NMR [56], röntgen-photoelektronenenspektroskopische [63] und Raman-spektroskopische [64] Untersuchungen.

3.4.5 Azidotriphenylphosphangold(I), Ph_3PAuN_3 und Azidotris(triphenylphosphan)gold(I), $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuN}_3$

Das Ph_3PAuN_3 mit Gold in der Oxidationsstufe I, wurde aus der doppelten Umsetzung des Chloro- oder Bromokomplexes mit Natriumazid erhalten [65,66]. Auch die Synthese aus Natriumazid und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ in Methanol/Acetonitril wurde berichtet [67]. Eine weitere

Darstellungsmöglichkeit geht aus vom Acetato-Komplex Ph_3AuOAc , welcher mit HN_3 umgesetzt wurde [68]. Der Komplex ist monomer und farblos. Das Goldatom hat die für Gold(I) typische Koordinationszahl zwei. Es ist eine breite Photolysechemie dieser Substanz bekannt, durch welche Goldclusterverbindungen zugänglich wurden [69].

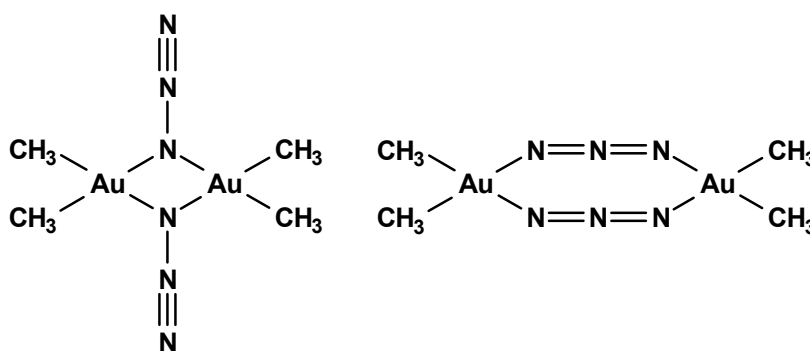
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuN}_3$ wurde aus einer Triphenylphosphan-Schmelze unter Zugabe von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ gemäss **Gleichung 5** erhalten [65].



3.4.6 Dimethylgold(III)azid, $[\text{Me}_2\text{AuN}_3]_2$

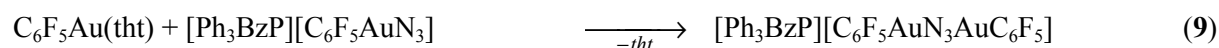
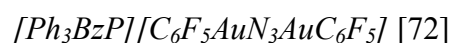
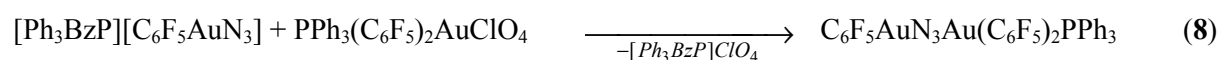
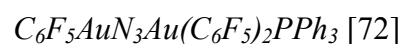
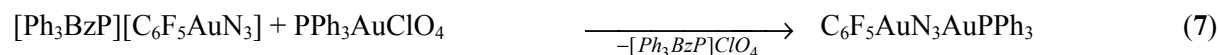
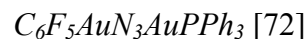
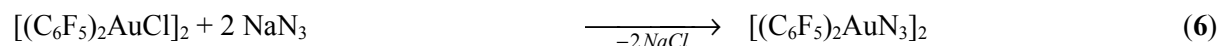
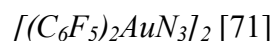
Das Dimethylgold(III)azid wurde aus Dimethyl(ethylendiamin)gold(III)iodid und Silberazid hergestellt [70]. Die trockene Verbindung ist hochexplosiv. Die dimere Struktur wurde durch Molekularmassen-Bestimmungen bestätigt. Es sind zwei Strukturen vorstellbar, die durch ^1H -NMR Spektroskopie nicht und durch IR-Spektroskopie praktisch nicht unterscheidbar sind (**Abbildung 4**).

Abbildung 4 Mögliche Strukturen von $[\text{Me}_2\text{AuN}_3]_2$



3.4.7 Goldazide, stabilisiert mit C_6F_5 -Gruppen

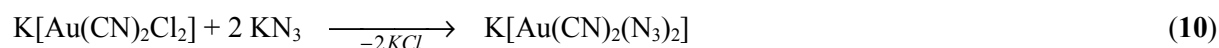
Uson et al. beschäftigten sich intensiv mit Goldaziden, welche mit C_6F_5 -Einheiten stabilisiert wurden [71-77]. Die Charakterisierungen erfolgten durch Schmelzpunkt- und Molgewichts-Bestimmung, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.



Weitere Verbindungen sind $(C_6F_5)_3AuN_3AuPPh_3$ und $(C_6F_5)_3AuN_3Au(C_6F_5)_2PPh_3$ [72], $[Ph_3P(CH_2Ph)][(C_6F_5)_3AuN_3]$ [73], $[PPN][C_6F_5AuN_3]$ [74], $[(Ph_3PAu)_2N_3][ClO_4]$ und $[(Ph_3P(C_6F_5)_2Au)_2N_3][ClO_4]$ [75], $(C_6F_5)_2N_3AuPPh_3$ [76] und $(C_6F_5)_2AuN_3AsPh_3$ [77].

3.4.8 $K[Au(CN)_2(N_3)_2]$ [78]

$K[Au(CN)_2(N_3)_2]$ wurde nach **Gleichung 10** dargestellt. Sie fiel als gelborangefarbene Verbindung an, die bei Schlag oder Erwärmung (130-135°C) unter Bildung von AuCN und elementarem Gold explodierte.



3.5 Fallhammer-Explosionsteststand

Der Fallhammer ist ein Versuchsaufbau, der zur Ermittlung der Schlagempfindlichkeit von Explosivstoffen und zur Prüfung der Explosionsgefährlichkeit im Sinne des Sprengstoffgesetzes (SprengG) eingesetzt wird. Es wird bestimmt, ob der Stoff bei mechanischer Beanspruchung durch eine definierte Schlagenergie explodieren kann. Der Aufbau des Fallhammers besteht im wesentlichen aus einem Rahmen, an dem auf

3 Kenntnisstand

Gleitschienen ein Gewicht auf die Probe eines Explosivstoffes fallengelassen wird, welche auf einem massiven Stahlblock positioniert ist. Meist sind die Masse des Gewichtes und die Fallhöhe variabel. Sie sind für die Charakterisierung (sicherheitstechnische Kenndaten explosionsfähiger Stoffe [79, 80]) des Stoffes ausschlaggebend. Benutzt werden Fallhämmer in Deutschland u. a. an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin) und am Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB, Swisstal).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Trimesitylblei(IV)bromid, Mes₃PbBr

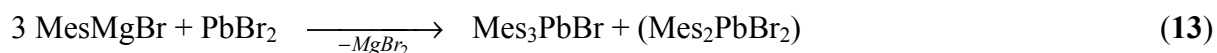
4.1.1 Synthese und Charakterisierung

Synthese

Die einzigen dargestellten und isolierten Diorganoblei(II)-Verbindungen von denen bislang in der Literatur berichtet wurde, sind [(Me₃Si)₂CH]₂Pb [81] und [2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂]₂Pb [82]. Zusätzlich dazu wurde vor einiger Zeit die Synthese von (PhSiMe₂)₃CPbCl [83] beschrieben. In Hinblick auf die geringe Anzahl solcher Spezies war bei der äquimolaren Umsetzung von Mesityllithium mit Blei(II)chlorid im Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur die Bildung einer Verbindung des Typs MesPbCl geplant, die aber nicht isoliert werden konnte (**Gleichung 11**). Viel mehr entstand überraschenderweise Trimesitylblei(IV)bromid, Mes₃PbBr und als Nebenprodukt Dimesitylblei(IV)dibromid, Mes₂PbBr₂ (**Gleichung 12**).



Die Bildung einer Blei–Brom-Bindung ist vermutlich auf einen Austausch von Chlor gegen Brom zurückzuführen. Bromid befindet sich durch die Synthese von Mesityllithium ausgehend von Brommesitylen im Reaktionssystem. Gebildete Plumbylene, wie Mes₂Pb, MesPbCl oder MesPbBr, können als Intermediate postuliert werden, die mit Mesityllithium weiter zu Mes₃PbBr bzw. zu Mes₂PbBr₂ reagieren können. Eine Ausbeute von 44% an Mes₃PbBr ist als zufriedenstellend anzusehen. Anders sieht es bei der Grignard-Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit Blei(II)bromid bei tiefen Temperaturen aus (**Gleichung 13**). Bei dieser gezielten Umsetzung im Molverhältnis 3:1 von MesMgBr zu PbBr₂ beträgt die Ausbeute nur 2% gemessen an eingesetztem Blei(II)bromid. Das ist viel zu wenig, um diesen Reaktionsweg weiter zu verfolgen. Neben den geringen Mengen an gewünschtem Produkt Mes₃PbBr entsteht auch hier als Nebenprodukt Mes₂PbBr₂.



Trimesitylblei(IV)bromid ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan oder Aceton. Es ist sowohl als Feststoff als auch als Lösung in den oben genannten Lösungsmitteln luftstabil und hydrolyseunempfindlich.

Zur Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung geeignete Einkristalle erhält man durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Trimesitylblei(IV)bromid-Aceton-Lösung.

Charakterisierung

Die Identität von Trimesitylblei(IV)bromid wurde durch Elementaranalyse (C, H), ^1H -, ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie, und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Die Elementaranalyse liegt in Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Massenspektrometrisch (EI, 70 eV) ist kein dem Molekülion zuzuordnender Peak beobachtbar. Allerdings zeigen sich Fragmente wie $[\text{M}^+-\text{Br}]$, $[[\text{M}^+-\text{Mes}]$, $[\text{Mes}_2\text{Pb}-\text{H}]^+$, $[\text{MesPbBr}-2\text{H}]^+$, $[\text{MesPb}]^+$, $[\text{PbBr}]^+$, $[\text{Pb}]^+$, $[\text{Mes}]^+$ und $[\text{Mes}-\text{CH}_2]^+$.

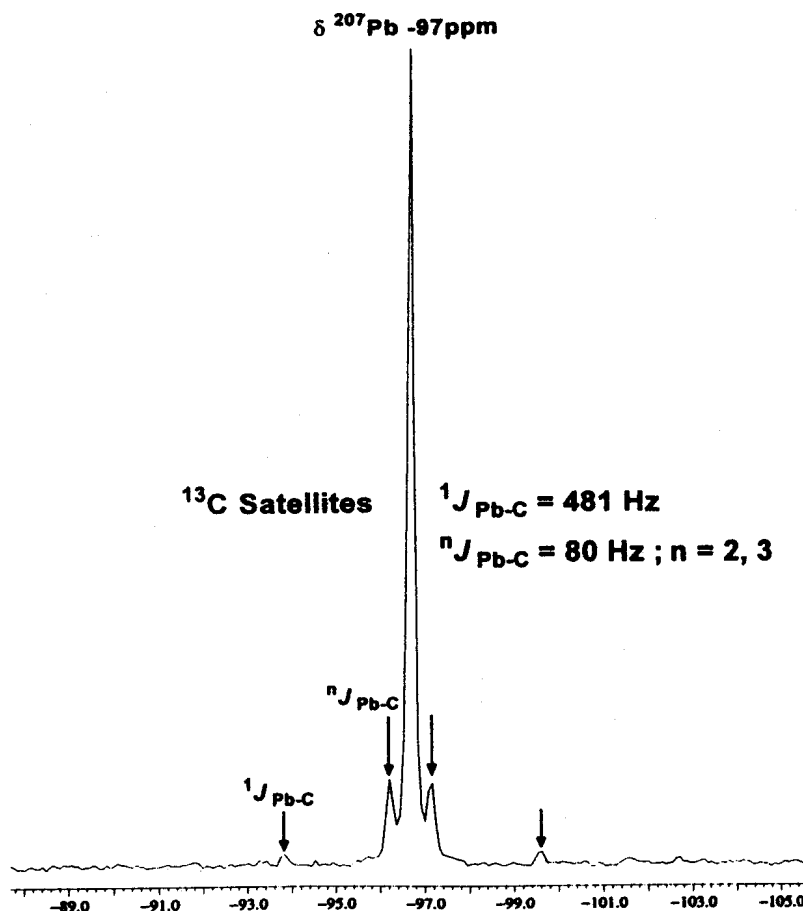
Die NMR-Daten für Trimesitylblei(IV)bromid sind in **Tabelle 3** aufgelistet. Interessant ist hierbei, dass alle ^1H - und ^{13}C -NMR Resonanzen aufgrund der Kopplung mit ^{207}Pb ($I = 1/2$, Häufigkeit: 22.6%) Bleisatelliten aufweisen. Das $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei -97 ppm, welches von mehreren Sätzen von ^{13}C -Satelliten umrahmt ist. Die Satelliten für das C-1 Atom mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pb-C}} = 481$ Hz bestätigen die Werte, die im ^{13}C -NMR beobachtet wurden. Die kleineren Kopplungskonstanten, $^2J_{\text{Pb-C}}$ und $^3J_{\text{Pb-C}}$, welche durch die Satelliten von C-2, C-3 und 2,6- CH_3 aufgezeigt werden, sind zwar präsent, können aber aufgrund ihrer ähnlichen Werte nicht aufgelöst werden. Die Kopplungskonstanten $^nJ_{\text{Pb-C}}$ aus dem ^{207}Pb -NMR Spektrum mit $n = 2, 3$ haben einen mittleren Wert von etwa 80 Hz. Da die Anzahl der Kohlenstoffatome (sechs), welche mit dem Bleiatom koppeln, grösser ist, erscheint das Dublett merklich intensiver (Faktor 6) als dasjenige für die C-1-Pb-Kopplung. Die exakten Werte für die $^nJ_{\text{Pb-C}}$ -Kopplungen ($n = 2, 3$) sowie weitere kleinere Kopplungen sind besser aus dem ^{13}C -NMR Spektrum zu entnehmen. **Abbildung 5** zeigt das $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Mes_3PbBr in CDCl_3 . Vergleicht man die hier gefundenen ^{207}Pb -NMR Verschiebung von -97 ppm mit der von Mes_3PbCl ($\delta = -41$) [9], so

4 Ergebnisse und Diskussion

erkennt man den grossen Einfluss der Umgebung auf den Bleikern, der sich auch durch einen Wechsel des Lösungsmittels erkennbar macht (^{207}Pb -NMR von Mes_3PbCl : in CDCl_3 $\delta = -41$; in C_6D_6 $\delta = -61$) [9]. Praktisch identisch sind die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von Mes_3PbBr und Mes_3PbCl [9].

Tabelle 3 NMR-Daten für Mes_3PbBr und $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ [84]

	Mes_3PbBr		$\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$	
	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]
^1H				
CH, 2H	6.98		7.04	
$^4J_{\text{H-Pb}}$		49.0		81.3
2,6- CH_3 , 6H	2.42		2.62	
$^4J_{\text{H-Pb}}$		10.1		14.3
4- CH_3 , 3H	2.27		2.30	
$^6J_{\text{H-Pb}}$		5.3		7.2
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
C-1	160.8		161.7	
$^1J_{\text{C-Pb}}$		481.1		647.7
C-2	143.5		142.0	
$^2J_{\text{C-Pb}}$		78.9		109.0
C-4	139.2		141.1	
$^4J_{\text{C-Pb}}$		19.2		27.5
C-3	129.9		130.9	
$^3J_{\text{C-Pb}}$		83.0		128.2
2,6- CH_3	25.5		24.0	
$^3J_{\text{C-Pb}}$		71.1		96.0
4- CH_3	21.0		21.0	
$^5J_{\text{C-Pb}}$		12.5		19.2
$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$				
Pb	-97		-148	
$^1J_{\text{Pb-C}}$		481		650
$^nJ_{\text{Pb-C}}$		~ 80 ($n = 2,3$)		nicht aufgelöst

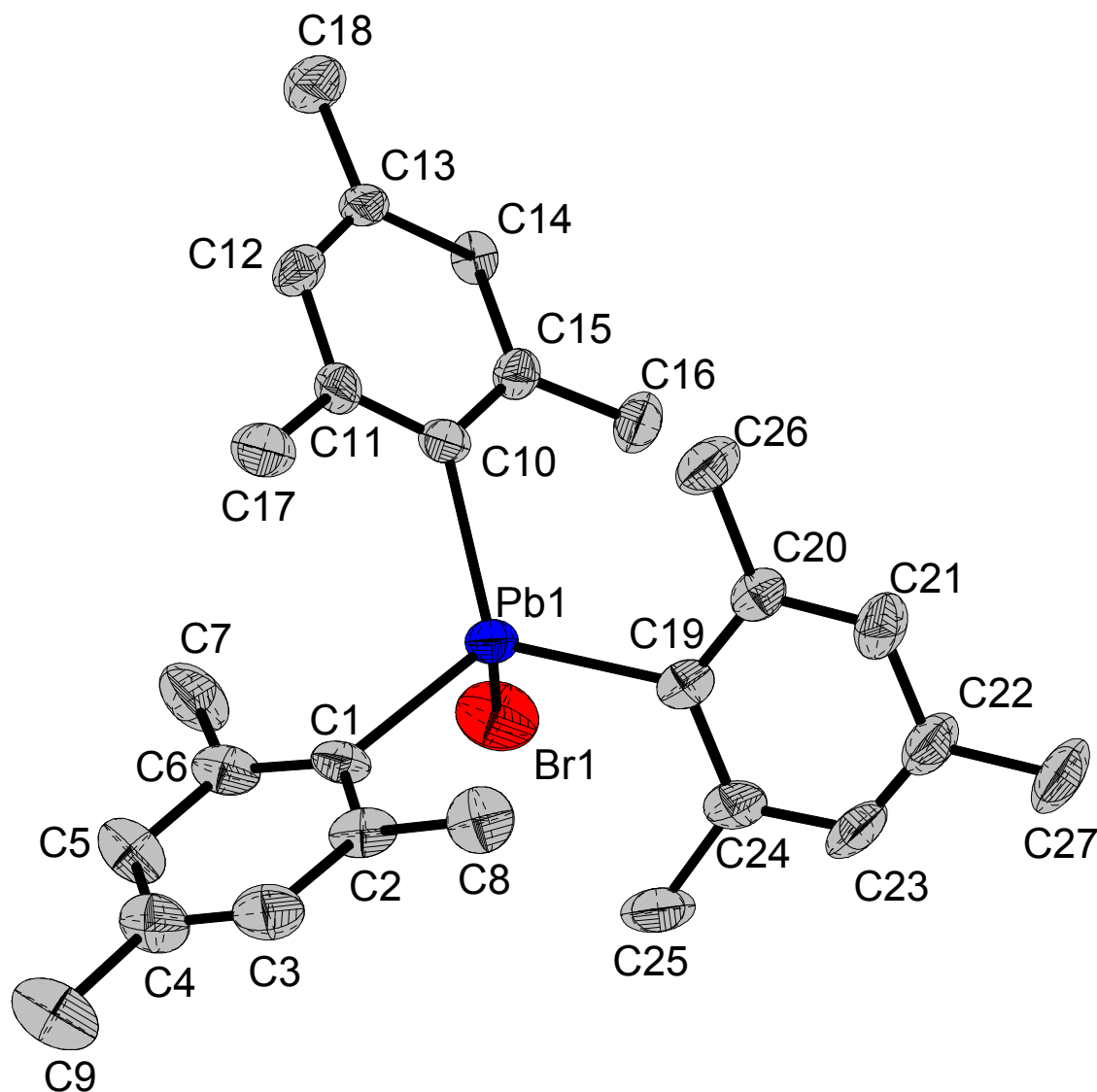
Abbildung 5 $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Mes_3PbBr in CDCl_3 

Die intensivsten Banden im Raman-Spektrum wie 3016 , 2917 , 1294 und 542 cm^{-1} können den Mesityl-Resten [85] zugeordnet werden, wohingegen die mittelstarken Banden bei 583 bzw. 337 cm^{-1} den asymmetrischen bzw. symmetrischen Pb–C-Valenzschwingungen [86] entsprechen. Eine sehr intensive Bande ist bei 161 cm^{-1} beobachtbar, welche auf eine Pb–Br-Valenzschwingung [87] zurückzuführen ist. Das IR-Spektrum lässt sich auf ähnliche Weise interpretieren. Die intensivsten Banden (3019 , 2923 , 848 und 539 cm^{-1}) werden den Mesityl-Resten zugeordnet. Die Pb–C-Valenzschwingungen liegen hier bei 578 und 334 cm^{-1} . Eine mögliche Pb–Br-Valenzschwingung liegt ausserhalb des Messbereiches.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt im Temperaturbereich von 179 - 182°C . Diese Werte liegen bei weitem höher, als die in der Literatur beschriebenen, welche sich in der Region 145 bis 146°C befinden [11]. Das lässt sich vermutlich durch die grössere Reinheit der hier präparierten Proben erklären.

Die Verbindung kristallisiert in einem triklinischen System der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Abbildung 6 ORTEP-Ansicht von Mes_3PbBr (50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)



Die Struktur von Mes_3PbBr ist in **Abbildung 6** dargestellt. Es existieren zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Das Blei-Atom hat eine verzerrte tetraedrische Koordination und ist sterisch abgeschirmt durch die voluminösen Mesityl-Gruppen mit einer durchschnittlichen Pb–C-Bindungslänge von 2.223 Å. Diese Pb–C-Bindungsabstände sind signifikant länger, als die Pb–C-Bindungen, welche in Ph_3PbCl , Ph_3PbBr und Ph_3PbOH mit einem mittleren Wert von 2.111 Å beobachtet werden [88,89,90]. Solche Verlängerung der

Bindungsabstände ist zu erwarten, wenn man die sterische Ansprüche der Mesityl-Gruppe zugrunde legt. Dieses Phänomen findet man auch für die Si–C-Bindungsabstände, welche in Mesityl-Silicium-Verbindungen wesentlich länger sind als in den entsprechenden Phenyl-Analogen [91]. Die C–Pb–C-Bindungswinkel, deren durchschnittlicher Wert bei 117° liegt, sind viel grösser als die C–Pb–Cl-Bindungswinkel mit einem mittleren Wert von 100°. In einer *ab initio*-Studie von Kaupp und Schleyer [92] wird berichtet, dass die Bindungswinkel in Blei-Spezies mit verschiedenen Substituenten, $R_n\text{PbX}_{4-n}$ ($n = 1-3$), stark abweichen von 109.5°. Hierbei ist der Winkel zwischen elektronegativen Substituenten kleiner und der zwischen elektropositiven Gruppen grösser, als der Tetraederwinkel. Die Pb–Br-Bindungslänge von 2.662(2) Å ist signifikant kürzer als der Bindungsabstand von 2.852(1) Å, welche in Ph_3PbBr gefunden wird [89].

4.1.2 Semiempirische PM3 Rechnungen

Alle Kalkulationen wurden mit dem Progammpaket HyperChem [93] auf dem semiempirischen PM3-Niveau [94,95] mit einem VSTO-3G Basissatz durchgeführt. Es wurde das PM3-Niveau, welches sich vom AM1 nur in den Parameterwerten unterscheidet, gewählt, da sich die Parameter von PM3 von Vergleichen einer grossen Anzahl an verschiedenen Experimenten mit berechneten molekularen Eigenschaften ableiten. Das PM3-Niveau ist eine Reparametisierung des AM1-Niveaus [96,97,98,99], welches auf der Vernachlässigung der Annäherung der diatomaren Differentialüberschneidung (NDDO) basiert. NDDO behält alle ein-center Differentialüberschneidungsterme bei, wenn Coulomb- und Austauschintegrale berechnet werden.

Die Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten (Röntgenstrukturanalyse) und quantenchemisch berechneten (PM3) Strukturparametern ist recht gut (siehe **Tabelle 4**), was zeigt, dass die PM3 Parameter sogar geeignet sind für die Vorhersage der Eigenschaften von schwermetallorganischen Verbindungen wie Trimesitylblei(IV)bromid. Die besonders interessanten strukturellen Merkmale sind die Bindungswinkel am zentralen Bleiatom, welche wesentlich von den idealen Tetraederwinkeln von 109.5° abweichen. Die C–Pb–C-Winkel liegen sowohl experimentell, als auch rechnerisch zwischen 107-121°. Die C–Pb–Br-Winkel bewegen sich zwischen Werten von 91 und 110°. Diese Tatsachen stimmen hervorragend mit der Bent'schen Regel überein, welche besagt, dass elektronektivere Substituenten

4 Ergebnisse und Diskussion

Hybridorbitale mit geringerem s-Charakter und elektropositivere Substituenten Hybridorbitale mit höherem s-Charakter bevorzugen [100,101,102].

Tabelle 4 Ausgesuchte experimentell bestimmte (Röntgenstrukturanalyse) und berechnete (PM3) Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $\text{Mes}_3\text{PbBr}^a$

	Röntgenstrukturanalyse	Semiempirische PM3 Rechnung
Pb1-C10	2.20(1)	2.223
Pb1-C19	2.24(1)	2.127
Pb1-C1	2.22(1)	2.120
Pb1-Br1	2.662(1)	2.666
C10-Pb1-C19	115.4(4)	120.8
C19-Pb1-C1	116.7(4)	107.9
C1-Pb1-C10	119.0(4)	120.2
C10-Pb1-Br1	96.7(3)	91.5
C19-Pb1-Br1	103.1(3)	109.8
C1-Pb1-Br1	100.2(3)	103.1
E^{PM3} (kcal mol $^{-1}$)		-6358.92
NIMAG		0

^a Die Beschriftung der Atome für die PM3 Struktur ist identisch mit der der Röntgenstruktur.

4.1.3 Umsetzungen von Mes_3PbBr mit Aziden

Werden Mes_3PbBr und NaN_3 in äquimolaren Mengen miteinander in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemisch umgesetzt, so erhält man auch nach einer mehrtägigen Reaktionszeit nur einen geringen Austausch von Brom gegen Azid (**Abschnitt 5.5.8a**). Die asymmetrische und symmetrische Azid-Streckschwingungen bei 2046 bzw. 1373 cm^{-1} im Raman-Spektrum weisen nur eine geringe Intensität auf. Werden die Reaktionsbedingungen dahingehen variiert, dass als Lösungsmittelgemisch Hexan/Benzen (2:1) verwendet und die Reaktionsmischung vier Tage unter Rückfluss erhitzt wird (**Abschnitt 5.5.8b**), so kann man ein Produkt isolieren, welches im IR-Spektrum intensive Banden bei 2050 und 1324 cm^{-1} bzw. im Raman-Spektrum bei 2050 und 1373 cm^{-1} (ν_{as} und ν_{s} N_3^-) zeigt. Der bei der Elementaranalyse gemessene Stickstoffgehalt von 2.3% ist für einen vollständigen Halogen-

Azid-Austausch (N 6.9%) zu gering, es kann also nur ein Teilaustausch stattgefunden haben. Zu der Elementaranalyse muss hier gesagt werden, dass die Erfahrung anhand vieler unterschiedlicher Azide, wie Hydrazin- und Bor-Azide gezeigt hat, dass die Stickstoffwerte häufig um bis zu 3-5% von den berechneten Werten abweichen, wohingegen die experimentellen und berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte sehr gut übereinstimmen. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher noch nicht gefunden werden. Die erhaltenen farblosen Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse leider nicht geeignet. Auch erneute Variationen der Reaktionsbedingungen, wie z.B. unter **Abschnitt 5.5.8c** beschrieben, wo die Edukte im Hexan/Benzen (2:1) Lösungsmittelgemisch vier Wochen lang bei Raumtemperatur gerührt werden, bringt kein anderes Resultat. Wird anstelle des "normalen" aktiviertes Natriumazid und als Lösungsmittel Aceton verwendet, so sind im Raman-Spektrum zwar die Azid-Banden erkennbar, diese sind aber nur von sehr geringer Intensität. Die Umsetzungen von Me_3PbBr mit NaN_3 zeigen trotz der unterschiedlichen Variationen der Reaktionsbedingungen nur einen teilweise vollzogenen Halogen-Azid-Austausch auf.

Nun wird das Azid variiert und AgN_3 eingesetzt. Zu einer Lösung von Me_3PbBr in CH_2Cl_2 wird frisch hergestelltes Silberazid im Überschuss zugesetzt und drei Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (**Abschnitt 5.5.9a**). Sowohl Raman-, als auch IR-Spektren zeigen die typischen Azid-Schwingungen bei 2049/1328 bzw. 2048/1326 cm^{-1} . Der Stickstoffgehalt ist mit 3.3% aber leider noch immer um mehr als die Hälfte zu niedrig für einen kompletten Halogen-Azid-Austausch. Nun kann man noch etwas "drastischere" Bedingungen wählen. Anstelle von CH_2Cl_2 wird Me_3SiN_3 als Lösungsmittel verwendet (**Abschnitt 5.5.9b**) und die Reaktionsmischung sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei $\sim 100^\circ\text{C}$ jeweils 12 Stunden gerührt. Nach dem Isolieren bleibt ein farbloser, etwas öliger Feststoff zurück, der im Raman-Spektrum die Azid-Banden bei 2045 bzw. 1325 cm^{-1} zeigt, aber aufgrund der etwas undefinierbaren Konsistenz nicht weiter charakterisiert wurde.

Setzt man Me_3PbBr mit Me_3SiN_3 in CH_2Cl_2 einen Tag lang bei Raumtemperatur um (**Abschnitt 5.5.10a**), so findet gar kein Halogen-Azid-Austausch statt, was der 0% Stickstoffgehalt und die im Raman-Spektrum fehlenden Azid-Banden belegen. Auch eine auf vier Wochen verlängerte Reaktionszeit bringt nur eine sehr geringe Verbesserung. Der

Stickstoffgehalt steigt auf 0.8%. Reaktionen von Mes_3PbBr mit Me_3SiN_3 als Lösungsmittel führen zu keinem neuen Produkt, man kann nur das Edukt Mes_3PbBr wieder isolieren.

Als Fazit aus den durchgeführten Reaktion kann man sagen, dass das Trimesitylbleibromid scheinbar so stabil und das Bromatom so stark von den voluminösen Mesityl-Resten abgeschirmt ist, dass kaum ein Halogen-Azid-Austausch möglich ist. Nur mit Silberazid funktioniert zumindest ein Teilaustausch von 48%. Auch mit Natriumazid scheint ein Austausch von bis zu 35% möglich. Leider war bisher jede Trennung von Mes_3PbBr / Mes_3PbN_3 unmöglich, ebenso schlugen die Kristallzüchtungsversuche fehl.

4.2 Dimesitylblei(IV)dibromid, $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$

4.2.1 Synthese und Charakterisierung

Synthese

Das Dimesitylblei(IV)dibromid konnte nur als Nebenprodukt bei der Synthese vom Trimesitylblei(IV)bromid (**Gleichungen 12** und **13**) isoliert werden. Versuche der gezielten Darstellung führten stets zu Gemischen von Mes_3PbBr und $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$, wobei die Blei-Verbindung mit drei Mesityl-Gruppen und einem Bromid immer als Hauptprodukt vorlag. Die Isolation des Dimesitylblei(IV)dibromides erfolgte durch die Umkristallisation des Produktgemisches aus Aceton und die anschließende Handselektion der Kristalle. $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ bildet gelb gefärbte prismenförmige Kristalle, die für die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung geschnitten wurden. Die Verbindung ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan oder Aceton, wobei Lösungen, wie auch der Feststoff luftstabil und hydrolyseunempfindlich sind.

Charakterisierung

Die Identität von Dimesitylblei(IV)dibromid wurde durch Elementaranalyse (C, H), ^1H -, ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Massenspektrometrie, und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Die Elementaranalyse liegt in Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Massenspektrometrisch (EI, 70 eV) ist kein dem Molekülion zuzuordnender Peak beobachtbar. Allerdings zeigen sich Fragmente wie $[\text{Mes}_3\text{Pb}]^+$, $[\text{M}^+-\text{Br}]$, $[\text{MesPbBr}]^+$, $[\text{MesPb}]^+$, $[\text{PbBr}]^+$, $[\text{Pb}]^+$, $[\text{Mes}]^+$ und $[\text{Mes}-\text{CH}_2]^+$.

Die NMR-Daten für Dimesitylblei(IV)dibromid sind in **Tabelle 3** aufgezeigt. Wie schon beim Trimesitylblei(IV)bromid beschrieben, werden auch hier bei allen ^1H - und ^{13}C -Resonanzen aufgrund von Kopplungen mit dem ^{207}Pb -Kern Bleisatelliten sichtbar. Das $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei -148 ppm, welches von ^{13}C -Satelliten umrahmt ist. Durch die Satelliten für das C-1 Atom kann eine Kopplungskonstante $^1J_{\text{Pb-C}} = 650$ Hz ermittelt werden, deren Wert sehr gut mit dem Wert aus dem ^{13}C -NMR Spektrum ($^1J_{\text{C-Pb}} = 647.7$ Hz) übereinstimmen. Die Satelliten für die C-2, C-3 und 2,6- CH_3 sind nur als "Schulter" der ^{207}Pb -Resonanz sichtbar, können aber nicht aufgelöst werden.

Ein besonders auffallendes Merkmal beim Vergleich der NMR-Daten von Trimesitylblei(IV)bromid mit Dimesitylblei(IV)dibromid ist der signifikante Anstieg (~ 40 - 60%) der Werte für die Kopplungskonstanten $^nJ_{\text{H-Pb}}$ ($n = 4,6$) und $^nJ_{\text{C-Pb}}$ ($n = 1-5$) vom Bromid zum Dibromid. Ebenso ist eine Verschiebung der Resonanzen für das Dibromid relativ zum Bromid im ^1H - und ^{13}C -NMR zu tieferem Feld beobachtbar, allerdings nicht für die C-2 und 2,6- CH_3 Signale. Der Einfluss der veränderten Umgebung des Bleiatoms ist für die 4- CH_3 Kohlenstoffresonanz ohne Bedeutung. Die chemische Verschiebung bleibt unverändert bei 21.0 ppm. Allerdings wird interessanterweise der Wert für die $^5J_{\text{C-Pb}}$ Kopplung grösser und steigt von 12.5 Hz für Mes_3PbBr auf 19.2 Hz für $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$.

Das Raman-Spektrum von $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ ist in **Abbildung 7** dargestellt. Die intensiven Schwingungen bei 3017 , 2919 , 1595 , 1389 , 1294 , 1005 , 543 und 224 cm^{-1} können den beiden Mesityl-Resten [85] zugeordnet werden. Die asymmetrische bzw. symmetrische Pb-C-Valenzschwingungen [86] liegen bei 582 bzw. 339 cm^{-1} . Die intensivste Bande ist bei 162 cm^{-1} beobachtbar. Sie ist auf die Pb-Br-Valenzschwingung [87] zurückzuführen. Das IR-Spektrum wurde von einem KBr-Pressling aufgenommen. Die intensivsten Banden werden Schwingungen der Mesityl-Gruppen zugeordnet und liegen bei 3011 , 2916 , 1378 und 538 cm^{-1} . Die Pb-C-Valenzschwingung erscheint bei 579 cm^{-1} als schwache Banden. Wie schon beim Trimesitylblei(IV)bromid liegt auch im Falle des Dimesitylblei(IV)dibromids eine Pb-Br-Valenzschwingung ausserhalb des Messbereiches.

Abbildung 7 Raman-Spektrum von $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$

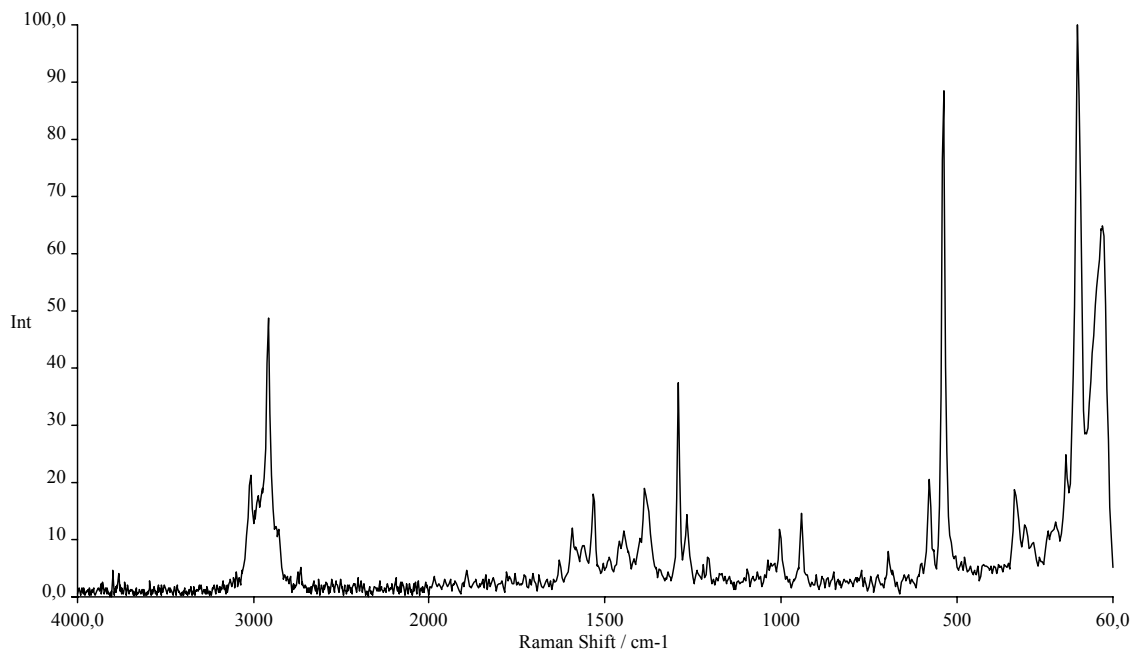
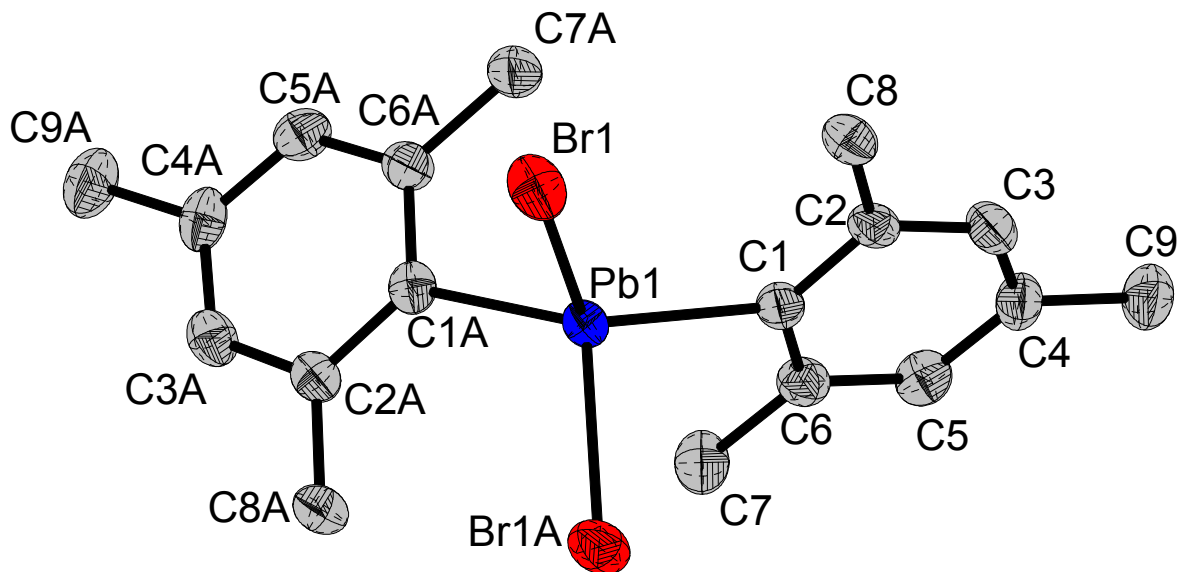


Abbildung 8 ORTEP Ansicht von $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ (50% Wahrscheinlichkeit)



Der gemessene Schmelzpunkt liegt bei 183-185°C, der Literaturwert bei 198-199°C [11].

Die Verbindung kristallisiert in einem orthorhombischen System der Raumgruppe *Pbcn*.

Die Struktur von $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ ist in **Abbildung 8** dargestellt. Die Koordinationssphäre des Blei-Atoms ist verzerrt tetraedrisch, es ist durch die Mesityl-Reste sterisch abgeschirmt, allerdings nicht so stark, wie es bei Trimesitylblei(IV)bromid der Fall ist, was durch den etwas geringeren durchschnittlichen Pb–Br-Bindungsabstand beim $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ mit 2.603 Å gegenüber 2.662(1) Å beim Mes_3PbBr kenntlich ist. Dieser Pb–Br-Bindungsabstand ist signifikant kürzer, als der bei Ph_3PbBr (2.852 Å) [89] gefundene, bzw. die mittlere Pb–Cl-Bindungslänge (2.795 Å) in Ph_2PbCl_2 [90]. Auch die Pb–C-Bindungsabstände sind beim Dimesitylblei(IV)dibromid mit 2.211 Å kürzer als bei der Blei-Verbindung mit drei Mesityl-Resten und einem Bromid, der sterischen Einfluss von zwei Mesityl-Gruppen ist im Vergleich zu den drei im Mes_3PbBr geringer. Der C–Pb–C-Bindungswinkel ist mit einem Wert von 123.4° wesentlich grösser als der C–Pb–Br-Bindungswinkel mit einem durchschnittlichen Wert von 108.0°.

4.2.2 Semiempirische PM3 Rechnungen

Wie schon bei Mes_3PbBr in **Abschnitt 4.1.2** beschrieben, hat sich das PM3-Niveau für die Vorhersage der Eigenschaften schwermetallorganischer Verbindungen bewährt.

Der Vergleich zwischen den bei der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten und denen auf PM3-Niveau berechneten wird in **Tabelle 5** gezeigt. Die Übereinstimmung dieser Strukturparameter ist recht gut. Besonders die C–Pb–C-, C–Pb–Br- und Br–Pb–Br-Bindungswinkel und die Pb–Br-Bindungsabstände weichen nur gering voneinander ab. Anders sieht es bei den Pb–C-Bindungslängen aus. Hier sind die experimentellen Werte von 2.211 Å grösser, als die berechneten von 2.087 Å. Dies ist in soweit interessant, als dass die durchschnittliche Pb–C-Bindungslänge in dem sterisch nicht so anspruchsvollen Ph_2PbCl_2 einen experimentell ermittelten Wert von 2.12 Å aufweist [90].

Tabelle 5 Ausgesuchte experimentell bestimmte (Röntgenstrukturanalyse) und berechnete (PM3) Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Mes₂PbBr₂^a

	Röntgenstrukturanalyse	Semiempirische PM3 Rechnung
Pb1–C1A	2.211(5)	2.087
Pb1–C1	2.211(5)	2.087
Pb1–Br1A	2.6028(6)	2.602
Pb1–Br1	2.6027(6)	2.5988
C1A–Pb1–C1	123.4(6)	120.8
C1A–Pb1–Br1A	100.5(1)	101.59
C1–Pb1–Br1A	115.6(1)	113.31
C1A–Pb1–Br1	115.6(1)	114.98
C1–Pb1–Br1	100.5(1)	106.35
Br1A–Pb1–Br1	99.26(3)	97.41
E^{PM3} (kcal mol ⁻¹)		-4308.6
NIMAG		0

^a Die Beschriftung der Atome für die PM3 Struktur ist identisch mit der der Röntgenstruktur.

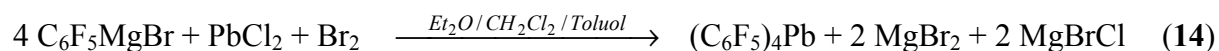
4.3 Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV), (C₆F₅)₄Pb

4.3.1 Synthese und Charakterisierung [103]

Synthese

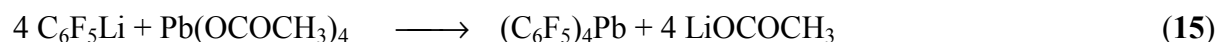
Für die Darstellung des Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) wurden verschiedene Synthesemethoden angewendet. Die erste geht über die Grignard-Verbindung C₆F₅MgBr und PbCl₂ (**Gleichung 14**) in einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether, Dichlormethan und Toluol. Hier war die Zugabe von elementarem Brom dringend erforderlich, da es vermutlich die Umwandlung des divalenten Bleis in tetravalentes Blei begünstigt. Ebenso war Erhitzen unter Rückfluss unerlässlich, da es sonst nur zu keiner bzw. nur geringen Umsetzung kam. Das gewünschte Produkt liess sich nach der Hydrolyse der Reaktionsmischung mit H₂O aus der Toluol-Phase isolieren.

4 Ergebnisse und Diskussion



Eine Ausbeute von 31% an Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) liegt deutlich unter dem Literaturwert von ca. 50%. Auch durch veränderte Reaktionsbedingungen, wie z.B. Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur, liess sich keine Ausbeutesteigerung erzielen.

Pentafluorphenyllithium ist die Ausgangsverbindung der zweiten Synthesemethode. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ wurde hierbei mit Bleitetraacetat, $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$, in Diethylether bei -78°C umgesetzt (**Gleichung 15**).



Das aus der Reaktion erhaltene Rohprodukt wurde mit heissem Hexan extrahiert und auch aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Die Ausbeute ist mit 15% natürlich viel zu gering, als dass dieser Weg zur Darstellung grösserer Mengen an Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) weitere Verwendung gefunden hätte.

Charakterisierung

Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) wurde mit Hilfe der Elementaranalyse (C), IR- und Raman-Spektroskopie, der ^{13}C -, ^{19}F - und ^{207}Pb -NMR Spektroskopie, Schmelzpunktbestimmung und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig und umfassend charakterisiert.

Der experimentell ermittelte Kohlenstoffgehalt stimmt mit dem theoretisch errechneten Wert gut überein. Das IR-Spektrum zeigt deutlich die Schwingungen des C_6F_5 -Ringes in einem Bereich von $1700\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. Im Raman-Spektrum, welches bei einer Laserleistung von 200 mW aufgenommen wurde, sind die C=C-Valenzschwingungen bei 1640 cm^{-1} beobachtbar, sowie die Banden für die C-F-Schwingungen bei 1383, 1282, 1139 und 973 cm^{-1} .

In den ^{13}C -NMR Spektren von Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) (**Abbildung 10**) sind die Signale des magnetisch aktiven Blei-Isotops (^{207}Pb , $I = \frac{1}{2}$, 22.6%) teilweise mit denen der nicht magnetisch aktiven Blei-Isotopomere überlagert. Für eine exakte Bestimmung der

4 Ergebnisse und Diskussion

Kopplungskonstanten $J_{207\text{Pb}-13\text{C}}$ und $J_{207\text{Pb}-19\text{F}}$ war es deshalb notwendig, weitere Experimente durchzuführen. Die erhaltenen NMR- Daten sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

Tabelle 6 NMR-Daten für $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (CDCl_3)

	δ [ppm]	J [Hz]
^{13}C		
C-1	115.9	
$^2J_{\text{C-F}}$		42.3
$^1J_{\text{C-Pb}}$		667.6 ^a
C-2	137.8	
$^1J_{\text{C-F}}$		257.5
$^2J_{\text{C-Pb}}$		93.5 ^a
C-3	147.9	
$^1J_{\text{C-F}}$		237.5
$^3J_{\text{C-Pb}}$		nicht aufgelöst (≤ 10) ^a
C-4	143.5	
$^1J_{\text{C-F}}$		258.3
$^4J_{\text{C-Pb}}$		19.8 ^a
^{19}F		
<i>ortho</i> -F	-121.4	
$^3J_{\text{F-Pb}}$		111.2 ^b
<i>meta</i> -F	-157.5	
$^4J_{\text{F-Pb}}$		45.9 ^b
<i>para</i> -F	-147.5	
$^5J_{\text{F-Pb}}$		17.1 ^b
^{207}Pb		
Pb	-391	
$^3J_{\text{Pb-F}}$		111.9 ^c
$^4J_{\text{Pb-F}}$		45.8 ^c
$^5J_{\text{Pb-F}}$		17.2 ^c

^a Werte bestimmt aus dem $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -Experiment.

^b Aus dem ^{19}F - J -aufgelöstem 2D-Experiment.

^c Aus dem simulierten ^{207}Pb -NMR Spektrum.

