

3 Praktischer Teil

3.1 Verwendete Geräte - Allgemeine Einführung

Als Schutzgas wurde Argon 5.6 verwendet. Zur Entfernung noch vorhandener Sauerstoffspuren wurde ein Mn(II)-oxid-Scavenger mit nachgeschaltetem Phosphorpentoxidtrockenturm verwendet. Das Absorbermaterial wurde aus einem mit Mangannitrat beschichteten Molekularsieb hergestellt. Nach Oxidation mit O₂/Ar (1:1) bei 300° C und anschließender Reduzierung mit H₂/Ar (1:1) bei 370° C erhält man ein mit hellgrünem Mangan(II)-oxid überzogenes Molekularsieb, durch das das zu reinigende Gas geleitet wird. Bei der Reaktion mit Sauerstoff bildet sich schwarzes Mangan(IV)oxid. Eine Regeneration ist durch Reduktion mit H₂/Ar möglich.

Verwendete Lösungsmittel wurden zuvor über Natrium/Benzophenon (Ether, Pentan, THF) bzw. Phosphorpentoxid (Chloroform) getrocknet, unter Argon abdestilliert und über Molekularsieb 0,4 nm aufbewahrt.

Die Handhabung hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einem Handschuhkasten der Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim, Typ Labmaster 130 mit automatischer Gasreinigung. Dieser garantierte einen Sauerstoff- und Wassergehalt des verwendeten Schutzgases Argon unter 1 ppm.

Tab. 14 Referenzsubstanzen für NMR-Messungen

Kern	Standard	Bemerkung
¹ H	TMS	
⁷ Li	LiCl in D ₂ O	
¹³ C	TMS	
³⁵ Cl	KCl in D ₂ O	
^{47,49} Ti	TiCl ₄ in Pentan	⁴⁹ Ti und ⁴⁷ Ti treten gemeinsam im NMR-Spektrum auf da die Anregungsfrequenz sich nur um 0,004 MHz unterscheidet. ⁴⁷ Ti ist um 266 ppm hochfeldverschoben und die Intensität ist geringer.
⁹³ Nb	[N(C ₂ H ₅) ₄] ⁺ [NbC ₆] ⁻ in CH ₃ CN	

Für NMR-Untersuchungen stand ein 400 MHz-Spektrometer FX400 der Firma Joel, Japan, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf die in Tab. 14 angegebenen Referenzsubstanzen.⁶¹

Zur Aufnahme von Ramanspektren stand ein RFS 100 FT-Raman-Spektrometer der Firma Bruker mit Tiefkühleinrichtung zur Verfügung. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm und Leistungen von 10-550 mW. IR-Spektren konnten mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Typ 883 gemessen werden.

Für die Erzeugung des für die Experimente nötigen Hochvakuums stand ein Turbomolekularpumpstand mit Pirani-/Penning-Vakuummeter der Fa. Leybold, Köln, zur Verfügung.

Generell wurde die bekannte Schlenktechnik⁶² angewendet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Verwendung im Hochvakuum zweifach mit dem Brenner ausgeheizt. Transfer von Flüssigkeiten und Lösungen wurde in fast allen Fällen durch Teflonschläuche mit Hilfe von Argonüberdruck bewerkstelligt. Die verwendeten Teflonschläuche mit einem Innendurchmesser von 1,0 mm wurden vor Verwendung mit H₂O₂/20%igeHCl 1:2 durchgespült, mit demineralisiertem Wasser gewaschen, zur besseren Trocknung mit Aceton gespült und im Trockenschrank bei 120°C aufbewahrt.

3.1.1 Kristallstrukturanalysen

Zur Kristallstrukturaufklärung wurde ein Vierkreisdiffraktometer mit κ -Geometrie der Firma Enraf Nonius, Typ CAD4, mit Kühleinrichtung nach Dietrich et al.⁶³ verwendet. Die Messungen erfolgten in allen Fällen mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71,069$ pm nach Monochromatisierung durch einen Graphitkristall unter ω -Abtastung. Als Schutzgas, welches gleichzeitig zur Kühlung diente, wurde Stickstoff verwendet. Die Montage der Kristalle auf einem Glasfaden wurde unter Schutzgas und Kühlung in einer speziellen Apparatur⁶⁴ vorgenommen. Die Zellkonstanten wurden aus 25 ausgesuchten Reflexen mit $2\theta > 20^\circ$ nach einer Feinjustierung errechnet. Zur empirischen Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans⁶⁵ wurden sieben Reflexe mit $\chi > 80^\circ$ in 10° -Schritten von Ψ aufgenommen.

Die Datenreduktion unter Einbeziehung einer Lorenzpolarisationskorrektur und empirischer Absorptionskorrektur (Ψ -Scan) wurde, wenn nicht anders beschrie-

ben, mit einem Programmpaket des National Research Councils of Canada (NRCVAX Package)⁶⁶ zu F^2 (Intensitäten) durchgeführt. Das Programmpaket wurde zuvor von einigen Fehlern (Behandlung von Friedel-Paaren und Attenuation Faktor) bereinigt und auf den Einsatz mit CAD4-Messdaten und SHELX zugeschnitten. Die Strukturlösung und Verfeinerung von F^2 gegen alle Reflexe erfolgte ausschließlich mit dem SHELX97-2 Programmsystem⁶⁷ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Als Streufaktoren wurden die im Programm implementierten, der Literatur⁶⁸ entnommenen verwendet.

Für azentrische Raumgruppen ist eine Überprüfung der absoluten Struktur erfolgt, der Flack-Parameter⁶⁹ ist jeweils angegeben.

3.2 Vorhandene Substanzen

TiCl₄: Fa. Merck, gereinigt durch Destillation und Aufbewahrung über Cu

Ta: Fa. Heraeus, 99,5+%

Nb: Fa. Heraeus, 99,9%

NbF₅ / TaF₅: Pennwalt Ozark-Mahoning Chemicals (Oklahoma USA); vor Gebrauch bei 180°C und 10⁻³ mbar sublimiert

1,1,1,2,2,2-Hexafluorpropan:

F236; Spende der Fa. Du Pont (Wilmington DE USA)

TaCl₅ / NbCl₅: Darstellung nach Braue⁷⁰ durch direkte Chlorierung der Elemente

3.3 Synthesen

3.3.1 Dimethylzink

Da die käuflichen Dimethylzinklösungen als Lösungsmittel schwerflüchtiges Toluol oder Heptan enthielten, wurde das benötigte Dimethylzink auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert.

a) Autoklavenreaktion, aus Zn(Cu) und Methyljodid⁷¹

b) aus Methylmagnesiumjodid und Zink(II)chlorid⁷²

Die Reinigung des durch Autoklavenreaktion hergestellten Produktes hat sich als sehr problematisch herausgestellt. Auch nach mehrmaliger Drehbandkolonnendestillation ließen sich das Edukt Methyljodid und das Produkt nicht vollständig trennen. (Siedepunktdifferenz ca. 3 °C, Verunreinigung 5-10% Methyljodid) Das bei der Reaktion aus Methylmagnesiumjodid und ZnCl₂ entstehende Zn(CH₃)₂

konnte durch die Komplexbildung mit 4,4'-Trimethyldipyridin und anschließender Pyrolyse des Komplexes als NMR-reine Substanz erhalten werden. Die Ausbeute betrug ca. 80%.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-Aceton}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) $-1,63\text{ ppm}$, $^{13}\text{C-NMR}$ $-12,7\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{C,H}} = 121,7\text{ Hz}$); RAMAN (250 mW): 2945(w), 2897(s), 2830(w), 1435(w), 1157(s), 619(m), 502(s) cm^{-1} ; IR (Gasphase): 704, 620 cm^{-1}

3.3.2 Methyllithium

Festes Methyllithium wurde in der gängigen Weise aus Methylchlorid und Lithium in Ether dargestellt und der Ether im Hochvakuum bei 100°C entfernt.⁷³ Spuren von Ether waren in der festen Substanz noch enthalten.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (Ether, $22\text{ }^\circ\text{C}$) $-1,9\text{ ppm}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (Ether, $20\text{ }^\circ\text{C}$) $-13,9\text{ ppm}$, $^7\text{Li-NMR}$ (Ether, $20\text{ }^\circ\text{C}$) $0,9\text{ ppm}$

3.3.3 Phenyllithium

Die etherische Phenyllithiumlösung wurde aus Brombenzol und Lithium im Verhältnis 1:2 dargestellt.⁷³ Aus dieser wurde durch Entfernen des Lösungsmittels festes $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ erhalten. Der Gehalt an aktivem Phenyllithium wurde titrimetrisch bestimmt.*

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $22\text{ }^\circ\text{C}$) 7,34 (o-CH, t), 7,43 (p-CH, t), 8,36 (p-CH, s) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) 125,1 (p-CH), 126,1 (m-CH), 141,1 (o-CH), 174,3 (C-Li) ppm