Während die $J_{\text{Pb-C}}$ Kopplungskonstanten aus den ^{207}Pb -Satelliten des ^{19}F entkoppelten ^{13}C -NMR Spektrums ermittelt wurden, war für eine Bestimmung der $J_{\text{Pb-F}}$ Kopplungskonstanten die Aufnahme eines ^{19}F - J -aufgelösten 2D-Spektrums notwendig. Im 2D-Spektrum konnten die $J_{\text{F-F}}$ und $J_{\text{Pb-F}}$ Konstanten voneinander separiert werden. $J_{\text{Pb-F}}$ ist direkt durch die ^{207}Pb -

4 Ergebnisse und Diskussion

Satelliten in dem ^{19}F entkoppelten ^{19}F -NMR Spektrum (Projektion der 2D-Daten auf die δ ^{19}F -Achse) ermittelt worden.

Im ^{207}Pb -NMR Spektrum wurde ein Signal bei $\delta = -391$ beobachtet, welches sich in ein komplexes aber gut aufgelöstes Multiplett aufspaltet. Dieses wird hervorgerufen durch die Kopplung des Pb-Kerns mit allen ^{19}F -Kernen (8 *ortho*, 8 *meta* und 4 *para*). Das wiederholte Anpassen des Spektrums (21-Spin-System) wurde begonnen mit den Werten von $J_{\text{Pb-F}}$, welche im ^{19}F - J -aufgelösten 2D-Spektrum beobachtet wurden. Die Simulation und Spektralanalyse des Blei-Signals wurden mit der PERCH NMR-Software durchgeführt [104]. Für die Simulation wurde der FID mit einer $\sin \cdot \exp$ -Fensterfunktion multipliziert, Fourier transformiert und eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die wiederholte Spektralanalyse wurde durchgeführt unter Benutzung der "total-line shape"-Prozedur in PERCH, welche eine Optimierung der Basislinie und der Linienform-Parameter enthält. In Folge der sehr grossen unterschiedlichen chemischen Verschiebung zwischen Blei und Fluor, sowie die symmetrische Position des Pb-Kerns im Verhältnis zu den F-Kernen, ist die Aufspaltung des Blei-Signals erster Ordnung und wurde ohne die Berücksichtigung der $J_{\text{F-F}}$ -Kopplungskonstanten berechnet. Das berechnete Spektrum ist gemeinsam mit dem experimentell bestimmten in **Abbildung 9** dargestellt.

Abbildung 9 Experimentelles und berechnetes ^{207}Pb -NMRSpektrum von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (CDCl_3)

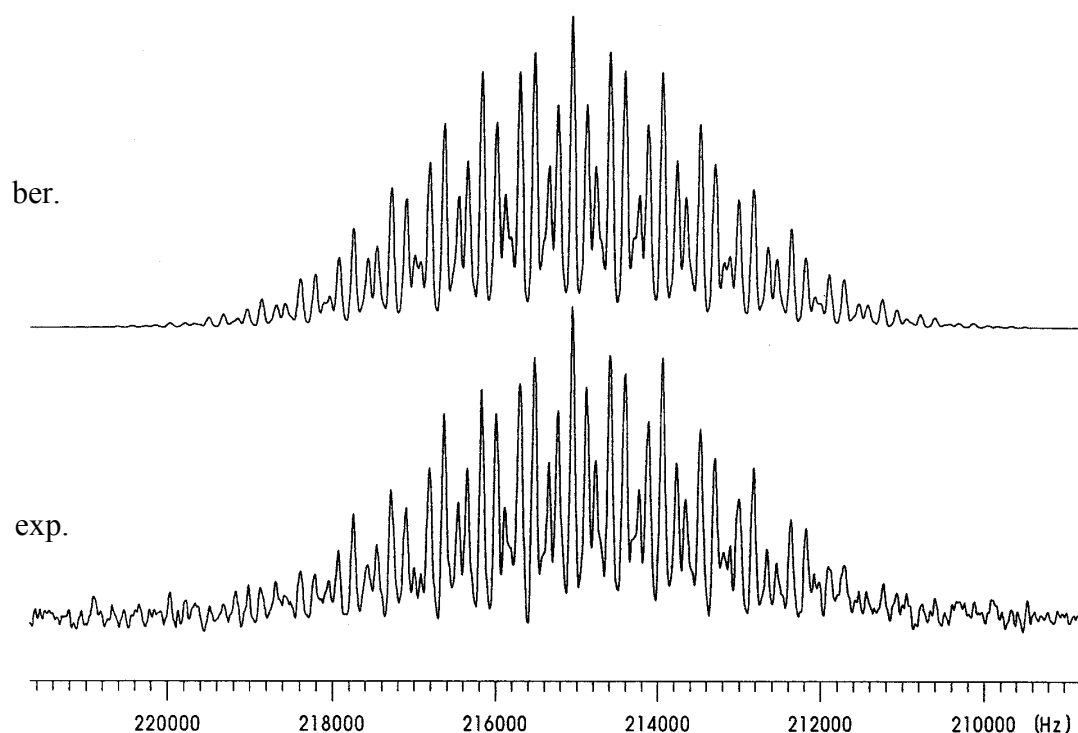
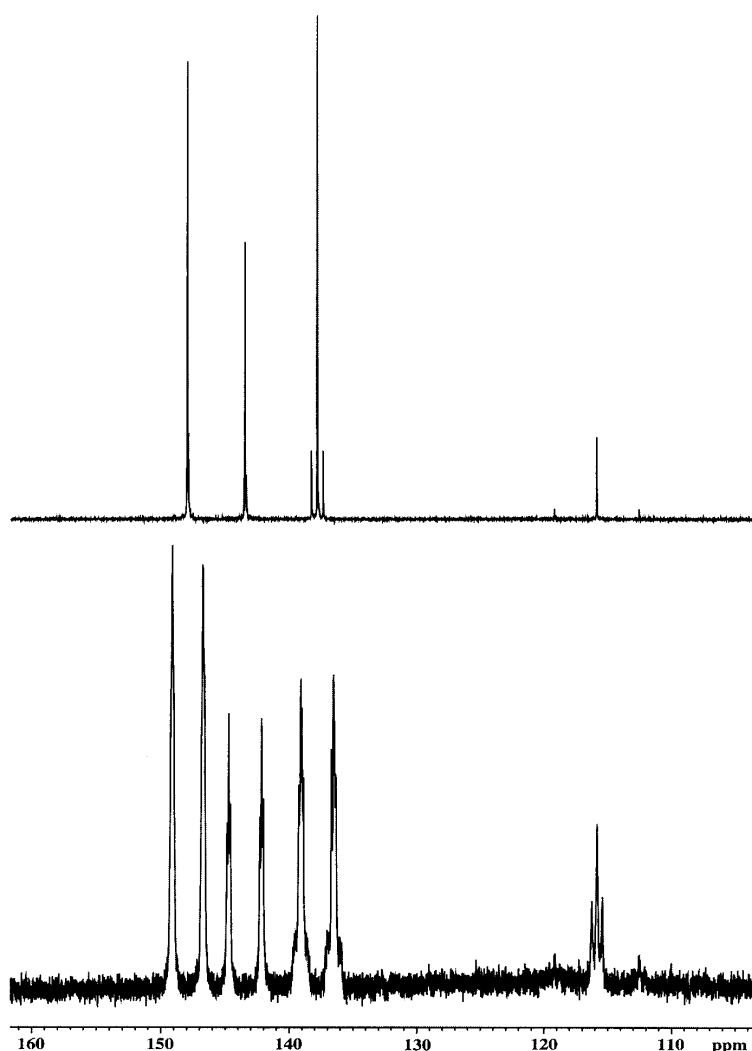


Abbildung 10 $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR Spektrum (oben) und das ^{13}C -NMR Spektrum (unten) von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (CDCl_3)



Wie es in **Tabelle 6** zu erkennen ist, weichen die berechneten Werte von $J_{\text{Pb-F}}$ leicht von den aus dem ^{19}F -NMR Experiment ermittelten ab, aber diese Abweichungen sind signifikant für das Aussehen des Kopplungsmusters des ^{207}Pb -Signals.

Die ^{207}Pb -NMR Resonanz von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ ist zu höherem Feld verschoben, verglichen mit der Resonanz der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$, welche sich bei $\delta = -179$ (CDCl_3) [105] befindet. Die höhere Abschirmung des Pb-Kerns wird vermutlich hervorgerufen durch die Präsenz der acht *ortho*-F-Atome. In der Literatur sind zwei chemischen Verschiebungen von Tetrakis(fluorphenyl)blei(IV)-Derivaten gemessen in CDCl_3 beschrieben: die Substitution durch Fluor in der *meta*-Position in $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ resultiert in einer Verschiebung von $\delta = -171$ ($^4J_{\text{Pb-F}} = 40$ Hz); die Substitution durch Fluor in der *para*-Position in $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$

4 Ergebnisse und Diskussion

resultiert in einer Verschiebung von $\delta = -156$ ($^5J_{\text{Pb-F}} = 23$ Hz), beide zeigen nur eine leicht Entschirmung verglichen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Die Werte der Kopplungskonstanten für $^nJ_{\text{Pb-F}}$ ($n = 4,5$) von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (siehe **Tabelle 6**) befinden sich in der selben Grössenordnung wie die der beiden oben genannten Derivate.

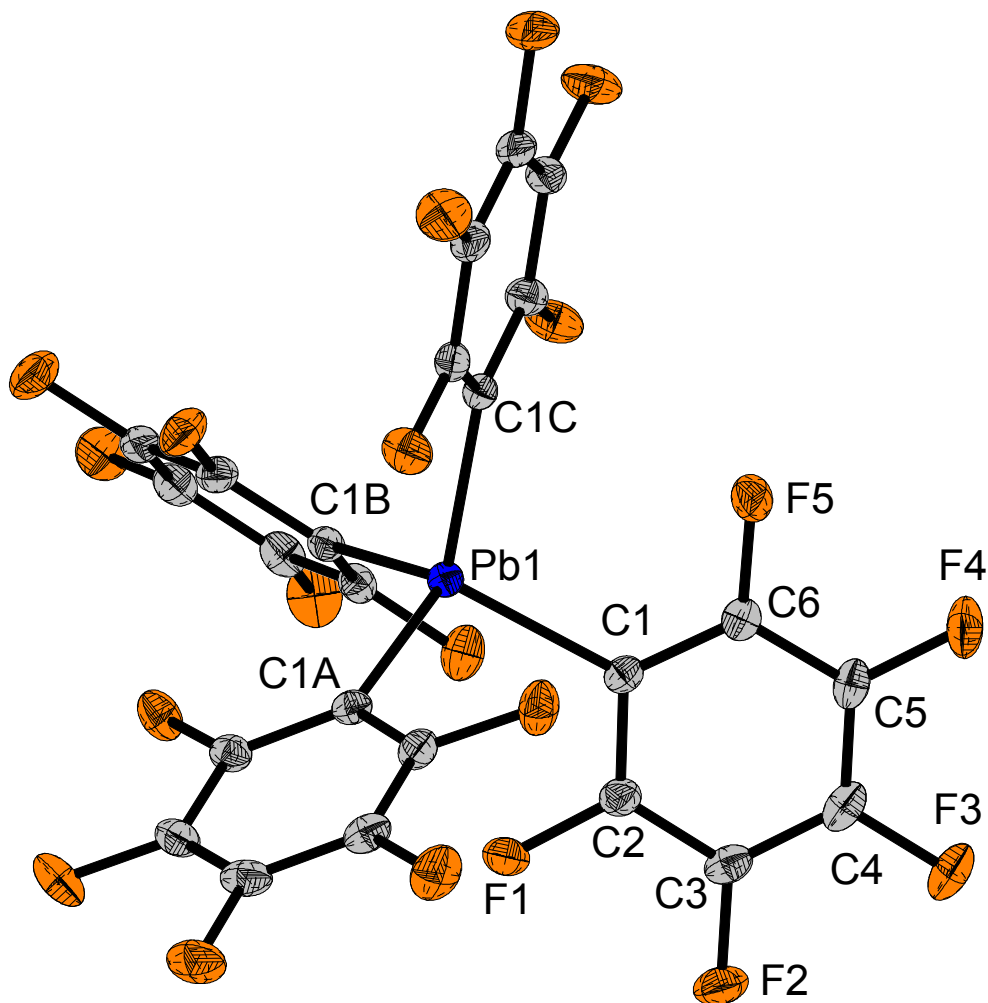
Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Hexan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden, die die Form von Stäbchen besitzen. Wie $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) kristallisiert die analoge Blei-Verbindung im tetragonalen System in der Raumgruppe $I4_1/a$. Darin unterscheidet sie sich von Tetraphenylblei(IV), welches in der $P\bar{4}2_1$ Raumgruppe kristallisiert [106]. Die Struktur von Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) ist in **Abbildung 11** dargestellt.

Ein Kristall besteht aus diskreten $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ -Molekülen, die voneinander durch die normalen van-der-Waals-Abstände getrennt sind. In **Tabelle 7** sind ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ als Übersicht aufgeführt. Ein Vergleich der C1–M-Bindungsabstände zeigt eine zu erwartende Zunahme von Si zu Pb an.

Die Kohlenstoff–Fluor- und Kohlenstoff–Kohlenstoff-Abstände sind in allen Verbindungen sehr ähnlich, ebenso wie die C1A–M–C1- und C1AB–M–C1-Winkel.

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$

	$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ [106]	$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Sn}$ [18]	$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ [18]	$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Si}$ [16]
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$	$P\bar{4}2_1$	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$
C–M	2.191(8)	2.194(6)	2.126(8)	1.957(4)	1.866(4)
C–C	1.360-1.374	1.345-1.416	1.376-1.398	1.367-1.392	1.365-1.398
C–F	1.337-1.358	–	1.328-1.362	1.343-1.360	1.343-1.357
C1A–M–C	105.2(4)	109.1(2)	105.5(4)	105.0(2)	105.1(2)
C1AB–M–C1	111.6(2)	110.3(2)	111.5(2)	111.7(1)	111.7(1)

Abbildung 11 ORTEP-Ansicht von $(C_6F_5)_4Pb$ (10% Thermalellipsoide)

4.3.2 Semiempirische PM3 Rechnungen

Die Berechnungsmethoden sind die selben, wie sie schon für Mes_3PbBr und Mes_2PbBr_2 verwendet wurden. Die Strukturen von $(C_6H_5)_4Pb$ und $(C_6F_5)_4Pb$ wurden auf dem semiempirischen PM3-Niveau volloptimiert und die Schwingungsfrequenzen wurden auf dem selben Niveau berechnet. Beide Strukturen repräsentieren wahre Minima (NIMAG = 0, **Tabelle 8**) und die berechneten Strukturparameter ergeben recht gute Resultate, verglichen mit den experimentell bestimmten Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8 PM3/VSTO-3G berechnete Parameter für (C₆H₅)₄Pb und (C₆F₅)₄Pb

	(C ₆ H ₅) ₄ Pb	(C ₆ F ₅) ₄ Pb
E^{PM3} [a.u.]	0.265965	-1.023078
NIMAG	0	0
z_{pe} [kcal mol ⁻¹]	225.3	139.6
d(Pb–C) [Å]	2.124	2.115
d(Pb–C) [Å], experimentell	2.194(6)	2.191(8)
δ [e]	1.33	1.70

Wie erwartet, wird durch PM3 gezeigt, daß die positive Ladung am Metal mit steigender Substitution durch Fluor von +1.33 für (C₆H₅)₄Pb auf +1.70 für (C₆F₅)₄Pb steigt [107]. Dieses sollte bei den 6s Pb-Orbitalen zu einer grösseren Kontraktion als bei den 6p Pb-Orbitalen führen. Dadurch, dass die 6p Orbitale weniger effektiv an der spⁿ-Hybridisierung beteiligt sind, sind die elektronegativer substituierten Blei(IV)-Verbindungen destabilisiert [92,108]. Die experimentellen Spin-Bahn-Energien, um ein 6s-Elektron in ein 6p-Orbital zu erheben, betragen 176 kcal mol⁻¹ im Grundzustand für Pb⁺ und ca. 206 kcal mol⁻¹ für Pb²⁺ [109]. Dadurch kann man erwarten, dass die sp-Promotionslücke grösser wird mit steigender positiver Ladung am Blei, wie es z.B. der Fall ist von (C₆H₅)₄Pb zu (C₆F₅)₄Pb. Noch wichtiger ist, dass von den Valenz-s-Orbitalen erwartet werden kann, dass sie dramatischer in der Grösse kontrahieren, als die p-Orbitale, wenn das zentrale Bleiatom stärker positiv wird. Ein Ansteigen der positiven Ladung am Blei, welches auf die elektronegativen Substituenten zurückzuführen ist, steigert die Grössenunterschiede zwischen den 6s- und den 6p-Orbitalen und favorisiert somit die effiziente sp-Hybridisierung weniger stark. Es kann erwartet werden, dass (C₆F₅)₄Pb intensivere Hybridisierungseffekte erleidet als (C₆H₅)₄Pb und somit alle Pb–C-Bindungen verkürzt werden durch die Substitution von elektronegativen Gruppen. Deshalb sind die Pb–C-Bindungen in (C₆F₅)₄Pb erwartungsgemäss kürzer als in (C₆H₅)₄Pb. Diese Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Me₃PbF (d(Pb–F) = 2.045 Å), Me₂PbF₂ (d(Pb–F) = 2.010 Å), MePbF₃ (d(Pb–F) = 1.964 Å) und PbF₄ (d(Pb–F) = 1.924 Å) [107].

4.3.3 Versuchte Darstellungen von weiteren pentafluorphenylsubstituierter Blei(IV)-Verbindungen

Wie bereits in **Kapitel 3.2** beschrieben, sind erst wenige Pentafluorphenylblei(IV)-Verbindungen bekannt. "Wunsch Kandidaten" sind u.a. $(C_6F_5)_2Pb(NO_3)_2$ oder $(C_6F_5)_2Pb(N_3)_2$, die als Synthesebausteine, wie ihre nicht-fluorierten analogen Verbindungen, für weitere Reaktionen dienen könnten. Verbindungen, wie z.B. $(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$, sind als Pentafluorphenyl-Transferreagenzien bekannt [163]. Wird $Ph_2Pb(N_3)_2$, welches nach einer modifizierten Literaturvorschrift [166] in leicht verunreinigter Form dargestellt wurde, in Et_2O mit $(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$ erst bei Raumtemperatur versetzt und anschliessend noch einige Zeit unter Rückfluss erhitzt, so entsteht ein farbloser Feststoff (**Abschnitt 5.5.17a**). Das aufgenommene IR-Spektrum zeigt eine sehr starke Aufspaltung der asymmetrischen Azid-Schwingung bei 2147, 2098, 2062 und 2037 cm^{-1} , im Edukt $Ph_2Pb(N_3)_2$ hingegen ist nur eine Aufspaltung in zwei Banden (2055/2037 cm^{-1} , beide vs) erkennbar. Für die symmetrische Azid-Schwingung ist hingegen nur eine Bande bei 1344 cm^{-1} erkennbar, die für $Ph_2Pb(N_3)_2$ bei 1334 cm^{-1} liegt. Ausserdem sind noch Banden bei 1634, 1535, 1509, 1095, 1074, 1046, 729 und 595 cm^{-1} sichtbar, die den C_6F_5 -Resten zuzuordnen sind. Es sind in der isolierten Verbindung also eindeutig sowohl Azid-, als auch C_6F_5 -Einheiten vorhanden. Probleme bereiten jedoch die Werte der Elementaranalyse. Der Wasserstoffgehalt beträgt 1.9% und ist somit nur um 0.4% geringer als bei der nicht-fluorierten Ausgangsverbindung. Der Kohlenstoffgehalt hat einen Wert von 13.7% und ist sowohl für die fluorierte, als auch für die nicht-fluorierte Blei-Verbindung wesentlich zu klein, wo hingegen der Stickstoffgehalt grösser ist, als der der theoretisch berechneten Verbindungen. Offensichtlich hat ein teilweiser Austausch von nicht-fluorierten gegen fluorierte Phenyl-Gruppen stattgefunden. Es kann natürlich auch möglich sein, dass sich das durch die Cadmium-Ausgangsverbindung im System befindliche Diglyme in die entstehende Verbindung eingebaut hat. Da Kristallisationsversuche bisher fehlschlagen, war eine genaue Charakterisierung des Produktes leider nicht möglich. Bei Verwendung von SO_2 als Lösungsmittel findet man im aufgenommenen IR-Spektrum die aufgespalteten asymmetrischen Schwingungsbanden der Azid-Einheit bei 2068 und 2052 cm^{-1} und eine symmetrische Schwingungsbande bei 1334 cm^{-1} . Ebenso sind die für den C_6F_5 -Ring typischen Banden erkennbar. Die Elementaranalyse weist auch bei dieser Reaktionsführung einen Wasserstoffgehalt von 1.5% auf. Dieses kann nur durch nicht ausgetauschte Phenyl-Gruppen kommen, oder aber durch das koordinierte

Diglyme der Cadmium-Verbindung, da das Lösungsmittel keinen Wasserstoff enthält. Der gefundene Wert des Stickstoffgehaltes ist um 5.1% zu gering für die gewünschte Verbindung der Zusammensetzung $(C_6F_5)_2Pb(N_3)_2$. Auch in diesem Fall scheint es nur teilweise zu einem Austausch der nicht-fluorierten gegen die perfluorierten Phenyl-Reste gekommen zu sein. Auch hier konnten leider keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gewonnen werden. Bei einer weiteren Umsetzung (**5.5.17c**) wird als Lösungsmittel Ethanol verwendet und die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt. Das IR-Spektrum zeigt wie schon in den Versuchen davor, die typischen Banden für Azid-Gruppen an und ebenso die charakteristischen Schwingungen für die C_6F_5 -Reste. Auch hier wirft die Elementaranalyse Fragen auf. Die für die C, H, N-Gehalte gefundenen Werte tendieren mehr zu denen des eingesetzten Eduktes $Ph_2Pb(N_3)_2$ hin, auch wenn der C, N-Gehalt etwas zu niedrig ist. Wie viele Phenyl-Gruppen ausgetauscht worden sind, lässt sich leider nicht sagen. Im letzten Versuch dieser Reihe findet Acetonitril als Lösungsmittel Verwendung (**Abschnitt 5.5.17d**). Das IR-Spektrum zeigt wieder die der Azid-Gruppe zuzuordnenden Banden bei 2064, 2037 und 1363 cm^{-1} . Ebenso kann die C_6F_5 -Einheit an Hand der Banden bei 1623, 1492, 1099, 730 und 595 cm^{-1} identifiziert werden. Hier sind die Ergebnisse der Elementaranalyse interessant. Es kann kein Wasserstoff in der Probe mehr gefunden werden. Der Stickstoffwert ist mit 4.0% sehr gering, wo hingegen der Kohlenstoffgehalt mit 34.8% recht hoch ist. Alle Phenyl-Gruppen scheinen somit gegen C_6F_5 ausgetauscht worden zu sein. Kristallisationsversuche schlugen bisher fehl, sodass nur Vermutungen über die Struktur der entstandenen Verbindung geäußert werden können. Grösstenteils scheint ein kompletter Austausch aller Substituenten am Blei, also auch der Azid-Gruppen, stattgefunden zu haben. Die entstehende Verbindung ist somit $(C_6F_5)_4Pb$. Des weiteren wird, wenn auch nur in geringem Maße, die gewünschte Verbindung $(C_6F_5)_2Pb(N_3)_2$ gebildet. Leider lassen sich diese Vermutungen nicht eindeutig durch z.B. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegen. Bei den durchgeführten Reaktionen von $(C_6F_5)_2Cd$ ·Diglyme mit $Ph_2Pb(N_3)_2$ lassen sich auch Nebenreaktionen, die zu Produktgemischen wie $(C_6F_5)CdN_3/Ph_2(C_6F_5)PbN_3$ oder $Cd(N_3)_2/Ph_2(C_6F_5)_2Pb$ führen, nicht ausschliessen, doch konnten keine dieser Nebenprodukte isoliert und charakterisiert werden.

Da die oben beschriebenen Reaktionen von $Ph_2Pb(N_3)_2$ mit $(C_6F_5)_2Cd$ ·Diglyme zu keinen brauchbaren Ergebnissen führen, wird nun eine Vorstufe, $Ph_2Pb(NO_3)_2$ eingesetzt. Die Umsetzung von $Ph_2Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ mit $(C_6F_5)_2Cd$ ·Diglyme erfolgt in Et_2O (**Abschnitt 5.5.18**). Das IR-Spektrum des entstandenen Produktes zeigt die typischen Banden für das

Nitrat bei 1404, 828 und 726 cm^{-1} , sowie die Banden, die der C_6F_5 -Einheit zuzuordnen sind, bei 1634, 1565 und 1085 cm^{-1} auf. Jedoch kann nur ein geringer Austausch der organischen Substituenten erfolgt sein, da die Werte der Elementaranalyse nahezu denen des Eduktes $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Da diese Syntheseroute keinen Erfolg versprach, wird sie nicht weiter verfolgt.

Ein weiterer denkbarer Ausgangspunkt ist $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$. Ist es möglich, diese Verbindung teilweise und definiert zu zersetzen? Dazu wird sie in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Salpetersäure versetzt (**Abschnitt 5.5.19a**). Sowohl IR-, als auch Raman-Spektren des Produktes sind mit denen des Eduktes identisch und mit der Elementaranalyse lässt sich nur ein Stickstoffgehalt von 0.7% bestimmen. Auch die Verwendung von rauchender Salpetersäure (**5.5.19b**) bringt keine Verbesserung, hier ist der Stickstoffgehalt so gar nur 0.1%. Um zu testen, in wie weit überhaupt eine Reaktion zu erwarten ist, wird auf festes $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ unter vorsichtigem Rühren rauchende Salpetersäure im Überschuss getropft (**5.5.19c**). Auch unter diesen recht drastischen Bedingungen findet keine Umsetzung statt und man kann nur das Edukt isolieren.

Als Fazit aus den durchgeführten Versuchen, neue $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{Pb}$ -Verbindungen darzustellen, lässt sich zusammenfassend sagen, dass es auf den beschrittenen Synthesewegen nicht möglich scheint, zu den erhofften Produkte zu gelangen. Die C_6F_5 -Reste lassen sich nicht bzw. nur geringfügig auf Blei-Verbindungen übertragen, ebenso ist $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ so extrem stabil, das es z.B. gegen Li in THF keine Reaktion zeigt und auch nicht mit Brom reagiert [25], so dass von dieser Seite keine erfolgreiche Route beschritten werden kann. Ebenso kann nicht von denen in der Literatur nur geringfügig beschriebenen Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PbBr}$ oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PbLi}$ ausgegangen werden, da sie nur in Spuren bei verschiedenen $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ -Synthesen entstehen und ihrer Existenz und Zusammensetzung nur auf Annahmen basieren und sie nie eindeutig charakterisiert worden sind [25].

4.4 Tetraphenylphosphonium(arsonium)octabromoplumbat(II), [Ph₄E]₂[Pb₃Br₈] (E = P, As)

4.4.1 Synthese und Charakterisierung [110]

Synthese von [Ph₄P]₂[Pb₃Br₈]

Aus der Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit PbBr₂ im Verhältnis 1:1 in trockenem Acetonitril bei Erwärmung auf 75°C resultiert als Produkt das Tetraphenylphosphoniumoctabromoplumbat(II), [Ph₄P]₂[Pb₃Br₈] (**Gleichung 16**).



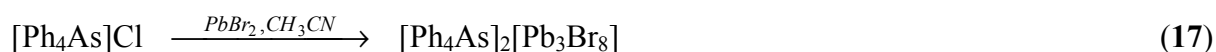
Eigentliches Ziel der Umsetzung war die Darstellung der Verbindung [Ph₄P][PbBr₃], die als Ausgangskomponente für weitere Reaktionen dienen sollte. Sie konnte jedoch zu keiner Zeit der Reaktion isoliert werden. Auch eine Variation der Reaktionszeit oder -temperatur führte nicht zum gewünschten Erfolg. Das in der Literatur [31] beschriebene [*n*-Bu₄N][PbBr₃] wurde nur anhand von C, H, N-Analyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. Es könnte sich also auch dort um eine polymere Verbindung handeln.

Die Ausbeute bei einer Umsetzung im Verhältnis 1:1 ([Ph₄P]Br : PbBr₂) ist mit 10% an [Ph₄P]₂[Pb₃Br₈] sehr niedrig. Nach der Stukturaufklärung des erhaltenen Produktes mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse war es möglich, die Reaktion gezielt durch die Veränderung des Molverhältnisses der eingesetzten Edukte zu modifizieren und somit die Ausbeute zu steigern. Setzt man 2 Äquivalente [Ph₄P]Br mit 3 Äquivalenten PbBr₂ in trockenem Acetonitril 3 Stunden lang bei 80°C um, so beträgt die Ausbeute an entstandenem [Ph₄P]₂[Pb₃Br₈] 43% bezogen auf eingesetztes PbBr₂.

Die Verbindung ist unempfindlich gegenüber Luft und Hydrolyse. Die Kristallisation erfolgt am besten aus der noch warmen, gefilterten Reaktionslösung unter langsamen Verdampfen des Lösungsmittels Acetonitril. Die Kristalle bilden extrem grosse farblose Blöcke.

Synthese von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$

Bei der zweistündigen Umsetzung von Tetraphenylarsoniumchlorid mit PbBr_2 im Verhältnis 1:1 bei einer Reaktionstemperatur von 75°C sollte sich ein Tetraphenylarsoniumsalz bilden, welches als Gegenion ein $[\text{PbBr}_2\text{Cl}]^-$ -Anion enthält. Diese Verbindung konnte leider nicht isoliert werden.



Bei der in **Gleichung 17** beschriebenen Reaktion konnte kein Chlorid-Transfer zum Blei hin beobachtet werden, so dass kein gemischtes Halogenoplumbat(II)-Anion gebildet wurde. Viel mehr wurde das bereits mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ als Kation isolierte $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Anion gebildet.

Wie schon die analoge Tetraphenylphosphonium-Verbindung ist auch das Tetraphenylarsoniumoctabromoplumbat(II) luft- und hydrolysestabil. Kristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (Acetonitril) der gefilterten Reaktionslösung erhalten werden. Die Ausbeute ist mit nur einigen Kristallen sehr niedrig. Eine gezielte Synthese der Verbindung durch ein anderes Verhältnis der eingesetzten Edukte war erfolglos.

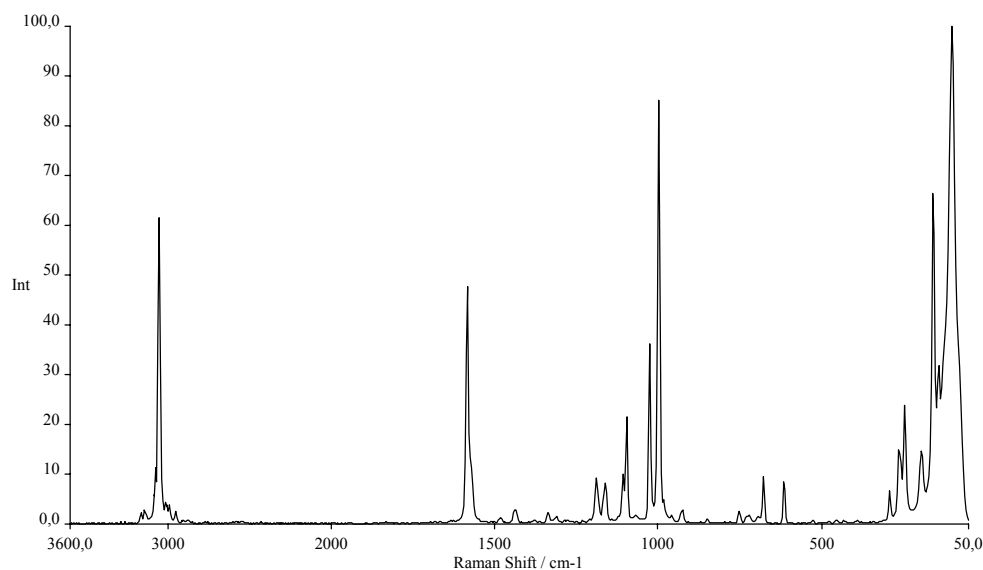
Charakterisierung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch Raman- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse (C, H), Schmelzpunktbestimmung, ^{207}Pb -NMR Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Die berechneten Werte des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes stimmen sehr gut mit den experimentell gefundenen überein.

Die überwiegende Zahl der Banden im Raman-Spektrum (**Abbildung 12**) wie 3058, 1586, 1191, 1162, 1109, 1098, 1027, 1000, 679 und 615 cm^{-1} werden dem Kation $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ zugeordnet. Auf das Anion $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ zurückzuführen sind die Banden bei 159 und 143 cm^{-1} . Beim IR-Spektrum sind nur die zu dem Tetraphenylphosphonium-Kation gehörenden Banden sichtbar. Das ^{207}Pb -NMR Spektrum wurde aufgenommen von einer frisch hergestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ in $\text{DMSO-}d_6$, worin die Verbindung sehr gut löslich ist. Die chemische Verschiebung hat einen Wert von 323 ppm (breites Signal, $\Delta\nu_{1/2} = \sim 670\text{ Hz}$).

Abbildung 12 Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$



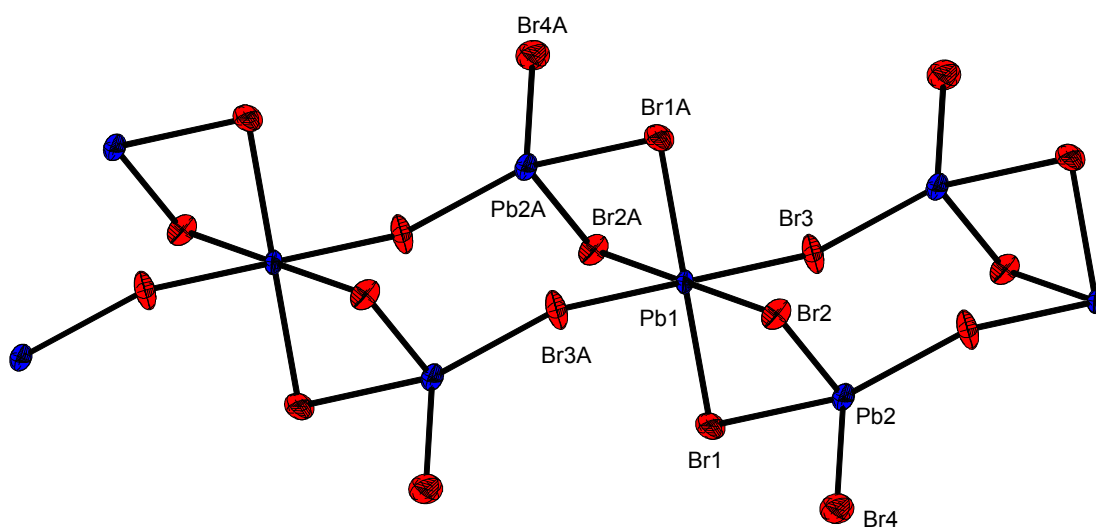
Lässt man die präparierte Probe über einen Zeitraum von ca. 4 Monaten bei Raumtemperatur stehen und vermisst sie erneut, so ist eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebung im ^{207}Pb -NMR Spektrum zu erkennen. Die Resonanz verschiebt sich zu hohem Feld, von 323 auf 208 ppm. Zu erklären ist dieses wahrscheinlich durch einen zunehmenden Einfluss einer DMSO-Koordination über die Sauerstoffatome in Richtung Blei-Atom. Eine solche Koordination wurde bereits in der Kristallstruktur von $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ gefunden [111], wo das Blei-Atom von vier Iod-Atomen in äquatorialen und zwei Sauerstoff-Atomen in axialen Positionen umgeben ist.

Einen extrem grossen Einfluss auf die ^{207}Pb -NMR Resonanz hat die Wahl des Lösungsmittels. Als Beispiel soll an dieser Stelle die Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ dienen. In DMSO gelöst ergibt sich ein Shift von 430 ppm, wohingegen eine DMF-Lösung eine Verschiebung von 1263 ppm aufweist. Selbst für die Referenzsubstanz Blei(II)nitrat ist ein Lösungsmiteinfluss erkennbar. In D_2O ist ein ^{207}Pb -NMR Shift von $\delta = -2961$ ppm beobachtbar, während in DMSO dieser bei $\delta = -2575$ liegt.

Die Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ kristallisiert im monoklinen System der Raumgruppe $P2_1/n$. In **Abbildung 13** ist eine ORTEP- und in **Abbildung 14** eine perspektivische Ansicht des $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Anions dargestellt. Es existieren zwei verschiedene Arten von Blei-Atomen in diesem Anion. Pb1 besitzt eine oktaedrische Koordinationssphäre und ist somit von sechs Brom-Atomen umgeben. Die Pb1–Br-Bindungsabstände liegen zwischen 2.984 und 3.021 Å,

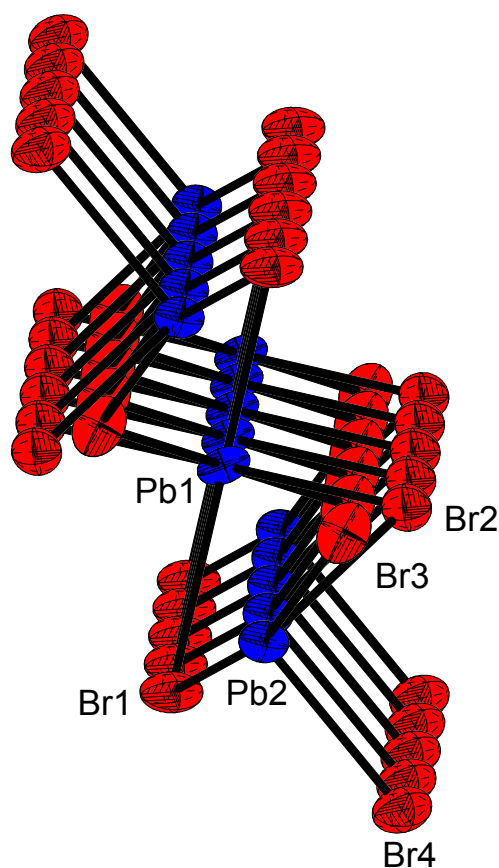
während die Br–Pb1–Br-Bindungswinkel Werte zwischen 83.89 und 96.11° bzw. 180° aufweisen.

Abbildung 13 ORTEP-Ansicht des Anions von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ (50% Thermalellipsoide)



Das Pb2-Atom hat eine mehrfach verzerrte tetraedrische Koordination. Die Pb2–Br-Bindungslängen liegen im Bereich 2.753-2.980 Å, die Br–Pb2–Br-Bindungswinkel haben Werte von 88.38-99.58° bzw. 164.98°. Alle diese Werte liegen in den Bereichen, wie sie bereits für das $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{2-}$ -Anion (Pb1–Br: 2.864-3.226 Å, Br–Pb1–Br: 80.79-99.86° bzw. 168.64-169.31°, Pb2–Br: 3.019-3.027 Å, Br–Pb2–Br: 82.95-97.05° bzw. 180°) gefunden wurden [35]. Der Schmelzpunkt liegt mit einem Wert von 265°C deutlich unterhalb von dem z.B. der für das PbBr_2 mit 367°C [112] berichtet wird.

Abbildung 14 Perspektivische Ansicht des Anions von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ (50% Thermalellipsoide)



Charakterisierung von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$

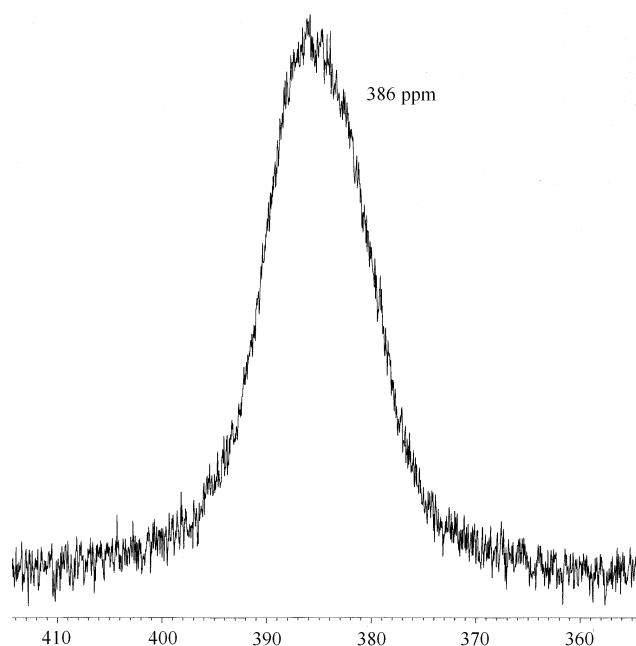
Die Charakterisierung der sehr geringen Mengen an erhaltener Substanz erfolgte mittels Raman- und IR-Spektroskopie, ^{207}Pb -NMR Spektroskopie, Schmelzpunktbestimmung und vor allen Dingen mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden für das $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ -Kation, wie z.B. 3448, 3071, 3047, 1632, 1577, 1481, 1438, 1081, 996, 742, 689, 475 und 462 cm^{-1} .

Auch das Raman-Spektrum aufgenommen mit 100 mW Laserleistung weist eindeutig das Kation $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ nach. Die intensivsten Schwingungen liegen hier bei 3050, 1577, 1184, 1165, 1082, 1022, 998, 669 und 614 cm^{-1} . Eine weitere sehr starke Bande ist bei 248 cm^{-1} zu

beobachten, sie gehört zum Anion $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$. Eine frisch hergestellte Lösung der Verbindung in DMSO-D_6 wurde mittels ^{207}Pb -NMR Spektroskopie untersucht. Das Spektrum zeigt ein breites Signal ($\Delta\nu_{1/2} = \sim 600$ Hz) von $\delta = 386$ auf (**Abbildung 15**).

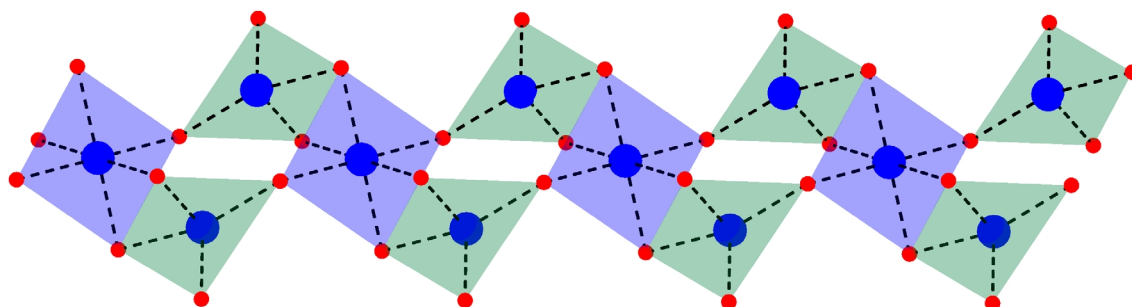
Abbildung 15 ^{207}Pb -NMR Spektrum von einer frisch hergestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ in DMSO-D_6



Der wenn auch nur geringe Unterschied im ^{207}Pb -NMR Shift von der Verbindung $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ zu $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$, deren ^{207}Pb -NMR Verschiebung 323 ppm beträgt, lässt sich durch den unterschiedlichen Einfluss der Kationen, die sich in ihrer Grösse unterscheiden und somit die Umgebung der Bleiatome verändern, erklären. Wie schon bei $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ können die beiden unterschiedlichen Blei-Atome des Anions im ^{207}Pb -NMR Spektrum nicht unterschieden werden.

In **Abbildung 16** ist das $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Anion dargestellt. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen System der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Werte für Bindungsabstände und -winkel weichen nur gering von denen bei $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ gefundenen ab. Die Bindungslängen von Pb1-Br betragen zwischen 2.984 und 3.016 Å, die von Pb2-Br 2.759-3.027 Å. Die Bindungswinkel weisen Werte von 83.32-96.68° bzw. 180° für Br-Pb1-Br und 84.25-99.83° bzw. 165.1° für Br-Pb2-Br auf. Der bestimmte Schmelzpunkt von 207°C liegt deutlich niedriger als bei den für $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ gefundenen (265°C).

Abbildung 16 Polyeder-Ansicht des Anions von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$



4.5 Tetraphenylphosphoniumbromodichloroplumbat(II), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

4.5.1 Synthese und Charakterisierung [110]

Synthese

Wird Tetraphenylphosphoniumbromid mit einer äquimolaren Menge an PbCl_2 in Acetonitril drei Stunden lang bei 70°C zur Reaktion gebracht, bildet sich das gemischte Bromodichloroplumbat(II) $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in 68% Ausbeute (**Gleichung 18**).



Das in der Verbindung koordinierte Acetonitril kann auch durch ein längeres Erwärmen der Substanz im Vakuum nicht entfernt werden. Die Ausbeute ist als sehr gut zu bezeichnen.

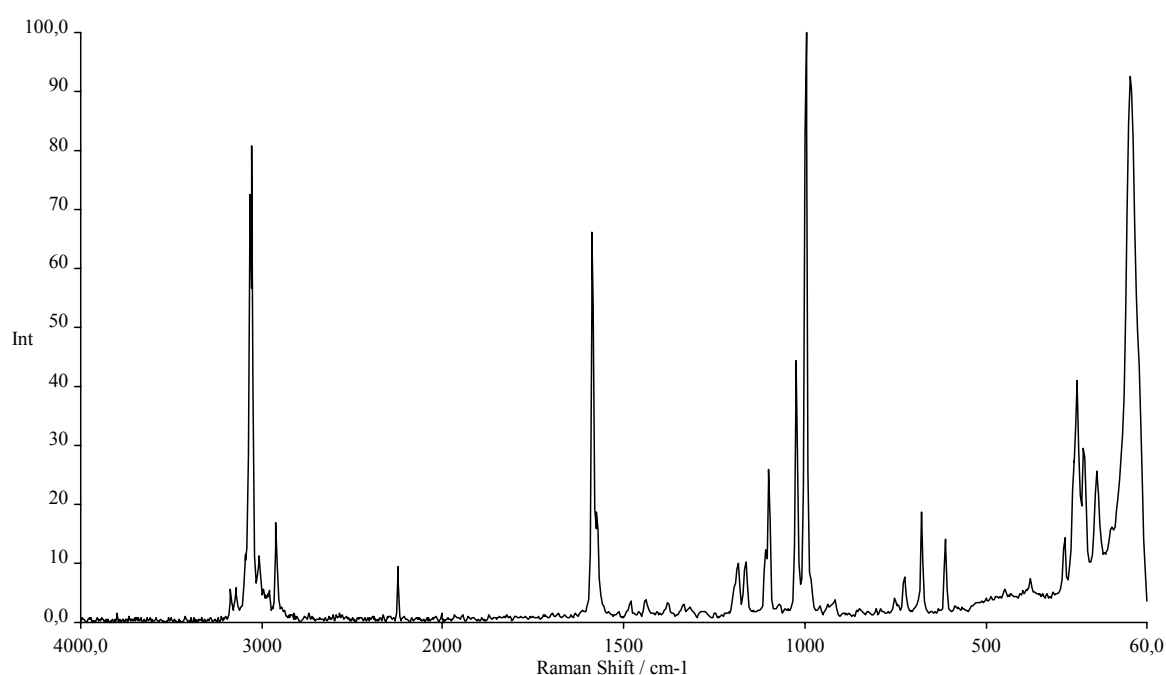
[Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN ist gut löslich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder DMSO. Sowohl Feststoff, als auch Lösungen der Verbindung sind unempfindlich gegenüber Luft und Hydrolyse. Durch ein langsames Verdampfen des Lösungsmittel aus einer gefilterten Reaktionslösung war es möglich, Einkristalle zu erhalten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Charakterisierung

Die Charakterisierung der Verbindung [Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN erfolgte durch Elementaranalyse (C, H, N), IR- und Raman-Spektroskopie, ²⁰⁷Pb-NMR Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

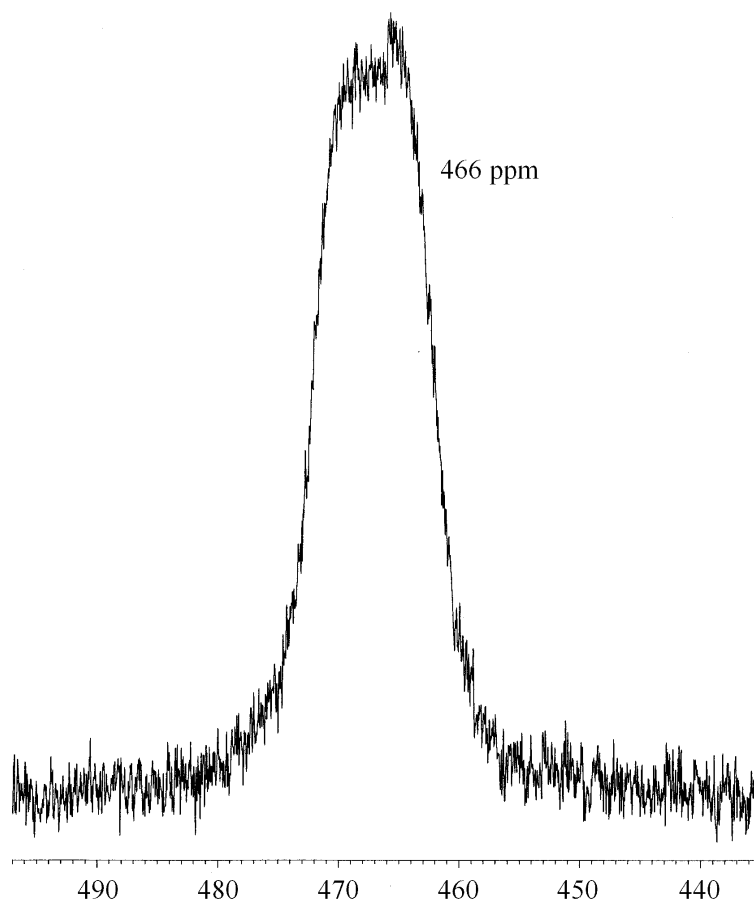
Bei der durchgeführten Analyse für die Elemente C, H, N stimmen die theoretisch berechneten Werte mit den experimentell bestimmten gut überein. Im IR-Spektrum sind die zu dem Kation [Ph₄P]⁺ gehörigen Banden, u.a. 3430, 1585, 1483, 1436, 1108, 996, 760, 723, 689 und 528 cm⁻¹ beobachtbar. Genauso verhält es sich mit dem Raman-Spektrum, welches in **Abbildung 17** gezeigt ist.