3.3.4 p-Toluoyllithium

Die etherischen Toluoyllithiumlösungen wurden aus 4-Bromtoluol und Lithium analog zu Phenyllithiumlösungen dargestellt.⁷³ Deren Gehalt wurde wie im Falle des

* Zur Bestimmung der Summe von aktivem $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ und Li-haltigen Nebenprodukten werden einige Milligramm des $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ langsam in destilliertes Wasser gegeben. Das bei der Hydrolyse gebildete LiOH wird mit $0,1\text{ M HCl}$ gegen Phenolphthalein titriert. Zur Bestimmung des Gehalts an nicht organisch gebundenen Li werden unter Argon einige Milligramm $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ langsam in CH_2Cl_2 gegeben, wobei der aktive Li-Anteil abreagiert. Nach Zugabe von Wasser wird die Lösung mit $0,1\text{ M HCl}$ titriert. Der Gehalt an aktivem $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ergibt sich aus der Differenz beider Konzentrationen. Anstelle von Festsubstanz können auch Lösungen lithiumorganischer Verbindungen eingesetzt werden.

$\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ bestimmt.

3.3.5 Pentamethyltantal

In einem Schlenk Kolben werden 1,0 g sublimiertes TaF_5 in ca. 30 ml Pentan suspendiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 19,2 ml einer 1,6 M etherischen Methyllithiumlösung innerhalb von 20 Minuten hinzugegeben. Die entstandene weiße Suspension wird langsam auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht, wobei sich eine gelbe Farbe ausbildet. Nach 16-stündigem Rühren wird die nun braune Reaktionslösung einer fraktionierten Kondensation ($-40\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow -78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow -196\text{ }^\circ\text{C}$) unterworfen, bei der zuerst das Lösungsmittelgemisch in der $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -Falle aufgefangen wird. Ist sämtliches Lösungsmittel aus dem Reaktionskolben abgezogen, wird dieser langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt (ca. 6 h), dabei sammelt sich in der $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -Falle eine gelbe, kristalline Substanz. Ein großer Teil des Lösungsmittels wird in die $-196\text{ }^\circ\text{C}$ -Falle gezogen. Nach 16 Stunden wird die Trockeneisfalle mit Argon belüftet und die aufgefangene gelbe Substanz in dem verbliebenen Lösungsmittelgemisch gelöst. Die Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Trockene eingedunstet. Auf den gelben Rückstand werden ca. 5 ml Hexafluorpropan kondensiert und die entstehende Lösung per Teflonschlauch in ein Kristallisationsrohr transferiert. Durch langsames Abkühlen von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man gelbe Kristalle.

3.3.5.1 Kristallstrukturanalyse

Bei dem vermessenen Kristall handelte es sich um einen Inversionszwilling. Die Gewichtung ergab ein Verhältnis von 40,5% zu 59,5%. Dadurch konnte der Fehler von $R = 2,41\% / wR^2 = 6,14\%$ auf $R = 2,29\% / wR^2 = 5,85\%$ gesenkt werden. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden.

Tab. 15 Crystal data and structure refinement for $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$

Identification code	part4	
Color	pale yellow	
Empirical formula	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Ta}$	
Formula weight	256.12	
Temperature	118(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I 4	
Unit cell dimensions	$a = 785.00(10)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 785.00(10)\text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 642.00(10)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.

Fortsetzung Tab. 15

Volume	0.39562(9) nm ³
Z	2
Density (calculated)	2.150 Mg m ⁻³
Decay	2.49 %
Absorption coefficient	13.784 mm ⁻¹
Absorption correction	Non
F(000)	236
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	3.67 to 40.02°
Index ranges	-12<=h<=12, -7<=k<=8, -9<=l<=10
Reflections collected	554
Independents reflections	554 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 40.02°	53.5
Reflections >2sigma(I)°	554
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	554 / 1 / 19
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0229, wR ² = 0.0585
R indices (all data)	R1 = 0.0229, wR ² = 0.0585
Absolute structure parameter	0.00(10)
Largest diff. peak and hole	1.349 and -1.443 e.Å ⁻³

Tab. 16 Atomic coordinates (10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (10⁻¹pm²) for Ta(CH₃)₅. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ta	0	0	8(3)	18(1)
C(1)	0	0	3240(20)	35(3)
C(2)	-2504(14)	473(17)	-1186(16)	38(2)

Tab. 17 Bond lengths [pm] and angles [°] for Ta(CH₃)₅.

Ta-C(1)	207.6(15)	C(2)#2-Ta-C(2)#3	138.1(6)
Ta-C(2)#1	214.3(10)	C(1)-Ta-C(2)	111.0(3)
Ta-C(2)#2	214.3(10)	C(2)#1-Ta-C(2)	138.1(6)
Ta-C(2)#3	214.3(10)	C(2)#2-Ta-C(2)	82.6(2)
Ta-C(2)	214.3(10)	C(2)#3-Ta-C(2)	82.6(2)
C(1)-H(1A)	109.1	Ta-C(1)-H(1A)	116.8
C(1)-H(1B)	109.1	Ta-C(1)-H(1B)	116.8
C(1)-H(1C)	109.1	H(1A)-C(1)-H(1B)	101.2
C(2)-H(2A)	98.0	Ta-C(1)-H(1C)	116.8
C(2)-H(2B)	98.0	H(1A)-C(1)-H(1C)	101.2
C(2)-H(2C)	98.0	H(1B)-C(1)-H(1C)	101.2
		Ta-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-Ta-C(2)#1	111.0(3)	Ta-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-Ta-C(2)#2	111.0(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(2)#1-Ta-C(2)#2	82.6(2)	Ta-C(2)-H(2C)	109.5
C(1)-Ta-C(2)#3	111.0(3)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(2)#1-Ta-C(2)#3	82.6(2)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,z #2 y,-x,z #3 -y,x,z

Tab. 18 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ta	18(1)	18(1)	18(1)	0	0	0
C(1)	39(4)	39(4)	26(5)	0	0	0
C(2)	22(3)	51(6)	41(4)	7(4)	-4(3)	1(3)

Tab. 19 Hydrogen coordinates (10^4) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$.

	x .	y	z	U(eq)
H(1A)	-504	-1064	3751	52
H(1B)	-669	968	3751	52
H(1C)	1173	96	3751	52
H(2A)	-2518	263	-2691	57
H(2B)	-2820	1660	-914	57
H(2C)	-3320	-287	-500	57

Tab. 20 Torsion angles [$^\circ$] for $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$.

C1-Ta-C2-H2	70,26
C1-Ta-C2-H2'	-49,75
C1-Ta-C2-H2''	-169,74

3.3.6 Tris(diethylether)lithium Hexamethylniobat(V)

In einem 100 ml Schlenkrohr, bestückt mit Magnetrührerstäbchen, wird eine Suspension von 1,6 g (8,5 mmol) NbF_5 in 20 ml Pentan/Diethylether 1:1 auf $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 10,6 ml (17 mmol) einer 1,6 M etherischen Methyllithiumlösung werden langsam hinzugegeben. Nach drei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile der leicht gelben Suspension im Vakuum in eine $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ kalte Falle destilliert. Nach Aufwärmen des Schlenkrohrs auf Raumtemperatur und 16-stündigem Evakuieren ($p < 10^{-4} \text{ mbar}$) enthält die Kühlfalle einen gelben Feststoff (wahrscheinlich $(\text{CH}_3)_3\text{NbF}_2$) und einen Teil des Lösungsmittelgemisches. Der Rückstand hat sich schwarz verfärbt.

Nach Auflösung des gelben Produktes in dem Lösungsmittelgemisch, wurde die gelbe Lösung unter Argon in ein Kristallisationsrohr überführt. Nach Titration mit 1,6 M etherischer Methyllithiumlösung bis zur Bildung eines weißen Feststoffes und anschließender zweistündiger Sedimentation, wird die resultierende hellgelbe Lösung in eine 10 mm Ampulle transferiert und im Vakuum abgeschmolzen.

Gelbe Kristalle bilden sich aus dieser Lösung nach mehrtägigem Stehenlassen bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Raman ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 mW): 2976(20), 2930(35), 288(30), 1445(20), 1404(12), 1327(4), 1282(3), 1139(45), 1102(55), 1063(45), 1021(5), 1000(6), 912(6), 898(5), 835(20), 795(7), 784(7), 616(4), 492(100), 405(20), 316(10) cm^{-1}

3.3.6.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen der an das Niob gebundenen Methylgruppen konnten bestimmt werden, die Methyl- und Methylenprotonen der Ethermoleküle wurden nach einem ‚riding model‘ berechnet.