Abbildung 17 Raman-Spektrum von [Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN



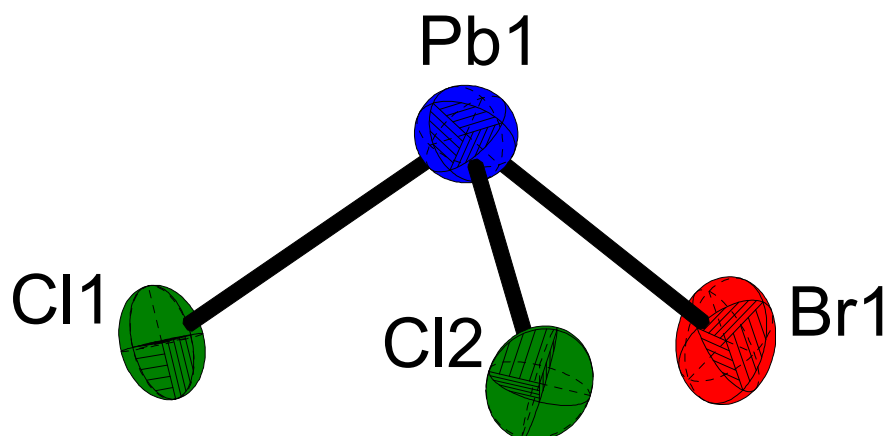
Der überwiegende Teil der Banden (z.B. die intensivsten bei 3054, 1587, 1100, 1026 und 1000 cm^{-1}) wird vom Tetraphenylphosphonium-Kation hervorgerufen. Zwei weitere Schwingungen bei 262 und 234 cm^{-1} können anhand von quantenchemischen Rechnungen, welche im **Kapitel 4.5.2** ausführlicher behandelt werden, Blei-Halogen-Schwingungen zugeordnet werden. Bei 2249 cm^{-1} ist die νCN -Schwingung des Acetonitrils zu beobachten. Die chemische Verschiebung im ^{207}Pb -NMR Spektrum (**Abbildung 18**) einer frisch dargestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ in DMSO-D_6 beträgt 466 ppm (breites Signal, $\Delta\nu_{1/2} = \sim 600$ Hz). Wird diese Lösung über einen Zeitraum von ca. vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert und anschliessend erneut vermessen, so verändert sich der Shift von $\delta = 466$ auf 361. Da dieses Phänomen auch u.a. bei $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ zu beobachten ist (siehe **Abschnitt 4.4.1**), kann ein möglicher Halogenaustausch im $[\text{PbBrCl}_2]^-$ -Anion ausgeschlossen werden.

Abbildung 18 ^{207}Pb -NMR-Spektrum von einer frisch hergestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ in DMSO-D_6



Die Verbindung kristallisiert im triklinen System der Raumgruppe $P\bar{1}$. In **Abbildung 19** ist die Struktur des Anions $[\text{PbBrCl}_2]^-$ in ORTEP-Ansicht dargestellt.

Abbildung 19 ORTEP-Ansicht des Anions von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (50% Thermalellipsoide)



Im Kristall sind die Anionen fehlgeordnet und es werden keine Blei-Brom-Ketten gebildet, wie es z.B. im $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Anion der Fall ist, sondern diskrete $[\text{PbBrCl}_2]^-$ -Einheiten. 97% der Anionen werden $[\text{PbBrCl}_2]^-$ und 3% $[\text{PbCl}_3]^-$ zugeordnet. Die Lagenbesetzungsfaktoren ("site occupation factors") der Halogenatome betragen Br1/Cl1A 55/45, Cl1/Br1A 72/28 und Cl2/Br2A 86/14. Die Blei-Brom-Bindungslängen bewegen sich zwischen 2.851 und 2.855 Å und sind somit kürzer, als es im polymeren $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Anion der Fall ist. Die Blei-Chlor-Bindungsabstände betragen 2.533 und 2.591 Å, diese Werte befinden sich in dem Bereich des Pb-Cl-Abstandes für das endständige Cl-Atom im polymeren $[\text{PbCl}_3]^-$ -Anion (Pb-Cl1 2.595 Å) [29]. Die Werte der Bindungswinkel sind 87.3-97.0° für Cl-Pb-Br und 85.2-95.5° für Cl-Pb-Cl.

4.5.2 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Betrachtungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 [113] durchgeführt. Die Struktur von $[\text{PbBrCl}_2]^-$, deren Energie und die Nullpunkt-Energie

4 Ergebnisse und Diskussion

("zpe", "zero point energy"), sowie die Schwingungsdaten wurden auf dem elektronenkorrelierten MP2-Niveau [114,115,116,117,118,119,120,121] unter Verwendung eines Dunning/Huzinaga "valence double-zeta D95V" Basissatzes [122] für Cl und der Stuttgart/Dresden-Pseudopotentiale (SSD) für Br und Pb [123,124,125] berechnet. Während sich die CCSD(T)-Methode im allgemeinen für kovalente Nichtmetall-Verbindungen [126,127,128] als zuverlässige Methode erwiesen hat, eignet sich häufig das weniger Rechenzeit benötigende und somit billigere MP2-Niveau in Kombination mit einem "double-zeta"-Basissatz, um gute Strukturresultate und Schwingungsfrequenzen zu erhalten.

Die experimentell beobachteten und berechneten Struktur- und Schwingungsdaten, sowie die berechneten Totalenergien und Nullpunkts-Energien sind in **Tabelle 9** zusammengefasst. Die Übereinstimmungen zwischen berechneten und beobachteten Raman-Frequenzen ist sehr gut. Die durch Röntgenstrukturanalyse gemessenen Pb–Cl- und Pb–Br-Bindungslängen liegen ebenfalls im Rahmen der auf MP2-Niveau kalkulierten Werte.

Tabelle 9 Vergleich von berechneten Strukturparametern, Schwingungsfrequenzen und experimentell ermittelten Daten des $[\text{PbBrCl}_2]^-$ -Anions

	MP2/SDD-D95V	CCSD/SDD-D95V	B3LYP/LANL2DZ	Experimente Röntgen/Raman
Symmetrie	C_s	C_s	C_s	C_1
$-E$ [a.u.]	935.796192	935.815486	46.806076	
$d(\text{Pb}-\text{Cl})$ [Å]	2.652	2.653	2.613	2.533-2.591
$d(\text{Pb}-\text{Br})$ [Å]	2.832	2.828	2.825	2.851-2.885
$\angle(\text{Cl}-\text{Pb}-\text{Cl})$ [°]	100.1	99.9	102.1	85.2-95.5
$\angle(\text{Cl}-\text{Pb}-\text{Br})$ [°]	100.7	100.4	102.9	87.3-97.0
$\nu_1(\text{A})^a$	66 (1/6)	66 (1)	62(1)	
$\nu_2(\text{A})^a$	72 (3/5)	73 (3)	68(4)	
$\nu_3(\text{A})^a$	89 (0/5)	90 (6)	83(7)	
$\nu_4(\text{A})^a$	154 (54/7)	155 (53)	156(38)	
$\nu_5(\text{A})^a$	239 (90/9)	240 (90)	240(74)	234 (13)
$\nu_6(\text{A})^a$	257 (52/20)	257 (52)	253(43)	262 (39)
zpe [kcal mol ⁻¹]	1.25	1.26	1.23	

^a [cm⁻¹ (Int.)], IR-Intensitäten in km mol⁻¹, Raman-Intensitäten in Å⁴ amu⁻¹.

4.6 Tetraphenylphosphoniumchlorodibromoplumbat(II), [Ph₄P][PbBr₂Cl]·CH₃CN

4.6.1 Synthese und Charakterisierung [110]

Ein weiteres gemischtes Halogenoplumbat(II) kann durch die Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumchlorid mit PbBr₂ in Acetonitril im Verhältnis 1:1 bei einer Reaktionstemperatur von 70°C zu 66% erhalten werden (**Gleichung 19**).



Hierbei erfolgt ein Chlorid-Transfer auf das Blei. Die aus der Reaktionslösung erhaltene farblose Substanz ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder DMSO. Wie bereits bei den vorherigen Halogenoplumbaten(II) erwähnt, ist auch diese Verbindung unempfindlich gegenüber Luft bzw. Hydrolyse. Das koordinierte Acetonitril lässt sich auch durch längerfristiges Erwärmen im Vakuum nicht aus der Verbindung entfernen.

Charakterisierung

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch C, H, N-Analyse, IR- und Raman-Spektroskopie und ²⁰⁷Pb-NMR Spektroskopie.

Die experimentell gefundenen Werte in der Elementaranalyse stimmen recht gut mit den theoretisch berechneten überein. Hieraus geht auch hervor, dass in der Verbindung pro Formeleinheit ein Molekül Acetonitril koordiniert ist.

Im IR-Spektrum sind die Banden des [Ph₄P]⁺-Kations wie z.B. 3053, 1586, 1483, 1437, 1108, 995, 752, 724 und 688 cm⁻¹ beobachtbar. Beim Raman-Spektrum verhält es sich ähnlich. Die intensivsten Banden bei 1585, 1097, 1027 und 999 cm⁻¹ werden durch das Kation hervorgerufen. Die Schwingung bei 249 cm⁻¹ kann dem [PbBr₂Cl]⁻-Anion als Pb–Cl Streckschwingung zugeordnet werden.

Die chemische Verschiebung von einer frisch hergestellten Lösung von [Ph₄P][PbBr₂Cl] in DMSO-D₆ im ²⁰⁷Pb-NMR Spektrum beträgt δ = 439 (breites Signal, Δν_{1/2} = ~430 Hz).

4.6.2 Quantenchemische Rechnungen

Für das Anion $[\text{PbBr}_2\text{Cl}]^-$ wurden quantenchemische Rechnungen auf verschiedenen Niveaus durchgeführt. Da für das $[\text{PbBrCl}_2]^-$ -Anion gezeigt werden konnte (**Tabelle 9**), dass auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau sowohl gute Strukturparameter als auch Schwingungsfrequenzen vorausgesagt werden können, sollten auch für das $[\text{PbBr}_2\text{Cl}]^-$ -Anion auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau vergleichbare Daten erhalten werden können. In **Tabelle 10** sind die Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen dieser Rechnungen aufgelistet.

Tabelle 10 Berechnete Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen des $[\text{PbBr}_2\text{Cl}]^-$ -Anions

	RHF/LANL2DZ	BLYP/LANL2DZ	B3LYP/LANL2DZ
Symmetrie	C_s	C_s	C_s
$-E$ [a.u.]	44.172718	44.884761	45.025511
$d(\text{Pb}-\text{Cl})$ [Å]	2.591	2.627	2.606
$d(\text{Pb}-\text{Br})$ [Å]	2.802	2.843	2.816
$\angle(\text{Br}-\text{Pb}-\text{Br})$ [°]	102.0	105.0	103.7
$\angle(\text{Cl}-\text{Pb}-\text{Br})$ [°]	100.9	103.6	102.6
$\nu_1(\text{A})^a$	53.4(1)	45.6(1)	47.9(1)
$\nu_2(\text{A})^a$	70.6(2)	63.5(1)	65.4(2)
$\nu_3(\text{A})^a$	77.5(7)	65.4(5)	69.9(5)
$\nu_4(\text{A})^a$	158.4(62)	148.4(42)	154.8(47)
$\nu_5(\text{A})^a$	166.1(38)	152.5(21)	160.0(25)
$\nu_6(\text{A})^a$	258.3(72)	239.6(50)	249.4(56)
zpe [kcal mol $^{-1}$]	1.12	1.02	1.07

^a [cm $^{-1}$ (Int.)], IR-Intensitäten in km mol $^{-1}$

Da keine experimentelle ermittelten Strukturdaten zur Verfügung stehen, kann leider kein Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Daten durchgeführt werden. Nur die auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau berechnete Schwingungsfrequenz bei 249.4 cm $^{-1}$

findet sich im gemessenen Raman-Spektrum bei 249 cm^{-1} als Streckschwingung von Pb–Cl wieder.

4.7 Weitere Halogenoplumbate(II)

4.7.1 Versuchte Darstellungen

Analog der Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ [29] wird auch die entsprechende Arsonium-Verbindung aus $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl}$ und PbCl_2 in CH_3CN synthetisiert (**Abschnitt 5.5.11**). Der im Vakuum gut getrocknete Feststoff enthält kein gebundenes Acetonitril, während aus CH_3CN gewonnene Kristalle ein Äquivalent des Lösungsmittels eingebaut haben. Dieses lässt sich aus den Werten der Elementaranalyse eindeutig schliessen. Im von einer in DMSO-D_6 gelösten Probe aufgenommenen ^{207}Pb -NMR Spektrum ist eine Resonanz bei 450 ppm sichtbar. Der Unterschied zwischen $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ und $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ ist nicht sonderlich gross, sodass die bei diesem Versuch gewonnene Verbindung $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PbCl}_3]$ die gleichen Strukturmerkmale aufweisen sollte, wie das analoge Phosphonium-Salz.

Versuche zur Darstellung von Ammoniumsalzen dieser Verbindungsklasse, wie z.B. $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{PbBrCl}_2]$ (**5.5.12**), $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{PbCl}_3]$ (**5.5.13**) oder $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{PbBr}_3]$ (**5.5.14**) scheiterten. Die aufgenommenen IR- und/oder Raman-Spektren weisen keine Banden auf, die auf die Bildung der gewünschten Produkte schliessen lassen.

4.7.2 Umsetzungen von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit Aziden

Wird $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit NaN_3 in Acetonitril, welches Spuren an H_2O enthält, umgesetzt, ist das Raman-Spektrum des isolierten Produktes mit dem von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ bis auf geringe Spuren an Verunreinigungen identisch (**5.5.15**). Verwendet man anstelle des Natriumazids Me_3SiN_3 , so können in den aufgenommenen IR- bzw. Raman-Spektren keine der Azid-Einheit zuzuordnenden Schwingungen erkannt werden (**5.5.16a/b**). Auch die lösungsmittelfreie Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit Me_3SiN_3 führt nicht zum gewünschten Resultat, einem Halogen-Azid-Austausch. Bei den durchgeführten Versuchen wird entweder die kettenförmige Anordnung der Anionen völlig zerstört, wie es die Umsetzung mit NaN_3 zeigt, oder es findet gar keine Reaktion statt.

4.8 Goldazide

4.8.1 Ph₃PAuN₃-Charakterisierung durch spektroskopische Methoden und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie Vergleich mit den Ergebnissen theoretischer Betrachtungen [129]

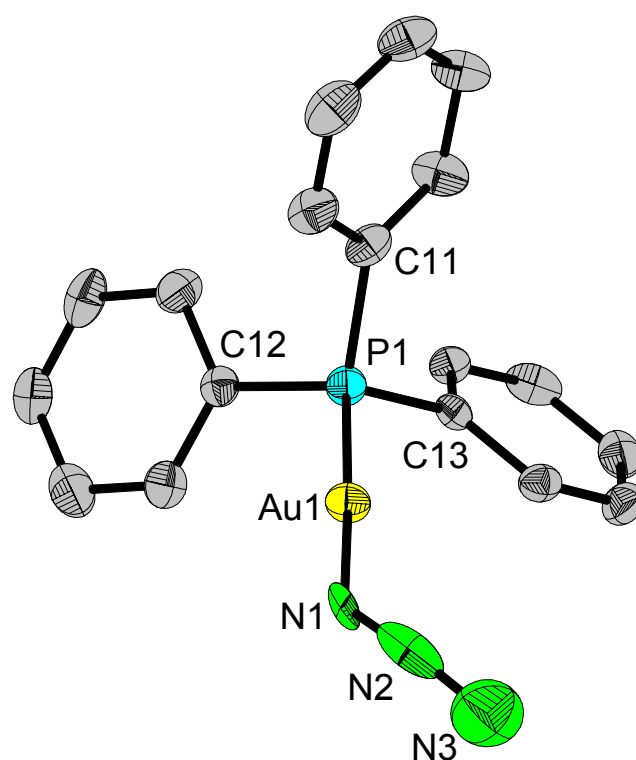
Die Substanz wurde freundlicherweise von Prof. Beck aus dessen Chemikalienbeständen zur Verfügung gestellt. Die Darstellung erfolgte entweder über die Umsetzung des entsprechenden Chloro- oder Bromokomplexes mit Natriumazid [65], was nach einem Zeitraum von ca. 30 Jahren nicht mehr exakt nachvollzogen werden kann. Zur Charakterisierung wurden IR- und Raman-Spektren, sowie ein ¹⁴N-NMR Spektrum aufgenommen (siehe **Anhang H**)

Die Umkristallisation der farblosen Verbindung erfolgte in Dichlormethan unter Zusatz sehr geringer Mengen an *n*-Pentan bei einer Temperatur von 5°C über einen Zeitraum von 3 Wochen. Bisher ist die im Folgenden beschriebene Struktur von Ph₃PAuN₃ neben der des [Au(N₃)₄]⁻-Anions die einzige für die Verbindungsklasse der Goldazide.

Triphenylphosphangold(I)azid kristallisiert als farblose Prismen im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die Struktur besteht aus diskreten Ph₃PAuN₃-Molekülen, die voneinander durch die normalen van der Waals-Abstände getrennt sind. Es existieren keinerlei Gold-Gold-Wechselwirkungen. Der Gold–Stickstoff-Bindungsabstand beträgt 2.100(4) Å und befindet sich somit in der selben Größenordnung, wie z.B. der Pd–N-Abstand in den Verbindungen [Pd(NH₃)₄][Pd(N₃)₄], Pd(Pyridin)₂(N₃)₂ oder Pd(Chinolin)₂(N₃)₂, welcher zwischen 2.037 und 2.056 Å liegt [130,131]. Auch die Pt–N-Bindungslängen in den Verbindungen [Ph₄As]₂[Pt(N₃)₄], [Ph₄As]₂[Pt(N₃)₆] und [*n*-Bu₄N]₂[Pt(N₃)₄X₂] mit X = Cl, Br, I [132,133], welche Werte zwischen 1.97 und 2.122 Å annehmen, liegen im ähnlichen Bereich. Interessant sind die Bindungsabstände in der Azid-Einheit. Hier ist die Bindungslänge von N1–N2 mit einem Wert von 0.995(7) Å geringer als die von N2–N3 mit 1.294(8) Å. Dieses ist sehr erstaunlich und offensichtlich falsch, da die Verhältnisse genau umgekehrt sein sollten. Beobachtet wurde dieses Phänomen bereits bei den oben genannten Azidoplatinaten(II). Eine kristallographische Erklärung dieser "verdrehten" Bindungsverhältnisse ist bislang noch nicht gefunden worden. Ausserdem ist der Wert von 0.995(7) Å für einen N–N-Abstand extrem kurz. Der N1–N2–N3-Bindungswinkel

beträgt bei Ph_3PAuN_3 $171.8(6)^\circ$, dieser ist somit kleiner, als es bei den genannten Pd- bzw. Pt-Verbindungen mit $174.2\text{--}178.3^\circ$ der Fall ist. Die N1–Au1–P1-Einheit ist mit einem Winkel von $176.9(1)^\circ$ nahezu linear. Der Abstand Au1–P1 ist mit $2.2370(9) \text{ \AA}$ kürzer, als die Summe der Kovalenzradien (2.44 \AA).

Abbildung 20 ORTEP-Ansicht von Ph_3PAuN_3 (50% Thermalellipsoide, H-Atome wurden übersichtlichkeitshalber weggelassen)



Die quantenchemischen Betrachtungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 [113] durchgeführt. Eine nähere Beschreibung der verwendeten Methode ist in **Abschnitt 4.8.2** zu finden. In **Tabelle 11** werden die durch Rechnung erhaltenen mit den experimentell bestimmten Daten verglichen. Im Gegensatz zu den durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten N1–N2- und N2–N3-Bindungsabständen befinden sich die berechneten Werte in Übereinstimmung mit den Erwartungen, d.h. die Bindungslänge N1–N2 ist grösser, als die von N2–N3. Beide verwendeten Methoden, B3LYP/LANL2DZ und B3LYP/SDD, liefern

4 Ergebnisse und Diskussion

sehr ähnliche Ergebnisse. Bis auf den P–Au–N1-Bindungswinkel von 164.1 bzw. 176.4° sind alle anderen theoretisch errechneten Abstände und Winkel nahezu gleich. Die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten ist recht gut, mit Ausnahme der N–N-Abstände.

Tabelle 11 Resultate der quantenchemischen Betrachtungen von Ph_3PAuN_3 in Gegenüberstellung mit experimentellen Daten

	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/SDD	exptl. Daten
$-E$ [a.u.]	1000.986935	1336.1493667	
NIMAG	0	0	
z_{pe} [kcal mol $^{-1}$]	181.4	181.4	
$d(\text{Au}-\text{N}1)$ [Å]	2.037	2.031	2.099(4)
$d(\text{P}-\text{Au})$ [Å]	2.384	2.370	2.2369(9)
$d(\text{N}1-\text{N}2)$ [Å]	1.245	1.244	0.996(7)
$d(\text{N}2-\text{N}3)$ [Å]	1.184	1.184	1.294(8)
$\angle(\text{P}-\text{Au}-\text{N}1)$ [°]	164.1	176.4	176.9(1)
$\angle(\text{Au}-\text{N}1-\text{N}2)$ [°]	127.1	128.3	120.4(4)
$\angle(\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3)$ [°]	173.8	173.5	171.8(6)

4.8.2 $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ -Charakterisierung durch spektroskopische Methoden und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie Vergleich mit den Ergebnissen theoretischer Betrachtungen [129]

Die Verbindung wurde als Ausgangssubstanz für weitere Reaktionen nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Kristalle für eine erneute Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [62] stammen allerdings von einer Probe aus den Chemikalienbeständen von Prof. Beck, die dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurde. Die Umkristallisation erfolgte aus Dichlormethan und sehr geringen Mengen an *n*-Pentan unter Lichtausschluss über einen Zeitraum von 3 Wochen bei 5°C. Es bilden sich rote plättchenförmige Kristalle aus. Unter diesen Bedingungen konnte eine weitere Modifikation

dieser Verbindung gewonnen werden. Die Kristalle für die erste röntgenographische Untersuchung wurden aus Dichlormethan / Petrolether bei Raumtemperatur umkristallisiert.

Die Verbindung $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ kristallisiert im monoklinen System der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$. Dagegen wurde bei der ersten Röntgenstrukturanalyse ein tetragonales System in der Raumgruppe $P4/n$ mit $Z = 1$ gefunden [62]. Das Gold-Atom ist praktisch quadratischplanar von vier Stickstoff-Atomen umgeben, wobei der Au1–N1-Bindungsabstand zwischen 2.031(2) und 2.033(2) Å liegt. Bei der ersten Röntgenstrukturanalyse ergab sich ein Au1–N1 Abstand von 2.028 Å. Der Wert für die Bindungslänge von N1–N2 beträgt 1.204(3)-1.220(4) Å (1.222 Å in der ersten Strukturanalyse) und ist somit wie erwartet länger, als die Bindungsdistanz von N2–N3 mit 1.133(4)-1.138(4) Å (1.148 Å in der ersten Strukturanalyse). Der Au1–N1–N2-Bindungswinkel hat Werte von 115.1(2)-116.9(2)°. Die Azid-Einheit ist nicht ganz linear, wie der Winkel von 174.4(3)-175.8(3)° für N1–N2–N3 zeigt, dieser wurde bei der ersten Röntgenstrukturanalyse mit einem Wert von 171.9° ermittelt. Ähnliche Werte finden sich bei Aziden, die kovalent an ein Metall-Atom oder einen organische Rest gebunden sind, bei welchen N1–N2–N3-Winkel von um 170° gefunden werden [134,135].

Die quantenchemischen Betrachtungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 [113] durchgeführt. Für Gold wurden zwei leicht verschiedene Pseudopotential- und Basissätze verwendet. Zu erst wurde das Los Alamos ECP Pseudopotential plus einem double zeta-Valenzbasissatz [136,137,138] für Gold, welcher als LANL2DZ bezeichnet wird und der "Dunning/Huzinaga's full double zeta"-Basissatz für die Elemente der ersten und zweiten Periode (H, C, N) [122] verwendet. Als zweites fand das multielektronen-angepasste quasirelativistische "Stuttgart/Dresden effektive Kern-Potential" (bezeichnet als SDD) plus einem (8s7p6d)/[6s5p3d]-Valenzbasissatz für Gold [139,140,141] und ein "Dunning/Huzinaga's full double zeta"-Basissatz für die Elemente der ersten und zweiten Periode (H, C, N) [122] Verwendung.

Die Volloptimierung der Geometrie und die Frequenzrechnungen wurden auf dem elektronen-korrelierten MP2- und dem B3LYP-Dichtefunktionalniveau durchgeführt [114,118,119,120,121,142,143,144].

Eine Gegenüberstellung der aus den Rechnungen und Experimenten erhaltenen Daten ist in **Tabelle 12** wiedergegeben.

Abbildung 21 Zwei ORTEP-Ansichten des Anions $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ (50%
Thermalellipsoide)

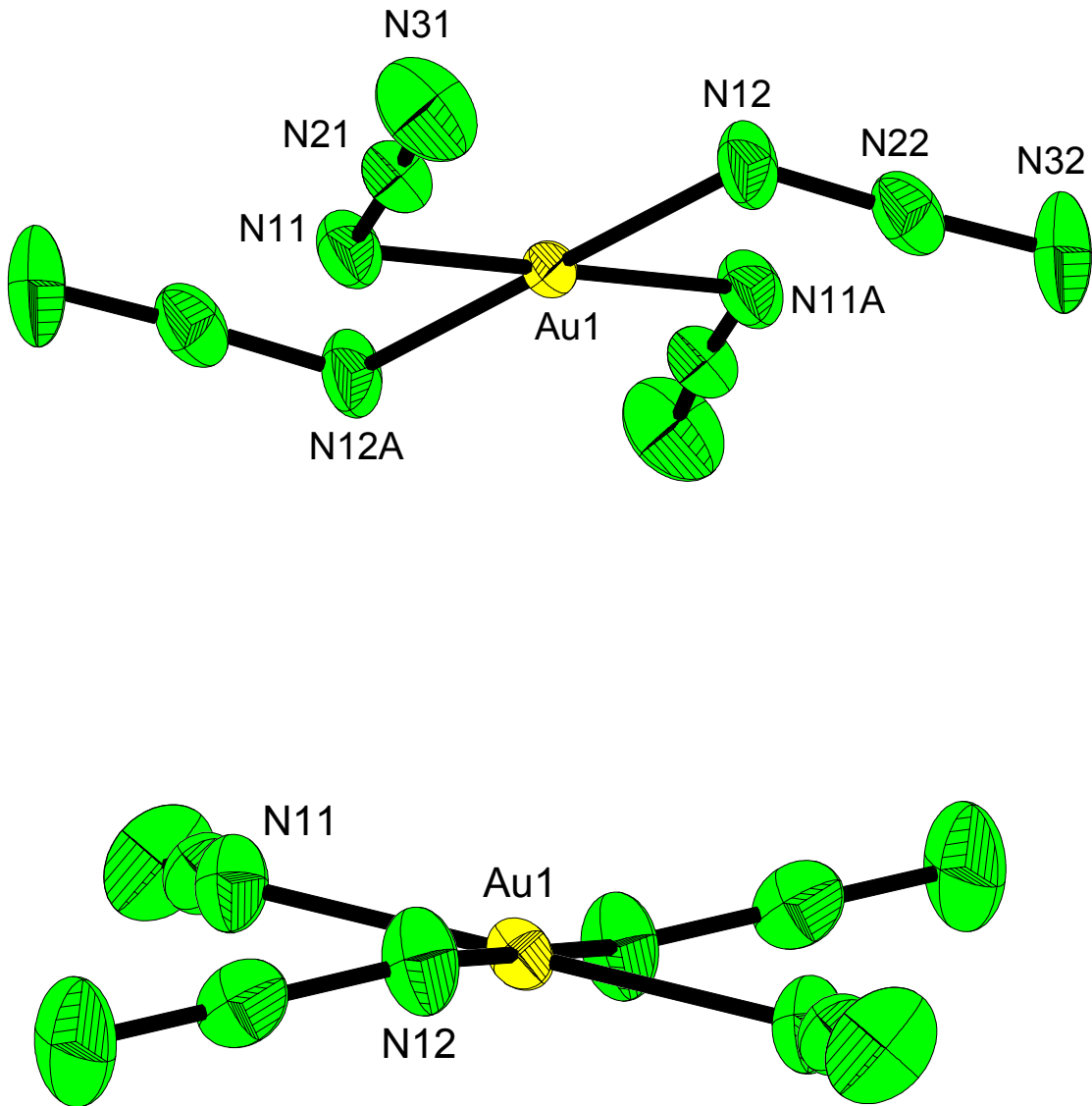
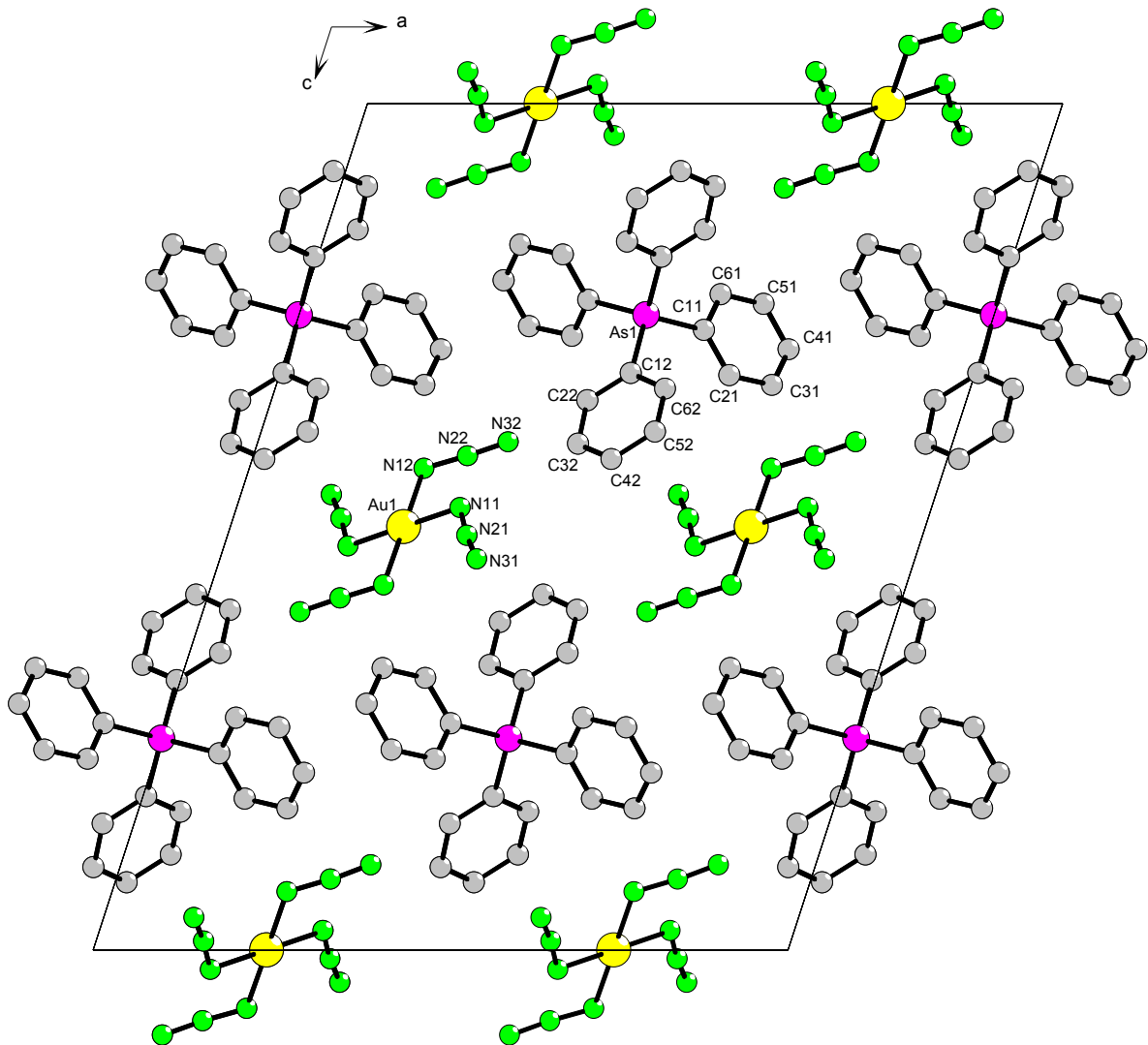


Abbildung 22 Projektion der Elementarzelle von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ entlang der b-Achse



4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12 Rechnungsresultate für das $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ -Anion (C_{4h} Symmetrie) in
Gegenüberstellung mit den experimentell ermittelten Daten

	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/SDD	MP2/SDD	exptl. [53,62] & diese Arbeit
$-E$ [a.u.]	792.155502	792.492071	789.340616	
NIMAG	0	0	0	
zpe [kcal mol $^{-1}$]	29.5	29.6	29.6	
$d(\text{Au}-\text{N}1)$ [Å]	2.095	2.082	2.094	2.03(1) 2.033(2)
$d(\text{N}1-\text{N}2)$ [Å]	1.247	1.248	1.284	1.22(3) 1.220(4)
$d(\text{N}2-\text{N}3)$ [Å]	1.183	1.182	1.212	1.15(3) 1.133(4)
$\angle(\text{Au}-\text{N}1-\text{N}2)$ [°]	119.7	120.5	117.5	116(1) 116.9 (2)
$\angle(\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3)$ [°]	175.1	174.5	171.7	172(2) 174.4(3)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	180 (8)	184 (9/0)	178 (7)	172 (10) (Ra)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	190 (0)	193 (0/40)	170 (0)	188 (9) (Ra)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	219 (50)	220 (52/0)	193 (60)	236 m (IR) 220 w (IR) 236 (8) (Ra)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	329 (0)	348 (0/34)	356 (0)	402 (31) (Ra) 352 m (IR) 402 (32) (Ra)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	353 (0)	363 (0/244)	359 (0)	414 (100) (Ra) 414 (100) (Ra)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	388 (88)	398 (96/0)	405 (108)	432 m (IR) 427 s (IR)
ν [cm $^{-1}$] (Int.) ^a	523 (0)	517 (0/9)	428 (0)	

Fortsetzung Tabelle 12

ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	524 (11)	519 (13/0)	431 (1)	578 s (IR) 575 w (IR)
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	623 (0)	624 (0/51)	432 (0)	614 (2) (Ra)
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	625 (0)	626 (0/17)	628 (0)	
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	646 (18)	645 (22/0)	639 (66)	683 s (IR) 676 (9) (Ra)
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	1258 (354)	1256 (394/0)	1142 (550)	1261/1251 m (IR), 1261 (3) (Ra) 1250 s (IR) 1261 (3) (Ra)
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	1260 (0)	1259 (0/8)	1147 (0)	
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	1999 (2844)	2005 (2908/9)	2220 (4463)	2030 vvs (IR) 2027 s (IR)
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	2005 (0)	2010 (0/328)	2241 (0)	
ν [cm^{-1}] (Int.) ^a	2008 (0)	2015 (0/933)	2250 (0)	2049 (22) (Ra) 2049 (22) (Ra)

^a Nur Frequenzen über 180 cm^{-1} wurden aufgelistet.
IR-Intensitäten in Klammern haben die Einheit km mol^{-1} , Raman-Intensitäten sind in $\text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ angegeben. (IR/Raman)

Die theoretisch berechneten Strukturwerte stimmen im Vergleich mit den experimentell ermittelten recht gut überein. Die Au–N1-, N1–N2- und N2–N3-Abstände sind in den Rechnungen länger als in den Röntgenstrukturen, was sich durch Packungseffekte im Kristall erklären lässt. Die Bindungswinkel sind nahezu identisch. Die drei angewendeten Rechnungsmethoden liefern sehr ähnliche Ergebnisse, teilweise stimmen bei einer Methode die Abstände besser mit den experimentellen Daten überein als bei einer anderen, teilweise sind es die Winkel. Man kann sagen, dass die drei Methoden für diese Verbindung gleichwertige Ergebnisse liefern und somit die gleiche Aussagekraft haben.

4.8.3 Versuche zur Darstellung von weiteren Goldaziden

Reaktionen von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ mit BF_3

Als Ausgangspunkt wurden die in der Literatur [58] beschriebenen Reaktionen wiederholt, in denen eine Lösung von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in CH_2Cl_2 mit BF_3 umgesetzt wurde. In denen unter **Kapitel 5.5.20** beschriebenen Versuchen wird Tetraphenylarsonium-Tetraazidoaurat(III) in CFCl_3 suspendiert und bei Temperaturen zwischen 0°C und Raumtemperatur mit $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ umgesetzt. Es bildet sich ein braunroter Feststoff. Beim Verdampfen des Lösungsmittels im N_2 -Strom erfolgt eine Explosion, bei welcher der Reaktionskolben zerstört wird. Wenn das Lösungsmittel hingegen vorsichtig abpipettiert wird und man zum verbleibenden Feststoff einige Tropfen Nujol gibt, resultiert eine Verfärbung des Stoffes. Das IR-Spektrum dieses Zersetzungsproduktes zeigt nur wenige Banden, darunter eine bei 2034 cm^{-1} , die einer Azid-Schwingung und eine bei 456 cm^{-1} , die einer Au–N-Schwingung zugeordnet werden können.

Wird statt Nujol Chloroform zum braunroten Feststoff gegeben, löst er sich. Nach dem Verdampfen des CHCl_3 entsteht ein braunschwarzer Rückstand, der heftig in der Flamme explodiert. Bei einer Lösung von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in Dichlormethan versetzt mit $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ lässt man über Nacht das Lösungsmittel verdampfen. Es bildet sich an der Wand des Reaktionsgefäßes ein Goldspiegel und geringe Mengen eines braunschwarzen Rückstands, der beim Erhitzen in der Flamme explodiert und nicht eingehender charakterisiert wurde.

Reaktionen von AuCl_3 mit Me_3SiN_3

Wie gefährlich der Umgang mit Goldaziden ist, wird bei der direkten Umsetzung von AuCl_3 , gelöst in CH_2Cl_2 , mit Me_3SiN_3 im Verhältnis 1:3 (**Abschnitt 5.5.21**) erkennbar. Hierbei entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, welcher nach dem vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittels heftig explodiert und den Reaktionskolben vollständig zerstört. Zur möglichen Stabilisierung eines bei dieser Reaktion möglicherweise entstehenden Goldtriazides $\text{Au}(\text{N}_3)_3$ wird ein Äquivalent Pyridin zugesetzt (**Abschnitt 5.5.22**). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein rotorangefarbener Feststoff zurück, der in der Bunsenbrennerflamme nicht explodiert. Lösungen dieser Verbindungen in gängigen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton, DMSO oder Chloroform zersetzen sich sofort, wodurch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Kristallisierungsversuche verhindert

wurden. Im aufgenommenen Raman-Spektrum sind bei 2051 und 1216 cm^{-1} die asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingungen der Azid-Einheit sowie Gold-Stickstoff-Banden bei 432 und 414 cm^{-1} sichtbar. Die einfachste Stickstoffbase, die zur versuchten Stabilisierung herangezogen wird, ist Ammoniak, wobei sich hier allerdings das Problem des sogenannten "Knallgoldes" zeigt. Diesem wird eine Zusammensetzung $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ zugeschrieben und entsteht aus ammoniakalischen Gold-Lösungen [145]. Bei einer typischen Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und NH_3 im Verhältnis 1:1:1 in CH_2Cl_2 (**Abschnitt 5.5.23**) und der anschließenden Isolierung des orangefarbenen Produktes erfolgt eine sehr heftige Explosion, welche die verwendete Glasfritte komplett zerstört. Bei einem weiteren Versuch wird das Produkt nicht völlig getrocknet, sondern noch im feuchten Zustand mit Nujol vorsichtig versetzt und auf KBr-Platten verteilt. Das aufgenommenen IR-Spektrum weist bei 2029, 1262 und 554 cm^{-1} die asymmetrischen, symmetrischen und Deformationsschwingungen der Azid-Gruppe, sowie bei 426 cm^{-1} die Au–N-Streckschwingung auf. Eine weitere Charakterisierung der entstandenen Verbindung ist aufgrund der geringen Stabilität und der Zersetzung in gängigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril nicht möglich. Kristallisationsversuche scheiterten. **Versuch 5.5.24** beschreibt die Reaktion von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und Ph_3P in CH_2Cl_2 . Sowohl IR- als auch Raman-Spektrum des entstandenen und isolierten grau gefärbten Feststoffes zeigen keine Anzeichen einer Azid-Gruppe auf.

Reaktionen von AuCl_3 mit NaN_3

Wird eine siedende wässrige Lösung von AuCl_3 erst mit Pyridin und anschließend mit in wenig Wasser gelöstem NaN_3 im Verhältnis 1:1:3 versetzt, so kann ein orangefarbenes Produkt isoliert werden, welches im IR-Spektrum aufgesplittete asymmetrische N_3^- -Banden bei 2072, 2062, 2034 und 2020 cm^{-1} mit sehr hoher Intensität aufzeigt. Auch die symmetrische Streckschwingung der Azid-Gruppe ergibt sehr starke aufgesplittete Banden bei 1266, 1257, 1250 und 1242 cm^{-1} . Die Gold–Stickstoff-Banden liegen bei Wellenzahlen von 441 und 423 cm^{-1} . Beim ersten Versuch, ein Raman-Spektrum aufzunehmen, explodierte die Probe im Gerät bei einer Laserleistung von 40 mW. Die erfolgreiche Aufnahme eines Raman-Spektrums erfolgt bei einer Leistung von 20 mW. Auch hier ist eine Aufspaltung der asymmetrischen N_3^- -Schwingung bei 2065, 2049 und 2025 cm^{-1} zu beobachten, während die

symmetrische N_3^- -Schwingung bei 1215 cm^{-1} nur eine Bande aufweist. Die ν_{AuN} -Schwingung ist bei 440 cm^{-1} zu finden. Das ^{14}N -NMR Spektrum, welches mit einer in DMSO gelösten Probe aufgenommen wird, zeigt Signale für N_β bei -133 , für N_γ bei -179 und für N_α bei -279 ppm, welches typische Werte für die Resonanzen von kovalent gebundenen Aziden sind. Eine weitere Charakterisierung der Substanz ist aufgrund ihrer Explosivität nicht möglich, womit leider auch keine Elementaranalyse durchgeführt werden kann. Aus den erhaltenen Daten kann man sagen, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein kovalent gebundenes Goldazid handelt, dessen Explosivität durch Stabilisierung von Pyridin, dessen Anwesenheit im IR-Spektrum eindeutig nachweisbar ist, heruntergesetzt, aber nicht gänzlich ausgeschaltet wird.

Zu einem ähnlichen Resultat kommt man bei der **Umsetzung 5.5.26**. Hier wird zu einer $AuCl_3$ -Lösung in CH_2Cl_2 Pyrazin im Verhältnis 1:2 addiert und anschliessend ein Äquivalent NaN_3 als Feststoff zugefügt. Das Raman-Spektrum, welches bei einer Laserleistung von 10 mW aufgenommen wird, zeigt eine asymmetrische Schwingung der Azid-Gruppe bei 2043 und eine symmetrische bei 1226 cm^{-1} . Die Gold–Stickstoff-Bande liegt bei 428 cm^{-1} . Im ^{14}N -NMR Spektrum einer $CDCl_3$ -Lösung zeigen sich Resonanzen bei -133 (N_β), -136 (N -Pyrazin) und bei -171 (N_γ) ppm. Die Verschiebung vom N_α zeigt ein so breites Signal, dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.

Bei der Verwendung von 2,3-Dimethylpyrazin im wässrigen Medium (**Abschnitt 5.5.27**), kann ein beigefarbenes Produkt isoliert werden, welches auch in der Bunsenbrennerflamme nicht explodiert. Das IR-Spektrum zeigt bei 2038 und 1250 cm^{-1} die asymmetrische bzw. symmetrische Azid-Schwingungen. Die Banden bei 456 und 424 cm^{-1} können Gold–Stickstoff-Schwingungen zugeordnet werden. Bei dem Versuch ein Raman-Spektrum mit einer hohen Laserleistung (100 mW) aufzunehmen, wird in die Probe ein Loch gebrannt, ohne dass sie dabei explodiert. Bei einer Laserleistung von 10 mW sind hier wieder Banden bei 2040, 1260 und 406 cm^{-1} sichtbar, die ν_{as} und ν_s von N_3^- bzw. ν_{AuN} entsprechen. Im ^{14}N -NMR Spektrum sind nur zwei Resonanzen erkennbar. Die eine bei -5 ppm ist nicht eindeutig zuzuordnen, während die zweite bei -136 ppm zur Resonanz des N_β gehört. Die Zersetzung der Substanz erfolgt ab einer Temperatur an $85^\circ C$ ohne einen Hinweis auf eine Explosion. Die erhaltene Elementaranalyse deutet auf eine Verbindung der Zusammensetzung $AuCl_2N_3$

hin, welche mit einem Äquivalent 2,3-Dimethylpyrazin stabilisiert ist. Ändert man die Versuchsdurchführung in Bezug auf das Lösungsmittel und verwendet anstelle von Wasser CH_2Cl_2 , so erhält man einen Feststoff roter Farbe, der sich auch bei 85°C zersetzt. Das IR-Spektrum zeigt um zwei Wellenzahlen verschobene Banden für ν_{as} und ν_{s} von N_3^- bzw. ν_{AuN} im Vergleich zum "wässrigen" Produkt. Das bei geringer Laserintensität aufgenommene Raman-Spektrum zeigt die charakteristischen Azid-Banden bei 2035 und 1252 cm^{-1} , sowie die ν_{AuN} -Bande bei 405 cm^{-1} . Das ^{14}N -NMR Spektrum einer Lösung in CDCl_3 zeigt Signale für N_β bei -136 und für N_γ bei -171 ppm. Die Resonanz für N_α ist nicht erkennbar. Über Nacht zersetzt sich die Probe und hinterlässt einen Goldspiegel an der NMR-Röhrchenwand.