Tab. 21 Crystal data and structure refinement for $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$

Identification code	nbme6	
Color	pale yellow	
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{LiNbO}_3$	
Formula weight	412.41	
Temperature	128(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	$a = 1054.20(10)\text{ pm}$	$\alpha = 90^{\circ}$.
	$b = 1628.60(10)\text{ pm}$	$\beta = 90^{\circ}$.
	$c = 1448.50(10)\text{ pm}$	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2.4869(3) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.102 Mg m^{-3}	
Decay	8.0 %	
Absorption coefficient	0.493 mm^{-1}	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9972 and 0.7408	
F(000)	896	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.4 mm^3	
Theta range for data collection	2.39 to 24.95 $^{\circ}$.	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 15$, $-13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	2854	
Independent reflections	2854 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 24.95 $^{\circ}$	82.7	
Reflections $>2\sigma(I)$	2630	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2854 / 0 / 269	
Flack-Parameter	0.03(8)	
Goodness-of-fit on F^2	1.146	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0387, wR 2 = 0.0998	
R indices (all data)	R1 = 0.0446, wR 2 = 0.1038	
Absolute structure parameter	0.03(8)	
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.361 $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

Tab. 22 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Nb(1)	926(1)	990(1)	7546(1)	18(1)
C(1)	2723(6)	1716(5)	7764(5)	27(2)
C(2)	1024(7)	1645(5)	6198(5)	33(2)
C(3)	89(6)	2148(5)	8077(5)	32(2)
C(4)	2222(7)	71(4)	8127(5)	31(2)
C(5)	-630(7)	526(5)	8444(5)	33(2)
C(6)	153(7)	68(5)	6576(6)	37(2)
Li(1)	4675(8)	2536(6)	7656(7)	23(2)
O(1)	4147(3)	3643(2)	7293(2)	21(1)
C(11)	4449(5)	3958(4)	6381(4)	23(1)
C(12)	3514(8)	4241(4)	7856(5)	46(2)
C(13)	3309(6)	4015(5)	5764(4)	30(1)
C(14)	3146(6)	3881(4)	8772(4)	33(2)
O(2)	5531(3)	1986(2)	6633(3)	20(1)
C(21)	4874(6)	1838(4)	5775(4)	30(2)
C(22)	6884(5)	1868(4)	6589(4)	26(1)
C(23)	4711(7)	941(4)	5565(5)	40(2)
C(24)	7553(6)	2590(4)	6168(4)	30(2)
O(3)	5935(4)	2640(2)	8661(3)	24(1)
C(31)	6788(6)	3349(4)	8595(5)	31(2)
C(32)	6395(6)	2036(4)	9299(5)	33(2)
C(33)	6839(7)	3849(4)	9441(5)	42(2)
C(34)	5604(8)	1289(5)	9224(7)	64(3)

Tab. 23 Bond lengths [pm] and angles [$^\circ$] for $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$.

Nb(1)-C(4)	219.4(7)	O(1)-C(11)	145.3(7)
Nb(1)-C(6)	221.3(7)	C(11)-C(13)	150.1(8)
Nb(1)-C(3)	221.9(7)	C(12)-C(14)	150.3(10)
Nb(1)-C(5)	222.5(6)	O(2)-C(22)	144.1(6)
Nb(1)-C(2)	222.7(7)	O(2)-C(21)	144.4(7)
Nb(1)-C(1)	225.6(6)	C(21)-C(23)	150.2(10)
C(1)-H(1A)	98(7)	C(22)-C(24)	150.0(8)
C(1)-H(1B)	83(7)	O(3)-C(32)	143.4(7)
C(1)-H(1C)	94(7)	O(3)-C(31)	146.7(7)
C(2)-H(2A)	97(7)	C(31)-C(33)	147.3(9)
C(2)-H(2B)	80(7)	C(32)-C(34)	147.8(10)
C(2)-H(2C)	100(7)	C(x)-H(xA-B)	99.00
C(3)-H(3A)	98(8)	X = 11,12,21,22,31,32	
C(3)-H(3B)	98(7)	C(y)-H(yA-D)	98.00
C(3)-H(3C)	92(7)	Y = 13,14,23,24,33,34	
C(4)-H(4A)	91(8)		
C(4)-H(4B)	97(7)	C(4)-Nb(1)-C(6)	90.5(3)
C(4)-H(4C)	85(7)	C(4)-Nb(1)-C(3)	134.0(3)
C(5)-H(5A)	106(7)	C(6)-Nb(1)-C(3)	130.6(3)
C(5)-H(5B)	90(7)	C(4)-Nb(1)-C(5)	90.2(3)
C(5)-H(5C)	93(7)	C(6)-Nb(1)-C(5)	82.5(3)
C(6)-H(6A)	80(7)	C(3)-Nb(1)-C(5)	78.1(3)
C(6)-H(6B)	96(7)	C(4)-Nb(1)-C(2)	129.3(3)
C(6)-H(6C)	93(7)	C(6)-Nb(1)-C(2)	77.6(3)
Li(1)-H(1B)	220(6)	C(3)-Nb(1)-C(2)	85.1(3)
Li(1)-H(1C)	222(6)	C(5)-Nb(1)-C(2)	135.2(3)
O(1)-C(12)	143.4(7)	C(4)-Nb(1)-C(1)	77.4(3)

C(6)-Nb(1)-C(1)	138.9(3)	H(5B)-C(5)-H(5C)	105(6)
C(3)-Nb(1)-C(1)	80.8(3)	Nb(1)-C(6)-H(6A)	120(5)
C(5)-Nb(1)-C(1)	135.7(3)	Nb(1)-C(6)-H(6B)	110(4)
C(2)-Nb(1)-C(1)	80.3(3)	H(6A)-C(6)-H(6B)	96(7)
Nb(1)-C(1)-H(1A)	111(4)	Nb(1)-C(6)-H(6C)	112(4)
Nb(1)-C(1)-H(1B)	110(4)	H(6A)-C(6)-H(6C)	102(7)
H(1A)-C(1)-H(1B)	106(6)	H(6B)-C(6)-H(6C)	117(6)
Nb(1)-C(1)-H(1C)	111(4)	H(1B)-Li(1)-H(1C)	37(2)
H(1A)-C(1)-H(1C)	113(6)	C(12)-O(1)-C(11)	112.3(4)
H(1B)-C(1)-H(1C)	105(6)	O(1)-C(11)-C(13)	112.8(4)
Nb(1)-C(2)-H(2A)	110(4)	O(1)-C(12)-C(14)	110.9(5)
Nb(1)-C(2)-H(2B)	103(5)	C(22)-O(2)-C(21)	114.5(4)
H(2A)-C(2)-H(2B)	115(7)	O(2)-C(21)-C(23)	113.1(5)
Nb(1)-C(2)-H(2C)	116(4)	O(2)-C(22)-C(24)	112.3(5)
H(2A)-C(2)-H(2C)	101(5)	C(32)-O(3)-C(31)	112.0(4)
H(2B)-C(2)-H(2C)	112(7)	O(3)-C(31)-C(33)	113.8(5)
Nb(1)-C(3)-H(3A)	113(4)	O(3)-C(32)-C(34)	109.0(5)
Nb(1)-C(3)-H(3B)	110(4)		
H(3A)-C(3)-H(3B)	104(6)	Winkel und Abstände die Dreiecksflächen beschreiben:	
Nb(1)-C(3)-H(3C)	103(4)	C1-C2	289,2
H(3A)-C(3)-H(3C)	108(6)	C1-C3	290,0
H(3B)-C(3)-H(3C)	120(6)	C2-C3	300,8
Nb(1)-C(4)-H(4A)	112(4)	C1-C2-C3	58,84
Nb(1)-C(4)-H(4B)	112(4)	C2-C3-C1	58,59
H(4A)-C(4)-H(4B)	103(6)	C3-C1-C2	62,57
Nb(1)-C(4)-H(4C)	110(5)	C4-C5	313,1
H(4A)-C(4)-H(4C)	103(7)	C4-C6	313,1
H(4B)-C(4)-H(4C)	116(6)	C5-C6	292,6
Nb(1)-C(5)-H(5A)	112(4)	C4-C5-C6	62,15
Nb(1)-C(5)-H(5B)	112(4)	C5-C6-C4	62,14
H(5A)-C(5)-H(5B)	109(6)	C6-C4-C5	55,72
Nb(1)-C(5)-H(5C)	110(4)		
H(5A)-C(5)-H(5C)	108(6)		

Tab. 24 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nb(1)	14(1)	21(1)	18(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	19(3)	32(4)	30(5)	4(3)	0(3)	-4(3)
C(2)	28(4)	37(4)	34(4)	2(3)	-5(3)	-3(3)
C(3)	20(4)	47(5)	29(4)	-11(3)	0(3)	3(3)
C(4)	33(4)	25(4)	35(5)	4(3)	-8(3)	2(3)
C(5)	25(4)	50(5)	25(4)	10(3)	4(3)	-6(3)
C(6)	36(4)	33(4)	43(5)	-7(4)	-12(4)	-3(3)
Li(1)	27(5)	26(5)	16(6)	2(4)	5(4)	1(4)
O(1)	25(2)	22(2)	17(2)	2(2)	3(2)	2(2)
C(11)	23(3)	20(3)	25(3)	2(3)	9(2)	0(2)
C(12)	77(5)	32(4)	31(4)	-8(3)	2(3)	21(4)
C(13)	30(3)	35(4)	25(4)	4(3)	2(3)	6(3)
C(14)	40(4)	36(4)	24(4)	-3(3)	6(3)	7(3)
O(2)	15(2)	29(2)	15(2)	0(2)	3(2)	2(2)
C(21)	28(4)	33(4)	27(4)	4(3)	-6(3)	2(3)
C(22)	16(3)	37(4)	23(4)	0(3)	-2(2)	8(3)
C(23)	44(4)	40(4)	37(4)	-14(4)	-8(3)	0(4)
C(24)	22(3)	41(4)	26(4)	5(3)	3(3)	-2(3)