Reaktionen von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit NaN_3

Als weiteres interessantes Edukt wird die Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Setzt man diese mit Pyrazin und Natriumazid im Verhältnis 1:3:1 in wässriger Lösung um (**Abschnitt 5.5.28**), so erhält man ein hellbraunfarbenedes Produkt, dass sich ab einer Temperatur von 85°C ohne Explosion zersetzt. Das IR-Spektrum zeigt die Azid-Banden bei 2040 und 1247 cm^{-1} und eine ν_{AuN} -Schwingung bei 468 cm^{-1} . Auch das Raman-Spektrum beinhaltet diese Peaks bei 2043, 1224 bzw. bei 417 cm^{-1} . Die Signale im ^{14}N -NMR Spektrum, welches von einer DMSO-Probenlösung aufgenommen wird, liegen bei -50 (N-Pyrazin), -132 (N_β), -159 (N_γ) und -249 (N_α) ppm. Alle Daten deuten auf ein kovalent gebundenes Gold-Azid hin. Bezieht man dazu noch die Werte der Elementaranalyse mit ein, ergibt sich eine Zusammensetzung der entstandenen Verbindung von Pyrazin $\cdot\text{AuCl}_2\text{N}_3$. Das im Überschuss eingesetzte Pyrazin dient scheinbar zum Abfangen der Säureprotonen. Werden die Eduktverhältnisse $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Pyrazin} : \text{NaN}_3$ zu 1:1:3 verändert und diese Reaktion ebenfalls im wässrigen Medium durchgeführt, so erhält man ein rotorange gefärbtes Produkt, welches sich ab einer Temperatur von 85°C ohne Explosion zersetzt, aber sowohl in der Bunsenbrennerflamme, als auch mit einem Hammer explodiert. Die Schwingungsspektren zeigen die für die Azid-Einheit typischen Banden auf, wobei im Raman-Spektrum auch der ν_{AuN} -Peak bei 435 cm^{-1} erkennbar ist. Das von der DMSO-Lösung aufgenommene ^{14}N -NMR Spektrum zeigt Resonanzen bei -48 (N-Pyrazin), -133 (N_β), -177 (N_γ) und -273 (N_α) ppm. Die Werte für den Kohlenstoff- und den Stickstoffgehalt sind zwar geringer als die

4 Ergebnisse und Diskussion

theoretischen Werte für die Verbindung Pyrazin·Au(N₃)₃, doch ist es vorstellbar, dass ein Stickstoffatom des Pyrazins als H⁺-Fänger dient, während das andere N-Atom am Gold koordiniert, was zu einer Verbindung HCl·Pyrazin·Au(N₃)₃ führt, welche der Elementaranalyse eher entsprechen würde.

Geht man vom Pyrazin zum Aminopyrazin über, findet man ähnliche Ergebnisse (**Abschnitt 5.5.29**). Werden HAuCl₄·3H₂O : Aminopyrazin : NaN₃ im Verhältnis 1:3:1 im wässrigen Milieu umgesetzt, so zeigt das entstehende Produkt in den Schwingungsspektren die typischen Azid-Banden. Das ¹⁴N-NMR Spektrum zeigt die chemischen Verschiebungen für N_β und N_γ bei -132 bzw. -175 ppm. Zusätzlich ist noch ein Signal bei -163 ppm von Aminopyrazin erkennbar. Die gefundenen Werte für den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt liegen auch hier wie schon bei der Pyrazin-Verbindung höher als die theoretischen, doch vermutlich handelt es sich um eine Verbindung des Typs Aminopyrazin·AuCl₂N₃. Auch hier können die Mengenverhältnisse der eingesetzten Komponenten variiert werden. Eine 1:1:3 Umsetzung von HAuCl₄·3H₂O : Aminopyrazin : NaN₃ liefert eine orangefarbene Substanz, welche die für die Azid-Gruppe typischen Banden in den IR- und Raman-Spektren aufzeigt. Das ¹⁴N-NMR Spektrum hat Signale für N_α, N_β und N_γ der Azid-Einheit bei -281, -133 bzw. -177 ppm. Auch hier lässt sich wieder die Doppelfunktion des Aminopyrazins diskutieren. Die Elementaranalyse stimmt zwar nicht genau mit den theoretisch berechneten Werten der einzelnen Elemente überein, doch eine durchaus mögliche Verbindung HCl·Aminopyrazin·Au(N₃)₃ ist denkbar.

Die Reaktion von HAuCl₄·3H₂O mit 2,3-Dimethylpyrazin und NaN₃ im Verhältnis 1:3:1 liefert ein sandfarbenes Produkt, welches im IR-Spektrum die für die Azid-Gruppe normalen asymmetrischen Schwingungen bei 2037 und die symmetrischen bei 1252 cm⁻¹ zeigt. Im Raman-Experiment erscheinen diese Schwingungen bei 2043 bzw. 1258 cm⁻¹. Hier ist auch ν_{AuN} bei 434 cm⁻¹ erkennbar. Das ¹⁴N-NMR Spektrum der DMSO-Lösung zeigt für jedes Stickstoffatom der N₃⁻-Einheit eine Resonanz, -132 (N_β), -175 (N_γ) und -261 ppm (N_α) und -160 ppm für das N-Atom des Dimethylpyrazins. Ausserdem sind noch nicht eindeutig zuzuordnende Signale bei -54, und -184 ppm vorhanden. Der von der Elementaranalyse erhaltene Wert für den Stickstoffgehalt ist mit 11.4% geringer als der, den man mit 16.8 % für eine Verbindung der Zusammensetzung 2,3-Dimethylpyrazin·AuCl₂N₃ erwarten kann,

trotzdem wird diese Substanz vermutet, da sich, wie bereits unter **4.1.3** beschrieben, stets Probleme mit den Stickstoffwerten bei der Elementaranalyse von Azid-Verbindungen ergeben.

Wird Chinolin (C_9H_7N) mit $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$ und NaN_3 (1:1:3) in wässriger Lösung umgesetzt (**Abschnitt 5.5.31**), so erhält man eine hellorange gefärbte Substanz, die in den Schwingungsspektren bei $2037/1257/1250\text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. bei $2070/1238\text{ cm}^{-1}$ (Raman) die Banden für die Azid-Gruppierung zeigt. Auch das ^{14}N -NMR Spektrum zeigt neben den typischen Signalen für N_α (-268 ppm), N_β (-133 ppm) und N_γ (-176 ppm) noch ein Signal bei -163 ppm , welches dem Chinolin-Stickstoff zugeordnet wird. Schwierig gestaltet sich erneut die Interpretation der Elementaranalyse. Die Werte des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes sind mit 27.8% und 1.9% recht hoch, während der Stickstoffgehalt hingegen 23.7% beträgt. Mögliche Zusammensetzungen sind $C_9H_7N \cdot AuCl_2N_3$, $C_9H_7N \cdot AuCl(N_3)_2$ oder $C_9H_7N \cdot Au(N_3)_3$. Die Chlorid-Ionen können nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, da der übliche Nachweis, bei dem mit Ag^+ Silberchlorid ausfällt wird, auch auf N_3^- anspricht, selbst dann, wenn mit HNO_3 angesäuert wird.

Beim Einsatz von Pyridin anstelle von Chinolins bei der Reaktion von $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$ mit NaN_3 (1:1:3) (**Experiment 5.5.32**), sind die erhaltenen Ergebnisse einfacher zu deuten. Im ^{14}N -NMR Spektrum sind die Signale für N_α (-272 ppm), N_β (-133 ppm) und N_γ (-177 ppm) sichtbar, eine zusätzliche Resonanz bei -153 ppm wird dem Stickstoff-Atom des Pyridins zugeordnet. IR-Banden für die asymmetrische Streckschwingung der Azid-Einheit sind bei 2074 , 2059 und 2037 cm^{-1} zu finden, die symmetrischen Schwingungen liegen bei 1265 , 1257 und 1250 cm^{-1} . Die sehr intensive Gold-Stickstoff-Streckschwingung befindet sich bei 440 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum zeigt Banden bei $2065/2050$ für $\nu_{as}N_3^-$ bzw. 1215 cm^{-1} für $\nu_sN_3^-$. Die Werte der Elementaranalyse stimmen recht gut für die Verbindung $C_5H_5N \cdot Au(N_3)_3$ überein. Die Zersetzungstemperatur liegt mit $121^\circ C$ relativ hoch im Vergleich zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Goldazid-Verbindungen.

Ein weiterer Versuch wird mit $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$, 2,2'-Bipyridin und NaN_3 (1:1:3) in H_2O durchgeführt (**Abschnitt 5.5.34**). Die erhaltene Substanz konnte nur unvollständig mit Raman- und ^{14}N -NMR Spektroskopie charakterisiert werden. Beide Methoden deuten auf ein kovalent-gebundenes Gold-Azid hin, nähere Aussagen lassen sich leider nicht treffen.

Zu keinem vernünftigen Resultat kam es bei den unter **Abschnitt 5.5.35** beschriebenen Reaktionen von AuCl_3 mit AgN_3 und Ph_3P . In den aufgenommenen Schwingungsspektren sind keine Azid-Banden erkennbar. Andere Reaktionen (**Abschnitte 5.5.36-5.5.38**) mit $\text{Ph}_3\text{PAuCl} / \text{NaN}_3 / \text{Ph}_3\text{P}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuI} / \text{Me}_3\text{SiN}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuI} / \text{AgN}_3$ wurden nur in Vorversuchen betrachtet und nicht weiter verfolgt.

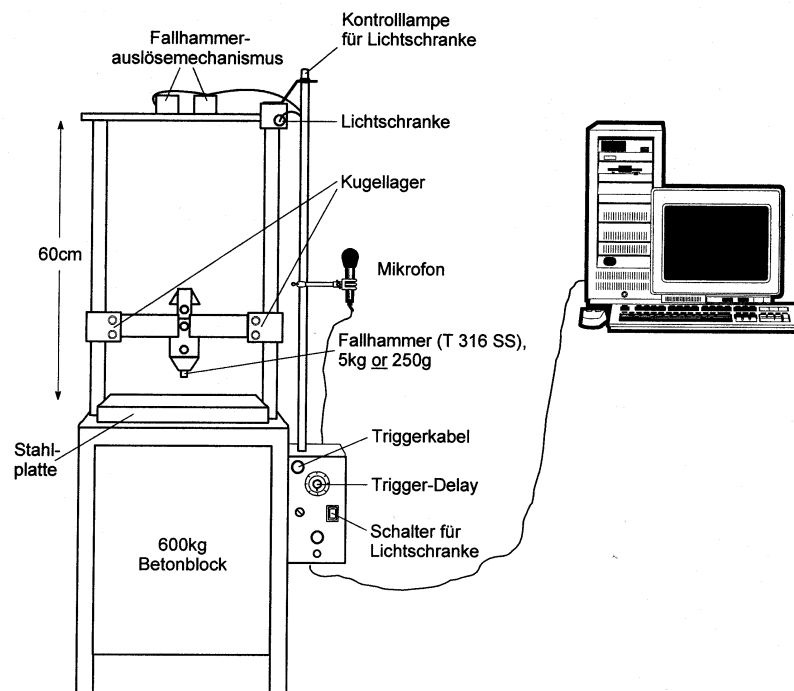
4.9 Fallhammer-Explosionsteststand [146]

4.9.1 Allgemeines

4.9.1.1 Versuchsaufbau

Der schematische Aufbau des Fallhammer-Explosionsteststandes ist in **Abbildung 23** dargestellt. Die Basis des eigentlichen Fallhammers bildet ein 600 kg schwerer massiver Betonblock, in welchem sich zur Stabilisierung des Aufbaues ein Stahlgerüst befindet.

Abbildung 23 Versuchsaufbau des Fallhammer-Explosionsteststandes



Ein 60 cm hoher Metallrahmen beherbergt den Fallhammer-Auslösemechanismus, der durch eine Fernbedienung sowohl innerhalb, als auch ausserhalb des Raumes ausgelöst werden

kann, die Lichtschranke und den Fallhammerschlitten, der durch Kugellager an den senkrechten Metallträgern heruntergleiten kann. Auf dem Betonblock selbst befindet sich eine auswechselbare Stahlplatte, auf der die Proben plaziert werden. Ein kleiner Kasten an der Blockseite beinhaltet die elektronischen Vorrichtungen, wie z.B. die Lichtschrankenkontrolle und den Trigger-Delay-Regler ("Auslöseverzögerungsregler"). Dieser Regler dient dazu, die Zeit zwischen Auslösung der Lichtschranke und Aktivieren des Messprogrammes zu variieren, sodass möglichst nur der Explosionszeitraum aufgezeichnet und somit unnötige Datenspeicherung vermieden wird. Der Abstand zwischen dem Mikrophon (von der Firma Beyerdynamic, Modell M101 N(C)) und des Fallhammeraufprallgebietes wurde auf 140 cm festgelegt. Die Distanz zwischen der Unterkante des Fallhammers und der Aufprall- bzw. Probenzone beträgt 52 cm. Das Gewicht des Fallhammers kann durch den Austausch der Gewichte (250 g oder 5 kg) variiert werden.

4.9.1.2 Software

Für alle durchgeführten Experimente wurde als Mess- und Auswertungssoftware das Basisprogramm HP VEE Version 4.01 (1997) von Hewlett-Packard verwendet. Aus dieser Grundsoftware wurden zwei Programme entwickelt, eines zum Aufzeichnen der Messdaten und ein zweites zum Auswerten der gewonnenen Daten. Hier können u.a. die Werte wie maximale Spannung, maximaler Druckpegel und der maximale absolute Schallpegel bestimmt werden.

4.9.1.3 Durchführung der Messungen

Alle getesteten Substanzen waren Feststoffe und enthielten mindestens eine Azidgruppe: Silber(I)azid, Blei(II)azid, Cyanurazid, 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triazidobenzol (TNTA) [147], 1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzol (DNNTA) [148] und 1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzol (TNMA) [149]. Die beiden Metallazide und das Cyanurazid wurden gezielt für die Explosionsversuche dargestellt (siehe **Experimenteller Teil**), während die drei Nitroazidobenzole aus dem Chemikalienbestand des Arbeitskreises stammten. Die Proben für den Fallhammertest wurden vor den Messungen über Nacht bei 50°C in einem Ofen getrocknet. Die abgewogenen Substanzmengen wurden anschliessend zwischen zwei kleine Sandpapierbögen (Körnung 180) möglichst zentral auf der Stahlplatte unter dem Fallhammer

plaziert. Nach dem Aktivieren der Lichtschanke und des Messprogrammes (verwendete Standardparameter: Scanrate: 200 000; Anzahl der Scans: 65536; Spannungsbereich: ± 1.25 V) wurde der Fallhammer ausserhalb des Raumes durch die Fernbedienung ausgelöst. Die erhaltenen Messdaten wurden abgespeichert und mit dem Auswertungsprogramm bearbeitet. Pro Substanz und Substanzmenge wurden teilweise bis zu 40 Versuche durchgeführt.

4.9.1.4 Theorie zur Versuchsauswertung

Bei der Ausbreitung von Schallwellen wird Energie übertragen. Die mittlere Energie, die dabei pro Zeiteinheit durch eine Einheit der Wellenfläche übertragen wird, wird als Schallstärke oder auch Schallintensität bezeichnet. Die Schallstärke ist eine physikalische Grösse mit der Einheit $[\text{W}\cdot\text{m}^{-2}]$. Oft wird die Intensität auch als Pegel angegeben. Für den Schallstärkepegel (objektiver Pegel), kurz Schallpegel genannt, gilt demnach:

$$\text{Schallstärkepegel} = 10 \cdot \log(I/I_0)$$

I_0 ist hierbei die Normintensität (Hörschwelle bei 1000 Hz) mit $I_0 = 10^{-12} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Obwohl der Pegel eine dimensionslose Zahl ist, wird ihm als Einheit das deziBel [dB] gegeben. Man kann diese Gleichung auch etwas umformulieren und statt der Intensität den Schalldruck einsetzen, woraus folgende Gleichung resultiert:

$$\text{Schallpegel} = 20 \cdot \log(p/p_0) \quad , p_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$$

Die spezifischen Daten des eingesetzten Mikrophons sind $1.3 \text{ mV} \hat{=} 1 \text{ Pa}$.

Hier nun ein kleines Rechenbeispiel: wenn das Mikrophon durch ein verursachtes Geräusch eine Spannung von 1.25 V misst, entspricht dieses anhand der spezifischen Mikrofondaten einem Schalldruck von 961.5 Pa . Setzt man diesen Wert in die auf dem Druck basierende Gleichung des Schallpegels ein, so erhält man einen Wert für die Schallstärke von 153.6 dB .

Diese Gleichungen und spezifischen Mikrofondaten wurden in das Auswertungsprogramm integriert, so dass dieses automatisch die entsprechenden Werte für die maximale Spannung, den maximalen Druckpegel und den maximalen absoluten Schallpegel errechnet bzw. anzeigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.9.2 Ergebnisse der Fallhammerexplosionsversuche für die Verbindungen Silber-, Blei- und Cyanurazid, 1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzen, 1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzen und 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triazidobenzen

Tabelle 13 Mittelwerte des maximalen absoluten Schallpegels in [dB] in Abhängigkeit von Substanzen und Substanzmenge

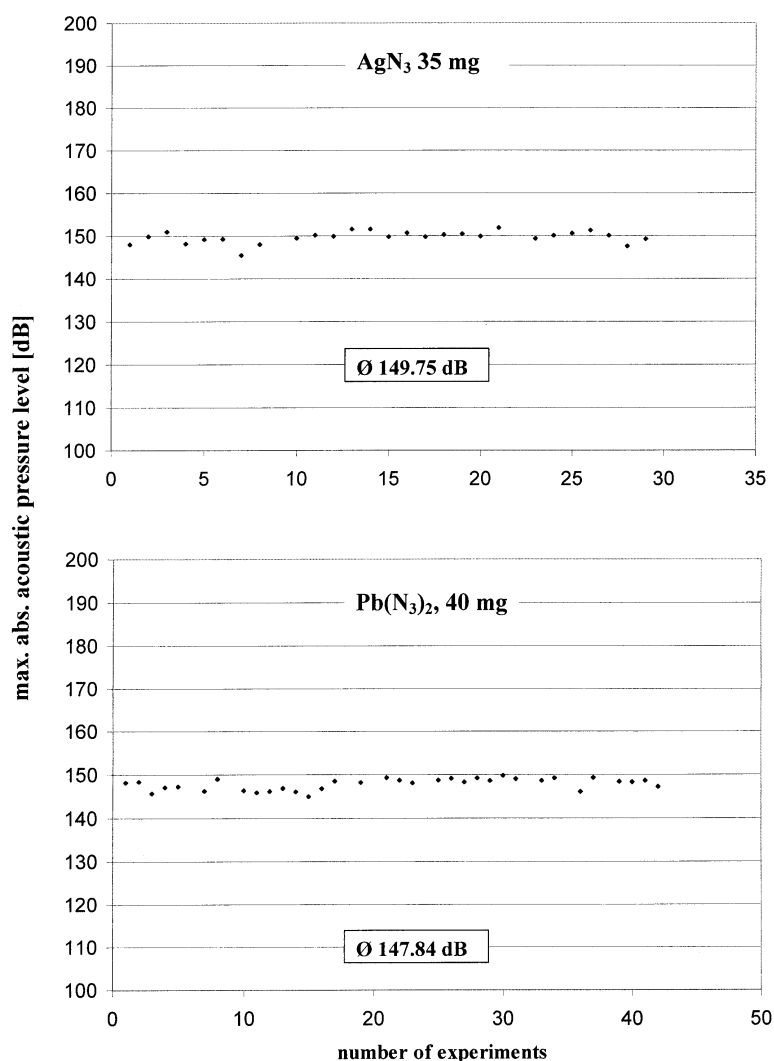
Substanz	Einwaage [mg]	Mittelwert des max. abs. Schallpegel [dB]
AgN ₃	35	149.75
Pb(N ₃) ₂	40	147.84
(N ₃ CN) ₃	10	140.09
	20	148.72
	30	152.28
1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzen (TNMA)	10	141.06
	20	149.58
	30	151.96
1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzen (DNMA)	10	147.61
	20	151.24
1,3,5-Trinitro-2,4,6-triazidobenzen (TNMA)	10	146.28

4 Ergebnisse und Diskussion

Für jede Substanz und jede Menge wurden zwischen 5 und 40 Fallhammertests (number of experiments) durchgeführt. Die Mittelwerte der maximalen absoluten Schallpegel sind in **Tabelle 13** aufgelistet.

Abbildung 24 zeigt die max. abs. Schalldruckpegel-Diagramme (max. abs. acoustic pressure level) für Silber- und Bleiazid. Der durchschnittliche Wert für Silberazid ist höher als für Bleiazid, obgleich die Menge geringer ist. Dies zeigt, dass AgN_3 ein kraftvollerer Detonator ist als $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, was auch den Literaturangaben entspricht [150].

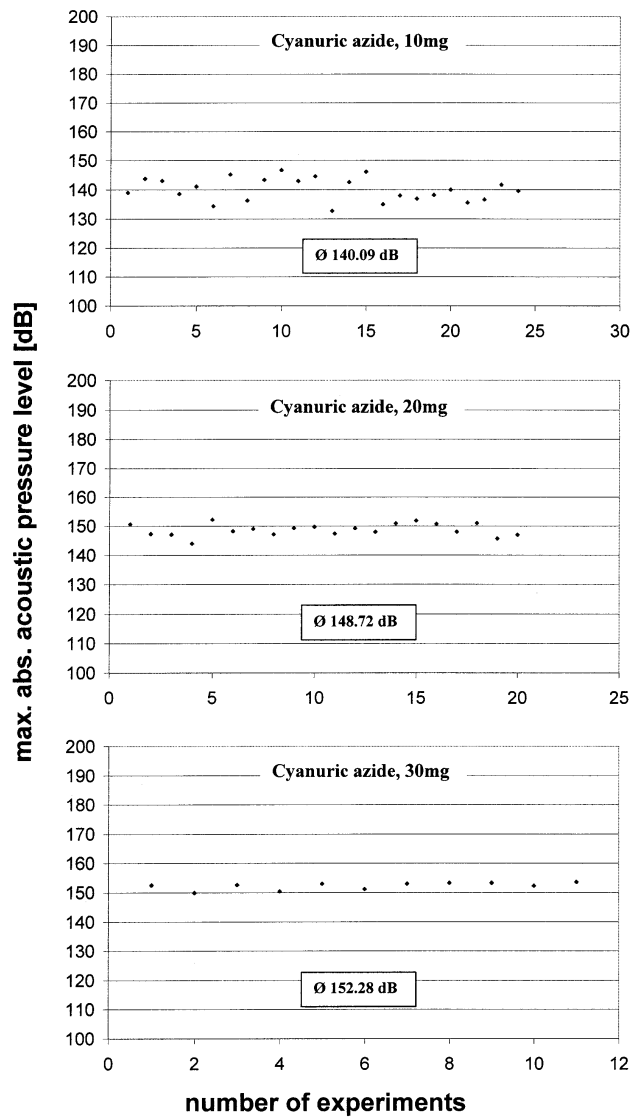
Abbildung 24 Resultate (max. abs. Schalldruckpegel) der Fallhammertests für AgN_3 und $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$



4 Ergebnisse und Diskussion

Cyanurazid ist anscheinend ein noch stärkerer Explosivstoff als Silber- und Bleiazid. Eine Explosion von 20 mg Cyanurazid hat fast die gleiche Lautstärke wie eine durch 40 mg $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ oder durch 35 mg AgN_3 verursachte Detonation. Die grosse Varianz des Schalldruckpegels bei einer Substanzmenge von 10 mg ist verständlich, da sich ein Einwaagefehler bei geringeren Substanzmengen drastischer auswirkt, als bei grösseren. Die Resultate der Explosionstests für Cyanurazid für die Mengen 10, 20 und 30 mg sind in **Abbildung 25** gezeigt.

Abbildung 25 Resultate (max. abs. Schalldruckpegel) der Fallhammertests für Cyanurazid



4 Ergebnisse und Diskussion

Neben den anorganischen Verbindungen, welche oben beschrieben sind, wurden einige Nitrophenylazide getestet. Selbst die schwächste dieser organischen Explosivstoffe ist kraftvoller als AgN_3 oder $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Die Reihenfolge des Schallpegels ist $\text{TNMA} < \text{DNMA} < \text{TNTA}$, wobei die Werte für DNMA und TNTA sehr ähnlich sind. **Abbildung 26** zeigt die Resultate für 1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzol, **Abbildung 27** für 1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzol und **Abbildung 28** einen Vergleich von TNMA, DNMA und TNTA für eine jeweilige Substanzmenge von 10 mg.

Abbildung 26 Resultate (max. abs. Schalldruckpegel) der Fallhammertests für 1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzol

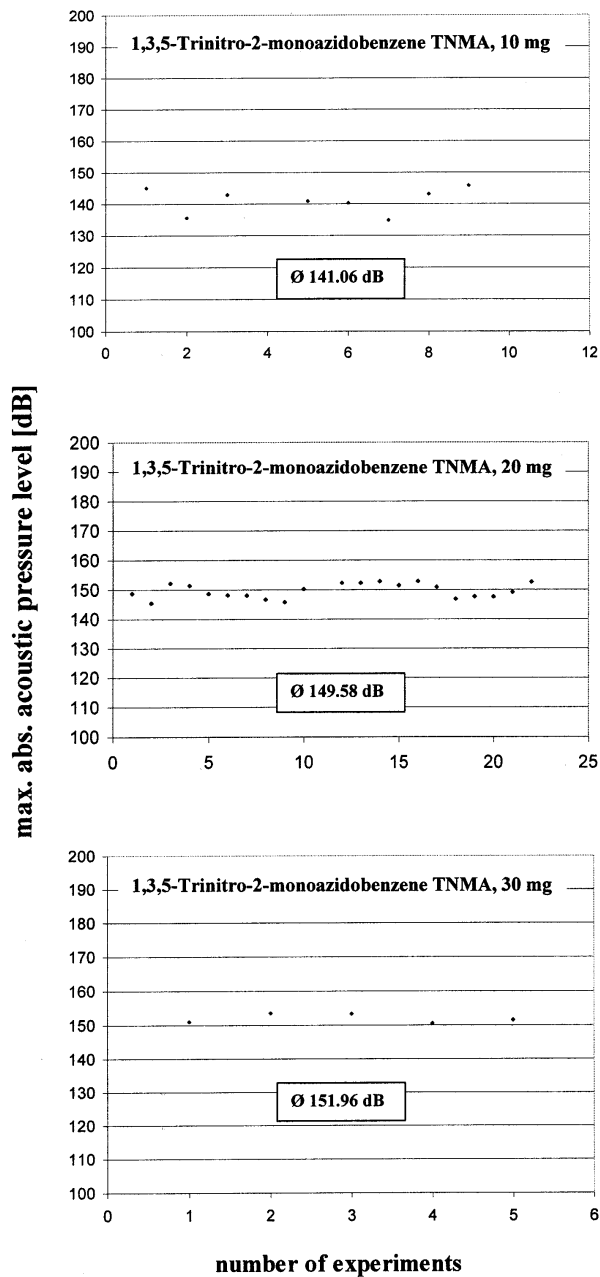
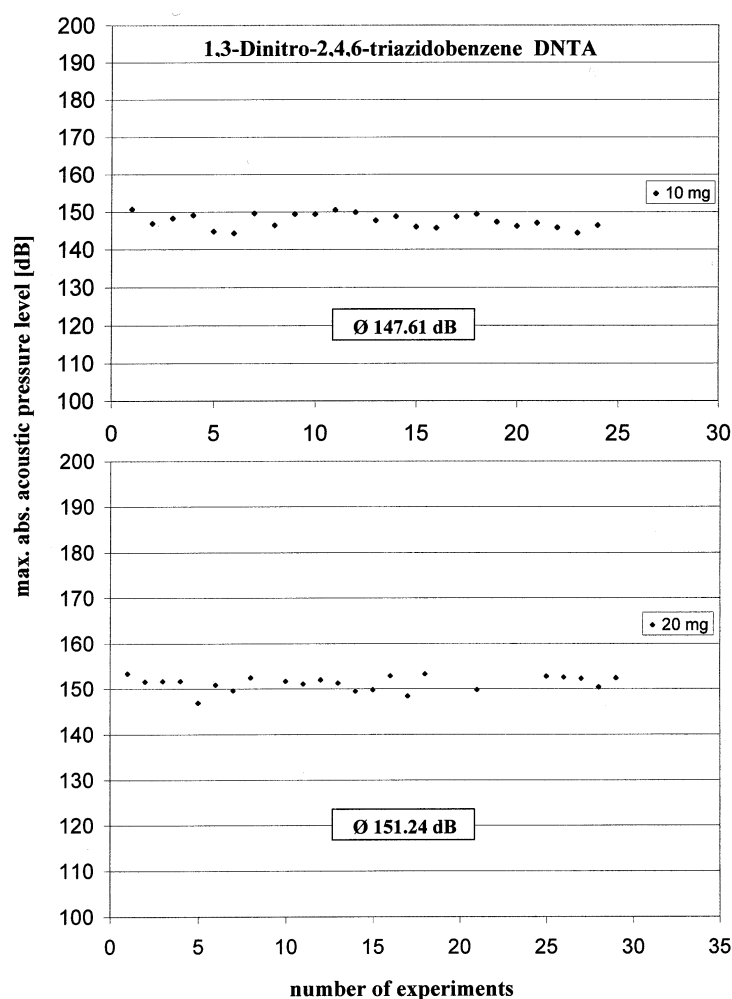


Abbildung 27 Resultate (max. abs. Schalldruckpegel) der Fallhammertests für 1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzene

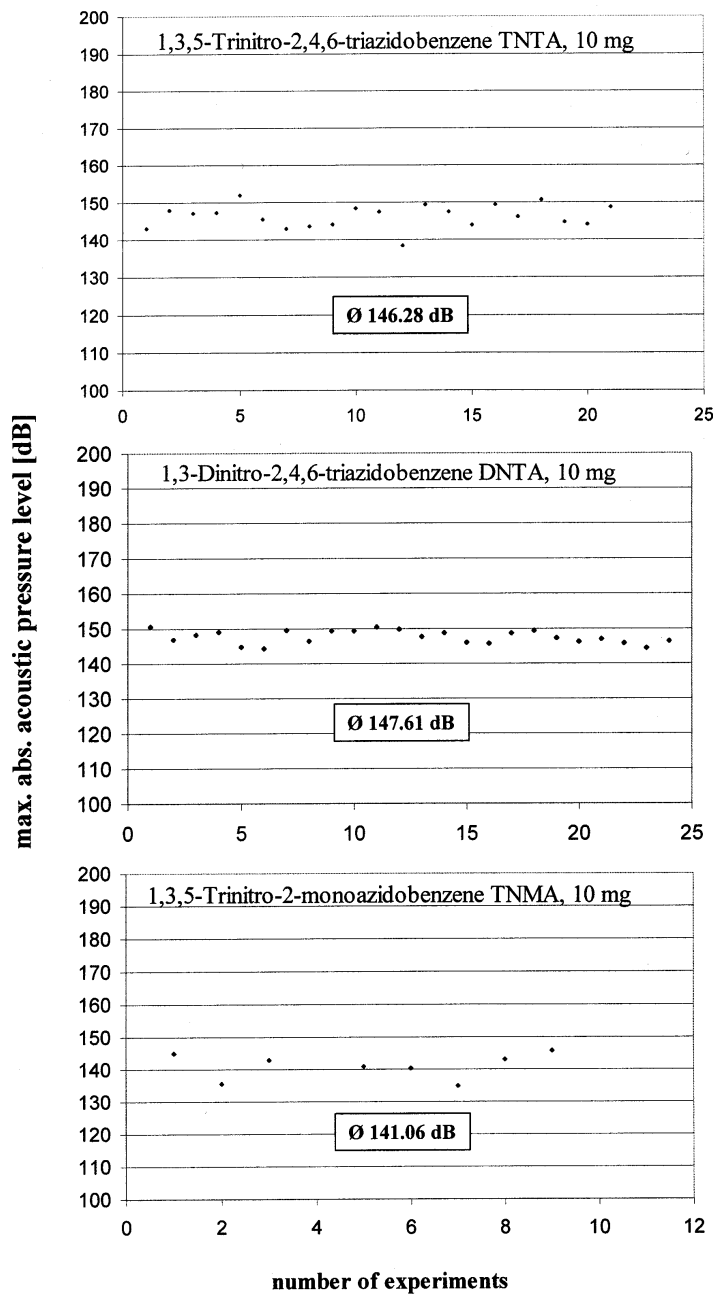


Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der entworfene Fallhammer als ein nützliches Werkzeug für Forschungszwecke herausgestellt hat. Die gemessenen Werte der maximalen absoluten Schallpegel ergeben eine wertvolle qualitative Skala über die Explosionsfähigkeit von potentiellen zur Untersuchung stehenden Explosivstoffen. Selbst die schwächste der untersuchten organischen Explosivstoffe (TNMA) ist kraftvoller als AgN_3 oder $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, wenn man den Schallpegel als Massstab für die Detonationsenergie betrachtet. Jedoch ist es nicht eindeutig, ob man den Schallpegel direkt mit der Detonationsenergie korrelieren kann. Trotzdem wurde bereits in der Literatur beschrieben [151], dass der Fallhammeraufpralltest einfach durchzuführen sei, aber die Resultate aus verschiedenen Laboratorien nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können. Trotzdem ist diese Methode eine relativ leichte und geradlinige Technik, um qualitativ die Detonationsfähigkeit von verschiedenen in

4 Ergebnisse und Diskussion

der Entwicklung stehenden Explosivstoffen abzuschätzen. Es muss betont werden, dass die von dem Fallhammer gelieferten Ergebnisse von sehr qualitativer Natur sind.

Abbildung 28 Resultate (max. abs. Schalldruckpegel) der Fallhammertests für TNMA, DNTA und TNTA für jeweils 10 mg Substanzmenge



5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken

Die präparativen Arbeiten bezüglich der Blei-Verbindungen werden aufgrund der teilweisen hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Zwischenprodukte unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Alle Glasgeräte werden vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt. Das Ein- und Umfüllen der Verbindungen erfolgt unter Zuhilfenahme der Schlenk-Technik. Die Kristallisationen der Verbindungen finden allerdings an Luft statt.

Versuche, in denen mit Wasser bzw. Spuren davon gearbeitet wird, werden ohne Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Um beim Arbeiten mit explosiven Stoffen, wie z.B. Aziden, besonders Silber- und Goldazide, den grösstmöglichen Schutz zu gewährleisten, wird mit Vollgesichtsschutz, geeignetem Hörschutz, einem Ledermantel und Lederhandschuhen gearbeitet. Nach Möglichkeit werden die Umsetzungen in PE-Gefässen hinter Explosionsschutzschilden durchgeführt und für die Aufarbeitung und Isolierung nur Plastik- bzw. Teflon[®]-Gerätschaften verwendet. Die Trocknung der Substanzen erfolgt in Plastik-Exsikkatoren über Calciumchlorid. Die explosiven wie auch die potentiell explosiven Stoffe werden in Stahlkäfigen gelagert. Das Reinigen der verwendeten Geräte und die Vernichtung der Substanzen erfolgt mit einer wässrigen KOH-Lösung.

Abbildung 29 Sicherheitsvorkehrungen für den Umgang mit potentiell explosiven Substanzen



Für den **Versuch 5.5.17b**, in welchem mit SO_2 als Lösungsmittel gearbeitet wird, findet ein Zweikugelkolben als Reaktionsgefäß Verwendung. Er hält einen Druck von mindestens 7 bar stand. Die Aufnahmekapazität pro Kugel beträgt 15-20 mL. Zur Abtrennung von Feststoffen ist der Spezialkolben mit einer inkorporierten Fritte ausgestattet, wobei beide Kugeln mit je einem PTFE-Ventil zugänglich und absperrenbar sind (**Abbildung 30**). Das SO_2 wird unter Zuhilfenahme einer Vakuum-Druck-Metallanlage (**Abbildung 31**) aus Edelstahl einkondensiert. Die Verbindung zwischen Reaktionsgefäß und Anlage wird durch Swagelok[®]-Schraubverbindungen mit Teflon[®]-Dichtungen hergestellt. Dadurch kann ohne Schlifffett gearbeitet werden.

Abbildung 30 **Zweikugelkolben**

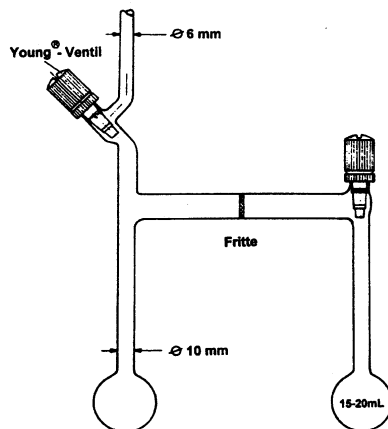
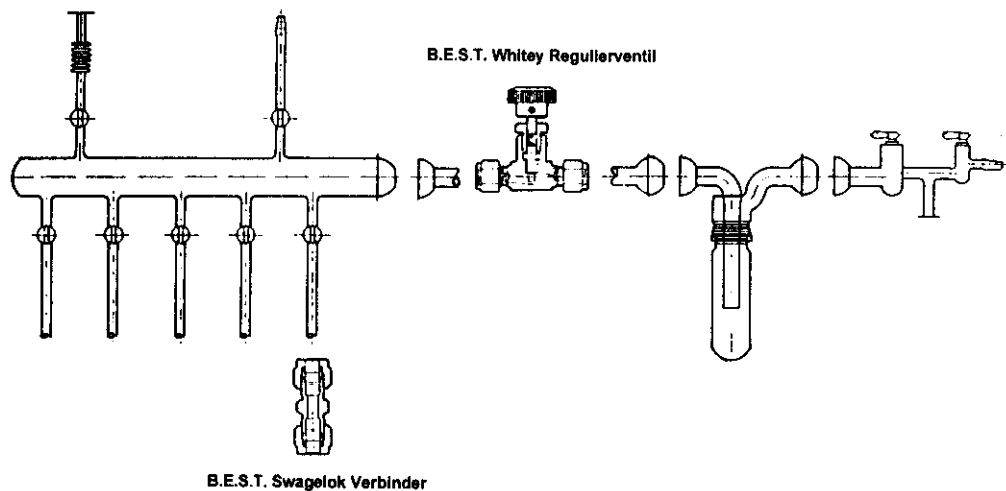


Abbildung 31 **Vakuum-Druck-Metallanlage**



5.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen können entweder über den Handel bezogen oder nach Literaturvorschriften hergestellt werden (**Tabelle 14**). In einigen Fällen werden die Vorschriften modifiziert, diese sind dann in **Abschnitt 5.4** aufgeführt. In **Tabelle 15** sind die verwendeten Lösungsmittel, die nach Literaturvorschrift [152] gereinigt und getrocknet werden, aufgeführt.

Tabelle 14 Ausgangsverbindungen

Substanz	Herkunft	Reinigung
PbCl ₂	Riedel-de Haën	
PbBr ₂	Aldrich	
Pb(NO ₃) ₂	Aldrich	
Ph ₃ PbCl	Heraeus	
Ph ₄ Pb	Merck	
(CH ₃ COO) ₄ Pb	Aldrich	
HAuCl ₄ · 3H ₂ O	Merck, Degussa	
AuCl ₃	Merck, Degussa	
Mg	Merck	
Li	Merck	
<i>n</i> -BuLi	Aldrich	
NaN ₃	Fluka	
NaI	Merck	
AgNO ₃	Merck	
CdCl ₂	Merck	1 Woche trocknen bei 160°C
Me ₃ SiN ₃	Aldrich	Destillation
BF ₃ · Et ₂ O	Aldrich	
Ph ₃ P	Fluka	
Ph ₄ PBr	Aldrich	
Ph ₄ PCl	Aldrich	
Ph ₄ AsCl	Aldrich	
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ NBr	Aldrich	
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ NCl	Aldrich	
HNO ₃ , rauchend	Fluka	
C ₆ F ₅ H	Fluorochem, ABCR	
C ₆ F ₅ I	Fluorochem, ABCR	
C ₆ F ₅ Br	Aldrich	
MesBr	Aldrich	Destillation
EtBr	Aldrich	Destillation
Hydrazinhydrat	Fluka	
Cyanurchlorid	Fluka	
Pyrazin	Aldrich	

Fortsetzung Tabelle 14

2,3-Dimethylpyrazin	Merck
Aminopyrazin	EGA Chemie
Chinolin	Merck
2,2'-Bipyridin	Merck

Tabelle 15 Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herkunft	Reinigung	Trocknung
Aceton		Destillation	P ₄ O ₁₀
Acetonitril	Grüssing	Destillation	P ₄ O ₁₀
Benzen		Destillation	Na
Chloroform		Destillation	P ₄ O ₁₀
CDCl ₃	Merck		
CFC ₃ , R-11	Merck		
Dichlormethan	Merck	Destillation	P ₄ O ₁₀
Diglyme	Merck	Destillation	Na
DMSO	Riedel-de Haën	Destillation	CaH ₂
DMSO-D ₆	Aldrich		
Et ₂ O		Destillation	Na
Ethanol		Destillation	CaO
n-Hexan		Destillation	Na
n-Pentan		Destillation	Na
Petrolether		Destillation	Na
Pyridin	Merck	Destillation	KOH
SO ₂	Messer Griesheim	Kondensation	CaH ₂
THF		Destillation	Na
Toluol		Destillation	Na

5.3 Analysenmethoden

5.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Alle chemischen Verschiebungen in der δ -Skala sind in ppm mit Hochfeldverschiebung negativ (–) und Tieffeldverschiebung positiv (+) angegeben.

5.3.1.1 ¹H-NMR Spektroskopie

Die ¹H-NMR Spektren wurden an einem EX400 Gerät der Firma JEOL mit einer Anregungsfrequenz von 400 MHz gemessen. Als Standard diente (CH₃)₄Si.

5.3.1.2 ^{13}C -NMR Spektroskopie

Zur Messung der ^{13}C -Kerne wurden JEOL GSX270 bzw. EX400 Geräte verwendet mit den Anregungsfrequenzen 67.9 bzw. 100.6 MHz. Das $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR Spektrum wurde mit einem JEOL 400 Eclipse Gerät aufgezeichnet. Als Standard diente $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

5.3.1.3 ^{14}N -NMR Spektroskopie

Die ^{14}N -NMR Spektren wurden an einem EX400 Gerät der Firma JEOL mit einer Anregungsfrequenz von 28.9 MHz gemessen. Als Standard wurde Nitromethan verwendet.

5.3.1.4 ^{19}F -NMR Spektroskopie

Die ^{19}F -NMR Spektren wurden auf einem JEOL EX400 gemessen mit einer Anregungsfrequenz von 376.5 MHz. Für das ^{19}F -*J*-aufgelöste 2D-Spektrum wurde ein VARIAN Mercury-200 Gerät verwendet. Als Standard diente CFCl_3 .

5.3.1.5 ^{207}Pb -NMR Spektroskopie

Zur Messung der ^{207}Pb -Kerne wurden JEOL GSX270 bzw. EX400 Geräte verwendet mit den Anregungsfrequenzen 56.5 bzw. 83.6 MHz. Als Standard diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit $\delta = -2961$ in D_2O bezogen auf $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ($\delta = 0$).

5.3.2 Röntgenstrukturanalyse

5.3.2.1 Mes_3PbBr und $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$

Alle Daten wurden auf einem SIEMENS P4 Diffraktometer mit einem SMART Area-Detektor unter Benutzung von monochromatischer Mo-K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Absorptionskorrekturen wurden mit SADABS durchgeführt. Kristallographische Berechnungen wurden unter Benutzung der SHELXS97 [153] und SHELXL97 [154] Programmsysteme durchgeführt.

5.3.2.2 [Ph₄E]₂[Pb₃Br₈] (E = P, As), [Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN und (C₆F₅)₄Pb

Die Röntgendaten dieser Verbindungen wurden auf einem ENRAF NONIUS CAD4 Diffraktometer mit einer monochromatischen Mo-K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS86 [155]) gelöst und mit "full-matrix least squares" Prozeduren mit Hilfe von SHELXL93 [156] verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert.

5.3.2.3 [Ph₄As][Au(N₃)₄] und Ph₃PAuN₃

Die Röntgendaten von [Ph₄As][Au(N₃)₄] wurden auf einem STOE IPDS Diffraktometer unter Benutzung von monochromatischer Mo-K_α Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Daten für Ph₃PAuN₃ wurden auf einem NONIUS KAPPA-CCD Diffraktometer mit einer rotierenden FR591 Anode unter Benutzung von monochromatischer Mo-K_α Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97 [153]) gelöst und mit "full-matrix least squares" Prozeduren mit Hilfe von SHELXL97 [154] verfeinert. Wasserstoff-Atome wurden auf chemisch sinnvolle Positionen berechnet.

5.3.3 Schwingungsspektroskopie

5.3.3.1 Infrarotspektroskopie

Infrarot-Spektren wurden an einem NICOLET 520 FT-IR und an einem PERKIN ELMER 983 G IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden entweder auf KBr-Platten, als KBr-Presslinge oder als Nujolverreibung zwischen CsI-Platten vermessen. In **Tabelle 16** sind die benutzten Abkürzungen für die Bandenintensitäten und in **Tabelle 17** die Schwingungsarten aufgeführt.

5.3.3.2 Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme von Raman-Spektren stand ein Gerät Spektrum 2000R NIR FT-Raman der Firma PERKIN ELMER zur Verfügung, ausgestattet mit einem Nd:YAG-Laser mit einer maximalen Leistung von 750 mW. Die Anregungswellenlänge lag bei 1064 nm. Entsprechend

5 Experimenteller Teil

der Stabilität der Proben konnte die Laserleistung variabel eingestellt werden. Zur Aufnahme hochexplosiver Substanzen wurde zum Schutz der optischen Einrichtungen ein Laserlicht-durchlässiger Schutzschild verwendet. In den Raman-Datenlisten sind die relativen Intensitäten in Klammern gesetzt angegeben, wobei dem intensivsten Peak der Wert 100 zugeordnet wurde. Die Daten sind als Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben. In **Tabelle 17** sind die Schwingungsarten aufgeführt.

Tabelle 16 Bandenintensitäten und -formen

Abkürzung	Bezeichnung	Intensität / Gestalt
vw	very weak	sehr schwach
w	weak	schwach
m	medium	mittel
s	strong	stark
vs	very strong	sehr stark
sh	shoulder	Schulter
br	broad	breit

Tabelle 17 Schwingungsarten

Abkürzung	Schwingungsart
v	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung in der Ebene "in plane"
γ	nichtebene Deformationsschwingung "out of plane"
as	antisymmetrisch
s	symmetrisch

5.3.4 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit einem FINNIGAN MAT 95Q Spektrometer mit folgender Ionisierungsmethode aufgenommen: EI.

5.3.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden an einem BÜCHI B540 Schmelzpunktgerät bestimmt.

5.3.6 Berechnungsmethoden

Ab initio und DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 [113] und semiempirische PM3 Rechnungen mit dem Programmpaket HyperChem [93] durchgeführt.

5.3.7 Elementaranalyse

Zur Mikroanalyse diente ein C,H,N-Analysator VARIO EL.

5.4 Darstellung wichtiger Ausgangskemikalien

5.4.1 Mesityllithium, MesLi [157]

Zu einer Mischung aus Lithiumstückchen (0.10 g, 13.8 mmol) in 10 mL Et₂O wird Mesitylbromid (1.25 g, 6.3 mmol), gelöst in 10 mL Et₂O, gegeben. Während der Zugabe wird das Reaktionsgefäß in ein Ultraschallbad gehängt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 3 h mit Ultraschall beschallt. Die Mischung wird ohne weitere Manipulationen für Folgereaktionen verwendet.

5.4.2 Pentafluorphenylmagnesiumbromid, C₆F₅MgBr [158]

Zu einer Mischung von Magnesiumspänen (0.6 g, 25.0 mmol) in 40 mL Et₂O wird langsam Brompentafluorbenzen (6.17 g, 25.0 mmol) getropft. Während der Zugabe wird die Reaktionsmischung vorsichtig unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur der Reaktion weitere 12 h auf ca. 35°C gehalten. Die Mischung wird ohne weitere Manipulationen für Folgereaktionen verwendet.

5.4.3 Pentafluorphenyllithium, C₆F₅Li [159]

Zu einer Lösung von Pentafluorbenzen (1.00 g, 6.0 mmol) in 30 mL Et₂O, welche auf –78°C gekühlt wird, wird *n*-BuLi in Hexan (2.4 ml einer 2.5 M Lösung, 6.0 mmol) vorsichtig addiert. Die Reaktionsmischung wird ohne weitere Manipulationen für Folgereaktionen verwendet und ständig auf –78°C gekühlt.

5.4.4 Mesitylmagnesiumbromid, MesMgBr

Magnesiumspäne (0.99 g, 40.9 mmol) werden in 50 mL THF bei Raumtemperatur vorgelegt. Mesitylbromid (8.14 g, 40.9 mmol) wird langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird ohne weitere Manipulationen für Folgereaktionen verwendet.

5.4.5 Aktiviertes Natriumazid, NaN₃* [160]

Natriumazid (10.00 g, 150.0 mmol) wird in einer Reibschale kräftig mit 0.5 mL Hydrazin-Hydrat verrieben und über Nacht offen stehen gelassen. Anschliessend wird die Mischung in wenig H₂O gelöst und mit viel Aceton wieder gefällt. Man filtriert über eine Fritte und wäscht den Rückstand mit Methanol und Diethylether. Das erhaltene Produkt wird im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet.