Fortsetzung Tab. 24

O(3)	23(2)	29(2)	19(2)	2(2)	-2(2)	1(2)
C(31)	21(3)	30(4)	42(4)	2(3)	-1(3)	-4(3)
C(32)	35(4)	30(4)	34(4)	4(3)	-9(3)	4(3)
C(33)	45(4)	36(5)	44(4)	-7(3)	-8(3)	-9(3)
C(34)	61(6)	35(5)	97(7)	25(4)	-39(5)	-12(4)

Tab. 25 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$ in $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2850(60)	1840(40)	8420(50)	38(5)
H(1B)	2680(60)	2160(40)	7500(60)	38(5)
H(1C)	3420(60)	1450(40)	7500(50)	38(5)
H(2A)	1640(70)	1390(40)	5800(50)	38(5)
H(2B)	1180(70)	2110(50)	6340(50)	38(5)
H(2C)	240(70)	1610(40)	5800(50)	38(5)
H(3A)	200(60)	2210(40)	8740(50)	38(5)
H(3B)	-840(70)	2140(40)	8000(40)	38(5)
H(3C)	560(60)	2550(40)	7790(50)	38(5)
H(4A)	2520(70)	230(40)	8690(50)	38(5)
H(4B)	2980(60)	10(40)	7760(50)	38(5)
H(4C)	1820(70)	-370(40)	8250(50)	38(5)
H(5A)	-600(60)	-120(40)	8510(50)	38(5)
H(5B)	-1400(70)	680(40)	8240(50)	38(5)
H(5C)	-560(60)	760(40)	9030(50)	38(5)
H(6A)	490(70)	-10(50)	6090(50)	38(5)
H(6B)	-640(70)	260(40)	6330(50)	38(5)
H(6C)	160(60)	-460(50)	6830(50)	38(5)

3.3.7 Tris(diethylether)lithium Hexamethyltantalat(V)

In einem 100 ml Schlenkrohr, bestückt mit Magnetührstäbchen, wird eine Suspension von 1,0 g (3,6 mmol) TaF_5 in 20 ml Pentan auf -78°C gekühlt. 0,35 g (16 mmol) festes Methyllithium wird innerhalb von einer halben Stunde hinzugegeben. Nach langsamem Aufwärmen auf -25°C und 16 Stunden Rühren bei dieser Temperatur entsteht eine hellgelbe Lösung mit wenig braunem Feststoff. Die Lösung wird im Vakuum destilliert und in einer LN_2 gekühlten Falle aufgefangen. Nach sechzehnständigem Abpumpen ($p < 10^{-4}$ mbar) wird das Schlenkrohr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zurück bleibt ein schwarzer Feststoff $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ wird als gelber Feststoff in der Kühlfalle zusätzlich zum Lösungsmittel gefunden. Lösen des $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ in dem aufgefangenen Lösungsmittel gibt eine hellgelbe Lösung. Die Lösung wird im Hochvakuum auf ca. 50 % eingengt und unter Argon in ein kleines Schlenkrohr (Kristallisationsrohr) überführt. Nach Verdünnung der Lösung mit Diethylether (ca. 25%) wird die Lösung mit etherischer,

1,6 molarer Methyllithiumlösung bis zur Bildung einer weißen Suspension titriert. Nach dem Aufwärmen auf -25 °C und Behandlung im Ultraschallbad bei -25 °C wird eine hellgelbe Lösung mit wenig weißem Feststoff erhalten. Hellgelbe Kristalle bilden sich bei langsamer Abkühlung auf -90 °C .

3.3.7.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen der an das Tantal gebundenen Methylgruppen konnten bestimmt werden, die Methyl- und Methylenprotonen der Ethermoleküle wurden nach einem ‚riding model‘ berechnet.