Ausbeute: 7.41 g (73%)

5.4.6 Silberazid, AgN₃ [161]

AgNO₃ (3.97 g, 23.4 mmol) und NaN₃ (1.52 g, 23.4 mmol) werden jeweils in 50 mL H₂O gelöst. Die NaN₃-Lösung wird vorsichtig unter kräftigem Rühren zur AgNO₃-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe für weitere 10–20 min gerührt. Anschliessend wird abfiltriert und mit viel H₂O, Ethanol und CFC₃ gewaschen. Das feuchte Produkt verteilt man vorsichtig auf mehrere Plastikschaalen und trocknet es im Exsikkator über P₄O₁₀ oder für einige Stunden im Trockenschrank bei 50°C, wobei AgN₃ unter Lichtausschluss gelagert werden sollte.

Ausbeute: 3.00 g (86%)

5.4.7 Tetraphenylphosphoniumtrichloroplumbat(II), [Ph₄P][PbCl₃] [29]

PbCl₂ (1.07 g, 3.9 mmol) und [Ph₄P]Cl (1.5 g, 4.0 mmol) werden in 100 mL Acetonitril 1 h auf 70°C erwärmt. Die Lösung wird anschliessend im warmen Zustand von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert und das klare Filtrat bei -20°C gelagert. Es fällt ein farbloser Feststoff aus, welche abgefiltert und im Vakuum getrocknet wird. Das Filtrat wird eingeeengt und erneut auf -20°C gekühlt.

Ausbeute: 1.22 g (49%)

Elementaranalyse:	farbloser Feststoff	Gef. C 43.7%	H 3.2%	
	Kristalle aus CH ₃ CN	Gef. C 44.6%	H 3.4%	N 1.8%
	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₃ P ₁ Pb ₁ [652.96]	Ber. C 44.2%	H 3.1%	
	C ₂₆ H ₂₃ Cl ₃ N ₁ P ₁ Pb ₁ [694.01]	Ber. C 45.0%	H 3.3%	N 2.0%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 3169 w, 3089 w, 3061 m, 3010 m, 2692 w, 2251 m, 2208 w, 1998 w, 1919 w, 1825 w, 1781 w, 1687 w, 1629 sh, 1617 w, 1586 s, 1575 sh, 1483 s, 1437 vs, 1409 sh, 1381 w, 1337 m, 1317 m, 1279 sh, 1187 m, 1164 m, 1110 vs, 1083 sh, 1073 w, 1027 m, 997 s, 979 sh, 943 w, 918 w, 865 w, 854 w, 846 w, 761 sh, 755 s, 726 vs, 690 vs, 616 m, 526 vs, 454 m, 434 w, 392 w und 381 w.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm⁻¹: 3163 (3), 3140 (3), 3059 (61), 2921 (2), 2249 (2), 1585 (54), 1574 (20), 1483 (2), 1438 (5), 1336 (3), 1318 (3), 1186 (13), 1162 (17), 1096 (23), 1027 (39), 1000 (100), 927 (3), 849 (2), 759 (2), 726 (7), 678 (22), 616 (16), 534 (3), 281 (13), 252 (29), 220 (26), 198 (25) und 111 (73).

²⁰⁷Pb-NMR (56.5 MHz) δ = 430 (DMSO-D₆), 1264 (DMF).

5.4.8 Ethylmagnesiumbromid, EtMgBr

Zu einer Mischung von Magnesiumspänen (2.92 g, 120.0 mmol) in 35 mL Et₂O wird langsam Bromethan (13.08 g, 120.0 mmol) getropft, so dass die Reaktionsmischung leicht siedet. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 1 h nachgerührt und die Reaktionsmischung ohne weitere Manipulation für Folgereaktionen verwendet.

5.4.9 Diethylcadmium, Et₂Cd [162]

Eine Reaktionsmischung von Ethylmagnesiumbromid in Et₂O (siehe **Abschnitt 5.4.8**, 15.99 g, 120.0 mmol) wird vorgelegt und getrocknetes CdCl₂ (11.00 g, 60.0 mmol) portionsweise, ohne äussere Kühlung zugefügt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert. Die zurückbleibende graue Masse wird unter Vakuum (1 mbar) innerhalb 1 h von 20° auf 120°C erhitzt und die Destillationsvorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Das Destillat ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche im Kühlschrank mehrerer Tage gelagert werden kann. Diethylcadmium ist extrem empfindlich gegenüber Luft und Wasser.

Ausbeute: 7.21 g (71%)

5.4.10 Bis(pentafluorphenyl)cadmium·Diglyme, (C₆F₅)₂Cd·Diglyme [163]

Zu einer Mischung von Iodopentafluorbenzen (3.09 g, 10.5 mmol) und Diglyme (0.74 g, 5.4 mmol) wird Et₂Cd (0.90 g, 5.3 mmol) unter kräftigem Rühren zugetropft, dabei fällt langsam ein gelblich gefärbter Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe wird 1 d bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nicht umgesetzte Edukte und Nebenprodukte werden im Vakuum abdestilliert. Der feste Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.85 g (93%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 2980 sh, 2924 s, 2895 s, 2832 s, 1645 sh (ν C=C), 1634 m (ν C=C), 1607 w, 1588 w, 1534 s, 1500 vs, 1450 vs, 1369 m, 1353 m, 1298 sh, 1284 w, 1249 m, 1202 m, 1181 w, 1129 sh, 1114 vs, 1100 vs, 1069 vs, 1048 vs, 1019 m, 949 vs, 866 m, 839 m, 762 w, 718 m (δ C-F), 590 w und 483 w; ν C-F vom ~1500-1100 cm⁻¹.

5.4.11 Diphenylblei(IV)dinitrat, Ph₂Pb(NO₃)₂·2H₂O [164]

Zu einer siedenden Lösung von Ph₄Pb (2.00 g, 3.9 mmol) in 30 mL CHCl₃ werden 0.6 mL konzentrierte HNO₃ getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h unter Rückfluss gekocht, anschliessend wird die Reaktionsmischung im heissen Zustand filtriert und der Rückstand mit heissem CHCl₃ gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.73 g (86%)

Elementaranalyse:	Gef. C 27.3%	H 2.6%	N 5.3%
$C_{12}H_{14}N_2O_8Pb_1$ [521.45]	Ber. C 27.6%	H 2.7%	N 5.4%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3431 s, 3051 m, 2921 m, 2848 m, 2425 w, 2396 w, 1763 w, 1624 m, 1581 w, 1559 s, 1471 s, 1438 s, 1433 sh, 1385 vs, 1322 m, 1307 sh, 1281 w, 1191 w, 1177 w, 1161 w, 1091 w, 1051 w, 1033 w, 1013 w, 984 s, 836 w, 826 m, 733 m, 719 s, 674 m, 650 m und 447 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3323 (22), 3059 (42), 1574 (42), 1471 (36), 1048 (34), 1032 (38), 996 (58), 644 (60) und 203 (100).

$^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR (83.6 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -1071$.

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -6$.

5.4.12 Diphenylblei(IV)dichlorid, Ph_2PbCl_2 [165]

In eine 50°C warme Lösung von Ph_4Pb (5.00 g, 9.7 mmol) in 60 mL Benzen wird so lange HCl-Gas geleitet, bis kein Gas mehr absorbiert wird und kein weiterer Niederschlag ausfällt. Das warme Reaktionsgemisch wird filtriert und der Rückstand mit heissem Benzen gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.72 g (89%)

Elementaranalyse:	Gef. C 33.1%	H 2.3%
$C_{12}H_{10}Cl_2Pb_1$ [432.32]	Ber. C 33.3%	H 2.3%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3436 s, 3077 sh, 3055 w, 1629 m, 1579 w, 1560 s, 1472 s, 1439 s, 1323 m, 1304 w, 1260 w, 1189 w, 1176 w, 1163 w, 1090 w, 1063 w, 1050 w, 1014 m, 985 s, 720 vs, 674 s, 651 m und 447 s.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3156 (5), 3128 (9), 3074 (54), 3053 (73), 3015 (11), 2991 (10), 1579 (16), 1566 (16), 1475 (27), 1440 (12), 1359 (9), 1327 (11), 1194 (21), 1164 (12), 1053 (16), 1013 (52), 994 (76), 642 (56), 608 (10), 209 (100) und 196 (61).

$^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR (83.6 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -488$.

5.4.13 Diphenylblei(IV)diazid, $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

Zu einer Lösung von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 1.0 mmol) in 50 mL H_2O wird in wenig Wasser gelöstes NaN_3 (0.13 g, 2.1 mmol) getropft. Während der Zugabe bildet sich ein farbloser Niederschlag. Es wird 12 h nachgerührt, filtriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.3 g (70%)

Elementaranalyse:	Gef. C 32.0%	H 2.1%	N 18.0%
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Pb}_1$ [432.32]	Ber. C 32.4%	H 2.3%	N 18.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3140 w, 3102 w, 3083 w, 3054 s, 2986 w, 2936 w, 2669 w, 2611 w, 2570 w, 2520 w, 2067 sh/2055 vs/2037 vs/2024 sh($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1882 w, 1801 w, 1751 w, 1636 m, 1577 sh, 1568 s, 1473 vs, 1437 vs, 1384 m, 1334 s/1329 sh ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1320 s, 1299 sh, 1266 vs, 1199 w, 1191 m, 1182 sh, 1161 w, 1097 w, 1068 w, 1056 w, 1047 w, 1016 s, 993 s, 983 m, 965 w, 912 w, 842 w, 734 s, 722 vs, 682 vs, 655 m, 642 m, 611 m, 602 m und 448 s.

Raman-Spektrum (300 mW) ν in cm^{-1} : 3061 (52), 2069 (31, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2046 (17, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1576 (23), 1473 (26), 1335 (34, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1268 (15), 1160 (15), 1049 (14), 1012 (33), 997 (57), 643 (39), 237 (19) und 203 (100).

$^{207}\text{Pb}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR (83.6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = -691$.

^{14}N -NMR (28.9 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = -135$ (N_β), -266 .

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = 163.8$ (C-1, $^1J_{\text{C-Pb}} = 1541.7$ Hz), 136.0 (C-4, $^4J_{\text{C-Pb}} = 85.0$ Hz), 133.6 (C-2, $^2J_{\text{C-Pb}} = 120.6$ Hz), 130.1 (C-3, $^3J_{\text{C-Pb}} = 195.7$ Hz).

5.4.14 Triphenylblei(IV)azid, Ph_3PbN_3 [166,167]

Zu einer siedenden Lösung von Ph_3PbCl (2.00 g, 4.2 mmol) in 100 mL EtOH wird NaN_3 (0.27 g, 4.2 mmol) gelöst in wenig H_2O vorsichtig zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h weiter unter Rückfluss erhitzt und anschliessend warm filtriert. Der Rückstand wird mit warmen EtOH und H_2O gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (61%)

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse:	Gef. C 45.0%	H 3.2%	N 7.5%
$C_{18}H_{15}N_3Pb_1$ [480.54]	Ber. C 45.0%	H 3.2%	N 8.7%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3142 w, 3066 m, 3054 m, 3046 m, 2984 w, 2944 w, 2573 w, 2522 w, 2036 vs ($\nu_{as}N_3^-$), 1902 w, 1877 w, 1817 w, 1569 s, 1476 s, 1432 vs, 1384 w, 1349 w, 1329 sh, 1320 s ($\nu_sN_3^-$), 1301 m, 1270 s, 1197 sh, 1188 m, 1156 m, 1094 w, 1063 s, 1016 s, 996 s, 985 sh, 970 w, 906 m, 854 m, 842 sh, 735 s, 722 vs, 688 s, 673 sh, 652 m, 613 w, 602 w, 447 s und 442 sh.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3140 (8), 2988 (5), 2044 (12, $\nu_{as}N_3^-$), 1573 (30), 1477 (16), 1433 (5), 1349 (4), 1322 (8, $\nu_sN_3^-$), 1271 (8), 1191 (11), 1159 (9), 1059 (8), 1017 (19), 1001 (98), 912 (3), 644 (53), 615 (7), 443 (5), 201 (100), 179 (27), 163 (30), 106 (48) und 84 (53).

$^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR (83.6 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -234$.

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -134 (N_\beta)$, -261 .

5.4.15 Tetraphenylarsoniumtetraazidoaurat(III), $[Ph_4As][Au(N_3)_4]$ [53]

Eine Lösung von $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (0.10 g, 0.3 mmol) in 10 mL H_2O wird mit einer wässrigen NaN_3 (0.68 mg, 10.40 mmol)-Lösung vermischt. Die rotfarbene Lösung wird filtriert und mit $[Ph_4As]Cl$ (0.12 g, 0.3 mmol) versetzt. Es fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und mit viel H_2O gewaschen wird. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.18 g (95%)

IR-Spektrum (Substanz in Nujol zwischen KBr-Platten) ν in cm^{-1} : 2027 s ($\nu_{as}N_3^-$), 1250 s ($\nu_sN_3^-$), 1159 m, 1082 m, 1020 m, 997 m, 917 w, 735 s, 683 s, 575 w (δN_3^-), 477 m, 461 m, 427 s (ν_{Au-N}), 352 m, 300 w und 220 w.

Raman-Spektrum (20 mW) ν in cm^{-1} : 3066 (10), 2049 (22), 1578 (9), 1440 (2), 1261 (3), 1187 (4), 1162 (3), 1083 (3), 1023 (6), 1001 (17), 676 (9), 614 (2), 414 (100), 402 (32), 273 (4), 236 (8), 208 (22), 188 (9), 172 (10) und 120 (28).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -133 (N_\beta)$, $-178 (N_\gamma)$, $-283 (N_\alpha)$.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang G**.

5.4.16 Triphenylphosphangold(I)chlorid, Ph_3PAuCl [168]

Zu einer -20°C kalten Lösung von Ph_3P (2.68 g, 10.2 mmol) in 100 mL EtOH wird tropfenweise eine wässrige Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,00 g, 5.1 mmol) gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird hierbei unter 0°C gehalten. Der ausfallende farblose Feststoff wird abfiltriert und aus siedendem EtOH umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.00 g (79%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3075 m, 3053 m, 2990 w, 1656 w, 1636 w, 1616 w, 1587 w, 1575 w, 1560 w, 1541 w, 1480 s, 1435 s, 1391 w, 1330 w, 1312 w, 1295 w, 1180 m, 1165 w, 1157 w, 1102 s, 1073 w, 1027 m, 999 m, 930 w, 846 w, 748 s, 713 s, 693 vs, 618 w, 545 s, 501 s, 449 m und 330 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3833 (1), 3170 (4), 3145 (5), 3058 (69), 3008 (6), 2990 (5), 2953 (4), 2790 (2), 2540 (2), 1586 (56), 1574 (19), 1480 (5), 1437 (6), 1397 (4), 1331 (5), 1314 (5), 1274 (4), 1183 (11), 1163 (11), 1102 (32), 1027 (30), 999 (88), 714 (7), 692 (13), 617 (10), 546 (5), 395 (5), 329 (22, νAuCl), 275 (12), 257 (21), 232 (18), 219 (17), 205 (19), 183 (22) und 104 (100).

Schmelzpunkt: $244\text{-}246^\circ\text{C}$.

5.4.17 Bis(triphenylphosphan)gold(I)iodid, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ [169]

Zu einer Lösung von Ph_3P (0.30g, 1.1 mmol) und NaI (0.17 g, 1.1 mmol) in 50 mL Aceton wird portionsweise Ph_3PAuCl (0.50 g, 1.0 mmol) eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und in heissem Aceton umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.62 g (72%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3143 w, 3077 sh, 3048 m, 3019 w, 2997 w, 1626 m, 1587 w, 1571 w, 1479 s, 1435 vs, 1386 w, 1331 m, 1309 m, 1288 w, 1184 m, 1157 m, 1098 s, 1070 m, 1026 m, 998 m, 972 w, 923 w, 846 w, 751 s, 743 vs, 708 s, 693 vs, 620 w, 534 s, 519 vs, 506 vs, 497 sh, 444 m, 434 m und 426 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3169 (7), 3139 (8), 3047 (69), 3000 (12), 2951 (7), 1585 (75), 1572 (22), 1478 (8), 1434 (10), 1331 (7), 1309 (6), 1185 (12), 1164 (21), 1098 (50), 1073 (8), 1027 (35), 999 (100), 920 (8), 752 (7), 709 (12), 688 (11), 618 (13), 535 (12), 501 (8), 432 (10), 399 (9), 275 (13), 263 (16), 253 (20), 227 (17), 201 (15), 159 (29, ν_{AuI}), und 120 (48).

Schmelzpunkt: 230-232°C.

5.4.18 Blei(II)azid, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ [170]

Zu einer Lösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1.71 g, 5.2 mmol) in 50 mL H_2O wird eine wässrige Lösung von NaN_3 (0.67 g, 10.3 mmol) unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 10 min gerührt, abfiltriert und der Rückstand nacheinander mit H_2O , EtOH und Et_2O gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Trockenschrank über Nacht bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 1.20 g (80%)

5.4.19 Cyanurazid [171]

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von NaN_3 (5.00 g, 75.9 mmol) in 50 mL H_2O wird portionsweise unter kräftigem Rühren mit Cyanurchlorid (3.00 g, 16.3 mmol) versetzt. Nach jeder Zugabe wird mehrere Minuten nachgerührt. Nachdem die gesamte Menge an Cyanurchlorid zugegeben ist, wird der entstandene Niederschlag 3 h in der Mutterlauge belassen, anschliessend abfiltriert, mit H_2O gewaschen und das Rohprodukt (2.93 g) an Luft getrocknet. Reines Cyanurazid wird durch Umkristallisation aus EtOH gewonnen.

Ausbeute: 1.25 g (38%)

5.5 Präparate

5.5.1 Trimesitylblei(IV)bromid, Mes_3PbBr

(a) Eine Reaktionsmischung von Mesityllithium in Et_2O (siehe **Abschnitt 5.4.1**, 0.94 g, 6.3 mmol), welche noch mit 20 mL THF versetzt wird, wird zu einer Suspension von Blei(II)chlorid (1.75 g, 6.3 mmol) in 30 mL THF bei 25°C gegeben. Nach beendeter Zugabe

5 Experimenteller Teil

wird die Reaktionsmischung für 12 h bei 25°C gerührt. Die Lösungsmittel werden unter Vakuum entfernt und der entstehende Rückstand mit 50 mL Methylcyclohexan extrahiert. Das Lösungsmittel des Extraktes wird unter Vakuum abgezogen und der verbleibende Feststoff wird aus Aceton umkristallisiert (farblose Kristalle). Als Nebenprodukt entstehen wenige gelbe Kristalle an Dimesitylbleidibromid.

Ausbeute: 0.60 g (44%)

Elementaranalyse:	Gef. C 50.6%	H 5.1%
$C_{27}H_{33}BrPb$ [644.66]	Ber. C 50.3%	H 5.2%

(b) Blei(II)bromid (5.00 g, 13.6 mmol) wird in 50 mL THF bei $-25^{\circ}C$ vorgelegt. Mesitylmagnesiumbromid (9.10 g, 40.9 mmol, **Abschnitt 5.4.4**) gelöst in 50 mL THF wird langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 2 h bei $-25^{\circ}C$ nachgerührt. Man lässt den Reaktionskolben langsam auf Raumtemperatur kommen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mehrfach mit Methylcyclohexan. Das Lösungsmittel des Extraktes wird unter Vakuum abgezogen und der verbleibende Feststoff wird aus Aceton umkristallisiert. Als Nebenprodukt entstehen einzelne Kristalle an Dimesitylblei(IV)dibromid.
Ausbeute: 0.15 g (2%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3019 s, 2967 vs, 2923 vs, 2865 m, 2733 w, 2594 w, 2411 w, 1712 m, 1691 sh, 1625 w, 1608 w, 1593 m, 1561 m, 1534 sh, 1402 m, 1377 m, 1291 vs, 1262 m, 1240 w, 1223 w, 1175 w, 1094 m, 1027 s, 1004 s, 945 w, 926 w, 879 w, 848 vs, 804 m, 696 m, 661 w, 578 m ($\nu_{as}Pb-C$), 539 vs, 334 m (ν_sPb-C) und 303 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3017 (23), 2917 (49), 1595 (13), 1562 (10), 1449 (10), 1390 (19), 1339 (6), 1294 (39), 1006 (12), 945 (15), 699 (10), 583 (21, $\nu_{as}Pb-C$), 542 (100), 337 (19, ν_sPb-C), 308 (11), 225 (11), 161 (97, ν_{Pb-Br}) und 89 (66).

MS {EI 70eV, m/e}: 565 (26) M^+-Br , 525 (18) M^+-Mes , 445 (8) $[Mes_2Pb-H]^+$, 404 (24) $[MesPbBr-2H]^+$, 327 (100) $MesPb^+$, 287 (4) $PbBr^+$, 208 (42) Pb^+ , 119 (30) Mes^+ und 105 (60) $[Mes-CH_2]^+$.

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.98 (CH, 2H; $^4J_{H-Pb}$ = 49.0 Hz), 2.42 (2,6- CH_3 , 6H; $^4J_{H-Pb}$ = 10.1 Hz), 2.27 (4- CH_3 , 3H; $^6J_{H-Pb}$ = 5.3 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, CDCl_3) $\delta = 160.8$ (C-1, $^1J_{\text{C-Pb}} = 481.1$ Hz), 143.5 (C-2, $^2J_{\text{C-Pb}} = 78.9$ Hz), 139.2 (C-4, $^4J_{\text{C-Pb}} = 19.2$ Hz), 129.9 (C-3, $^3J_{\text{C-Pb}} = 83.0$ Hz), 25.5 (2,6- CH_3 ; $^3J_{\text{C-Pb}} = 71.1$ Hz), 21.0 (4- CH_3 , $^5J_{\text{C-Pb}} = 12.5$ Hz).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (83.6 MHz, CDCl_3) $\delta = -97$ ($^1J_{\text{Pb-C}} = 481$ Hz, $^nJ_{\text{C-Pb}} = \sim 80$ Hz).

Schmelzpunkt: 179-182°C.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang A**.

5.5.2 Dimesitylblei(IV)dibromid, $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$

$\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ fällt als Nebenprodukt bei der Darstellung vom Mes_3PbBr an und kann nach der Umkristallisation aus Aceton durch Handselektion von den Mes_3PbBr -Kristallen isoliert und getrennt werden. $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ fällt auch bei der Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid mit Blei(II)bromid als Nebenprodukt (gelbe Kristalle) an.

Elementaranalyse:	Gef. C 35.8%	H 3.4%
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Pb}$ [605.38]	Ber. C 35.7%	H 3.7%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3041 sh, 3011 m, 2975 s, 2916 s, 2843 w, 2740 w, 1723 w, 1587 w, 1563 s, 1521 w, 1448 vs, 1403 sh, 1378 s, 1294 vs, 1243 m, 1203 vw, 1174 m, 1035 s, 1025 sh, 997 vs, 942 m, 925 w, 886 w, 850 vs, 688 s, 579 w ($\nu_{\text{asPb-C}}$), 538 s, 525 w, 514 w, 491 w, 324 w und 301 s.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3017 (21), 2919 (49), 2733 (5), 1595 (12), 1534 (18), 1449 (11), 1389 (19), 1294 (38), 1270 (14), 1209 (7), 1005 (12), 945 (15), 698 (8), 582 (21, $\nu_{\text{asPb-C}}$), 543 (89), 339 (19, $\nu_{\text{sPb-C}}$), 312 (13), 224 (13), 194 (25), 162 (100, $\nu_{\text{Pb-Br}}$), und 89 (65).

MS {EI 70eV, m/e}: 565 (9) [Mes_3Pb^+], 525 (20) M^+-Br , 406 (25) [MesPbBr^+], 327 (49) MesPb^+ , 287 (12) PbBr^+ , 208 (50) Pb^+ , 119 (35) Mes^+ und 105 (100) [Mes-CH_2^+].

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.04$ (CH, 2H, $^4J_{\text{H-Pb}} = 81.3$ Hz), 2.62 (2,6- CH_3 , 6H, $^4J_{\text{H-Pb}} = 14.3$ Hz), 2.30 (4- CH_3 , 3H, $^6J_{\text{H-Pb}} = 7.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, CDCl_3) $\delta = 161.7$ (C-1, $^1J_{\text{C-Pb}} = 647.7$ Hz), 142.0 (C-2, $^2J_{\text{C-Pb}} = 109.0$ Hz), 141.1 (C-4, $^4J_{\text{C-Pb}} = 27.5$ Hz), 130.9 (C-3, $^3J_{\text{C-Pb}} = 128.2$ Hz), 24.0 (2,6- CH_3 ; $^3J_{\text{C-Pb}} = 96.0$ Hz), 21.0 (4- CH_3 , $^5J_{\text{C-Pb}} = 19.2$ Hz).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (83.6 MHz, CDCl_3) $\delta = -149$ ($^1J_{\text{Pb-C}} = 650$ Hz).

Schmelzpunkt: 183-185°C.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang B**.

5.5.3 Tetraphenylphosphoniumoctabromotriplumbat(II), [Ph₄P]₂[Pb₃Br₈]

(a) Eine Mischung aus [Ph₄P]Br (1.68 g, 4.0 mmol) und PbBr₂ (1.41 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril suspendiert und für 2 h auf 75°C erwärmt. Die Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert und das Lösungsmittel sehr langsam verdampft (Kristallisation über Nacht, farblose Kristalle).

Ausbeute: 0.24 g (10%)

Elementaranalyse:	Gef. C 29.6%	H 2.1%
C ₄₈ H ₄₀ Br ₈ P ₂ Pb ₃ [1939.59]	Ber. C 29.7%	H 2.1%

(b) Eine Mischung aus [Ph₄P]Br (0.50 g, 1.2 mmol) und PbBr₂ (0.66 g, 1.8 mmol) werden in 100 ml Acetonitril suspendiert und für 3 h auf 80°C erwärmt. Die Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abgefiltert und das Lösungsmittel sehr langsam verdampft (Kristallisation über Nacht, farblose Kristalle).

Ausbeute: 0.24 g (43%)

Elementaranalyse:	Gef. C 29.6%	H 2.0%
C ₄₈ H ₄₀ Br ₈ P ₂ Pb ₃ [1939.59]	Ber. C 29.7%	H 2.1%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 3444 s, 3088 w, 3059 m, 3016 w, 2688 w, 2204 w, 1826 w, 1781 w, 1624 m, 1586 m, 1483 s, 1436 vs, 1406 sh, 1400 sh, 1339 m, 1314 m, 1188 m, 1162 m, 1108 vs, 1079 w, 1073 w, 1027 m, 996 s, 933 w, 852 w, 754 s, 723 vs, 689 vs, 616 w, 526 vs, 454 w und 436 w.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm⁻¹: 3170 (2), 3146 (2), 3079 (11), 3058 (61), 3018 (4), 2993 (3), 2955 (2), 1586 (48), 1483 (1), 1438 (2), 1339 (2), 1191 (9), 1162 (8), 1109 (10), 1098 (21), 1027 (36), 1000 (85), 927 (2), 754 (2), 722 (1), 679 (9), 615 (8), 293 (6), 264 (14), 246 (24), 194 (14), 159 (66, ν Pb-Br), 143 (31, ν Pb-Br) und 102 (100).

²⁰⁷Pb-NMR (56.5 MHz, DMSO-D₆): δ = 323.

Schmelzpunkt: 265°C.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang C**.

5.5.4 Tetraphenylarsoniumoctabromotriplumbat(II), $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$

Eine Mischung aus $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl}$ (1.61 g, 3.9 mmol) und PbBr_2 (1.40 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril suspendiert und 2 h auf 75°C erwärmt. Die Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert und das Lösungsmittel sehr langsam verdampft (Kristallisation über Nacht, farblose Kristalle).

Ausbeute <1%.

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3155 w, 3071 m, 3047 m, 3015 w, 2992 w, 2656 w, 2159 w, 1632 m, 1577 m, 1481 s, 1438 vs, 1402 w, 1336 m, 1312 m ($[\text{Ph}_4\text{As}]^+$), 1282 w, 1184 m, 1164 m, 1081 s, 1022 m, 996 s, 975 sh, 923 w 863 w, 847 w, 742 vs, 689 vs, 682 sh, 614 w, 475 s, 462 vs, 456 sh, 362 m, 353 m und 345 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3145 (1), 3085 (8), 3050 (76), 3016 (5), 3003 (4), 2987 (3), 2955 (3), 2917 (1), 2906 (1), 2906 (2), 2841 (1), 2789 (1), 2757 (2), 2727 (1), 2663 (1), 2611 (2), 2546 (1), 2473 (1), 2400 (1), 2339 (1), 2283 (2), 2252 (2), 2189 (2), 2123 (1), 2076 (1), 1995 (1), 1927 (2), 1873 (1), 1825 (1), 1797 (2), 1771 (2), 1710 (2), 1686 (2), 1669 (2), 1608 (2), 1577 (45), 1514 (2), 1480 (4), 1439 (4), 1417 (2), 1392 (2), 1349 (3), 1336 (4), 1320 (3), 1281 (2), 1184 (11), 1165 (10), 1082 (14), 1022 (37), 998 (100), 919 (3), 838 (3), 793 (2), 750 (3), 669 (33), 614 (11), 574 (1), 485 (2), 463 (3), 432 (2), 394 (4), 355 (3), 315 (3), 292 (3), 272 (13), 248 (24, $\nu\text{Pb}-\text{Br}$), 233 (45), 182 (36) und 115 (98).

^{207}Pb -NMR (56.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 386$.

Schmelzpunkt: 207°C .

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang D**.

5.5.5 Tetraphenylphosphoniumbromodichloroplumbat(II), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Eine Mischung aus $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ (1.68 g, 4.0 mmol) und PbCl_2 (1.50 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril suspendiert und für 3 h auf 70°C erwärmt. Die Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert und das Lösungsmittel sehr langsam verdampft (Kristallisation über Nacht, farblose Kristalle).

Ausbeute: 1.92 g (68%)

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse:	Gef. C 42.1%	H 3.0%	N 1.8%
$C_{26}H_{23}BrCl_2NPPb$ [738.49]	Ber. C 42.3%	H 3.1%	N 1.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3073 sh, 3059 m, 1827 w, 1786 w, 1688 sh, 1633 sh, 1618 m, 1585 s, 1483 s, 1436 vs, 1337 m, 1315 m, 1186 m, 1164 m, 1108 vs, 1080 sh, 1073 sh, 1027 m, 996 s, 935 w, 849 w, 832 w, 760 s, 723 vs, 689 vs, 616 w, 528 vs, 470 w, 450 w, 442 sh und 432 sh.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3065 (39), 3054 (72), 3013 (8), 2920 (19), 2739 (1), 2249 (5), 1587 (50), 1576 (18), 1483 (2), 1439 (2), 1380 (1), 1338 (1), 1186 (8), 1168, 1100 (28), 1026 (49), 1000 (100), 938 (2), 919 (2), 748 (1), 727 (4), 680 (16), 617 (14), 527 (1), 454 (1), 383 (2), 288 (11), 262 (30, vPb-Hal), 253 (37), 234 (13, vPb-Hal), 197 (20) und 107 (95).

^{207}Pb -NMR (56.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 466$.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang E**.

5.5.6 Tetraphenylphosphoniumchlorodibromoplumbat(II), $[Ph_4P][PbBr_2Cl] \cdot CH_3CN$

Eine Mischung aus $[Ph_4P]Cl$ (1.50 g, 4.0 mmol) und $PbBr_2$ (1.40 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril suspendiert und für 1 h auf 70°C erwärmt. Die Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert und das Lösungsmittel sehr langsam verdampft. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute: 2.00 g (66%)

Elementaranalyse:	Gef. C 39.6%	H 2.9%	N 1.6%
$C_{26}H_{23}Br_2ClNPPb$ [782.91]	Ber. C 39.9%	H 3.0%	N 1.8%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3078 w, 3053 m, 3012 w, 2991 w, 2686 w, 2582 w, 2248 m, 2202 w, 1977 w, 1906 w, 1823 w, 1781 w, 1686 w, 1634 w, 1586 m, 1574 sh, 1483 s, 1441 vs, 1437 vs, 1405 sh, 1380 w, 1336 m, 1313 m, 1186 m, 1164 m, 1108 vs, 1085 sh, 1071 w, 1025 m, 995 s, 978 sh, 937 w, 929 w, 918 w, 861 w, 850 w, 836 w, 752 s, 724 vs, 688 vs, 683 sh, 614 w, 528 vs, 450 m und 431 w.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3053 (100), 3007 (5), 2957 (3), 2884 (1), 2820 (1), 2594 (1), 2189 (1), 1585 (62), 1482 (2), 1440 (4), 1338 (3), 1188 (12), 1165 (13), 1108 (14), 1097 (29), 1027 (42), 999 (93), 928 (2), 847 (1), 751 (2), 725 (4), 679 (12), 616 (8), 524 (1), 449 (1), 393 (2), 291 (9), 249 (28, vPb-Cl), 198 (29), 124 (91) und 104 (72).

^{207}Pb -NMR (56.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 439$.

5.5.7 Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV), $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$

(a) Zu einer Mischung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ (6.78 g, 25.0 mmol) in Et_2O (auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung von **5.4.2**) wird eine Suspension von PbCl_2 (3.48 g, 12.5 mmol) in 20 mL Toluol unter starkem Rühren zugetropft. 1 h nach beendeter Zugabe wird Brom (1.00 g, 6.3 mmol) gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 langsam addiert. Nach abgeschlossener Zugabe wird die Reaktionsmischung 12 h lang unter Rückfluss (Badtemperatur: 65°C) erhitzt. Man lässt die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen, hydrolysiert vorsichtig mit H_2O und trennt die organische Phase ab. Die organischen Lösungsmittel werden unter Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff (farblose Kristalle) wird mit wenig kaltem Toluol gewaschen.

Ausbeute: 1.71 g (31 %)

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{F}_{20}\text{Pb}$ [875.43] Gef. C 32.8% Ber. C 32.9%

(b) Eine auf -78°C gekühlte Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ (1.04 g, 6.0 mmol, siehe **Abschnitt 5.4.3**) in Et_2O wird stark gerührt. $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$ (0.66 g, 1.5 mmol) wird in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für weitere 3 h gerührt. Anschliessend wird das Kühlbad entfernt und der Reaktionsmischung erlaubt, langsam auf Raumtemperatur zu kommen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mehrfach mit heissem Hexan extrahiert. Die Hexanphasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird durch langsames Verdampfen entfernt. Bei dem nun erhaltenden Rückstand handelt es sich um das gewünschte Produkt.

Ausbeute: 0.20 g (15%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3118 w, 3025 w, 2921 m, 2893 w, 2648 m, 2589 w, 2565 m, 2416 m, 2347 m, 2299 w, 2219 w, 2164 w, 2095 w, 2064 w, 1922 m, 1860 m, 1826 w, 1791 w, 1769 w, 1722 m, 1691 w, 1641 vs, 1613 s, 1581 s, 1556 s, 1516 vs, 1484 vs, 1456 s, 1413 s, 1381 vs, 1322 m, 1281 vs, 1250 sh, 1216 w, 1188 w, 1141 vs, 1116 sh, 1091 vs, 1081 vs, 1070 sh, 1053 s, 1009 vs, 1004 sh, 969 vs, 894 w, 856 w, 828 m, 788 vs, 747 m,

719 s, 706 w, 656 w, 612 s, 606 s, 584 m, 550 w, 488 m, 444 w, 363 vs, 356 vs, 346 sh, 309 m und 278w.

Raman-Spektrum (200 mW) ν in cm^{-1} : 1640 (7)/1514 (4)/1492 (3, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1383 (3), 1282 (9), 1139 (4), 1084 (12), 973 (3), 789 (9), 721 (3), 611 (8), 584 (44), 488 (100), 445 (27), 399 (23), 363 (13), 349 (17), 279 (11), 225 (12), 168 (6), 134 (50) und 112 (20).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 147.9 (C-3; $^1J_{\text{C-F}}$ = 237.5 Hz), 143.5 (C-4; $^1J_{\text{C-F}}$ = 258.3 Hz, $^4J_{\text{C-Pb}}$ = 19.8 Hz^a), 137.8 (C-2; $^1J_{\text{C-F}}$ = 257.5 Hz, $^2J_{\text{C-Pb}}$ = 93.5 Hz^a), 115.9 (C-1; $^2J_{\text{C-F}}$ = 42.3 Hz, $^1J_{\text{C-Pb}}$ = 667.6 Hz^a). ^a Werte vom $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Experiment.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , rel. zu CFCl_3) δ [ppm]: -121.4 (*ortho*-F; $^3J_{\text{F-Pb}}$ = 111.2 Hz^b), -157.5 (*meta*-F; $^4J_{\text{F-Pb}}$ = 45.9 Hz^b), -147.5 (*para*-F; $^5J_{\text{F-Pb}}$ = 17.1 Hz^b). ^b Werte vom ^{19}F -J-aufgelösten 2D-NMR Experiment.

^{207}Pb -NMR (83.6 MHz, CDCl_3) δ = -391 (Pb; $^3J_{\text{Pb-F}}$ = 111.85 Hz^c, $^4J_{\text{Pb-F}}$ = 45.77 Hz^c, $^5J_{\text{Pb-F}}$ = 17.22 Hz^c). ^c Werte vom simulierten ^{207}Pb -NMR Spektrum.

Schmelzpunkt: 200-202°C.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe **Anhang F**.

5.5.8 Umsetzung von Me_3PbBr mit NaN_3

(a) Me_3PbBr (0.13 g, 0.2 mmol) wird in einem Gemisch aus 25 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ (1:1) vorgelegt. NaN_3 (0.01 g, 0.2 mmol) gelöst in 1 mL H_2O wird vorsichtig dazugetroffen. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschliessend der Rückstand mit viel Wasser gewaschen. Der gewaschene Rückstand wird in Aceton gelöst, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute: 0.10 g

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3023 (17), 2920 (40), 2046 (8, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1896 (3), 1862 (3), 1595 (11), 1565 (9), 1453 (8), 1389 (17), 1373 (14, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1294 (40), 1176 (4), 1077 (4), 1008 (9), 945 (16), 697 (7), 650 (6), 584 (18), 542 (100), 333 (27), 306 (21), 155 (67) und 113 (42).

5 Experimenteller Teil

(b) Mes_3PbBr (0.10 g, 0.2 mmol) und NaN_3 (0.01 g, 0.2 mmol) werden zusammen in 15 mL Hexan/Benzen (2:1) 4 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit H_2O gewaschen und anschliessend in Aceton gelöst. Beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.05 g

Elementaranalyse:		Gef. C 52.7%	H 5.7%	N 2.3%
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BrPb}$	[644.66]	Ber. C 50.3%	H 5.2%	
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Pb}$	[606.78]	Ber. C 53.5%	H 5.5%	N 6.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3451 m, 2954 s, 2864 s, 2731 w, 2597 w, 2412 w, 2185 w, 2050 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2009 w, 1749 sh, 1712 s, 1674 w, 1627 sh, 1593 m, 1562 m, 1534 sh, 1450 s, 1403 m, 1376 m, 1361 w, 1324 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1291 s, 1271 m, 1240 m, 1223 m, 1174 w, 1028 m, 1005 s, 946 w, 923 w, 884 w, 850 s, 809 sh, 696 m, 578 m, 539 s, 520 sh, 492 m, 333 m und 301 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3418 (7), 3388 (9), 3353 (7), 3284 (7), 3172 (9), 3021 (26), 2920 (53), 2564 (10), 2532 (9), 2231 (8), 2210 (9), 2050 (12, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2005 (10), 1835 (10), 1595 (15), 1391 (25), 1373 (18, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1294 (39), 1272 (14), 1225 (9), 1133 (9), 1055 (12), 1008 (14), 943 (18), 791 (9), 698 (10), 668 (12), 584 (22), 542 (100), 471 (13), 336 (26), 308 (22), 231 (19), 160 (74) und 106 (51).

(c) Mes_3PbBr (0.10 g, 0.2 mmol) wird in 10 mL Hexan/Benzen (1:1) vorgelegt und NaN_3 (0.01 g, 0.2 mmol) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 Wochen bei Raumtemperatur gerührt, die Lösungsmittel anschliessend im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit H_2O gewaschen. Der zurückbleibende farblose Feststoff (0.06 g) wird im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse:		Gef. C 50.0%	H 5.4%	N 2.4%
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BrPb}$	[644.66]	Ber. C 50.3%	H 5.2%	
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Pb}$	[606.78]	Ber. C 53.5%	H 5.5%	N 6.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3017 m, 2963 m, 2920 m, 2866 m, 2735 w, 2596 w, 2051 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1713 s, 1593 s, 1561 s, 1449 vs, 1403 m, 1382 m, 1376 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1361 w,

1291 vs, 1270 sh, 1263 m, 1240 m, 1222 m, 1173 w, 1095 w, 1061 w, 1027 m, 1005 s, 943 w, 925 w, 849 vs, 804 m, 695 m, 647 w, 601 w, 577 m, 538 s, 492 m, 334 s und 303 s.

Raman-Spektrum (200 mW) ν in cm^{-1} : 3016 (26), 2919 (52), 1595 (25), 1563 (21), 1449 (21), 1389 (30), 1294 (47), 1006 (20), 944 (23), 698 (16), 583 (27), 542 (100), 334 (36), 247 (23), 160 (94) und 86 (74).

(d) Mes_3PbBr (0.18 g, 0.3 mmol) wird in 5 mL Aceton vorgelegt und aktiviertes Natriumazid (0.02 g, 0.3 mmol) als Feststoff addiert. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird von nicht umgesetztem NaN_3 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff (0.03 g) zurück.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3025 (17), 2919 (44), 2727 (5), 2314 (6), 2222 (6), 2153 (5), 2048 (10, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1967 (6), 1769 (6), 1683 (8), 1594 (19), 1564 (13), 1537 (9), 1436 (12), 1389 (21), 1323 (11, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1294 (43), 1273 (20), 1076 (8), 1004 (11), 943 (16), 821 (7), 698 (10), 583 (15), 542 (81), 449 (13), 335 (35), 156 (100), 113 (75) und 84 (86).

5.5.9 Umsetzung von Mes_3PbBr mit AgN_3

(a) Mes_3PbBr (0.11 g, 0.2 mmol) wird in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und vorsichtig mit einem Überschuss an AgN_3 (0.05 g, 0.3 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird vor Licht geschützt 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird die Lösung über eine D4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates unter Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff (0.05 g) zurück.

Elementaranalyse:	Gef. C 46.2%	H 6.4%	N 3.3%
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BrPb}$ [644.66]	Ber. C 50.3%	H 5.2%	
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Pb}$ [606.78]	Ber. C 53.5%	H 5.5%	N 6.9%

IR-Spektrum (in Nujol auf CsI-Platten) ν in cm^{-1} : 3039 sh, 3013 m, 2963 vs, 2920 vs, 2866 vs, 2729 w, 2598 w, 2183 w, 2048 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2008 sh, 1724 w, 1695 w, 1593 m, 1562 m, 1448 vs, 1403 m, 1375 m, 1326 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1290 vs, 1276 vs, 1264 vs, 1239 w, 1172 sh, 1100 vs, 1027 vs, 1008 vs, 945 w, 925 w, 868 sh, 848 vs, 800 vs, 734 s, 701 m, 696 m, 662 w, 647 w, 605 w, 579 w, 538 s, 520 w, 492 w, 395 s, 332 s, 302 s und 262 w.

Raman-Spektrum (200 mW) ν in cm^{-1} : 3190 (9), 3021 (29), 2966 (37), 2919 (66), 2735 (9), 2049 (13, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1595 (18), 1567 (14), 1447 (15), 1389 (23), 1328 (10, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1294 (44), 1272 (15), 1175 (9), 1008 (17), 944 (18), 699 (15), 653 (9), 583 (22), 542 (100), 492 (16), 448 (12), 334 (32), 307 (24), 287 (18), 156 (92), 118 (68) und 85 (83).

(b) Me_3PbBr (0.15 g, 0.2 mmol) wird in 3 mL Me_3SiN_3 vorgelegt und mit einem Überschuss an AgN_3 (0.05 g, 0.3 mmol) versetzt. Unter Lichtausschluss wird erst 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 12 h unter Rückfluss (Badtemperatur: $\sim 100^\circ\text{C}$) erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand bleibt ein farbloser Feststoff (0.03 g).

Raman-Spektrum (50 mW) ν in cm^{-1} : 3018 (25), 2922 (50), 2045 (17, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1594 (29), 1570 (22), 1387 (33), 1325 (23, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1293 (52), 1006 (20), 944 (22), 584 (19), 542 (88), 327 (42), 156 (100), 117 (80) und 85 (73).

5.5.10 Umsetzung von Me_3PbBr mit Me_3SiN_3

(a) Me_3PbBr (0.16 g, 0.2 mmol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 vorgelegt und Me_3SiN_3 (0.09 g, 0.8 mmol) vorsichtig zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend werden im Vakuum Lösungsmittel und Nebenprodukte entfernt. Es verbleibt ein farbloser Rückstand (0.13 g) im Reaktionsgefäss.

Elementaranalyse:	Gef. C 47.2%	H 5.2%	N 0.0%
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BrPb}$ [644.66]	Ber. C 50.3%	H 5.2%	
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Pb}$ [606.78]	Ber. C 53.5%	H 5.5%	N 6.9%

Raman-Spektrum (50 mW) ν in cm^{-1} : 3017 (16), 2975 (16), 2920 (35), 27733 (5), 1594 (10), 1565 (9), 1446 (9), 1388 (16), 1294 (31), 1271 (10), 1175 (6), 1005 (12), 943 (12), 698 (10), 582 (17), 542 (74), 335 (18), 287 (10), 220 (12), 159 (73), 111 (46) und 84 (100).

(b) Me_3PbBr (0.10 g, 0.2 mmol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 vorgelegt und Me_3SiN_3 (0.09 g, 0.8 mmol) vorsichtig zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 4 Wochen bei Raumtemperatur

5 Experimenteller Teil

gerührt und anschliessend werden im Vakuum Lösungsmittel und alle anderen flüchtigen Bestandteile entfernt. Es verbleibt ein gelblicher Rückstand (0.08 g) im Reaktionsgefäss.

Elementaranalyse:		Gef. C 47.4%	H 4.9%	N 0.8%
	$C_{27}H_{33}BrPb$ [644.66]	Ber. C 50.3%	H 5.2%	
	$C_{27}H_{33}N_3Pb$ [606.78]	Ber. C 53.5%	H 5.5%	N 6.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3015 s, 2958 s, 2920 s, 2868 s, 2735 w, 2592 w, 2469 w, 2403 w, 2120 w, 2052 vs ($\nu_{as}N_3^-$), 1724 w, 1688 w, 1652 w, 1594 m, 1561 m, 1449 vs, 1402 m, 1377 m, 1306 sh, 1291 vs, 1264 sh, 1242 vs, 1198 sh, 1185 sh, 1173 w, 1146 sh, 1128 w, 1113 sh, 1027 m, 1004 s, 986 w, 943 w, 925 w, 880 w, 849 vs, 807 w, 734 m, 695 m, 577 m, 538 s, 519 sh, 492 w, 335 m und 301 m.

Raman-Spektrum (200 mW) ν in cm^{-1} : 3018 (86), 2920 (100), 1594 (37), 1566 (33), 1453 (32), 1387 (38), 1294 (53), 1270 (29), 1176 (24), 1006 (27), 944 (29), 699 (26); 582 (34), 542 (97), 336 (34), 310 (29), 288 (27), 159 (90) und 91 (63).

(c) Mes_3PbBr (0.22 g, 0.3 mmol) wird mit 2 mL Me_3SiN_3 (1.74 g, 15.1 mmol) versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschliessend im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff (0.13 g) zurück.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : Das aufgenommene Spektrum entspricht dem des Eduktes Mes_3PbBr .

(d) Mes_3PbBr (0.12 g, 0.2 mmol) wird mit 2 mL Me_3SiN_3 (1.74 g, 15.1 mmol) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt und 1 d auf 50°C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschliessend im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff (0.11 g) zurück.

Raman-Spektrum (200 mW) ν in cm^{-1} : Das aufgenommene Spektrum entspricht dem des Eduktes Mes_3PbBr .

5.5.11 Umsetzung von $[Ph_4As]Cl$ mit $PbCl_2$

$[Ph_4As]Cl$ (1.00 g, 2.4 mmol) und $PbCl_2$ (0.66 g, 2.4 mmol) werden in 100 mL Acetonitril 1 h auf 70°C erwärmt. Die Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert, eingengt

und bei -20°C gelagert. Der ausfallende farblose Niederschlag wird abgefrittet und im Vakuum getrocknet (0.54 g).

Elementaranalyse:

farbloser Feststoff		Gef. C 41.5%	H 2.9%	
Kristalle aus CH_3CN		Gef. C 42.8%	H 3.2%	N 1.8%
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsCl}_3\text{Pb}$	[696.90]	Ber. C 41.4%	H	2.9%
$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{AsCl}_3\text{NPb}$	[737.96]	Ber. C 42.3%	H 3.1%	N 1.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3152 w, 3080 sh, 3072 sh, 3055 m, 3030 w, 3018 w, 3001 w, 26658 w, 2157 w, 1633 m, 1577 m, 1480 s, 1442 sh, 1438 vs, 1411 sh, 1336 m, 1315 m, 1282 w, 1186 m, 1168 m, 1162 m, 1080 s, 1022 m, 997 s, 986 w, 975 sh, 934 w, 923 w, 877 w, 861 w, 841 w, 752 vs, 741 vs, 689 vs, 614 w, 477 s, 470 s, 462 s, 459 s, 360 s und 353 s.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3151 (4), 3057 (60), 1479 (3), 1440 (4), 1335 (3), 1282 (2), 1184 (13), 1161 (14), 1082 (10), 1023 (24), 1001 (100), 921 (3), 846 (2), 680 (7), 670 (26), 614 (11), 472 (3), 362 (4), 263 (21), 237 (31), 219 (20), 181 (29), 112 (52) und 95 (51).

^{207}Pb -NMR (56.5 MHz, DMSO-D_6) $\delta = 450$.

5.5.12 Umsetzung von $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Br}$ mit PbCl_2

$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Br}$ (1.10 g, 4.0 mmol) und PbCl_2 (1.50 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril 2 h auf 85°C erwärmt. Die warme Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert, eingengt und bei -20°C gelagert. Es fällt ein farbloser Feststoff (0.16 g) aus, der abgefrittet und im Vakuum getrocknet wird.

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : Spektrum zeigt keine Bande, bei der Substanz handelt es sich um PbCl_2 .

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : Spektrum zeigt keine Bande, bei der Substanz handelt es sich um PbCl_2 .

5.5.13 Umsetzung von $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Cl}$ mit PbCl_2

$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Cl}$ (0.89 g, 4.0 mmol) und PbCl_2 (1.50 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril 2 h auf 70°C erwärmt. Die warme Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert, eingengt und bei -20°C gelagert. Es fällt ein farbloser Feststoff (0.04 g) aus.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : Spektrum zeigt keine Bande, bei der Substanz handelt es sich um PbCl_2 .

5.5.14 Umsetzung von $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Br}$ mit PbBr_2

$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{Br}$ (1.10 g, 4.0 mmol) und PbBr_2 (1.41 g, 3.9 mmol) werden in 100 mL Acetonitril 3 h auf 70°C erwärmt. Die warme Lösung wird von nicht umgesetzten Edukten abfiltriert, eingengt und bei -20°C gelagert. Es fällt ein farbloser Feststoff (0.40 g) aus.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 108 (100): Vermutlich handelt es sich um PbBr_2 .

5.5.15 Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit NaN_3

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ (0.50 g, 0.8 mmol) wird in 20 mL Acetonitril vorgelegt und mit 0.1 mL H_2O versetzt. NaN_3 (0.16 g, 2.4 mmol) wird addiert und die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend lässt man den Reaktionskolben auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird mit H_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.11 g). Das Raman-Spektrum ist mit dem von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ identisch.

Raman-Spektrum (50 mW) ν in cm^{-1} : 2016 (11, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2004 (17, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1349 (100, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1331 (17), 1294 (7), 1264 (5), 1242 (5), 634 (5), 609 (4), 186 (44), 161 (41), 130 (34), 103 (33) und 86 (31).

5.5.16 Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ mit Me_3SiN_3

(a) $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ (0.50 g, 0.8 mmol) wird in 20 mL Acetonitril vorgelegt und Me_3SiN_3 (0.28 g, 2.4 mmol) vorsichtig addiert. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es bleibt an farbloser Feststoff (0.41 g) zurück.

Elementaranalyse:	Gef. C 45.5%	H 3.5%	N 0.6%
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{PPb}$ [652.96]	Ber. C 44.2%	H 3.1%	
$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{NPPb}$ [694.01]	Ber. C 45.0%	H 3.3%	N 2.0%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3061 m, 1723 w, 1628 m, 1586 m, 1483 m, 1437 s, 1338 w, 1318 m, 1188 m, 1162 m, 1109 vs, 1075 w, 1029 w, 997 m, 937 sh, 866 w, 848 w, 761 m, 756 sh, 724 vs, 690 s, 651 w, 527 vs, 454 w und 435 sh.

(b) $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ (0.50 g, 0.8 mmol) wird in 20 mL Acetonitril vorgelegt und Me_3SiN_3 (0.28 g, 2.4 mmol) vorsichtig addiert. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

Es verbleibt ein farbloser Feststoff (0.45 g) im Reaktionsgefäss, der anhand der Elementaranalyse als verunreinigtes Edukt $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ identifiziert werden kann.

Ausbeute: 452 mg

Elementaranalyse:	Gef. C 44.2%	H 3.1%	N 0.6%
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{PPb}$ [652.96]	Ber. C 44.2%	H 3.1%	

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3173 (4), 3145 (5), 3067 (51), 3056 (59), 3014 (9), 2961 (5), 2923 (12), 2440 (2), 2250 (7), 2221 (2), 1588 (53), 1576 (18), 1484 (4), 1441 (5), 1380 (4), 1188 (10), 1165 (9), 1102 (23), 1027 (38), 1001 (85), 921 (5), 730 (7), 681 (18), 617 (15), 383 (6), 289 (13), 256 (36), 236 (26), 200 (24), 109 (100) und 85 (99).

(c) $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$ (0.10 g, 0.2 mmol) wird mit 2 mL Me_3SiN_3 versetzt und bei Raumtemperatur 4 d gerührt. Anschliessend werden 10 mL Acetonitril zugefügt, vom Unlöslichen abfiltriert und die Lösung im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es bleibt ein farbloser Feststoff (0.05 g) zurück.

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse:	Gef. C 50.1%	H 4.4%	N 1.0%
$C_{24}H_{20}Cl_3PPb$ [652.96]	Ber. C 44.2%	H 3.1%	
$C_{26}H_{23}Cl_3NPPb$ [694.01]	Ber. C 45.0%	H 3.3%	N 2.0%

5.5.17 Umsetzung von $Ph_2Pb(N_3)_2$ mit $(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$

(a) $(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$ (0.50 g, 0.9 mmol) gelöst in 3 mL Et_2O wird zu $Ph_2Pb(N_3)_2$ (0.19 g, 0.4 mmol) suspendiert in 6 mL Et_2O bei Raumtemperatur zugespritzt. Die Reaktionsmischung wird 1.5 d gerührt und anschliessend noch einmal 10 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen filtriert und der Niederschlag 2 bis 3 mal mit Et_2O gewaschen. Der farblose Feststoff (0.09 g) wird im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 13.7%	H 1.9%	N 21.9%
$C_{12}F_{10}N_6Pb$ [625.36]	Ber. C 23.1%	H 0.0%	N 13.4%
$C_{12}H_{10}N_6Pb$ [445.45]	Ber. C 32.4%	H 2.3%	N 18.9%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2924 s, 2855 m, 2729 w, 2673 w, 2147 vs/2098 vs/2062 vs/2037 vs ($\nu_{as}N_3^-$), 1634 m ($\nu C=C$), 1569 w, 1535 w, 1509 s, 1472 vs, 1435 m, 1405 w, 1363 vs, 1344 m ($\nu_s N_3^-$), 1314 m, 1295 w, 1263 w, 1227 w, 1202 w, 1129 sh, 1095 m, 1074 s, 1046 s, 1018 vs, 997 sh, 963 s, 918 w, 882 w, 858 w, 806 m, 776 w, 729 s ($\delta C-F$), 690 sh, 668 s, 654 m, 641 m, 625 m, 613 m, 595 m, 536 m, 466 vs, 451 vs, 442 sh, 426 s, 393 s und 385 s ($\nu C-F$ von $\sim 1300-1000\text{ cm}^{-1}$).

(b) $Ph_2Pb(N_3)_2$ (0.16 g, 0.4 mmol) wird in eine Kugel und $(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$ (0.21 g, 0.4 mmol) in die andere Kugel eines Zweikugelkolbens gefüllt. Auf beide Seiten wird jeweils 5 mL SO_2 einkondensiert. Die Lösung von $(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$ wird zu der Suspension von $Ph_2Pb(N_3)_2$ bei $-30^\circ C$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Rückstand 2 mal mit SO_2 gewaschen. Der farblose Feststoff (0.04 g) wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit.

Elementaranalyse:	Gef. C 25.3%	H 1.5%	N 8.4%
$C_{12}F_{10}N_6Pb$ [625.36]	Ber. C 23.1%	H 0.0%	N 13.4%

5 Experimenteller Teil

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2990 w, 2963 m, 2923 w, 2068 vs/2052 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1914 w, 1893 w, 1638 m ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1619 sh, 1569 m, 1512 vs, 1478 vs, 1450 m, 1436 s, 1376 s, 1334 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1319 w, 1288 w, 1264 s, 1203 w, 1181 w, 1163 m, 1082 vs, 1016 vs, 995 vs, 972 vs, 914 sh, 866 w, 838 w, 819 sh, 805 m, 766 w, 756 w, 733 s, 722 s ($\delta\text{C-F}$), 690 m, 663 m, 653 m, 641 m, 609 w, 603 w, 594 w, 584 w, 534 m, 506 m, 488 w und 447 s.

(c) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ (0.21 g, 0.4 mmol) wird in 5 mL EtOH gelöst und zu einer kochenden Suspension von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (0.16 g, 0.4 mmol) in 15 mL EtOH getropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Acetonitril gewaschen. Der farblose Feststoff (0.16 g) wird im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 26.1%	H 2.4%	N 12.7%
$\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{Pb}$ [625.36]	Ber. C 23.1%	H 0.0%	N 13.4%
$\text{C}_{14}\text{H}_3\text{F}_{10}\text{N}_7\text{Pb}$ [666.41]	Ber. C 25.2%	H 0.5%	N 14.7%
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_5\text{N}_7\text{Pb}$ [576.46]	Ber. C 29.2%	H 1.4%	N 17.0%
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_5\text{N}_6\text{Pb}$ [535.40]	Ber. C 26.9%	H 0.9%	N 15.7%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2989 m, 2953 sh, 2879 w, 2158 s, 2133 s, 2037 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1636 w, 1569 s, 1475 s, 1434 vs, 1377 m, 1326 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1320 m, 1288 sh, 1263 m, 1189 w, 1157 w, 1089 m, 1046 s, 1016 s, 995 s, 971 sh, 912 w, 873 m, 845 w, 807 m, 725 vs ($\delta\text{C-F}$), 688 s, 670 sh, 640 w, 613 w, 593 w, 509 m und 443 s.

(d) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ (0.21 mg, 0.4 mmol) wird in 10 mL Acetonitril gelöst und zu einer kochenden Suspension von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (0.16 g, 0.4 mmol) in 10 mL Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Acetonitril gewaschen. Der farblose Feststoff (0.06 g) wird im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 34.8%	N 4.0%
$\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{Pb}$ [625.36]	Ber. C 23.1%	N 13.4%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2931 w, 2733 w, 2674 w, 2142 s, 2103 vs, 2064 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2037 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1623 m, 1567 w, 1492 w, 1475 w, 1436 w, 1382 sh, 1363 vs

($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1313 s, 1295 s, 1264 w, 1228 w, 1099 m, 1016 w, 993 w, 930 w, 876 w, 801 m, 730 m ($\delta\text{C-F}$), 707 sh, 696 w, 682 sh, 667 s, 654 s, 642 sh, 619 w, 612 m, 595 m (und 449 w).

5.5.18 Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$

Zu einer Suspension von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.21 g, 0.4 mmol) in 3 mL Et_2O wird bei -30°C eine Lösung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ (0.26 g, 0.5 mmol) in 3 mL Et_2O getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d gerührt. Anschliessend erfolgt noch 3 h unter Rückfluss kochen. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand 2 mal mit wenig Et_2O gewaschen. Der farblose Feststoff (0.17 g) wird im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 22.1%	H 2.8%	N 5.5%
$\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$ [665.33]	Ber. C 21.7%	H 0.0%	N 4.2%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2981 sh, 2923 s, 2854 s, 2833 sh, 2739 w, 2480 w, 2426 w, 2398 m, 2094 w, 2065 w, 1975 w, 1950 w, 1892 w, 1802 w, 1763 s, 1634 m (C_6F_5 -Ring), 1576 sh, 1565 s (C_6F_5 -Ring), 1508 w, 1473 vs, 1434 vs, 1404 sh (νNO_3^-), 1386 vs, 1310 sh, 1261 s, 1249 s, 1202 s, 1158 sh, 1128 sh, 1110 vs, 1085 vs ($\nu\text{C-F}$), 1048 w, 1014 vs, 994 vs, 983 w, 965 w, 943 sh, 916 sh, 864 m, 826 vs (γNO_3^-), 804 m, 726 vs (δONO), 684 s, 673 m, 650 m, 610 w, 530 s, 469 s, 443 vs, 426 w, 394 m und 385 w.

5.5.19 Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ mit HNO_3

(a) Zu einer siedenden Lösung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (0.23 g, 0.3 mmol) in 10 mL CHCl_3 werden 0.3 mL konzentrierte HNO_3 (65%) getropft und die Reaktionsmischung wird 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff (0.20 g) zurück.

Elementaranalyse:	Gef. C 32.5%	N 0.7%
$\text{C}_{24}\text{F}_{20}\text{Pb}$ [875.43]	Ber. C 32.9%	

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2652 w, 2564 w, 2418 w, 2345 w, 1721 w, 1639 s, 1583 w, 1555 w, 1515 vs, 1481 vs, 1456 s, 1415 w, 1382 vs, 1323 w, 1281 m, 1141 m,

5 Experimenteller Teil

1088 vs, 1011 m, 1005 m, 968 vs, 827 w, 788 m, 748 w, 720 m ($\delta\text{C-F}$), 607 m, 583 w, 488 w, 363 m und 355 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 1638 (11, $\nu\text{C=C}$), 1281 (15), 1083 (16), 787 (14), 607 (12), 585 (45), 489 (100), 445 (33), 398 (28), 363 (19), 349 (23), 280 (17), 225 (14), 168 (14), 133 (52), 111 (35) und 84 (67).

(b) Zu einer Lösung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (0.25 mg, 0.3 mmol) in 5 mL CHCl_3 wird bei Raumtemperatur 1 mL rauchende HNO_3 getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h gerührt und anschliessend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es bleibt ein leicht gelblich gefärbter Feststoff (0.18 g) zurück.

Elementaranalyse:	Gef. C 32.4%	N 0.1%
$\text{C}_{24}\text{F}_{20}\text{Pb}$ [875.43]	Ber. C 32.9%	

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2924 w, 2651 w, 2560 w, 2418 w, 2342 w, 1923 w, 1862 w, 1765 sh, 1724 w, 1706 w, 1695 w, 1638 s ($\nu\text{C=C}$), 1589 w, 1555 w, 1514 vs, 1482 vs, 1460 sh, 1413 w, 1382 s, 1325 w, 1281 m, 1252 w, 1167 w, 1141 w, 1123 w, 1083 s, 1002 m, 968 vs, 942 sh, 787 m, 745 w, 719 m ($\delta\text{C-F}$), 608 m, 584 w, 488 w, 362 m und 356 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 1640 (12), 1489 (8), 1383 (7), 1281 (14), 1141 (7), 1085 (19), 786 (14), 612 (10), 584 (38), 488 (100), 445 (33), 398 (28), 363 (20), 348 (28), 280 (18), 225 (17), 169 (15), 133 (57), 111 (39) und 84 (66).

(c) Zu festem $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ (0.27 g, 0.3 mmol) werden vorsichtig unter Rühren 15 mL rauchende HNO_3 getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschliessend im Vakuum entfernt. Es bleibt ein gelblich gefärbter Feststoff (0.19 g) zurück.

Raman-Spektrum (200 mW) ν in cm^{-1} : 1678 (36), 1461 (48), 1387 (39), 1288 (40), 1092 (41), 1047 (35), 1033 (32), 777 (40), 657 (35), 611 (36), 587 (54), 513 (54), 488 (100), 445 (71), 382 (74), 348 (80), 280 (74), 132 (99) und 84 (91).

5.5.20 Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

(a) $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (0.10 g, 0.1 mmol) wird in 10 mL CFCl_3 suspendiert und auf 0°C gekühlt, anschliessend wird $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.02 g, 0.1 mmol) vorsichtig zugetropfen. Das orangefarbene Edukt wechselt die Farbe nach braunrot. Die Reaktionsmischung wird 5 min bei 0°C gerührt und anschliessend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei ausgeschaltetem Rührer wird über Nacht das Lösungsmittel im N_2 -Strom verdampft. Es erfolgt eine Explosion, in welcher der Reaktionsansatz samt Kolben vernichtet wird.

(b) $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (0.05 g, 0.1 mmol) wird in 10 mL CFCl_3 suspendieren und bei Raumtemperatur werden 3 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min gerührt und anschliessend werden 4 mL Nujol zugefügt. Über Nacht wird das Lösungsmittel verdampft, so dass eine Nujol-Suspension zurück bleibt. Im Nujol befindet sich ein schwarzer Feststoff.

IR-Spektrum (Nujol-Suspension zwischen KBr-Platten) ν in cm^{-1} : Nur Nujolbanden sichtbar.

(c) $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (0.05 g, 0.1 mmol) wird in 10 mL CFCl_3 suspendiert und bei Raumtemperatur werden 3 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min gerührt. Anschliessend setzt sich der entstandene braunrote Niederschlag ab und das überstehende Lösungsmittel wird abpipettiert. Der Feststoff wird mehrfach mit CFCl_3 gewaschen. Die feuchte Substanz wird mit 1 mL Nujol versetzt.

IR-Spektrum (Nujol-Suspension zwischen KBr-Platten) ν in cm^{-1} : 2108 m, 2034 m ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 475 m und 456 m ($\nu_{\text{Au-N}}$).

(d) $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (0.05 g, 0.1 mmol) wird in 10 mL CFCl_3 suspendiert und bei Raumtemperatur werden 3 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min gerührt. Anschliessend setzt sich der entstandene braunrote Niederschlag ab und das überstehende Lösungsmittel wird abpipettiert. Der Feststoff wird mehrfach mit CFCl_3 gewaschen und anschliessend in CHCl_3 gelöst. Das Lösungsmittel verdampft über Nacht. Es bildet sich ein braunschwarzer Rückstand, der beim Erhitzen in der Flamme explodiert.

(e) $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (0.05 g, 0.1 mmol) wird in 15 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur werden 3 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugegeben. Die orangefarbene Lösung wechselt die Farbe nach rot. Über Nacht wird das Lösungsmittel langsam verdampft. Am Reaktionsgefäß scheidet sich ein Goldspiegel ab. Ausserdem bleibt ein braunschwarzer Rückstand, der beim Erhitzen in der Flamme explodiert.

5.5.21 Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3

Zu einer orangefarbenen Lösung von AuCl_3 (0.20 g, 0.7 mmol) in 100 mL CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur vorsichtig Me_3SiN_3 (0.23 g, 2.0 mmol) getropft. Die Lösung verfärbt sich sofort nach gelb und es fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird 1 d im Dunkeln gerührt und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum langsam entfernt, dabei erfolgt eine Explosion, die den Reaktionskolben vollständig zerstört.

5.5.22 Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und Pyridin

Zu einer orangefarbenen Lösung von AuCl_3 (0.10 g, 0.3 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur vorsichtig Me_3SiN_3 (0.11 g, 1.0 mmol) getropft. Die Lösung verfärbt sich sofort nach gelb und es fällt ein Niederschlag aus. Es wird 5 min gerührt und Pyridin (0.03 g, 0.3 mmol) zugegeben. Es entsteht eine klare orangefarbene Lösung. Das Lösungsmittel wird langsam verdampft, wobei ein rotoranger Feststoff (0.10 g) zurückbleibt, der beim Erhitzen in der Flamme nicht explodiert. Lösungen vom Produkt z.B. in Acetonitril, Aceton, Chloroform oder DMSO zersetzen sich sofort.

Raman-Spektrum (50 mW) ν in cm^{-1} : 3072 (9), 2051 (6, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1607 (6), 1568 (4), 1484 (4), 1216 (6, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1049 (8), 1024 (29), 1009 (8), 685 (5), 662 (8), 645 (4), 432 (19), 414 (27, ν_{AuN}), 346 (100); 323 (77), 225 (27), 176 (25) und 113 (37).

5.5.23 Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und NH_3

(a) Zu einer Lösung von AuCl_3 (0.10 g, 0.3 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 wird vorsichtig Me_3SiN_3 (0.11 g, 0.3 mmol) gegeben. Die orangefarbene Lösung schlägt nach gelbgrün um. 0.02 mL konzentrierter Ammoniak werden zugetropft. Es bildet sich ein orangefarbener Feststoff. Die

Reaktionsmischung wird noch für weitere 3 d bei Raumtemperatur in der Dunkelheit gerührt, anschliessend wird abfiltriert, der Feststoff mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Versuch der Isolierung des Produktes erfolgt eine Explosion, bei der die gesamte Substanzmenge sowie die Fritte zerstört werden.

(b) Zu einer Lösung von AuCl_3 (0.10 g, 0.3 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 wird vorsichtig Me_3SiN_3 (0.11 g, 0.3 mmol) gegeben. Die orangefarbene Lösung schlägt nach gelbgrün um. 0.02 mL konzentrierter Ammoniak werden zugetropft. Es bildet sich ein orangefarbener Feststoff. Die Reaktionsmischung wird noch für weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend abfiltriert und der Rückstand mit CHCl_3 gewaschen. Der feuchte Feststoff wird mit Nujol versetzt und auf KBr-Platten verteilt.

IR-Spektrum (Substanz in Nujol auf KBr-Platten) ν in cm^{-1} : 2029 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1404 vs, 1262 s ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1215 m, 931 w, 761 vs, 669 m, 627 s, 554 m (δN_3^-), 504 m, und 426 m (νAuN).

5.5.24 Umsetzung von AuCl_3 mit Me_3SiN_3 und Ph_3P

Zu einer Lösung von AuCl_3 (0.10 g, 0.3 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wird Ph_3P (0.26 g, 1.0 mmol) als Feststoff portionsweise zugegeben. Die Lösung wechselt dabei die Farbe von orange über grün, gelb nach farblos. Nach beendeter Zugabe wird 30 min gerührt und anschliessend Me_3SiN_3 (0.26 g, 0.3 mmol) zugespritzt, wobei sich die Lösung nach hellgelb verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Als Rückstand bleibt ein grauer Feststoff (0.24 g) im Kolben.

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3131 w, 3075 w, 3058 w, 3034 w, 3018 w, 2989 w, 2965 w, 2933 sh, 2877 w, 2861 sh, 1730 m, 1618 w, 1589 m, 1574 w, 1557 m, 1481 s, 1439 vs, 1400 s, 1334 w, 1311 w, 1290 w, 1276 w, 1192 s, 1164 m, 1119 vs, 1103 s, 1071 m, 997 m, 971 m, 930 w, 857 w, 845 w, 798 w, 750 s, 723 vs, 694 vs, 616 w, 543 vs, 532 sh, 501 s, 446 m, 400 w, 330 w und 322 sh.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3147 (7), 3056 (72), 1588 (69), 1574 (33), 1437 (14), 1312 (13), 1184 (23), 1163 (21), 1115 (20), 1102 (28), 1029 (39), 999 (94), 686 (19), 617 (17), 329 (28), 304 (25), 256 (38), 219 (27), 205 (30), 183 (34) und 104 (100).

5.5.25 Umsetzung von AuCl₃ mit NaN₃ und Pyridin

Zu einer siedenden Lösung von AuCl₃ (0.15 g, 0.5 mmol) in 100 mL H₂O wird Pyridin (0.04 g, 0.5 mmol) getropft. NaN₃ (0.10 g, 1.3 mmol) wird in wenig H₂O gelöst und vorsichtig zur heissen Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der orangefarbene Rückstand wird mit H₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.29 g).

IR-Spektrum (Substanz in Nujol auf KBr-PPlatten) ν in cm⁻¹: 2506 w, 2462 w, 2072 vs/2062 vs/2034 vs/2020 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1919 w, 1839 w, 1609 m, 1597 w, 1571 w, 1483 m, 1471 sh, 1266 vs/1257 vs/1250 vs/1242 vs ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1218 m, 1159 m, 1094 m, 1072 s, 1050 w, 1020 m, 976 w, 944 m, 863 w, 757 vs, 681 vs, 670 sh, 656 m, 644 w, 580 w, 566 m, 441 s/423 s (ν_{AuN}) und 396 m.

Raman-Spektrum (40 mW) ν in cm⁻¹: Probe ist im Raman-Gerät explodiert.

Raman-Spektrum (20 mW) ν in cm⁻¹: 3095 (30), 3065 (32), 2065/2049 (26, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2025 (17, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1746 (21), 1609 (20), 1484 (17), 1257 (16), 1215 (16, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1021 (37), 679 (15), 440 (43, ν_{AuN}), 395 (100), 329 (14), 262 (28), 221 (48), 184 (32), 123 (47) und 84 (47).
¹⁴N-NMR (28.9 MHz, DMSO-D₆) $\delta = -133$ (N _{β}), -151 (N-Pyridin), -179 (N _{γ}), -279 (N _{α}).

5.5.26 Umsetzung von AuCl₃ mit NaN₃ und Pyrazin

Zu einer orangefarbenen Lösung von AuCl₃ (0.12 g, 0.4 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wird Pyrazin (0.06 g, 0.8 mmol) als Feststoff addiert und die gelbfarbene Reaktionslösung 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird NaN₃ (0.03 g, 0.4 mmol) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 d im Dunkeln gerührt, abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingengt. Es bleibt ein braunroter Feststoff (0.11 g) zurück.

Raman-Spektrum (10 mW) ν in cm⁻¹: 3083 (13), 2043 (26, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1589 (24), 1528 (6), 1226 (12, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1074 (5), 1017 (27), 695 (9), 658 (10), 428 (56, ν_{AuN}), 368 (47), 334 (100), 234 (43), 201 (25), 168 (29) und 100 (29).

¹⁴N-NMR (28.9 MHz, CDCl₃) $\delta = -133$ (N _{β}), -136 (N-Pyrazin), -171 (N _{γ}).

5.5.27 Umsetzung von AuCl₃ mit NaN₃ und 2,3-Dimethylpyrazin

(a) Zu einer Lösung von AuCl₃ (0.10 g, 0.3 mmol) in 100 mL H₂O wird 2,3-Dimethylpyrazin (0.07 g, 0.7 mmol) als Feststoff gegeben. NaN₃ (0.02 g, 0.3 mmol) gelöst in wenig H₂O wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 d bei Dunkelheit gerührt. Es fällt ein orangebrauner Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Der getrocknete Feststoff (0.11 g) ist beige.

Elementaranalyse:	Gef. C 17.0%	H 1.9%	N 18.9%
C ₆ H ₈ N ₅ Cl ₂ Au [418.04]	Ber. C 17.2%	H 1.9%	N 16.8%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 3082 m, 3003 w, 2504 w, 2461 w, 2038 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1926 w, 1627 w, 1578 w, 1534 m, 1432 vs, 1407 vs, 1378 s, 1250 vs ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1183 s, 1174 s, 1099 w, 1011 m, 985 w, 973 m, 884 w, 754 m, 736 w, 683 w, 669 w, 627 w, 570 w, 541 w, 522 w, 491 m, 456 m (νAuN), 424 m, 368 m und 339 w.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm⁻¹: Bei dieser Laserleistung wird ein Loch in die Probe gebrannt.

Raman-Spektrum (10 mW) ν in cm⁻¹: 2918 (34), 2040 (28, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1260 (25, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1244 (22), 624 (19), 434 (26), 406 (49, νAuN), 337 (41), 269 (75), 116 (59) und 83 (100).

¹⁴N-NMR (28.9 MHz, CDCl₃) $\delta = -5, -136$.

Zersetzung ab 85°C.

(b) Zu einer Lösung von AuCl₃ (0.12 g, 0.4 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wird 2,3-Dimethylpyrazin (0.08 g, 0.8 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. NaN₃ (0.03 g, 0.4 mmol) wird addiert. Die Reaktionsmischung wird 1 d in der Dunkelheit gerührt und anschliessend filtriert. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff (0.08 g) zurück.

Elementaranalyse:	Gef. C 16.0%	H 2.2%	N 20.3%
-------------------	--------------	--------	---------

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 3085 m, 3055 m, 3004 w, 2953 w, 2035 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1955 w, 1716 w, 1626 m, 1587 w, 1531 m, 1435 vs, 1410 vs, 1375 m, 1261 s, 1252 s ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1195 vs, 1091 m, 1012 m, 981 m, 957 sh, 883 w, 859 m, 838 m, 753 m, 637 sh, 578 w, 541 w, 521 w, 482 s, 454 m (νAuN), 426 s und 356 m.

Raman-Spektrum (10 mW) ν in cm^{-1} : 2196 (21), 2050 (33, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1587 (39), 1379 (31), 1253 (35, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1095 (30), 754 (27), 625 (19), 405 (66, ν_{AuN}), 336 (45), 261 (56), 203 (51) und 131 (100).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, CDCl_3) $\delta = -136$ (N_β), -171 (N_γ). Probe zersetzt sich über Nacht unter Abscheidung eines Goldspiegels am NMR-Röhrchen.

Zersetzung ab 85°C .

5.5.28 Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und Pyrazin

(a) Zu einer orangefarbenen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird Pyrazin (0.12 g, 1.5 mmol) gelöst in wenig H_2O addiert. Es bildet sich ein gelblicher Niederschlag, zu dem eine wässrige NaN_3 (0.03 g, 0.5 mmol)-Lösung getropft wird. Die Farbe des Feststoffes schlägt nach schwach orange um. Die Reaktionsmischung wird in der Dunkelheit 1 d gerührt, abfiltriert und der Rückstand mit viel H_2O gewaschen. Der hellbraune Feststoff (0.14 g) wird an der Luft getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 12.0%	H 1.1%	N 16.8%
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Au}$ [389.98]	Ber. C 12.3%	H 1.0%	N 18.0%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3104 m, 3032 w, 2988 w, 2468 w, 2040 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1933 sh, 1631 w, 1587 m, 1524 w, 1484 w, 1458 w, 1419 vs, 1362 w, 1342 w, 1247 s ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1227 sh, 1164 s, 1123 s, 1102 w, 1071 s, 1031 w, 1017 w, 883 w, 801 s, 733 w, 566 w, 468 s (ν_{AuN}), 420 m, 366 m und 338 m.

Raman-Spektrum (40 mW) ν in cm^{-1} : 3151 (13), 2789 (11), 2726 (10), 2389 (8), 2043 (15, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1948 (8), 1586 (19), 1224 (18, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1016 (19), 880 (9), 696 (13), 651 (12), 434 (43), 417 (54, ν_{AuN}), 367 (38), 336 (100), 236 (41), 216 (41), 169 (37) und 84 (38).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = -50$ (N-Pyrazin), -132 (N_β), -159 (N_γ), -249 (N_α).

Zersetzung ab 85°C

(b) Zu einer orangefarbenen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird Pyrazin (0.04 g, 0.5 mmol) gelöst in wenig H_2O addiert. Es bildet sich ein gelblicher Niederschlag, zu dem eine wässrige NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol)-Lösung getropft wird. Die Farbe des Feststoffes schlägt nach schwach orange um. Die Reaktionsmischung wird 1 h

5 Experimenteller Teil

gerührt, filtriert und der Rückstand mit H₂O gewaschen und an Luft getrocknet (0.13 g). Er hat einen rotorangen Farbton. Kleine Proben der Substanz explodieren beim Erhitzen in der Flamme und beim Kontakt mit einem Hammer.

Elementaranalyse:	Gef. C 10.0%	H 1.1%	N 32.2%
C ₄ H ₄ N ₁₁ Au [403.12]	Ber. C 11.9%	H 1.0%	N 38.2%
C ₄ H ₅ N ₁₁ ClAu [439.58]	Ber. C 10.9%	H 1.2%	N 35.1%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 3093 w, 2538 w, 2064/2036 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1631 m, 1421 s, 1369 m, 1270 vs ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1164 m, 1124 m, 1071 m, 1027 w, 806 m, 689 w, 573 w, 484 w, 464 w und 418 s.

Raman-Spektrum (20 mW) ν in cm⁻¹: 3085 (15), 2552 (7), 2061 (38)/2042 (22, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1588 (16), 1523 (11), 1480 (7), 1257 (9), 1225 (20, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1071 (7), 1046 (8), 1015 (25), 685 (16), 651 (7), 435 (75, ν_{AuN}), 404 (100), 341 (42), 267 (32), 229 (53), 184 (27), 150 (34) und 111 (41).

¹⁴N-NMR (28.9 MHz, DMSO-D₆) δ = -48 (N-Pyrazin), -133 (N_β), -177 (N_γ), -273 (N_α).

Zersetzung ab 85 °C.

5.5.29 Umsetzung von HAuCl₄ mit NaN₃ und Aminopyrazin

(a) Zu einer orangefarbenen Lösung von HAuCl₄·3H₂O (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H₂O werden nacheinander Aminopyrazin (0.14 g, 1.5 mmol) und NaN₃ (0.03 g, 0.5 mmol) jeweils gelöst in wenig H₂O, addiert. Die Reaktionsmischung wird 1 d in der Dunkelheit bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und der dunkelockerfarbene Rückstand wird mit H₂O gewaschen und an Luft getrocknet (0.14 g).

Elementaranalyse:	Gef. C 13.0%	H 1.1%	N 21.6%
C ₄ H ₅ N ₆ Cl ₂ Au [405.00]	Ber. C 11.9%	H 1.2%	N 20.8%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm⁻¹: 3192 m, 3103 w, 2035 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1940 sh, 1638 vs, 1624 vs, 1531 vs, 1489 s, 1468 sh, 1442 s, 1354 m, 1321 m, 1252 s, 1225 s ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1178 w, 1158 w, 1087 m, 1038 m, 1017 w, 906 w, 875 w, 811 m, 730 w, 685 w, 671 w, 620 w, 570 w, 523 w, 444 sh, 425 s und 364 m.

Raman-Spektrum (10 mW) ν in cm^{-1} : 2157 (16), 2038 (17, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1945 (22), 1512 (26), 1429 (21), 1266 (26), 1215 (24, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1056 (17), 904 (15), 879 (16), 560 (15), 405 (24), 324 (58), 274 (51), 190 (100), 134 (43) und 84 (42).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) δ [ppm]: -132 (N_β), -163 (N-Pyrazin), -175 (N_γ).

Zersetzung ab 113°C .

(b) Zu einer orangefarbenen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O werden nacheinander Aminopyrazin (0.05 g, 0.5 mmol) und NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol) jeweils gelöst in 1 mL H_2O , addiert. Die Reaktionsmischung wird 30 min in der Dunkelheit bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und der orangefarbene Rückstand wird mit H_2O gewaschen und an Luft getrocknet (0.16 g).

Elementaranalyse:	Gef. C 11.7%	H 1.5%	N 34.2%
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_{12}\text{Au}$ [418.13]	Ber. C 11.5%	H 1.2%	N 40.2%
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_{12}\text{ClAu}$ [454.59]	Ber. C 10.6%	H 1.3%	N 37.0%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3191 vs, 3100 sh, 2959 w, 2805 w, 2692 w, 2488 w, 2063 vs/2037 sh ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1640 vs, 1596 s, 1531 vs, 1494 m, 1449 s, 1354 m, 1322 m, 1252 vs/1225 s ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1177 m, 1086 m, 1067 sh, 1016 m, 959 w, 867 m, 801 m, 730 w, 684 w, 669 w, 618 w, 587 sh, 568 w, 444 s, 438 sh und 422 s.

Raman-Spektrum (50 mW) ν in cm^{-1} : 3074 (13), 2061 (43, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1677 (12), 1596 (15), 1490 (17), 1362 (13), 1247 (16, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1014 (24), 899 (14), 686 (24), 431 (74), 401 (100), 339 (50), 223 (49), 102 (57) und 84 (76).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -133$ (N_β), -177 (N_γ), -281 (N_α).

Zersetzung ab 115°C .

5.5.30 Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und 2,3-Dimethylpyrazin

Zu einer orangefarbenen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird 2,3-Dimethylpyrazin (0.12 g, 1.5 mmol) getropft. NaN_3 (0.03 g, 0.5 mmol) gelöst in 1 mL H_2O wird zur Reaktionsmischung addiert, welche 1 d unter Lichtausschluss gerührt wird. Anschliessend wird filtriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der sandfarbene Feststoff wird an Luft getrocknet (0.17 g).

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse:	Gef. C 17.4%	H 1.8%	N 11.4%
$C_6H_8N_5Cl_2Au$ [418.04]	Ber. C 17.2%	H 1.9%	N 16.8%
$C_6H_9N_5Cl_3Au$ [454.50]	Ber. C 15.9%	H 2.0%	N 15.4%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3082 m, 3003 w, 2967 w, 2037 vs ($\nu_{as}N_3^-$), 1927 w, 1626 m, 1577 m, 1534 m, 1431 vs, 1407 vs, 1376 m, 1252 s ($\nu_sN_3^-$), 1182 sh, 1174 s, 1098 w, 1011 m, 984 sh, 974 m, 832 m, 754 m, 738 w, 720 w, 668 w, 563 w, 541 w, 522 w, 491 m, 456 m, 447 sh, 420 w, 406 w und 368 s.

Raman-Spektrum (10 mW) ν in cm^{-1} : 2923 (23), 2790 (19), 2514 (14), 2238 (12), 2043 (24, $\nu_{as}N_3^-$), 1810 (13), 1747 (13), 1578 (35), 1384 (16), 1258 (17, $\nu_sN_3^-$), 1140 (16), 1014 (13), 961 (14), 756 (16), 684 (14), 626 (29), 434 (28, νAuN), 419 (46), 372 (98), 337 (100), 279 (28), 227 (46), 169 (51), 124 (41) und 84 (71).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -54$, -132 (N_β), -160 (N-Pyrazin), -175 (N_γ), -184 , -261 (N_α).

Zersetzung ab $140^\circ C$.

5.5.31 Umsetzung von $HAuCl_4$ mit NaN_3 und Chinolin

Zu einer orangefarbenen Lösung von $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird Chinolin (0.07 g, 0.5 mmol) getropft, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol) gelöst in 1 mL H_2O wird zur Reaktionsmischung gegeben. Der Niederschlag verfärbt sich langsam nach orange. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der hellorangefarbene Feststoff (0.17 g) wird an Luft getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 27.8%	H 1.9%	N 23.7%
$C_9H_7N_7ClAu$ [431.61]	Ber. C 25.1%	H 1.6%	N 19.5%
$C_9H_7N_4Cl_2Au$ [439.05]	Ber. C 24.6%	H 1.6%	N 12.8%
$C_9H_7N_{10}Au$ [452.19]	Ber. C 23.9%	H 1.6%	N 31.0%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3079 m, 3023 w, 2481 w, 2037 vs ($\nu_{as}N_3^-$), 1634 sh, 1620 m, 1590 m, 1571 w, 1560 w, 1513 vs, 1503 sh, 1464 m, 1442 w, 1403 sh, 1396 w, 1378 s, 1313 s, 1257 vs/1250 vs ($\nu_sN_3^-$), 1211 sh, 1161 w, 1148 m, 1136 m, 1088 w, 1068 w, 1068

w, 1025 w, 959 w, 860 w, 808 s, 788 m, 773 s, 737 m, 684 w, 645 m, 629 w, 613 w, 573 m, 533 w, 521 w, 500 m, 475 w, 466 w, 430 m (vAuN) und 411 m.

Raman-Spektrum (30 mW) ν in cm^{-1} : 3076 (28), 3022 (9), 2070 (24, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2043 (39), 1777 (13), 1735 (13), 1586 (18), 1443 (29), 1378 (58), 1315 (18), 1238 (17, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1070 (17), 1026 (17), 789 (26), 685 (18), 647 (16), 534 (22), 521 (19), 429 (72, vAuN), 416 (100), 340 (84), 230 (36), 207 (58), 173 (38), 120 (62) und 85 (54).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -133$ (N_β), -163 (N-Chinolin), -176 (N_γ), -268 (N_α).
Zersetzung ab 101°C .

5.5.32 Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und Pyridin

(a) Zu einer orangefarbenen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird Pyridin (0.04 g, 0.5 mmol) getropft, wobei ein gelblicher Niederschlag entsteht, der sich langsam bei der Zugabe einer wässrigen Lösung von NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol) nach orange verfärbt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 3 h gerührt, abfiltriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der hellorangefarbene Feststoff (0.17 g) wird an der Luft getrocknet.

Elementaranalyse:	Gef. C 15.3%	H 1.4%	N 32.9%
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{10}\text{Au}_1$ [402.13]	Ber. C 14.9%	H 1.3%	N 34.8%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3121 m, 3100 m, 3079 m, 3065 m, 3030 sh, 2074 vs/2059 vs/2037 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1675 sh, 1627 m, 1609 s, 1572 w, 1484 s, 1457 vs, 1398 sh, 1365 sh, 1357 m, 1265 vs/1257 vs/1250 vs ($\nu_s\text{N}_3^-$), 1217 s, 1160 m, 1095 m, 1072 vs, 1049 w, 1021 s, 977 w, 946 m, 865 w, 757 vs, 682 vs, 656 m, 647 w, 578 m, 567 m, 440 s (vAuN) und 422 s.

Raman-Spektrum (40 mW) ν in cm^{-1} : 3094 (8), 2065 (18)/2050 (10, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1573 (3), 1485 (3), 1267 (3), 1215 (5, $\nu_s\text{N}_3^-$), 1050 (2), 1022 (20), 678 (8), 440 (22, vAuN), 426 (7), 396 (100), 338 (6), 247 (9), 222 (32), 188 (13) und 118 (25).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO- D_6) $\delta = -133$ (N_β), -153 (N-Pyridin), -177 (N_γ), -272 (N_α).
Zersetzung ab 121°C .

(b) Zu einer orangefarbenen, siedenden Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird Pyridin (0.04 g, 0.5 mmol) getropft, wobei ein gelblicher Niederschlag entsteht, der sich langsam bei der Zugabe einer wässrigen Lösung von NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol) nach orange verfärbt. Die Reaktionsmischung wird bei $\sim 100^\circ\text{C}$ 30 min gerührt, abfiltriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der hellorangefarbene Feststoff (0.19 g) wird an der Luft getrocknet.

Elementaranalyse: Gef. C 15.2% H 1.3% N 33.2%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3114 w, 3065 w, 3030 w, 2509 w, 2467 w, 2072 vs/2059 vs/2036 sh/2022 sh ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1922 w, 1619 w, 1609 s, 1484 m, 1457 vs, 1359 w, 1266 vs/1258 vs/1250 vs ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1217 m, 1160 w, 1095 w, 1072 s, 1021 m. 945 w, 875 w, 865 w, 757 s, 682 vs, 656 w, 648 w, 577, 567 w, 440 m (ν_{AuN}) und 424 s.

Raman-Spektrum (30 mW) ν in cm^{-1} : 3094 (7), 3066 (5), 2065 (17)/2050 (10, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1608 (6), 1572 (3), 1485 (3), 1265 (3), 1215 (5, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1049 (4), 1021 (22), 677 (7), 658 (4), 439 (27, ν_{AuN}), 396 (100), 335 (6), 263 (5), 246 (12), 222 (37), 187 (13) und 113 (27).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO-D_6) $\delta = -133$ (N_β), -150 (N-Pyridin), -179 (N_γ).

Zersetzung ab 120°C .

5.5.33 Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 , Pyridin und $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$

Zu einer orangefarbenen, siedenden Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird Pyridin (0.04 g, 0.5 mmol) getropft, wobei ein gelblicher Niederschlag entsteht, der sich langsam bei der Zugabe einer wässrigen Lösung von NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol) nach orange verfärbt. $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ (0.19 g, 0.5 mmol) gelöst in 1 mL H_2O wird zur Reaktionsmischung gegeben und 30 min bei $\sim 100^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, abfiltriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der rotfarbene Feststoff wird an Luft getrocknet (0.20 g).

Raman-Spektrum (30 mW) ν in cm^{-1} : 3066 (24), 3053 (14), 2055 (36, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1588 (19), 1259 (5, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1188 (4), 1100 (8), 1025 (12), 1001 (25), 679 (13), 616 (3), 415 (100, ν_{AuN}), 404 (70), 346 (18), 293 (5), 249 (12), 210 (23), 122 (37) und 100 (32).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO-D_6) $\delta = -127$ (N_β), -142 (N-Pyridin), -172 (N_γ), -265 (N_α).

5.5.34 Umsetzung von HAuCl_4 mit NaN_3 und 2,2'-Bipyridin

Zu einer orangefarbenen Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.5 mmol) in 20 mL H_2O wird 2,2'-Bipyridin (0.08 g, 0.5 mmol) als Feststoff addiert. Es entsteht ein hellgelbfarbener Niederschlag, der sich bei der Zugabe einer wässrigen NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol)-Lösung nach hellorange verfärbt. Nach 30 min rühren wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der hellorangefarbene Feststoff wird an der Luft getrocknet (0.17 g).

Raman-Spektrum (30 mW) ν in cm^{-1} : 3082 (15), 2060 (34, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1601 (62), 1569 (40), 1501 (20), 1429 (14), 1322 (52), 1291 (15, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1163 (13), 1061 (20), 1046 (41), 1029 (16), 766 (19), 693 (15), 676 (18), 441 (62, ν_{AuN}), 409 (100), 383 (38), 346 (29), 294 (35), 259 (69), 231 (82), 188 (56), 120 (73) und 85 (48).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, DMSO-D_6) $\delta = -132$ (N_β), -147 (N-Bipyridin), -164 (N-Bipyridin), -177 (N_γ), -276 (N_α).

5.5.35 Umsetzung von AuCl_3 mit AgN_3 und Ph_3P

(a) Zu einer orangefarbenen Lösung von AuCl_3 (0.10 g, 0.3 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wird Ph_3P (0.17 g, 0.7 mmol) als Feststoff addiert. AgN_3 (0.05 g, 0.3 mmol) wird vorsichtig zur Reaktionsmischung addiert, welche 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt wird. Die Lösung wird vom Rückstand abfiltriert. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück (0.26 g).

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3076 m, 3055 m, 3019 w, 2989 w, 2967 w, 1680 w, 1626 w, 1618 w, 1590 m, 1574 w, 1481 s, 1438 vs, 1394 sh, 1330 w, 1312 m, 1295 sh, 1262 s, 1191 vs, 1165 s, 1121 vs, 1102 vs, 1073 s, 1027 s, 999 s, 942 w, 927 w, 862 w, 844 w, 803 s, 748 vs, 723 vs, 694 vs, 618 m, 547 vs, 501 vs, 456 m, 450 m, 400 w, 330 s, 323 sh und 303 w.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3146 (5), 3057 (77), 2990 (6), 1587 (52), 1574 (20), 1478 (4), 1437 (6), 1329 (4), 1186 (18), 1164 (12), 1102 (22), 1027 (30), 999 (76), 715 (5), 686 (11), 618 (8), 398 (6), 329 (16), 291 (9), 255 (26), 232 (13), 219 (13), 205 (16), 183 (21) und 105 (100).

(b) Zu einer orangefarbenen Lösung von AuCl_3 (0.10 g, 0.3 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wird AgN_3 (0.06 g, 0.4 mmol) gegeben und 1 h in der Dunkelheit gerührt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich langsam nach gelbgrün. Ph_3P (0.17 g, 0.7 mmol) wird als Feststoff zugefügt, wobei sich die Reaktionsmischung nach orange verfärbt. Sie wird 3 h gerührt, abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrates im N_2 -Strom über Nacht verdampft. Es bleibt ein gelblicher Feststoff zurück (0.05 g).

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3074 sh, 3055 w, 2989 w, 2967 w, 1626 w, 1590 m, 1573 w, 1481 s, 1438 s, 1332 w, 1312 m, 1262 m, 1191 s, 1164 m, 1121 s, 1102 s, 1072 m, 1026 m, 998 m, 941 w, 923 w, 861 w, 805 m, 748 s, 722 s, 694 s, 618 w, 543 vs, 501 s, 456 sh, 449 m, 393 w, 348 sh und 329 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3145 (5), 3057 (58), 1574 (22), 1436 (11), 1183 (21), 1162 (17), 1101 (26), 1027 (32), 998 (71), 686 (18), 617 (16), 392 (17), 328 (27), 292 (20), 254 (34), 231 (24), 218 (24), 204 (26), 182 (31) und 103 (100).

5.5.36 Umsetzung von Ph_3PAuCl mit NaN_3 und Ph_3P

Zu einer Mischung aus Ph_3P (0.30 g, 1.1 mmol) und NaN_3 (0.10 g, 1.5 mmol) in 50 mL Aceton wird Ph_3PAuCl (0.50 g, 1.0 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 1 d bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt. Als Rückstand bleibt ein farbloser Feststoff (0.05 g).

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 2125 vs, 2037 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1638 m, 1575 w, 1457 w, 640 vs und 628 sh.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 2821 (15), 1359 (44, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$) und 121 (100).

5.5.37 Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ mit Me_3SiN_3

(a) Zu einer Mischung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ (0.10 g, 0.1 mmol) in 5 mL Benzen wird vorsichtig Me_3SiN_3 (0.01 g, 0.2 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 3 d gerührt, abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt. Es bleibt ein orangebraun gefärbter Feststoff zurück (0.03 g).

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: Gef. C 48.3% H 3.5% N 0.4%

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3077 sh, 3048 m, 3019 w, 2989 w, 2960 w, 2058 w, 2037 s ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2019 sh, 1895 w, 1821 w, 1775 w, 1653 sh, 1624 m, 1590 m, 1573 w, 1480 s, 1438 vs, 1393 w, 1332 m, 1311 m, 1290 w, 1262 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1191 vs, 1164 s, 1157 sh, 1121 vs, 1101 vs, 1072 s, 1054 w, 1027 s, 998 s, 972 sh, 936 w, 926 w, 862 w, 844 w, 803 m, 747 vs, 722 vs, 713 sh, 692 vs, 617 m, 540 vs, 504 vs, 457 sh, 448 s, 398 w und 303 w.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3145 (8), 3056 (87), 3006 (10), 2988 (9), 2952 (15), 1586 (71), 1574 (28), 1436 (11), 1332 (11), 1180 (20), 1160 (17), 1101 (39), 1027 (39), 999 (100), 748 (8), 713 (11), 690 (12), 617 (13), 587 (12), 254 (30), 218 (20), 191 (29), 159 (44) und 96 (99).

Schmelzpunkt: 135°C.

(b) Zu einer Mischung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ (0.10 g, 0.1 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wird vorsichtig Me_3SiN_3 (0.01 g, 0.2 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 2 Wochen gerührt, abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt. Als Rückstand bleibt ein farbloser Feststoff zurück (0.06 g).

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3077 w, 3048 w, 1683 sh, 1630 m, 1619 sh, 1587 w, 1480 s, 1438 vs, 1435 vs, 1392 w, 1330 w, 1312 m, 1294 w, 1263 w, 1180 m, 1165 w, 1157 w, 1103 vs, 1072 w, 1027 m, 999 m, 928 w, 844 w, 802 w, 748 vs, 713 s, 693 vs, 617 w, 546 vs, 501 vs, 449 m und 330 m.

Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3058 (56), 1586 (79), 1574 (54), 1183 (45), 1163 (45), 1102 (58), 1028 (52), 999 (80), 714 (41), 692 (42), 617 (34), 329 (70), 256 (67), 232 (65), 219 (64), 205 (64), 183 (65) und 104 (100).

5.5.38 Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ mit AgN_3

Zu einer Mischung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuI}$ (0.10 g, 0.1 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wird vorsichtig AgN_3 (0.04 g, 0.2 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Wochen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt, anschliessend filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates im N_2 -Strom verdampft. Der zurückbleibende gräuliche Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

5 Experimenteller Teil

IR-Spektrum (KBr-Pressling) ν in cm^{-1} : 3055 w, 2967 m, 2055 vs/2037 vs ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 2024 sh, 1631 m, 1586 w, 1480 s, 1436 s, 1330 w, 1309 w, 1262 s ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1181 w, 1160 w, 1101 s, 1072 sh, 1027 s, 998 m, 862 w, 803 s, 748 s, 710 m, 693 s, 667 w, 617 w, 544 s, 506 s, 437 w und 398 m.

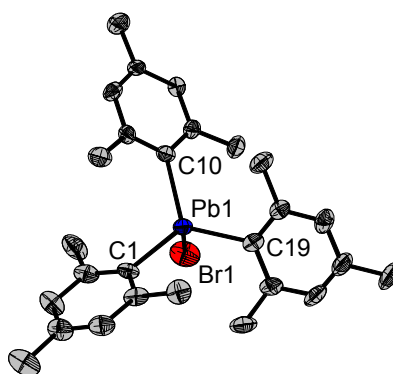
Raman-Spektrum (100 mW) ν in cm^{-1} : 3055 (85), 2904 (11), 1689 (9), 1586 (73), 1574 (24), 1437 (10), 1325 (12), 1182 (15), 1160 (17), 1101 (32), 1029 (39), 1000 (100), 695 (14), 618 (15), 256 (27), 262 (32) und 110 (81).

^{14}N -NMR (28.9 MHz, CDCl_3) $\delta = -133$ (N_β), -177 (N_γ), -231 (N_α), -294 .

6 Zusammenfassung

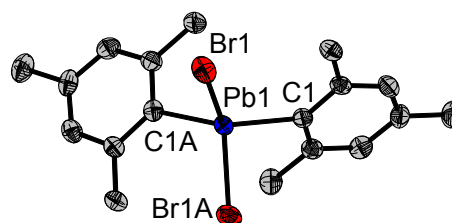
Trimesitylblei(IV)bromid und Dimesitylblei(IV)dibromid, Mes_3PbBr und $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$

Bei der äquimolaren Umsetzung von Mesityllithium mit Blei(II)chlorid in THF bei Raumtemperatur konnten Mes_3PbBr und als Nebenprodukt $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ isoliert und charakterisiert werden. Die Plumbylene Mes_2Pb , MesPbCl oder MesPbBr , können als Intermediate postuliert werden, die mit Mesityllithium weiter zu Mes_3PbBr bzw. zu $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ reagieren können.

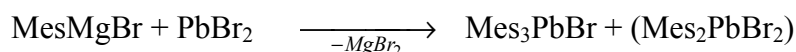


+

(a)



Die Bildung der Blei–Brom-Bindung ist vermutlich auf einen Austausch von Chlor gegen Brom zurückzuführen, welches sich durch die Synthese von MesLi im Reaktionssystem befindet. Eine Grignard-Umsetzung führte nicht zu einer Ausbeuteverbesserung, sondern die Ausbeute an Mes_3PbBr sinkt von 44% aus der **Reaktionsgleichung a** auf 2% von **Gleichung b**.



(b)

Besonders aussagekräftig sind die ^{207}Pb -NMR Spektren der beiden Mesityl-Blei-Verbindungen. Die Spektren zeigen jeweils ein scharfes Signal für die Blei-Resonanz, welches von ^{13}C -Satelliten umgeben ist. Auch alle ^1H - und ^{13}C -Resonanzen weisen aufgrund der Kopplung mit ^{207}Pb Bleisatelliten auf. Ein besonders auffallendes Merkmal beim Vergleich der NMR-Daten von Mes_3PbBr mit $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ ist der signifikante Anstieg (~40-60%) der Werte für die Kopplungskonstanten $^nJ_{\text{H-Pb}}$ ($n = 4,6$) und $^nJ_{\text{C-Pb}}$ ($n = 1-5$) vom Bromid zum Dibromid.

Die Übereinstimmungen zwischen experimentell ermittelten (Röntgenstrukturanalyse) und quantenchemisch berechneten (PM3) Strukturparametern ist recht gut, was zeigt, dass die PM3 Parameter sogar für die Vorhersage der Eigenschaften von schwermetallorganischen Verbindungen wie Mes_3PbBr und $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$ geeignet sind. Die besonders interessanten strukturellen Merkmale sind die Bindungswinkel am zentralen Bleiatom, welche wesentlich von den idealen Tetraederwinkeln (109.5°) abweichen. Die C–Pb–C-Winkel liegen sowohl experimentell, als auch rechnerisch bei $115-123^\circ$. Die C–Pb–Br- und Br–Pb–Br-Winkel liegen zwischen 96 und 115° . Diese Tatsachen stimmen hervorragend mit der Bent'schen Regel überein, welche besagt, dass elektronegtivere Substituenten Hybridorbitale mit geringerem s-Charakter und elektropositivere Substituenten Hybridorbitale mit höherem s-Charakter bevorzugen [100-102].

Bei Trimesitylblei(IV)bromid handelt es sich um eine sehr stabile Verbindung, die sowohl hydrolyse- als auch luftbeständig ist. Ein Austausch des Halogens gegen eine Azid-Gruppierung konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Zwar sind in den IR- und Raman-Spektren der erhaltenen Substanzen die symmetrischen und antisymmetrischen Azid-Schwingungen erkennbar, doch sind die gefundenen Stickstoffgehalte zu gering, was zu der Vermutung führt, dass nur ein teilweiser Halogen-Azid-Austausch stattgefunden hat. Leider war bisher jede Trennung eines $\text{Mes}_3\text{PbBr}/\text{Mes}_3\text{PbN}_3$ -Gemisches unmöglich, ebenso waren Kristallzüchtungsversuche bislang erfolglos.

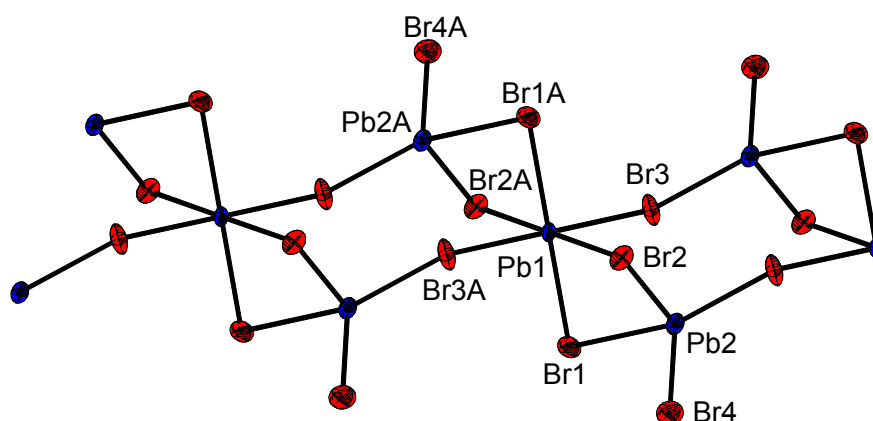
Tetraphenylphosphonium(arsonium)octabromoplumbat(II),

$[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$

Neue anionische Blei-Halogensysteme wurden hergestellt, z.B. Tetraphenylphosphonium-octabromoplumbat. Um $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ zu erhalten, wurde $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ mit PbBr_2 bei 75°C in CH_3CN umgesetzt. Das Anion bildet Ketten, in denen zwei verschiedene Arten an Blei-

Atomen existieren; das eine besitzt eine oktaedrische Koordinationssphäre, ist somit von sechs Brom-Atomen umgeben, während das zweite Blei-Atom eine mehrfach verzerrt tetraedrische Koordination aufweist (**Abbildung A**).

Abbildung A ORTEP-Ansicht des $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ -Anions (50% Thermalellipsoide)



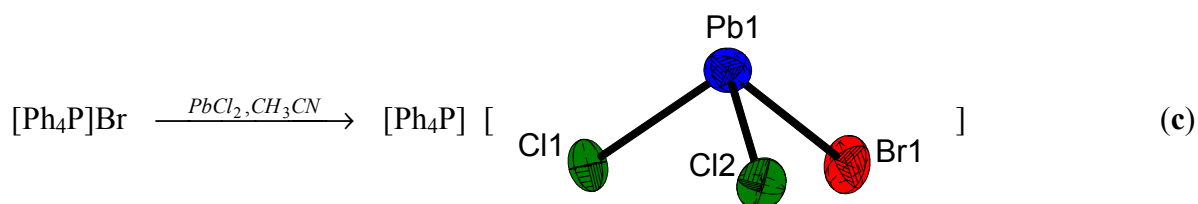
Das ^{207}Pb -NMR Spektrum einer frisch hergestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ in DMSO-D_6 zeigt mit 323 ppm eine andere chemische Verschiebung als eine um ca. 4 Monate gealterte Probenlösung mit 208 ppm. Zu erklären ist dies wahrscheinlich durch einen zunehmenden Einfluss einer DMSO-Koordination über die Sauerstoffatome zum Blei-Atom.

Das Anion $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ kann auch mit dem Kation $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ durch die Reaktion von $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl}$ mit PbBr_2 bei 75°C in CH_3CN isoliert werden. Hierbei konnte kein Chlorid-Transfer zum Blei hin beobachtet werden, so dass kein gemischtes Halogenoplumbat-Anion gebildet wurde. Die Struktur der Verbindung wurde mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Struktur des Anions $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ entspricht hierbei dem in der Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$. Das von einer frisch hergestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ in DMSO-D_6 aufgenommene ^{207}Pb -NMR-Spektrum zeigt eine chemische Verschiebung von 386 ppm. Der wenn auch nur geringe Unterschied im ^{207}Pb -Shift von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ (386 ppm) zu $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ (323 ppm), lässt sich durch den unterschiedlichen Einfluss der Kationen, die sich in ihrer Grösse unterscheiden und somit die Umgebung der Blei-Atome verändern, erklären. Wie schon bei $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ können die

beiden unterschiedlichen Blei-Atome des Anions im ^{207}Pb -Spektrum nicht unterschieden werden.

Tetraphenylphosphoniumbromodichloroplumbat(II), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Gemischte Halogenoplumbate sind bisher nicht sonderlich gut charakterisiert worden. Setzt man $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ mit PbCl_2 bei 70°C in CH_3CN um (**Gleichung c**), so erhält man das gemischte Bromodichloroplumbat $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

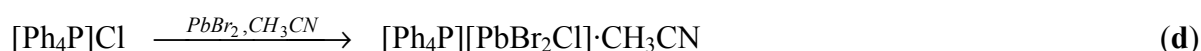


Das in der Verbindung koordinierte Acetonitril kann auch durch ein längeres Erwärmen der Substanz im Vakuum nicht entfernt werden. Die chemische Verschiebung im ^{207}Pb -NMR Spektrum einer frisch hergestellten Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ in DMSO-D_6 beträgt 466 ppm. Vermisst man diese Probe nach ca. 4 Wochen erneut, so verändert sich der Shift von $\delta = 466$ auf 361 ppm. Da dieses Phänomen auch u.a. bei der Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ zu beobachten ist, kann ein möglicher Halogenaustausch im $[\text{PbBrCl}_2]^-$ -Anion ausgeschlossen werden.

Im Kristall sind die Anionen fehlgeordnet, und es werden keine Blei-Brom-Ketten gebildet, wie es z.B. im $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Anion der Fall ist, sondern diskrete $[\text{PbBrCl}_2]^-$ -Einheiten. Die experimentell beobachteten und berechneten (MP2 und CCSD) Struktur- und Schwingungsdaten wurden miteinander verglichen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten Raman-Daten und den beobachteten Raman-Frequenzen ist sehr gut. Die durch Röntgenstrukturanalyse gemessenen Pb–Cl- und Pb–Br-Bindungslängen liegen ebenfalls im Rahmen der auf MP2-Niveau kalkulierten Werte. Die kürzere Rechenzeiten benötigende und somit billigere MP2-Methode in Kombination mit einem "double-zeta"-Basissatz hat sich dabei als zuverlässige Methode erwiesen, um gute Strukturresultate und Schwingungsfrequenzen zu erhalten.

Tetraphenylphosphoniumchlorodibromoplumbat(II), [Ph₄P][PbBr₂Cl]·CH₃CN

Dieses weitere, gemischte Halogenoplumbat wurde durch die Umsetzung von [Ph₄P]Cl mit PbBr₂ bei 70°C in CH₃CN erhalten (**Gleichung d**). Hierbei erfolgt ein Chlorid-Transfer auf das Blei. Wie schon bei [Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN lässt sich auch hier das koordinierte Acetonitril nicht aus der Verbindung entfernen.



Die chemische Verschiebung von einer frisch hergestellten Lösung von [Ph₄P][PbBr₂Cl]·CH₃CN in DMSO-D₆ im ²⁰⁷Pb-NMR Spektrum liegt mit 439 ppm zwischen den Werten von [Ph₄P][PbCl₃] mit 430 ppm und [Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN mit 466 ppm.

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen auf HF-, BLYP- und B3LYP-Niveaus konnten aufgrund dessen, dass keine experimentell ermittelten Strukturdaten zur Verfügung stehen, nicht verglichen werden. Nur die auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau berechnete Schwingungsfrequenz bei 249.4 cm⁻¹ findet sich im gemessenen Raman-Spektrum bei 249 cm⁻¹ als Deformationsschwingung von Br–Pb–Cl wieder.

Tetraphenylarsoniumtrichloroplumbat(II), [Ph₄As][PbCl₃]

Die Verbindung wird aus [Ph₄As]Cl und PbCl₂ in CH₃CN gewonnen (**Gleichung e**).

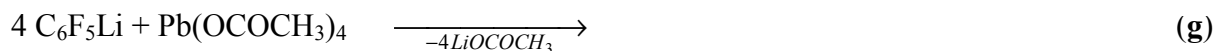
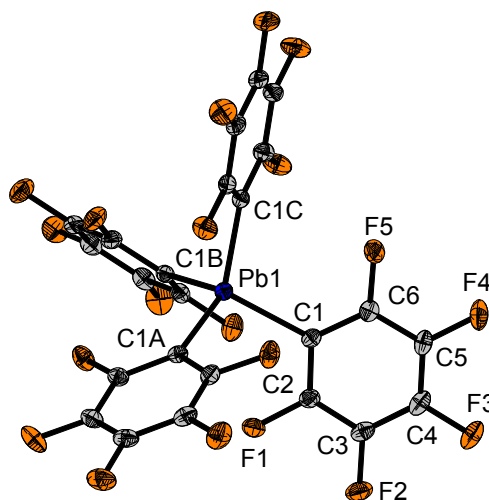
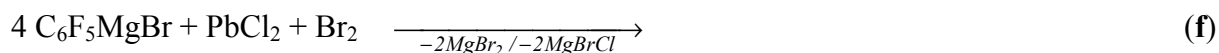


Der im Vakuum gut getrocknete Feststoff enthält kein gebundenes Acetonitril, während aus CH₃CN gewonnene Kristalle ein Äquivalent des Lösungsmittels eingebaut haben. Dieses geht aus den Werten der Elementaranalyse eindeutig hervor. Im von einer in DMSO-D₆ gelösten Probe aufgenommenen ²⁰⁷Pb-NMR Spektrum ist nur eine Resonanz bei 450 ppm sichtbar. Der Unterschied zwischen [Ph₄P]⁺ und [Ph₄As]⁺ ist nicht sonderlich gross, sodass die bei diesem Versuch gewonnene Verbindung [Ph₄As][PbCl₃] die gleichen Strukturmerkmale aufweisen sollte wie das analoge Phosphonium-Salz.

Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV), (C₆F₅)₄Pb

(C₆F₅)₄Pb wurde als potentielle Ausgangsverbindung zur Darstellung von (C₆F₅)_nPb-Aziden synthetisiert. Die Darstellung der Verbindung (C₆F₅)₄Pb, die bisher nicht vollständig charakterisiert wurde, erfolgte durch zwei Methoden (**Gleichungen f** und **g**), wobei aufgrund der höheren Ausbeute, der beschriebene Syntheseweg in **Gleichung f** bevorzugt wurde.

Die NMR-Studien dieser Verbindung sind sehr aussagekräftig. In den ¹³C-NMR und ¹⁹F-NMR Spektren von Tetrakis(pentafluorphenyl)blei(IV) sind die Signale des magnetisch aktiven Blei-Isotops (²⁰⁷Pb, *I* = 1/2, 22.6%) teilweise mit denen der nicht magnetisch aktiven Blei-Isotopomere überlagert. Im ²⁰⁷Pb-NMR Spektrum wurde ein Signal bei δ = -391 beobachtet, welches sich in ein komplexes aber gut aufgelöstes Multiplett aufspaltet. Dieses 21-Spinsystem wurde hervorgerufen durch die Kopplung des Pb-Kerns mit allen ¹⁹F-Kernen (8 *ortho*, 8 *meta* und 4 *para*). Eine Spektrensimulation mit der PERCH NMR-Software führt zu einem praktisch deckungsgleichen Spektrum.

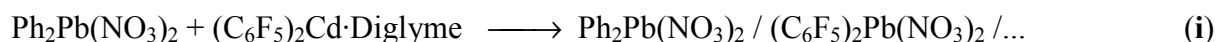
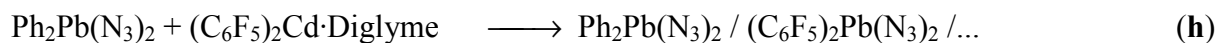


Ein Vergleich zwischen den experimentell ermittelten (Röntgenstrukturanalyse) und auf semiempirischen PM3-Niveau berechneten Strukturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung der Pb–C-Bindungslängen. Wie erwartet, wird auch gezeigt, dass die positive Ladung auf dem Metall mit steigender Substitution durch Fluor von +1.33 für (C₆H₅)₄Pb auf +1.70 für (C₆F₅)₄Pb steigt [107]. Ein Ansteigen der positiven Ladung am Blei, welches auf die

elektronegativen Substituenten zurückzuführen ist, steigert die Grössenunterschiede zwischen den 6s- und 6p-Orbitalen und favorisiert somit die effiziente sp-Hybridisierung weniger stark. Es kann erwartet werden, dass $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ stärkere Hybridisierungseffekte erleidet als $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ und somit alle Pb–C-Bindungen durch die Substitution von elektronegativen Gruppen verkürzt werden. Deshalb sind die Pb–C-Bindungen in $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ erwartungsgemäss kürzer als in $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$.

Versuchte Darstellungen von perfluorierten Blei-Verbindungen

Die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ ist als C_6F_5 -Transferreagenz bekannt.



Die unter **Gleichung h** beschriebene Reaktion wurde durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel und verschiedener Mengenverhältnisse variiert. Aufgrund der gemessenen IR- und Raman-Spektren, sowie der Elementaranalysen konnte jeweils nur eine Teilumsetzung erkannt werden. Da Kristallisationsversuche bisher fehlschlagen, war eine genaue Charakterisierung der entstehenden Produkte bisher nicht möglich.

Dieselben Argumente gelten für die in **Gleichung i** beschriebene Reaktion. Auch hier konnten nur Teilumsetzungen beobachtet werden.

Die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ ist extrem stabil. Behandelt man sie mit Salpetersäure (65% oder 100%), so findet keine Reaktion statt.

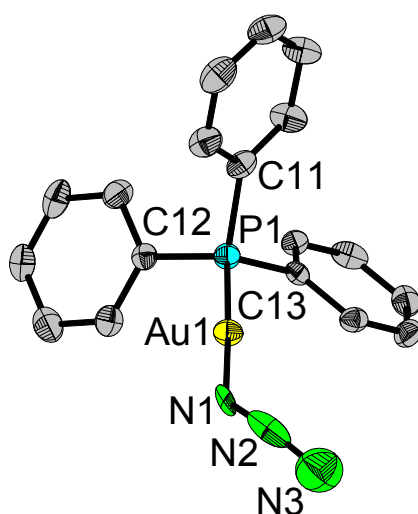
Als Schlussfolgerung aus den gesamten Versuchen, neue $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{Pb}$ -Verbindungen darzustellen, lässt sich zusammenfassend sagen, dass es auf den beschrittenen Synthesewegen nicht möglich scheint, die gewünschten Produkte zu isolieren. Die C_6F_5 -Reste lassen sich nicht bzw. nur geringfügig auf Blei-Verbindungen übertragen; ebenso ist $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$ so extrem stabil, dass auch von dieser Seite keine erfolgreiche Route beschritten werden kann.

Azido(triphenylphosphan)gold(I), Ph₃PAuN₃

Kristalle dieser Verbindung konnten aus CH₂Cl₂ unter Zusatz geringer Mengen an Pentan bei einer Temperatur von 5°C gewonnen werden. Ein Kristall besteht aus diskreten Ph₃PAuN₃-Molekülen. Besonders interessant sind die Bindungslängen in der Azid-Einheit. Hier ist die Bindungslänge von N1–N2 mit einem Wert von 0.995(7) Å geringer als die von N2–N3 mit 1.294(8) Å. Dieses ist sehr erstaunlich und vermutlich falsch, da die Verhältnisse genau umgekehrt sein sollten. Eine kristallographische Erklärung dieser "verdrehten" Bindungsverhältnisse ist bislang noch nicht gefunden worden. Ausserdem ist der Wert von 0.995(7) Å für einen N–N-Abstand extrem gering.

Im Gegensatz zu den durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten N1–N2- und N2–N3-Bindungsabständen befinden sich die auf B3LYP-Niveau berechneten Werte in Übereinstimmung mit den Erwartungen, d.h. die Bindungslänge N1–N2 ist grösser, als die von N2–N3. Beide verwendeten Methoden, B3LYP/LANL2DZ und B3LYP/SDD, liefern sehr ähnliche Ergebnisse. Bis auf den P–Au–N1-Bindungswinkel von 164.1 bzw. 176.4° sind alle anderen theoretisch errechneten Abstände und Winkel nahezu gleich. Die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten ist recht gut, mit Ausnahme der N–N-Abstände, wobei hier den quantenmechanisch berechneten Werten grösseres Vertrauen geschenkt werden sollte.

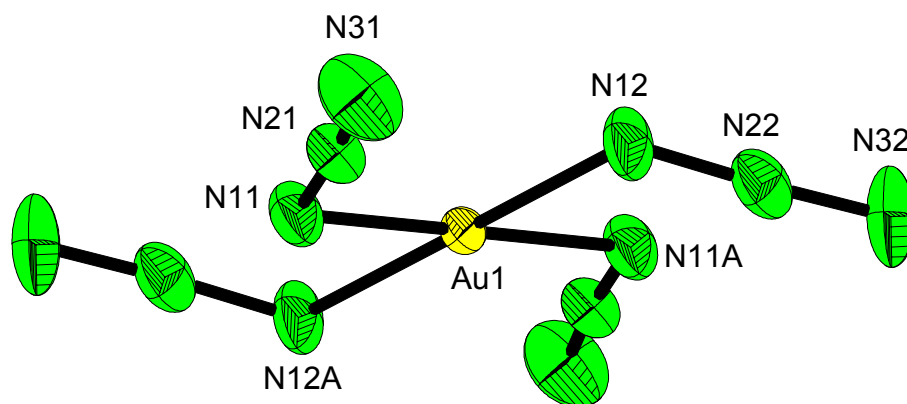
Abbildung B ORTEP-Ansicht von Ph₃PAuN₃ (50% Thermalellipsoide)



Tetraphenylarsoniumtetraazidoaurat(III), [Ph₄As][Au(N₃)₄]

Kristalle dieser Verbindung konnten aus CH₂Cl₂ unter Zusatz geringer Mengen an Pentan bei einer Temperatur von 5°C gewonnen werden. Entgegen einer früheren Röntgenstrukturanalyse, bei welcher ein tetragonales System mit der Raumgruppe *P4/n* gefunden wurde, konnte nun bei dieser Bestimmung ein monoklines System mit der Raumgruppe *C2/c* ermittelt werden. Das Gold-Atom ist praktisch quadratischplanar von vier Stickstoff-Atomen umgeben. Die Bindungslänge von N1–N2 ist wie erwartet länger als die Distanz zwischen N2–N3. Die auf B3LYP- und MP2-Niveau theoretisch berechneten Strukturwerte stimmen im Vergleich zu den experimentell ermittelten recht gut überein. Die Bindungsabstände sind bei den Rechnungen länger als in den Röntgenstrukturen, was sich durch Packungseffekte im Kristall erklären lässt. Die Bindungswinkel sind nahezu identisch.

Abbildung C ORTEP-Ansicht des Anions [Au(N₃)₄][−] (50% Thermalellipsoide)



Versuche zur Darstellung weiterer Gold-Azide

Bei der Gold-Azid-Chemie handelt es sich um ein sehr diffiziles Thema. Die Verbindungen sind extrem explosionsgefährlich. So kam es mehrfach vor, dass bei einer zweiten Elementaranalyse ein und der selben Verbindung, diese explodierte, obwohl bei davor durchgeführten Tests kein explosives Verhalten festzustellen war. Die durchgeführten Versuche werden in der folgenden Übersicht tabellarisch zusammengefasst.

6 Zusammenfassung

Edukt		Nr.	Lösungsmittel	Bemerkungen
Ph ₄ As[Au(N ₃) ₄] 1 1	BF ₃ · Et ₂ O 1 1		5.5.20 CFCl ₃ Nujol	Explosion Zersetzung, aber N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR sichtbar
AuCl ₃ 1	Me ₃ SiN ₃ 3		5.5.21 CH ₂ Cl ₂	Explosion
AuCl ₃ 1	Me ₃ SiN ₃ 3	Pyridin 1	5.5.22 CH ₂ Cl ₂	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im Raman sichtbar
AuCl ₃ 1 1	Me ₃ SiN ₃ 1 1	NH ₃ 1 1	5.5.23 CH ₂ Cl ₂ Nujol	Explosion N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im Raman sichtbar
AuCl ₃ 1	NaN ₃ 1	Pyridin 3	5.5.25 H ₂ O	Explosion bei 40 mW Ramanlaserleistung, N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im Raman (20 mW) sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid
AuCl ₃ 1	NaN ₃ 1	Pyrazin 2	5.5.26 CH ₂ Cl ₂	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid
AuCl ₃ 1 1	NaN ₃ 1 1	2,3-Dimethylpyrazin 2 2	5.5.27 H ₂ O CH ₂ Cl ₂	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Dimethylpyrazin·AuCl ₂ N ₃ N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Zersetzung zu Au ⁰
HAuCl ₄ · 3H ₂ O 1 1	NaN ₃ 1 3	Pyrazin 3 1	5.5.28 H ₂ O H ₂ O	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Pyrazin·AuCl ₂ N ₃ Explosion in Flamme & durch mechanische Behandlung, N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Pyrazin·Au(N ₃) ₃ oder HCl·Pyrazin·Au(N ₃) ₃
HAuCl ₄ · 3H ₂ O 1 1	NaN ₃ 1 3	Aminopyrazin 3 1	5.5.29 H ₂ O H ₂ O	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Aminopyrazin·AuCl ₂ N ₃ N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Aminopyrazin·Au(N ₃) ₃ oder HCl·Aminopyrazin·Au(N ₃) ₃
HAuCl ₄ · 3H ₂ O 1	NaN ₃ 1	2,3-Dimethylpyrazin 3	5.5.30 H ₂ O	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Dimethylpyrazin·AuCl ₂ N ₃

6 Zusammenfassung

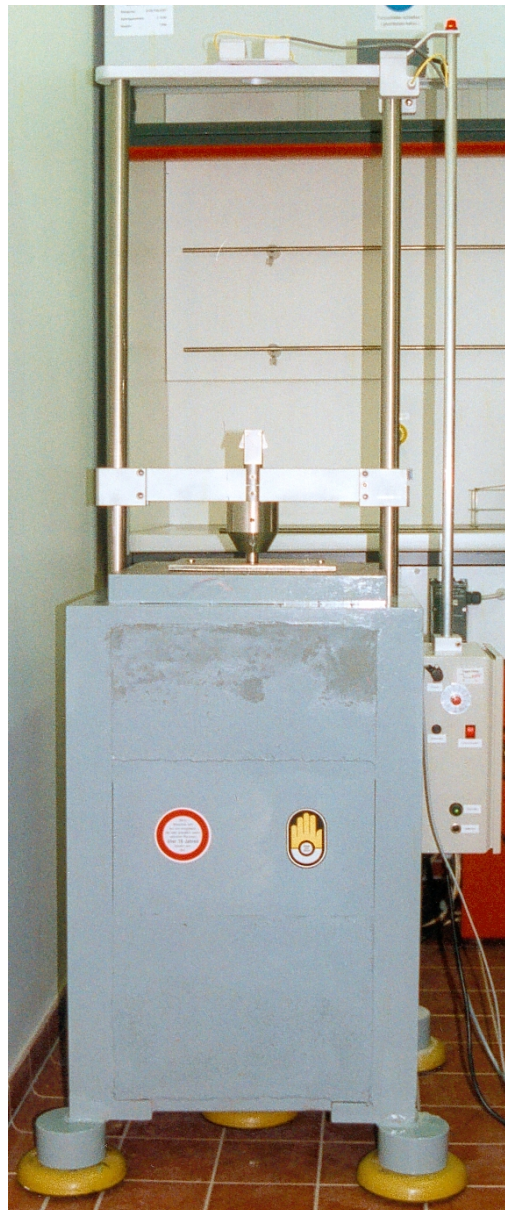
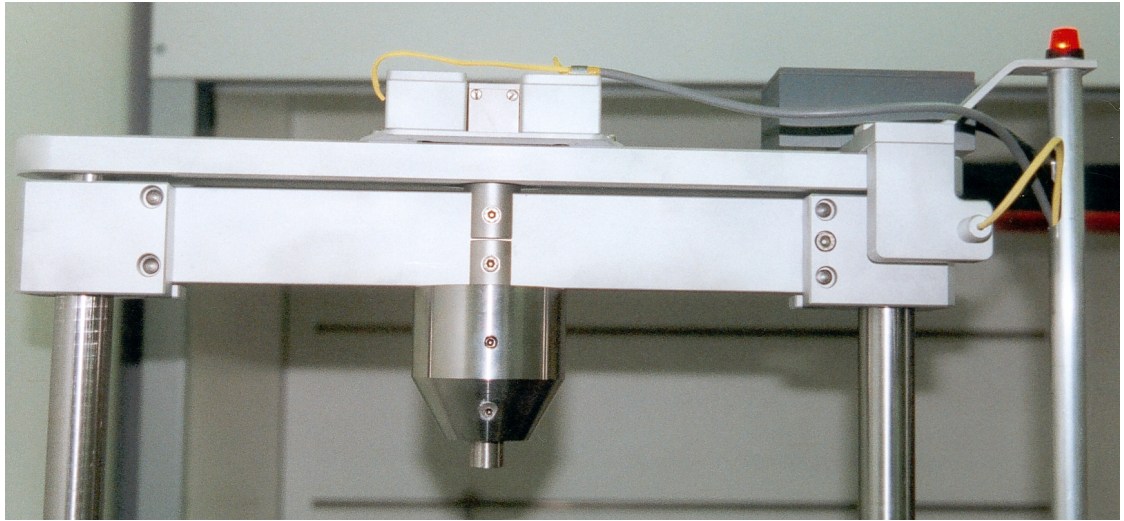
Edukt			Nr.	Lösungsmittel	Bemerkungen
HAuCl ₄ · 3H ₂ O 1	NaN ₃ 3	Chinolin 1	5.5.31	H ₂ O	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Chinolin·AuCl ₂ N ₃ oder Chinolin·AuCl(N ₃) ₂ oder Chinolin·Au(N ₃) ₃
HAuCl ₄ · 3H ₂ O 1	NaN ₃ 3	Pyridin 1	5.5.32	H ₂ O	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid, Pyridin·Au(N ₃) ₃
HAuCl ₄ · 3H ₂ O 1	NaN ₃ 3	2,2'-Bipyridin 1	5.5.34	H ₂ O	N ₃ ⁻ & Au–N-Banden im IR/Raman sichtbar, ¹⁴ N-NMR: kovalentes Azid

Leider konnten bisher keine Kristalle der Verbindungen erhalten werden, so dass sich keine strukturellen Voraussagen treffen lassen. Da die Azid-Gruppe gegenüber Ag⁺ dasselbe Verhalten zeigt wie auch Cl⁻, kann man Chlorid-Ionen nicht ohne Probleme nachweisen. Anhand der Schwingungs- und ¹⁴N-NMR Spektroskopie lässt sich aber für alle in der Tabelle aufgeführten Reaktionen eindeutig sagen, dass es sich bei den entstandenen Produkten um kovalent-gebundene Gold-Azide handelt.

Fallhammer-Explosionsteststand

Der konstruierte Fallhammer hat sich als ein nützliches Werkzeug für Forschungszwecke herausgestellt. Die gemessenen Werte der maximalen absoluten Schallpegel ergeben eine wertvolle halb-quantitative Skala über die Explosionsfähigkeit und Schlagempfindlichkeit von potentiellen Explosivstoffen. Alle getesteten Substanzen waren Feststoffe und enthielten mindestens eine Azidgruppe: Silber(I)azid, Blei(II)azid, Cyanurazid, 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triazidobenzen (TNTA), 1,3-Dinitro-2,4,6-triazidobenzen (DNNTA) und 1,3,5-Trinitro-2-monoazidobenzen (TNMA). Cyanurazid ist ein noch stärkerer Explosivstoff als Silber- und Bleiazid. Eine Explosion von 20 mg Cyanurazid hat fast die gleiche Lautstärke wie eine durch 40 mg Pb(N₃)₂ oder durch 35 mg AgN₃ verursachte Detonation. Neben den anorganischen Verbindungen, wurden einige organische Nitroazidsubstanzen getestet. Selbst die schwächste dieser organischen Explosivstoffe ist kraftvoller als AgN₃ oder Pb(N₃)₂. Die Reihenfolge des Schallpegels ist TNMA < DNNTA < TNTA, aber die Werte für DNNTA und TNTA sind sehr ähnlich.

Abbildung D Fallhammer-Explosionsteststand



7 Anhang

Anhang A

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **Mes₃PbBr**.

Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 102715 hinterlegt.

Substanzbezeichnung	Mes ₃ PbBr
Chemische Formel	C ₂₇ H ₃₃ BrPb
Molekulargewicht	644.66
T [K]	183(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.2082(2)
<i>b</i> [Å]	16.8041(2)
<i>c</i> [Å]	19.5006(2)
α [°]	93.594(1)
β [°]	96.588(1)
γ [°]	90.756(1)
Volumen [Å ³]	2666.33(8)
<i>Z</i>	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.606
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.836
<i>F</i> (000)	1248
Kristallfarbe	Farblos
Kristallgrösse [mm]	0.3×0.2×0.2
Scanart	Hemisphäre
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	13.62 bis 49.42
Index-Bereich (Maximum)	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	12923
Unabhängige Reflexe	2938
<i>R</i> _{int}	0.0255
Beobachtete Reflexe	5492
Max. und min. Transmission	0.336 und 0.183
Strukturlösung	Schweratommethode
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.1260P)^2 + 3.8784P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	6938/12/541
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> >4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0466, <i>wR</i> 2 = 0.1329
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-3.016/2.222

Bindungsabstände [\AA] von Mes_3PbBr

Pb(1)-C(10)	2.20(1)	Pb(1)-C(1)	2.22(1)
Pb(1)-C(19)	2.24(1)	Pb(1)-Br(1)	2.662(2)
Pb(2)-C(28)	2.22(1)	Pb(2)-C(46)	2.22(1)
Pb(2)-C(37)	2.23(1)	Pb(2)-Br(2)	2.665(2)
C(1)-C(6)	1.38(2)	C(1)-C(2)	1.42(2)
C(2)-C(3)	1.38(2)	C(2)-C(8)	1.50(2)
C(3)-C(4)	1.40(2)	C(4)-C(5)	1.36(2)
C(4)-C(9)	1.52(2)	C(5)-C(6)	1.40(2)
C(6)-C(7)	1.50(2)	C(10)-C(15)	1.42(1)
C(10)-C(11)	1.42(2)	C(11)-C(12)	1.40(2)
C(11)-C(17)	1.49(2)	C(12)-C(13)	1.39(2)
C(13)-C(14)	1.40(2)	C(13)-C(18)	1.50(2)
C(14)-C(15)	1.37(1)	C(15)-C(16)	1.50(1)
C(19)-C(20)	1.37(2)	C(19)-C(24)	1.40(1)
C(20)-C(21)	1.40(2)	C(20)-C(26)	1.52(2)
C(21)-C(22)	1.41(2)	C(22)-C(23)	1.39(2)
C(22)-C(27)	1.48(2)	C(23)-C(24)	1.38(2)
C(24)-C(25)	1.49(2)	C(28)-C(33)	1.40(2)
C(28)-C(29)	1.41(2)	C(29)-C(30)	1.40(2)
C(29)-C(35)	1.50(2)	C(30)-C(31)	1.38(2)
C(31)-C(32)	1.36(2)	C(31)-C(36)	1.53(2)
C(32)-C(33)	1.44(2)	C(33)-C(34)	1.49(2)
C(37)-C(38)	1.38(2)	C(37)-C(42)	1.42(2)
C(38)-C(39)	1.41(2)	C(38)-C(43)	1.52(2)
C(39)-C(40)	1.37(2)	C(40)-C(41)	1.38(2)
C(40)-C(44)	1.49(2)	C(41)-C(42)	1.38(1)
C(42)-C(45)	1.50(2)	C(46)-C(47)	1.39(2)
C(46)-C(51)	1.41(2)	C(47)-C(48)	1.41(2)
C(47)-C(53)	1.53(2)	C(48)-C(49)	1.39(2)
C(49)-C(50)	1.35(2)	C(49)-C(54)	1.51(2)
C(50)-C(51)	1.39(2)	C(51)-C(52)	1.53(2)

Bindungswinkel [°] von Mes₃PbBr

C(10)-Pb(1)-C(1)	119.0(4)	C(10)-Pb(1)-C(19)	115.4(4)
C(1)-Pb(1)-C(19)	116.7(4)	C(10)-Pb(1)-Br(1)	96.7(3)
C(1)-Pb(1)-Br(1)	100.2(3)	C(19)-Pb(1)-Br(1)	103.1(3)
C(28)-Pb(2)-C(46)	116.1(4)	C(28)-Pb(2)-C(37)	117.3(4)
C(46)-Pb(2)-C(37)	117.3(4)	C(28)-Pb(2)-Br(2)	101.4(3)
C(46)-Pb(2)-Br(2)	102.1(3)	C(37)-Pb(2)-Br(2)	97.4(3)
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(9)	C(6)-C(1)-Pb(1)	120.3(8)
C(2)-C(1)-Pb(1)	119.7(8)	C(3)-C(2)-C(1)	119(1)
C(3)-C(2)-C(8)	118(1)	C(1)-C(2)-C(8)	123(1)
C(2)-C(3)-C(4)	121(1)	C(5)-C(4)-C(3)	119(1)
C(5)-C(4)-C(9)	122(1)	C(3)-C(4)-C(9)	119(1)
C(4)-C(5)-C(6)	122(1)	C(1)-C(6)-C(5)	119(1)
C(1)-C(6)-C(7)	122(1)	C(5)-C(6)-C(7)	119(1)
C(15)-C(10)-C(11)	119.5(9)	C(15)-C(10)-Pb(1)	120.1(7)
C(11)-C(10)-Pb(1)	120.4(7)	C(12)-C(11)-C(10)	118(1)
C(12)-C(11)-C(17)	119(1)	C(10)-C(11)-C(17)	123(1)
C(13)-C(12)-C(11)	123(1)	C(12)-C(13)-C(14)	116.6(9)
C(12)-C(13)-C(18)	122(1)	C(14)-C(13)-C(18)	121(1)
C(15)-C(14)-C(13)	123(1)	C(14)-C(15)-C(10)	118.9(9)
C(14)-C(15)-C(16)	119.1(9)	C(10)-C(15)-C(16)	122.0(9)
C(20)-C(19)-C(24)	121(1)	C(20)-C(19)-Pb(1)	119.0(7)
C(24)-C(19)-Pb(1)	120.5(9)	C(19)-C(20)-C(21)	120(1)
C(19)-C(20)-C(26)	123(1)	C(21)-C(20)-C(26)	117(1)
C(20)-C(21)-C(22)	122(1)	C(23)-C(22)-C(21)	117(1)
C(23)-C(22)-C(27)	122(1)	C(21)-C(22)-C(27)	122(1)
C(24)-C(23)-C(22)	123(1)	C(23)-C(24)-C(19)	119(1)
C(23)-C(24)-C(25)	119(1)	C(19)-C(24)-C(25)	123(1)
C(33)-C(28)-C(29)	121(1)	C(33)-C(28)-Pb(2)	119.2(8)
C(29)-C(28)-Pb(2)	119.8(8)	C(30)-C(29)-C(28)	119(1)
C(30)-C(29)-C(35)	118(1)	C(28)-C(29)-C(35)	123(1)
C(31)-C(30)-C(29)	122(1)	C(32)-C(31)-C(30)	119(1)
C(32)-C(31)-C(36)	121(1)	C(30)-C(31)-C(36)	120(1)
C(31)-C(32)-C(33)	122(1)	C(28)-C(33)-C(32)	117(1)
C(28)-C(33)-C(34)	124(1)	C(32)-C(33)-C(34)	119(1)
C(38)-C(37)-C(42)	120.2(9)	C(38)-C(37)-Pb(2)	120.7(8)
C(42)-C(37)-Pb(2)	118.6(8)	C(37)-C(38)-C(39)	119(1)
C(37)-C(38)-C(43)	123(1)	C(39)-C(38)-C(43)	119(1)
C(40)-C(39)-C(38)	123(1)	C(39)-C(40)-C(41)	116.9(9)
C(39)-C(40)-C(44)	121(1)	C(41)-C(40)-C(44)	123(1)
C(42)-C(41)-C(40)	123(1)	C(41)-C(42)-C(37)	118(1)
C(41)-C(42)-C(45)	119(1)	C(37)-C(42)-C(45)	123.1(9)
C(47)-C(46)-C(51)	120(1)	C(47)-C(46)-Pb(2)	121.2(8)
C(51)-C(46)-Pb(2)	119.0(8)	C(46)-C(47)-C(48)	119(1)
C(46)-C(47)-C(53)	123(1)	C(48)-C(47)-C(53)	118(1)
C(49)-C(48)-C(47)	121(1)	C(50)-C(49)-C(48)	118(1)
C(50)-C(49)-C(54)	122(1)	C(48)-C(49)-C(54)	120(1)
C(49)-C(50)-C(51)	124(1)	C(50)-C(51)-C(46)	118(1)
C(50)-C(51)-C(52)	119(1)	C(46)-C(51)-C(52)	123(1)

Anhang B

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **Mes₂PbBr₂**.

Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 102716 hinterlegt.

Substanzbezeichnung	Mes ₂ PbBr ₂
Chemische Formel	C ₁₈ H ₂₂ Br ₂ Pb
Molekulargewicht	605.38
T [K]	183(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>Pbcn</i>
<i>a</i> [Å]	11.2264(2)
<i>b</i> [Å]	9.4887(2)
<i>c</i> [Å]	17.4281(4)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	1856.51(7)
<i>Z</i>	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	2.166
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13.384
<i>F</i> (000)	1128
Kristallfarbe	Gelb
Kristallgrösse [mm]	0.32×0.25×0.22
Scanart	Hemisphäre
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	4.68 bis 58.62
Index-Bereich (Maximum)	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gesammelte Reflexe	9893
Unabhängige Reflexe	2057
<i>R</i> _{int}	0.0301
Beobachtete Reflexe	1755
Max. und min. Transmission	0.1567 und 0.0996
Strukturlösung	Schweratommethode
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	2057/0/99
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0318, <i>wR</i> 2 = 0.0731
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-1.763/0.926

Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$

Pb(1)-C(1A)	2.211(5)	Pb(1)-C(1)	2.211(5)
Pb(1)-Br(1)	2.6027(6)	Pb(1)-Br(1A)	2.6028(6)
C(1)-C(6)	1.399(8)	C(1)-C(2)	1.403(7)
C(2)-C(3)	1.376(8)	C(2)-C(8)	1.503(8)
C(3)-C(4)	1.376(8)	C(4)-C(5)	1.388(8)
C(4)-C(9)	1.504(8)	C(5)-C(6)	1.381(8)
C(6)-C(7)	1.505(8)		
<hr/>			
C(1A)-Pb(1)-C(1)	123.4(3)	C(1A)-Pb(1)-Br(1)	115.6(1)
C(1)-Pb(1)-Br(1)	100.5(1)	C(1A)-Pb(1)-Br(1A)	100.5(1)
C(1)-Pb(1)-Br(1A)	115.6(1)	Br(1)-Pb(1)-Br(1A)	99.26(3)
C(6)-C(1)-C(2)	121.9(5)	C(6)-C(1)-Pb(1)	113.9(4)
C(2)-C(1)-Pb(1)	124.3(4)	C(3)-C(2)-C(1)	117.0(5)
C(3)-C(2)-C(8)	120.2(5)	C(1)-C(2)-C(8)	122.8(5)
C(4)-C(3)-C(2)	123.3(5)	C(3)-C(4)-C(5)	117.9(5)
C(3)-C(4)-C(9)	121.4(5)	C(5)-C(4)-C(9)	120.6(6)
C(6)-C(5)-C(4)	122.2(5)	C(5)-C(6)-C(1)	117.7(5)
C(5)-C(6)-C(7)	119.6(5)	C(1)-C(6)-C(7)	122.6(5)

Benutzte Symmetrieeoperationen für gleiche Atome:

..A : -x, y, -z+1/2

Anhang C

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **[Ph₄P]₂[Pb₃Br₈]**.
Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 137395 hinterlegt.

Chemische Formel	C ₄₈ H ₄₀ Br ₈ P ₂ Pb ₃
Molekulargewicht	1939.59
T [K]	295(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	14.637(7)
<i>b</i> [Å]	8.151(3)
<i>c</i> [Å]	23.388(8)
α [°]	90.00(3)
β [°]	106.02(3)
γ [°]	90.00(3)
Volumen [Å ³]	2682.0(19)
<i>Z</i>	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	2.402
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	15.444
<i>F</i> (000)	1768
Kristallfarbe	Farblos
Kristallgrösse [mm]	0.30×0.37×0.53
Scanart	Scan
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	5.32 bis 47.98
Index-Bereich (Maximum)	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gesammelte Reflexe	4377
Unabhängige Reflexe	4192
<i>R</i> _{int}	0.0608
Beobachtete Reflexe	3312
Max. und min. Transmission	0.9991 und 0.5693
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.1010P)^2 + 17.2261P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	4192/0/278
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0525, <i>wR</i> 2 = 0.1311
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-3.077/2.245

7 Anhang

Bindungsabstände [Å] von **[Ph₄P]₂[Pb₃Br₈]**

Pb(1)-Br(3A)	2.984(2)	Pb(1)-Br(3)	2.984(2)
Pb(1)-Br(1)	2.997(2)	Pb(1)-Br(1A)	2.997(2)
Pb(1)-Br(2A)	3.021(2)	Pb(1)-Br(2)	3.021(2)
Pb(2)-Br(4)	2.753(2)	Pb(2)-Br(2)	2.788(2)
Pb(2)-Br(1)	2.980(2)	Pb(2)-Br(3B)	3.019(2)
Br(3)-Pb(2B)	3.019(2)	P(1)-C(19)	1.79(1)
P(1)-C(13)	1.79(1)	P(1)-C(7)	1.79(1)
P(1)-C(1)	1.80(1)	C(1)-C(2)	1.38(2)
C(1)-C(6)	1.38(2)	C(2)-C(3)	1.36(2)
C(3)-C(4)	1.39(2)	C(4)-C(5)	1.36(2)
C(5)-C(6)	1.38(2)	C(7)-C(12)	1.39(2)
C(7)-C(8)	1.38(2)	C(8)-C(9)	1.38(2)
C(9)-C(10)	1.34(2)	C(10)-C(11)	1.37(2)
C(11)-C(12)	1.34(2)	C(13)-C(18)	1.35(2)
C(13)-C(14)	1.43(2)	C(14)-C(15)	1.38(2)
C(15)-C(16)	1.38(2)	C(16)-C(17)	1.33(2)
C(17)-C(18)	1.40(2)	C(19)-C(20)	1.37(2)
C(19)-C(24)	1.37(2)	C(20)-C(21)	1.38(2)
C(21)-C(22)	1.39(3)	C(22)-C(23)	1.33(2)
C(23)-C(24)	1.40(2)		

Bindungswinkel [°] von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$

Br(3A)-Pb(1)-Br(3)	180.0	Br(3A)-Pb(1)-Br(1)	95.31(5)
Br(3)-Pb(1)-Br(1)	84.69(5)	Br(3A)-Pb(1)-Br(1A)	84.69(5)
Br(3)-Pb(1)-Br(1A)	95.31(5)	Br(1)-Pb(1)-Br(1A)	180.0
Br(3A)-Pb(1)-Br(2A)	84.70(5)	Br(3)-Pb(1)-Br(2A)	95.30(5)
Br(1)-Pb(1)-Br(2A)	96.11(5)	Br(1A)-Pb(1)-Br(2A)	83.89(5)
Br(3A)-Pb(1)-Br(2)	95.30(5)	Br(3)-Pb(1)-Br(2)	84.70(5)
Br(1)-Pb(1)-Br(2)	83.89(5)	Br(1A)-Pb(1)-Br(2)	96.11(5)
Br(2A)-Pb(1)-Br(2)	180.0	Br(4)-Pb(2)-Br(2)	93.37(6)
Br(4)-Pb(2)-Br(1)	93.32(5)	Br(2)-Pb(2)-Br(1)	88.38(6)
Br(4)-Pb(2)-Br(3B)	99.58(5)	Br(2)-Pb(2)-Br(3B)	83.25(6)
Br(1)-Pb(2)-Br(3B)	164.98(5)	Pb(2)-Br(1)-Pb(1)	81.78(5)
Pb(2)-Br(2)-Pb(1)	84.60(5)	Pb(1)-Br(3)-Pb(2B)	126.13(6)
C(19)-P(1)-C(13)	113.0(6)	C(19)-P(1)-C(7)	104.9(6)
C(13)-P(1)-C(7)	110.6(6)	C(19)-P(1)-C(1)	111.6(6)
C(13)-P(1)-C(1)	105.0(6)	C(7)-P(1)-C(1)	111.9(6)
C(2)-C(1)-C(6)	119(1)	C(2)-C(1)-P(1)	118(1)
C(6)-C(1)-P(1)	122(1)	C(3)-C(2)-C(1)	121(1)
C(2)-C(3)-C(4)	118(2)	C(5)-C(4)-C(3)	122(2)
C(4)-C(5)-C(6)	118(1)	C(1)-C(6)-C(5)	121(1)
C(12)-C(7)-C(8)	118(1)	C(12)-C(7)-P(1)	122.9(9)
C(8)-C(7)-P(1)	119(1)	C(7)-C(8)-C(9)	119(1)
C(10)-C(9)-C(8)	122(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120(1)
C(12)-C(11)-C(10)	120(1)	C(11)-C(12)-C(7)	122(1)
C(18)-C(13)-C(14)	119(1)	C(18)-C(13)-P(1)	125(1)
C(14)-C(13)-P(1)	116(1)	C(15)-C(14)-C(13)	119(1)
C(16)-C(15)-C(14)	120(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120(2)
C(16)-C(17)-C(18)	121(2)	C(13)-C(18)-C(17)	120(2)
C(20)-C(19)-C(24)	121(1)	C(20)-C(19)-P(1)	121(1)
C(24)-C(19)-P(1)	118(1)	C(19)-C(20)-C(21)	119(2)
C(20)-C(21)-C(22)	119(2)	C(23)-C(22)-C(21)	121(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120(2)	C(23)-C(24)-C(19)	119(2)

Benutzte Symmetrieoperationen für gleiche Atome:

..A : -x, -y, -z

..B : -x, -y+1, -z

Anhang D

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **[Ph₄As]₂[Pb₃Br₈]**.
Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 137396 hinterlegt.

Chemische Formel	C ₄₈ H ₄₀ Br ₈ As ₂ Pb ₃
Molekulargewicht	2027.49
T [K]	295(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	14.697(7)
<i>b</i> [Å]	8.219(3)
<i>c</i> [Å]	23.527(8)
α [°]	90.00(3)
β [°]	106.27(3)
γ [°]	90.00(3)
Volumen [Å ³]	2727.9(19)
<i>Z</i>	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	2.468
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	16.329
<i>F</i> (000)	1840
Kristallfarbe	Farblos
Kristallgrösse [mm]	0.20×0.27×0.27
Scanart	Scan
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	5.28 bis 47.94
Index-Bereich (Maximum)	0 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gesammelte Reflexe	4453
Unabhängige Reflexe	4267
<i>R</i> _{int}	0.0197
Beobachtete Reflexe	3315
Max. und min. Transmission	0.9990 und 0.2796
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.1148P)^2 + 36.6342P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	4267/0/277
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0581, <i>wR</i> 2 = 0.1641
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-2.065/2.694

Bindungsabstände [Å] von **[Ph₄As]₂[Pb₃Br₈]**

Pb(1)-Br(3)	2.984(2)	Pb(1)-Br(3A)	2.984(2)
Pb(1)-Br(1A)	2.988(3)	Pb(1)-Br(1)	2.988(3)
Pb(1)-Br(2)	3.016(3)	Pb(1)-Br(2A)	3.016(3)
Pb(2)-Br(4)	2.759(2)	Pb(2)-Br(2)	2.767(3)
Pb(2)-Br(1)	2.967(2)	Pb(2)-Br(3B)	3.027(2)
As(1)-C(7)	1.88(2)	As(1)-C(1)	1.89(2)
As(1)-C(13)	1.93(2)	As(1)-C(19)	1.93(2)
Br(3)-Pb(2B)	3.027(2)	C(1)-C(2)	1.39(3)
C(1)-C(6)	1.41(2)	C(2)-C(3)	1.41(3)
C(3)-C(4)	1.38(3)	C(4)-C(5)	1.36(3)
C(5)-C(6)	1.34(2)	C(7)-C(12)	1.37(3)
C(7)-C(8)	1.41(2)	C(8)-C(9)	1.38(3)
C(9)-C(10)	1.33(3)	C(10)-C(11)	1.39(3)
C(11)-C(12)	1.42(3)	C(13)-C(18)	1.37(2)
C(13)-C(14)	1.39(3)	C(14)-C(15)	1.36(3)
C(15)-C(16)	1.38(3)	C(16)-C(17)	1.34(3)
C(17)-C(18)	1.36(3)	C(19)-C(24)	1.34(3)
C(19)-C(20)	1.40(3)	C(20)-C(21)	1.38(3)
C(21)-C(22)	1.40(4)	C(22)-C(23)	1.35(4)
C(23)-C(24)	1.36(3)		

Bindungswinkel [°] von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$

Br(3)-Pb(1)-Br(3A)	180.0	Br(3)-Pb(1)-Br(1A)	95.99(7)
Br(3A)-Pb(1)-Br(1A)	84.01(7)	Br(3)-Pb(1)-Br(1)	84.01(7)
Br(3A)-Pb(1)-Br(1)	95.99(7)	Br(1A)-Pb(1)-Br(1)	180.0
Br(3)-Pb(1)-Br(2)	83.54(7)	Br(3A)-Pb(1)-Br(2)	96.46(7)
Br(1A)-Pb(1)-Br(2)	96.68(7)	Br(1)-Pb(1)-Br(2)	83.32(7)
Br(3)-Pb(1)-Br(2A)	96.46(7)	Br(3A)-Pb(1)-Br(2A)	83.54(7)
Br(1A)-Pb(1)-Br(2A)	83.32(7)	Br(1)-Pb(1)-Br(2A)	96.68(7)
Br(2)-Pb(1)-Br(2A)	180.0	Br(4)-Pb(2)-Br(2)	92.80(8)
Br(4)-Pb(2)-Br(1)	93.25(7)	Br(2)-Pb(2)-Br(1)	88.14(8)
Br(4)-Pb(2)-Br(3B)	99.83(7)	Br(2)-Pb(2)-Br(3B)	84.25(8)
Br(1)-Pb(2)-Br(3B)	165.14(6)	C(7)-As(1)-C(1)	104.2(8)
C(7)-As(1)-C(13)	110.2(7)	C(1)-As(1)-C(13)	111.5(7)
C(7)-As(1)-C(19)	113.3(8)	C(1)-As(1)-C(19)	112.3(8)
C(13)-As(1)-C(19)	105.6(7)	Pb(2)-Br(1)-Pb(1)	82.49(6)
Pb(2)-Br(2)-Pb(1)	85.40(7)	Pb(1)-Br(3)-Pb(2B)	127.35(8)
C(2)-C(1)-C(6)	122(2)	C(2)-C(1)-As(1)	117(1)
C(6)-C(1)-As(1)	121(1)	C(3)-C(2)-C(1)	117(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119(1)	C(5)-C(4)-C(3)	121(2)
C(6)-C(5)-C(4)	122(2)	C(5)-C(6)-C(1)	119(2)
C(12)-C(7)-C(8)	119(2)	C(12)-C(7)-As(1)	118(1)
C(8)-C(7)-As(1)	124(1)	C(9)-C(8)-C(7)	118(2)
C(10)-C(9)-C(8)	125(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120(2)	C(7)-C(12)-C(11)	121(2)
C(18)-C(13)-C(14)	121(2)	C(18)-C(13)-As(1)	121(1)
C(14)-C(13)-As(1)	118(1)	C(15)-C(14)-C(13)	120(2)
C(14)-C(15)-C(16)	118(2)	C(17)-C(16)-C(15)	122(2)
C(16)-C(17)-C(18)	121(2)	C(13)-C(18)-C(17)	118(2)
C(24)-C(19)-C(20)	121(2)	C(24)-C(19)-As(1)	120(2)
C(20)-C(19)-As(1)	119(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119(2)
C(20)-C(21)-C(22)	118(2)	C(23)-C(22)-C(21)	121(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120(3)	C(23)-C(24)-C(19)	121(2)

Benutzte Symmetrieoperationen für gleiche Atome:

..A : -x, -y, -z

..B : -x, -y+1, -z

Anhang E

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von
[Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN.

Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 137397 hinterlegt.

Chemische Formel	C ₂₆ H ₂₃ Br _{0.969} Cl _{2.081} NPPb
Molekulargewicht	736.87
T [K]	295(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.435(3)
<i>b</i> [Å]	10.2577(14)
<i>c</i> [Å]	14.055(2)
α [°]	88.320(11)
β [°]	84.82(2)
γ [°]	84.19(2)
Volumen [Å ³]	1347.5(6)
<i>Z</i>	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.816
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.966
<i>F</i> (000)	703
Kristallfarbe	Farblos
Kristallgrösse [mm]	0.17×0.43×0.57
Scanart	Scan
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	4.90 bis 47.94
Index-Bereich (Maximum)	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gesammelte Reflexe	4513
Unabhängige Reflexe	4220
<i>R</i> _{int}	0.0177
Beobachtete Reflexe	3740
Max. und min. Transmission	0.9974 und 0.2103
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0572P)^2 + 5.7805P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	4220/6/321
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0375, <i>wR</i> 2 = 0.0957
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-1.575/2.038

Bindungsabstände [Å] von **[Ph₄P][PbBrCl₂]·CH₃CN**

Pb(1)-Cl(2)	2.533(7)	Pb(1)-Cl(1A)	2.58(1)
Pb(1)-Cl(1)	2.59(1)	Pb(1)-Br(2A)	2.85(1)
Pb(1)-Br(1)	2.872(6)	Pb(1)-Br(1A)	2.89(1)
Pb(1)-Br(1AA)	3.21(2)	Br(1A)-Pb(1A)	3.21(2)
P(1)-C(19)	1.781(8)	P(1)-C(1)	1.788(7)
P(1)-C(13)	1.790(8)	P(1)-C(7)	1.802(7)
C(1)-C(2)	1.38(1)	C(1)-C(6)	1.40(1)
C(2)-C(3)	1.38(1)	C(3)-C(4)	1.36(2)
C(4)-C(5)	1.36(2)	C(5)-C(6)	1.38(1)
C(7)-C(8)	1.38(1)	C(7)-C(12)	1.39(1)
C(8)-C(9)	1.38(1)	C(9)-C(10)	1.39(1)
C(10)-C(11)	1.39(1)	C(11)-C(12)	1.37(1)
C(13)-C(14)	1.38(1)	C(13)-C(18)	1.40(1)
C(14)-C(15)	1.39(1)	C(15)-C(16)	1.36(1)
C(16)-C(17)	1.36(1)	C(17)-C(18)	1.39(1)
C(19)-C(20)	1.38(1)	C(19)-C(24)	1.39(1)
C(20)-C(21)	1.40(1)	C(21)-C(22)	1.35(2)
C(22)-C(23)	1.36(2)	C(23)-C(24)	1.38(1)
N(1)-C(25)	1.12(2)	C(25)-C(26)	1.44(2)

Bindungswinkel [°] von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Cl(2)-Pb(1)-Cl(1A)	94.7(9)	Cl(2)-Pb(1)-Cl(1)	95.5(6)
Cl(1A)-Pb(1)-Cl(1)	85.2(8)	Cl(2)-Pb(1)-Br(2A)	1(1)
Cl(1A)-Pb(1)-Br(2A)	96(1)	Cl(1)-Pb(1)-Br(2A)	96(1)
Cl(2)-Pb(1)-Br(1)	94.9(4)	Cl(1A)-Pb(1)-Br(1)	2.2(9)
Cl(1)-Pb(1)-Br(1)	87.3(4)	Br(2A)-Pb(1)-Br(1)	96.0(9)
Cl(2)-Pb(1)-Br(1A)	97.0(5)	Cl(1A)-Pb(1)-Br(1A)	86.2(7)
Cl(1)-Pb(1)-Br(1A)	1.9(8)	Br(2A)-Pb(1)-Br(1A)	97(1)
Br(1)-Pb(1)-Br(1A)	88.3(4)	Cl(2)-Pb(1)-Br(1AA)	88.0(5)
Cl(1A)-Pb(1)-Br(1AA)	165.7(7)	Cl(1)-Pb(1)-Br(1AA)	80.6(4)
Br(2A)-Pb(1)-Br(1AA)	86.9(9)	Br(1)-Pb(1)-Br(1AA)	167.8(3)
Br(1A)-Pb(1)-Br(1AA)	79.5(4)	Pb(1)-Br(1A)-Pb(1A)	100.5(4)
C(19)-P(1)-C(1)	110.1(3)	C(19)-P(1)-C(13)	110.8(4)
C(1)-P(1)-C(13)	107.2(3)	C(19)-P(1)-C(7)	108.2(4)
C(1)-P(1)-C(7)	110.4(3)	C(13)-P(1)-C(7)	110.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.1(7)	C(2)-C(1)-P(1)	121.4(6)
C(6)-C(1)-P(1)	119.4(6)	C(3)-C(2)-C(1)	119.7(8)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(9)	C(3)-C(4)-C(5)	121.4(9)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(9)	C(5)-C(6)-C(1)	120.2(9)
C(8)-C(7)-C(12)	119.9(7)	C(8)-C(7)-P(1)	122.1(6)
C(12)-C(7)-P(1)	118.0(6)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(8)
C(8)-C(9)-C(10)	120.0(9)	C(11)-C(10)-C(9)	119.5(9)
C(12)-C(11)-C(10)	120.6(9)	C(11)-C(12)-C(7)	119.9(8)
C(14)-C(13)-C(18)	119.7(8)	C(14)-C(13)-P(1)	122.4(6)
C(18)-C(13)-P(1)	117.9(6)	C(13)-C(14)-C(15)	119.1(8)
C(16)-C(15)-C(14)	121.5(9)	C(15)-C(16)-C(17)	119.7(9)
C(16)-C(17)-C(18)	121.0(9)	C(17)-C(18)-C(13)	119.0(9)
C(20)-C(19)-C(24)	119.3(8)	C(20)-C(19)-P(1)	120.4(7)
C(24)-C(19)-P(1)	120.3(6)	C(19)-C(20)-C(21)	118.8(9)
C(22)-C(21)-C(20)	121(1)	C(21)-C(22)-C(23)	120.3(9)
C(22)-C(23)-C(24)	120(1)	C(23)-C(24)-C(19)	119.8(9)
N(1)-C(25)-C(26)	177(2)		

Benutzte Symmetrieoperationen für gleiche Atome:

..A : -x+1, -y+1, -z+1

Anhang F

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **(C₆F₅)₄Pb**.

Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 135938 hinterlegt.

Chemische Formel	C ₂₄ F ₂₀ Pb
Molekulargewicht	875.43
T [K]	293(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Tetragonal, <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>
<i>a</i> [Å]	17.774(7)
<i>b</i> [Å]	17.774(6)
<i>c</i> [Å]	8.057(3)
α [°]	90.00(3)
β [°]	90.00(3)
γ [°]	90.00(3)
Volumen [Å ³]	2545.4(15)
<i>Z</i>	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	2.284
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.790
<i>F</i> (000)	1624
Kristallfarbe	Farblos
Kristallgrösse [mm]	0.33×0.43×0.60
Scanart	Scan
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	5.56 bis 51.92
Index-Bereich (Maximum)	0 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Gesammelte Reflexe	2553
Unabhängige Reflexe	1243
<i>R</i> _{int}	0.0504
Beobachtete Reflexe	1075
Max. und min. Transmission	0.9994 und 0.5388
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0604P)^2 + 6.2463P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	1243/0/102
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0402, <i>wR</i> 2 = 0.1117
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.587/1.262

Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$

Pb(1)-C(1A)	2.191(8)	Pb(1)-C(1)	2.191(8)
Pb(1)-C(1B)	2.191(8)	Pb(1)-C(1C)	2.191(8)
F(1)-C(2)	1.36(1)	F(2)-C(3)	1.35(1)
F(3)-C(4)	1.34(1)	F(4)-C(5)	1.34(1)
F(5)-C(6)	1.35(1)	C(1)-C(2)	1.37(1)
C(1)-C(6)	1.37(1)	C(2)-C(3)	1.37(1)
C(3)-C(4)	1.37(2)	C(4)-C(5)	1.36(2)
C(5)-C(6)	1.37(1)		
C(1A)-Pb(1)-C(1)	111.6(2)	C(1A)-Pb(1)-C(1B)	111.6(2)
C(1)-Pb(1)-C(1B)	105.3(4)	C(1A)-Pb(1)-C(1C)	105.3(4)
C(1)-Pb(1)-C(1C)	111.6(2)	C(1B)-Pb(1)-C(1C)	111.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.1(8)	C(2)-C(1)-Pb(1)	119.2(7)
C(6)-C(1)-Pb(1)	123.5(6)	C(1)-C(2)-F(1)	119.3(8)
C(1)-C(2)-C(3)	122(1)	F(1)-C(2)-C(3)	118.2(9)
F(2)-C(3)-C(2)	121(1)	F(2)-C(3)-C(4)	121(1)
C(2)-C(3)-C(4)	119(10)	F(3)-C(4)-C(5)	120(1)
F(3)-C(4)-C(3)	120(1)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(9)
F(4)-C(5)-C(4)	120.0(9)	F(4)-C(5)-C(6)	121(1)
C(4)-C(5)-C(6)	119(1)	F(5)-C(6)-C(1)	120.3(8)
F(5)-C(6)-C(5)	117.8(9)	C(1)-C(6)-C(5)	121.9(9)

Benutzte Symmetrieoperationen für gleiche Atome:

..A : $y-1/4, -x+1/4, -z+1/4+1$..B : $-x, -y+1/2, z$..C : $-y+1/4, x+1/4, -z+1/4+1$

Anhang G

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **[Ph₄As][Au(N₃)₄]**.
Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 152952 hinterlegt.

Chemische Formel	C ₂₄ H ₂₀ AsAuN ₁₂
Molekulargewicht	748.41
T [K]	200(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c
<i>a</i> [Å]	18.396(2)
<i>b</i> [Å]	6.2492(4)
<i>c</i> [Å]	23.555(2)
α [°]	90.00
β [°]	107.98(1)
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	2575.6(3)
Z	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.930
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.027
<i>F</i> (000)	1440
Kristallfarbe	Rot
Kristallgrösse [mm]	0.33×0.11×0.02
Scanart	Image-plate area detection
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	3.64 bis 51.60
Index-Bereich (Maximum)	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gesammelte Reflexe	9489
Unabhängige Reflexe	2463
<i>R</i> _{int}	0.0339
Beobachtete Reflexe	2130
Max. und min. Transmission	0.8336 und 0.2706
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen F ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	2463/0/174
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> >4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0162, <i>wR</i> 2 = 0.0366
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.714/0.442

Bindungsabstände [Å] von **[Ph₄As][Au(N₃)₄]**

Au(1)-N(12)	2.031(2)	Au(1)-N(12A)	2.031(2)
Au(1)-N(11)	2.033(2)	Au(1)-N(11A)	2.033(2)
N(12)-N(22)	1.204(3)	N(11)-N(21)	1.220(4)
N(22)-N(32)	1.138(4)	N(21)-N(31)	1.133(4)
As(1)-C(12)	1.915(3)	As(1)-C(12B)	1.915(3)
As(1)-C(11)	1.918(2)	As(1)-C(11B)	1.918(2)
C(12)-C(22)	1.379(4)	C(12)-C(62)	1.390(4)
C(11)-C(61)	1.387(4)	C(11)-C(21)	1.389(4)
C(51)-C(41)	1.385(4)	C(51)-C(61)	1.387(4)
C(51)-H(51)	0.9500	C(61)-H(61)	0.9500
C(62)-C(52)	1.383(4)	C(62)-H(62)	0.9500
C(21)-C(31)	1.394(4)	C(21)-H(21)	0.9500
C(41)-C(31)	1.379(4)	C(41)-H(41)	0.9500
C(22)-C(32)	1.392(4)	C(22)-H(22)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(52)-C(42)	1.379(4)
C(52)-H(52)	0.9500	C(32)-C(42)	1.377(4)
C(32)-H(32)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500

Bindungswinkel [°] von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$

N(12)-Au(1)-N(12A)	180.0(2)	N(12)-Au(1)-N(11)	89.6(1)
N(12A)-Au(1)-N(11)	90.4(1)	N(12)-Au(1)-N(11A)	90.4(1)
N(12A)-Au(1)-N(11A)	89.6(1)	N(11)-Au(1)-N(11A)	180.0(1)
N(22)-N(12)-Au(1)	115.1(2)	N(21)-N(11)-Au(1)	116.9(2)
N(32)-N(22)-N(12)	175.8(3)	N(31)-N(21)-N(11)	174.4(3)
C(12)-As(1)-C(12B)	112.1(2)	C(12)-As(1)-C(11)	108.6(1)
C(12B)-As(1)-C(11)	108.2(1)	C(12)-As(1)-C(11B)	108.2(1)
C(12B)-As(1)-C(11B)	108.6(1)	C(11)-As(1)-C(11B)	111.1(2)
C(22)-C(12)-C(62)	120.8(3)	C(22)-C(12)-As(1)	120.1(2)
C(62)-C(12)-As(1)	119.0(2)	C(61)-C(11)-C(21)	121.2(2)
C(61)-C(11)-As(1)	118.8(2)	C(21)-C(11)-As(1)	119.9(2)
C(41)-C(51)-C(61)	119.9(3)	C(41)-C(51)-H(51)	120.2
C(61)-C(51)-H(51)	120.1	C(51)-C(61)-C(11)	119.3(3)
C(51)-C(61)-H(61)	120.3	C(11)-C(61)-H(61)	120.3
C(52)-C(62)-C(12)	119.1(2)	C(52)-C(62)-H(62)	120.5
C(12)-C(62)-H(62)	120.5	C(11)-C(21)-C(31)	118.8(3)
C(11)-C(21)-H(21)	120.6	C(31)-C(21)-H(21)	120.6
C(31)-C(41)-C(51)	120.7(3)	C(31)-C(41)-H(41)	119.7
C(51)-C(41)-H(41)	119.7	C(12)-C(22)-C(32)	119.2(3)
C(12)-C(22)-H(22)	120.4	C(32)-C(22)-H(22)	120.4
C(41)-C(31)-C(21)	120.1(3)	C(41)-C(31)-H(31)	119.9
C(21)-C(31)-H(31)	119.9	C(42)-C(52)-C(62)	120.6(3)
C(42)-C(52)-H(52)	119.7	C(62)-C(52)-H(52)	119.7
C(42)-C(32)-C(22)	120.3(3)	C(42)-C(32)-H(32)	119.8
C(22)-C(32)-H(32)	119.8	C(32)-C(42)-C(52)	119.9(3)
C(32)-C(42)-H(42)	120.0	C(52)-C(42)-H(42)	120.0

Benutzte Symmetrieoperationen für gleiche Atome:

..A : $-x+1/2, -y+1/2, -z$..B $-x, y, -z+1/2$

Anhang H

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **Ph₃PAuN₃**.
Die vollständigen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 153002 hinterlegt.

Chemische Formel	C ₁₈ H ₁₅ AuN ₃ P
Molekulargewicht	501.27
T [K]	200(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.9252(1)
<i>b</i> [Å]	11.5642(1)
<i>c</i> [Å]	13.0993(1)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	1654.98(2)
<i>Z</i>	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	2.012
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.987
<i>F</i> (000)	952
Kristallfarbe	Farblos
Kristallgrösse [mm]	0.14×0.08×0.06
Scanart	CCD area detection
2 θ Bereich für Datensammlung [°]	7.04 bis 46.52
Index-Bereich (Maximum)	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gesammelte Reflexionen	24310
Unabhängigen Reflexionen	2368
<i>R</i> _{int}	0.0515
Beobachtete Reflexionen	2254
Max. und min. Transmission	0.6099 und 0.4312
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Daten/restraints/Parameter	2368/0/208
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0160, <i>wR</i> 2 = 0.0326
min./max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.392/0.307

Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **Ph₃PAuN₃**

Au(1)-N(1)	2.100(4)	Au(1)-P(1)	2.2370(9)
P(1)-C(13)	1.811(6)	P(1)-C(12)	1.813(6)
P(1)-C(11)	1.822(4)	N(1)-N(2)	0.995(7)
C(11)-C(61)	1.373(7)	C(11)-C(21)	1.399(7)
C(12)-C(22)	1.376(7)	C(12)-C(62)	1.404(8)
N(2)-N(3)	1.294(8)	C(53)-C(43)	1.385(8)
C(53)-C(63)	1.398(8)	C(63)-C(13)	1.378(8)
C(41)-C(31)	1.381(8)	C(41)-C(51)	1.382(7)
C(31)-C(21)	1.372(7)	C(51)-C(61)	1.378(7)
C(13)-C(23)	1.398(7)	C(22)-C(32)	1.396(7)
C(32)-C(42)	1.390(7)	C(42)-C(52)	1.360(8)
C(33)-C(43)	1.375(7)	C(33)-C(23)	1.395(7)
C(52)-C(62)	1.399(9)		
N(1)-Au(1)-P(1)	176.9(1)	C(13)-P(1)-C(12)	104.8(2)
C(13)-P(1)-C(11)	105.6(3)	C(12)-P(1)-C(11)	107.4(3)
C(13)-P(1)-Au(1)	113.5(2)	C(12)-P(1)-Au(1)	114.6(2)
C(11)-P(1)-Au(1)	110.4(1)	N(2)-N(1)-Au(1)	120.4(4)
C(61)-C(11)-C(21)	118.6(4)	C(61)-C(11)-P(1)	123.2(4)
C(21)-C(11)-P(1)	118.1(4)	C(22)-C(12)-C(62)	119.5(5)
C(22)-C(12)-P(1)	118.6(4)	C(62)-C(12)-P(1)	121.9(5)
N(1)-N(2)-N(3)	171.8(6)	C(43)-C(53)-C(63)	120.4(6)
C(13)-C(63)-C(53)	120.4(6)	C(31)-C(41)-C(51)	120.4(5)
C(21)-C(31)-C(41)	119.8(5)	C(61)-C(51)-C(41)	119.2(5)
C(31)-C(21)-C(11)	120.5(5)	C(11)-C(61)-C(51)	121.4(5)
C(63)-C(13)-C(23)	119.0(5)	C(63)-C(13)-P(1)	120.8(4)
C(23)-C(13)-P(1)	120.1(4)	C(12)-C(22)-C(32)	120.5(5)
C(42)-C(32)-C(22)	119.6(5)	C(52)-C(42)-C(32)	120.3(5)
C(43)-C(33)-C(23)	120.3(5)	C(33)-C(23)-C(13)	120.2(5)
C(33)-C(43)-C(53)	119.6(5)	C(42)-C(52)-C(62)	120.6(6)
C(52)-C(62)-C(12)	119.3(6)		

IR-, Raman- und ¹⁴N-NMR spektroskopische Daten:

IR ν in cm^{-1} : 2050 s ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1477 m, 1432 m, 1326 w, 1175 m ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1157 w, 1099 s, 1024 m, 997 m, 747 s, 742 s, 710 s, 691 s, 545 vs (δN_3^-), 502 vs, 437 w ($\nu_{\text{Au-N}}$) und 397 w.

Raman (20 mW) ν in cm^{-1} : 3144 (27), 3053 (90), 2989 (29), 2951 (29), 2058 (26, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$), 1586 (93), 1573 (48), 1437 (35), 1330 (34), 1296 (33), 1185 (32, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$), 1162 (31), 1102 (54), 1081 (27), 1027 (50), 999 (99), 713 (21), 693 (27), 617 (17), 438 (19, $\nu_{\text{Au-N}}$) 398 (23), 329 (23), 255 (32), 233 (29), 208 (35), 184 (40), 164 (38) und 103 (100).

¹⁴N-NMR (28.9 MHz, DMSO-D₆) $\delta = -133$ (N2), -183 (N3), -311 (N1).

Anhang I

Tabelle 1 enthält alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen ^{207}Pb -NMR Verschiebungen.

Tabelle 1 ^{207}Pb -NMR Verschiebungen

Verbindung	δ [ppm]	Lösungsmittel	Anregungsfreq. [MHz]
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	-2961	D_2O	83.6
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	-2575	DMSO-D_6	83.6
Ph_2PbCl_2	-488	DMSO-D_6	83.6
$\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1071	DMSO-D_6	83.6
$\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	-691	DMSO-D_6	83.6
Ph_3PbN_3	-234	DMSO-D_6	83.6
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$	430	DMSO-D_6	56.5
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbCl}_3]$	1264	DMF	56.5
$[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PbCl}_3]$	450	DMSO-D_6	56.5
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBrCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	466	DMSO-D_6	56.5
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PbBr}_2\text{Cl}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	439	DMSO-D_6	56.5
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$	323	DMSO-D_6	56.5
$[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$	386	DMSO-D_6	56.5
Mes_3PbBr	-97	CDCl_3	83.6
$\text{Mes}_2\text{PbBr}_2$	-148	CDCl_3	83.6
$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pb}$	-391	CDCl_3	83.6

8 Literatur

- 1 T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.*, **103**, 916 (1991).
- 2 R. West, *Angew. Chem.*, **99**, 1231 (1987).
- 3 R. West, M. J. Fink, J. Michel, *Science*, **214**, 1343 (1981).
- 4 S. Collin, S. Murakami, H. Tobita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7776 (1983).
- 5 K. M. Baines, J. A. Cooks, *Organometallics*, **10**, 3419 (1991).
- 6 M. Riviere-Baudet, A. Morere, J. F. Britten, M. Onyszchuk, *J. Organomet. Chem.*, **423**, C5 (1992).
- 7 S. Masamune, in: E. R. Corey, J. Y. Corey, P. P. Gasper (Eds.), *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1988, S. 257.
- 8 H. Gilman, J. Bailie, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 731 (1939).
- 9 H. K. Sharma, R. J. Villazana, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, K. H. Pannell, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **87**, 257 (1994).
- 10 A. Sebald, R. K. Harris, *Organometallics*, **9**, 2096 (1990).
- 11 F. Glockling, K. Hooton, D. Kingston, *J. Chem. Soc. A*, 4405 (1961).
- 12 M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 579 (1999).
- 13 L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4846 (1960).
- 14 C. Tamborski, E. J. Soloski, S. M. Dec, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 446 (1965).
- 15 K. Hills, M. C. Henry; *J. Organomet. Chem.*, **9**, 180 (1967).
- 16 A. Karipides, B. Foerst, *Acta Cryst.*, **34B**, 3494 (1978).
- 17 D. E. Fenton, A. G. Massey, *Chem. Ind. (London)*, 2100 (1964).
- 18 A. Karipides, C. Forman, R. H. P. Thomas, A. T. Reed, *Inorg. Chem.*, **13**, 811 (1974).
- 19 J. M. Holmes, R. D. Peacock, J. C. Tatlow, *Proc. Chem. Soc.*, 108 (1963).
- 20 R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, 4782 (1964).
- 21 M. Holmes, R. D. Peacock, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. A*, 150 (1966).
- 22 D. E. Fenton, A. G. Massey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 329 (1965).
- 23 K. W. Jolley, L. H. Sutcliffe, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1191 (1968).
- 24 J. M. Miller, *Can. J. Chem.*, **47**, 1613 (1969).

- 25 A. Haas, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, New Supplement Series, Perfluorohaloorgano Compounds Part 4, Vol. 25, Springer; Heidelberg, New York, 1975.
- 26 B. S. Ault, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3083 (1981).
- 27 K. Balasubrahmanyam, L. Nanis, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2657 (1964).
- 28 B. Basak, *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L47 (1980).
- 29 W. Czado, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 925 (1998).
- 30 P. Vaněk, M. Havránková, J. Hybler, *Solid State Commun.*, **82**, 509 (1992).
- 31 M. Goldstein, G. C. Tok, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1993 (1975).
- 32 H. P. Beck, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **562**, 102 (1988).
- 33 M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch, F. Somma, C. Giampaolo, G. P. Pazzi, P. Fabeni, S. Zazuboich, *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 280 (1999).
- 34 A. V. Sienkiewicz, V. N. Kokozay, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 615 (1994).
- 35 T. Wiest, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Naturforsch.*, **54b**, 1099 (1999).
- 36 H. Krautscheid, F. Vielsack, *Angew. Chem.*, **107**, 2166 (1995).
- 37 J. G. Contreras, G. V. Seguel, B. Ungerer, W. F. Maier, F. J. Hollander, *J. Mol. Struct.*, **102**, 295 (1983).
- 38 H. Krautscheid, F. Vielsack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 562 (1999).
- 39 Z. Tang, A. M. Guloy, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 452 (1999).
- 40 A. A. Macharashvili, E. A. Ziger, G. V. Gridunova, V. M. Kohkin, Y. T. Struchkov, L. M. Khananashvili, V. E. Shklover, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**, 1602 (1988).
- 41 H. Miyamae, H. Nishikawa, K. Hagimoto, G. Hihara, M. Nagata, *Chem. Lett.*, 1907 (1988).
- 42 S. S. Nagapetyan, Y. I. Dolzhenko, E. R. Arakelova, V. M. Koshkin, Y. T. Struchkov, V. E. Shklover, *Russ. J. Chem.*, **33**, 1614 (1988).
- 43 D. B. Mitzi, *Chem. Mater.*, **8**, 791 (1996).
- 44 S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Feild, A. Guloy, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5297 (1995).
- 45 H. Krautscheid, F. Vielsack, N. Klaassen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 807 (1998).
- 46 H. Krautscheid, F. Vielsack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 259 (1997).
- 47 H. Krautscheid, F. Vielsack, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2731 (1999).
- 48 H. Krautscheid, J.-F. Lekieffre, J. Besinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1781 (1996).
- 49 T. Curtius, *J. Rissom, J. Prakt. Chem.*, **58**, 261 (1898).

- 50 R. G. Clem, E. H. Huffman, *Anal. Chem.*, **37**, 1155 (1965).
- 51 B. L. Evans, A. D. Yoffe, *Proc. Roy. Soc. [London] A*, **238**, 568 (1957).
- 52 B. L. Evans, A. D. Yoffe, *Chem. Rev.*, **59**, 515 (1959).
- 53 W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.*, **100**, 2335 (1967).
- 54 A. Vogler, C. Quett, H. Kunkely, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 1486 (1988).
- 55 W. Beck, K. Schorpp, *Angew. Chem.*, **82**, 701 (1970).
- 56 W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 245 (1972).
- 57 H. D. Bartunik, W. Potzel, R. L. Mössbauer, G. Kaindl, *Z. Phys.*, **240**, 1 (1970).
- 58 W. P. Fehlhammer, W. Beck, P. Pöllmann, *Chem. Ber.*, **102**, 3903 (1969).
- 59 H.-H. Schmidtke, D. Garthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1317 (1967).
- 60 W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, *Angew. Chem.*, **78**, 267 (1966).
- 61 R. T. Rogers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 339 (1958).
- 62 W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **117**, 419 (1984).
- 63 F. Holsboer, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, **27b**, 884 (1972).
- 64 C.-J. Oetker, W. Beck, *Spectrochim. Acta A*, **29**, 1975 (1973).
- 65 W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Chem. Ber.*, **102**, 1976 (1969).
- 66 R. F. Ziolo, J. A. Thich, Z. Dori, *Inorg. Chem.*, **11**, 626 (1972).
- 67 G. Beuter, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, **372**, 67 (1989).
- 68 D. I. Nicols, A. S. Charleston, *J. Chem. Soc. A*, 2581 (1969).
- 69 J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, **488**, 15 (1995).
- 70 W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllman, R. S. Tobias, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 467 (1968).
- 71 R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. Abad, *J. Organomet. Chem.*, **249**, 437 (1983).
- 72 R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, V. Perez, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **11**, 361 (1981).
- 73 R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1971 (1982).
- 74 R. Usón, A. Laguna, J. Garcia, M. Laguna, *Inorg. Chim. Acta*, **37**, 201 (1979).
- 75 R. Usón, A. Laguna, M. V. Castrillo, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **9**, 317 (1979).

- 76 R. Usón, A. Laguna, J. L. Sanjoaquin, *J. Organomet. Chem.* **80**, 147 (1974).
- 77 R. Usón, A. Laguna, J. Buil, *J. Organomet. Chem.*, **85**, 403 (1975).
- 78 D. Negoiu, L. M. Băloiu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **374**, 105 (1970).
- 79 H. Koenen, K. H. Ide, W. Haupt, *Explosivstoffe*, 178, 202, 223 (1958).
- 80 H. Koenen, K. H. Ide, K.-H. Swart, *Explosivstoffe*, 30 (1961).
- 81 P. J. Davison, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2612 (1976).
- 82 S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **10**, 25 (1991).
- 83 C. Eaborn, K. Izod, P. B. Hitchcock, S. E. Sözerli, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1829 (1995).
- 84 T. M. Klapötke, J. Knizek, B. Krumm, H. Nöth, C. M. Rienäcker, *Polyhedron*, **18**, 839 (1999), Erratum 1687 (1999).
- 85 Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>
- 86 J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme Verlag Stuttgart, (1981).
- 87 R. J. Clark, A. G. Davies, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6923 (1968).
- 88 G. Wilkinson, F. G. A. Stone (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, **2**, 631 (1982).
- 89 H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435**, 234 (1977).
- 90 M. Mammi, V. Busetti, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 419 (1967).
- 91 S. S. Zigler, K. J. Haller, R. West, *Organometallics*, **8**, 1656 (1989).
- 92 M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1061 (1993).
- 93 HyperChem 4.0, Molecular visualization and simulation program package, Hypercube, Waterloo, Ontario, 1994.
- 94 J. J. P. Steward, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- 95 J. J. P. Steward, *J. Comp. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- 96 M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4499 (1977).
- 97 M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3607 (1978).
- 98 M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- 99 M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comp. Chem.*, **2**, 140 (1986).
- 100 H. A. Bent, *J. Chem. Educ.*, **37**, 616 (1960).
- 101 H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961).

- 102 H. A. Bent, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1258 (1960).
- 103 T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Niemitz, K. Polborn, C. M. Rienäcker, *J. Fluorine Chem.*, **104**, 129 (2000).
- 104 R. Laatikainen, M. Niemitz, U. Weber, J. Sundelin, T. Hassinen, J. Vepsäläinen, *J. Magn. Reson.*, **A120**, 1 (1996).
- 105 D. C. Van Beelen, H. O. Van Der Kooi, J. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, **179**, 37 (1979).
- 106 H. Preut, F. Huber, *Acta Crystallogr.*, **C49**, 1372 (1993).
- 107 T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, S. 152-160, Wiley, Chichester, New York (1998).
- 108 M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.*, **104**, 1240 (1992).
- 109 C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circular 467, National Bureau of Standards, Washington, DC, (1958) und dort genannte Referenzen.
- 110 T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, C. M. Rienäcker, *Z. Naturforsch.*, **55b**, 377 (2000).
- 111 H. Miyamae, Y. Numahata, M. Nagata, *Chem. Lett.*, 663 (1980).
- 112 <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Pb/Br2Pb1-10031228.html>
- 113 Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery (Jr.), R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- 114 C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- 115 R. J. Bartlett, D. M. Silver, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3258 (1975).

- 116 J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, **10**, 1, (1976).
- 117 J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, **11**, 1, (1977).
- 118 S. Saebo, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 83 (1989).
- 119 M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
- 120 M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 275 und 281 (1990).
- 121 M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 122 (1994).
- 122 T. H. Dunning (Jr.), P. Hay, in H. F. Schaefer III (Herausgeber), *Modern Theoretical Chemistry*, **Vol. 3**, S. 1, Plenum, New York (1976).
- 123 G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **65**, 1321 (1988).
- 124 W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **74**, 1245 (1991).
- 125 A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **80**, 1431 (1993).
- 126 D. A. Dixon, D. Feller, *Computational Thermochemistry of Fluorinated Compounds*, 14th ACS Winter Fluorine Conference, January 17-22, St. Petersburg, FL, Abstract No. 29 (1999).
- 127 T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, S. 92, Spektrum, Heidelberg (1996).
- 128 T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, S. 89, Wiley, Chichester, New York (1998).
- 129 W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, eingereicht zur Veröffentlichung.
- 130 T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 523 (1999).
- 131 T. M. Klapötke, K. Polborn, T. Schütt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1444 (2000).
- 132 B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1792 (2000).
- 133 S. Schröder, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1757 (2000).
- 134 U. Müller, *Struct. Bonding (Berlin)*, **14**, 141 (1973).
- 135 Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.*, **73**, 247 (1973).
- 136 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985).
- 137 W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985).

- 138 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299 (1985).
- 139 P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1762 (1989).
- 140 M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **75**, 173 (1989).
- 141 D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **77**, 123 (1990).
- 142 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- 143 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- 144 B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 200 (1989).
- 145 E. Weitz, *Liebigs Ann.*, **410**, 117 und 222 (1915).
- 146 T. M. Klapötke, C. M. Rienäcker, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **26**, 43 (2001).
- 147 A. S. Bailey, J. R. Case, *Tetrahedron*, **3**, 113 (1958).
- 148 D. Adam, G. Holl, T. M. Klapötke, *Heteroatom Chem.*, **10**, 548 (1999).
- 149 E. Schrader, *Chem. Ber.*, **50**, 777 (1917).
- 150 J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 7. Aufl., VCH, Weinheim, (1991).
- 151 D. A. Bliss, S. L. Christian, W. S. Wilson, *J. Energ. Mater.*, **9**, 319 (1991).
- 152 K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, F. Fanghänel, M. Fischer, G. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum*, 18. berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1993).
- 153 G. M. Sheldrick, SHELXS97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
- 154 G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
- 155 G. M. Sheldrick, SHELXS86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1986).
- 156 G. M. Sheldrick, SHELXL93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).
- 157 G. Bähr, R. Gelius, *Chem. Ber.*, **91**, 818 (1958).
- 158 A. E. Jukes, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 145 (1969).
- 159 T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1359 (1999).
- 160 J. Nelles, *Chem. Ber.*, **65**, 1345 (1932).

- 161 A. Stettbacher, Z. Ges. Schieß-Sprengstoffwesen, **11**, 34, 147 (1916).
162 E. Krause, Chem. Ber., **50**, 1813 (1918).
163 H. Lange, D. Naumann, J. Fluorine Chem., **26**, 1 (1984).
164 C. D. Hurd, P. R. Austin, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1543 (1931).
165 H. Gilman, J. D. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3112 (1929).
166 J. S. Thayer, R. West, Inorg. Chem., **3**, 406 (1964).
167 H. Gorth, M. C. Henry, J. Organomet. Chem. **9**, 117 (1967).
168 C. Kowala, J. M. Swan, Aust. J. Chem., **19**, 547 (1966).
169 J. M. Meyer, A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1328 (1968).
170 A. Stettbacher, Schweiz. Chemiker-Ztg. Tech. Ind., **24**, 61 (1941).
171 E. Ott, E. Ohse, Chem. Ber., **54**, 13 (1921).

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	<u>Claudia</u> Marion Rienäcker
Geburtsdatum und -ort	27. April 1969 in Berlin
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

1975-1981	Grundschule am Rüdeshheimer Platz in Berlin-Wilmersdorf
1981-1988	Paul-Natorp-Gymnasium in Berlin-Schöneberg Allgemeine Hochschulreife im Juni 1988
Oktober 1988 – April 1994	Studium an der Technischen Universität Berlin Studiengang: Chemie (Diplom)
April 1991	Vordiplom
August 1993	Hauptdiplom Diplomarbeit: "Synthese und Charakterisierung neuer Phosphor-Selen-Spezies" im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke.
April 1994	Diplom
seit April 1997	Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München mit Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. M. Klapötke

Beruflicher Werdegang

Februar 1993 - September 1994	Studentische Hilfskraft im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Technische Universität Berlin
Oktober 1994 - März 1995	Freie wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Technische Universität Berlin
April 1995 - Dezember 1995	"Scientific Research Student" im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. M. Klapötke, University of Glasgow, Schottland
1996	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am BMFT-Projekt "Entwicklung neuer phosphororganischer Verbindungen zum Ersatz von PH ₃ in der Gasphasenepitaxie" im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schumann, Technische Universität Berlin
seit April 1997	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. M. Klapötke, Ludwig-Maximilians-Universität München