Tab. 26 Crystal data and structure refinement for $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$

Identification code	tame6-1	
Color	pale yellow	
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{LiO}_3\text{Ta}$	
Formula weight	500.45	
Temperature	128(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 1054.2(10)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1448.50(10)\text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1628.60(10)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.49(1)\text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.337 Mg m^{-3}	
Decay	9.72 %	
Absorption coefficient	4.429 mm^{-1}	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9985 and 0.7389	
F(000)	1024	
Crystal size	$0.5 \times 0.4 \times 0.3\text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$2.39\text{ to }24.97^\circ$	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	4276	
Independent reflections	4276 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 24.97°	96.0	
Reflections $> 2\sigma(I)^\circ$	4137	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4276 / 0 / 269	
Flack-Parameter	0.01(1)	
Goodness-of-fit on F^2	1.044	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0227, wR^2 = 0.0595$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0239, wR^2 = 0.0602$	
Absolute structure parameter	0.012(11)	
Largest diff. peak and hole	$1.248\text{ and }-0.862\text{ e.}\text{Å}^{-3}$	

Tab. 27 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ta(1)	8425(1)	5042(1)	1491(1)	22(1)
C(1)	10232(4)	5268(3)	777(3)	28(1)
C(2)	7589(5)	5582(4)	348(4)	40(1)
C(3)	8523(5)	3680(3)	861(4)	38(1)
C(4)	9676(5)	5625(4)	2433(3)	36(1)
C(5)	7655(6)	4093(4)	2432(4)	44(1)
C(6)	6876(5)	5944(4)	1959(4)	40(1)
O(1)	11637(3)	4794(2)	-1142(2)	26(1)
C(11)	11010(6)	5358(4)	-1744(4)	50(2)
C(12)	11950(4)	3894(3)	-1465(3)	26(1)
C(13)	10636(5)	6255(3)	-1383(4)	38(1)
C(14)	10817(4)	3267(3)	-1525(3)	32(1)
O(2)	13028(2)	4136(2)	510(2)	25(1)
C(21)	14386(4)	4080(3)	635(3)	31(1)
C(22)	12362(4)	3275(3)	662(3)	32(1)
C(23)	15059(4)	3670(3)	-93(3)	33(1)
C(24)	12206(6)	3062(4)	1554(4)	47(1)
O(3)	13429(3)	6165(2)	-130(2)	31(1)
C(31)	14278(5)	6096(3)	-855(3)	38(1)
C(32)	13898(5)	6795(3)	457(3)	39(1)
C(33)	14330(6)	6943(4)	-1352(4)	51(1)
C(34)	13123(7)	6718(6)	1207(4)	71(2)
Li(1)	12183(6)	5169(5)	-30(4)	27(1)

Tab. 28 Bond lengths [pm] and angles [°] for $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$.

Ta(1)-C(4)	219.3(5)	C(12)-C(14)	150.4(6)
Ta(1)-C(2)	220.3(6)	O(2)-C(21)	144.8(5)
Ta(1)-C(5)	221.3(5)	O(2)-C(22)	145.2(5)
Ta(1)-C(3)	222.6(4)	C(21)-C(23)	150.5(7)
Ta(1)-C(6)	222.6(5)	C(22)-C(24)	149.5(8)
Ta(1)-C(1)	225.6(5)	O(3)-C(32)	141.2(6)
C(1)-H(11)	101(5)	O(3)-C(31)	148.5(6)
C(1)-H(12)	98(6)	C(31)-C(33)	147.1(7)
C(1)-H(13)	109(6)	C(32)-C(34)	147.3(8)
C(2)-H(2A)	98(6)	Li(1)-H(11)	217(5)
C(2)-H(2B)	93(6)	Li(1)-H(12)	212(5)
C(2)-H(2C)	80(6)	C(x)-H(xA-B)	99.00
C(3)-H(3A)	93(7)	X = 11,12,21,22,31,32	
C(3)-H(3B)	99(6)	C(y)-H(yA-D)	98.00
C(3)-H(3C)	103(6)	Y = 13,14,23,24,33,34	
C(4)-H(4A)	100(6)		
C(4)-H(4B)	73(6)	C(4)-Ta(1)-C(2)	134.0(2)
C(4)-H(4C)	104(5)	C(4)-Ta(1)-C(5)	88.6(2)
C(5)-H(5A)	83(7)	C(2)-Ta(1)-C(5)	131.2(2)
C(5)-H(5B)	102(6)	C(4)-Ta(1)-C(3)	129.5(2)
C(5)-H(5C)	100(6)	C(2)-Ta(1)-C(3)	86.8(2)
C(6)-H(6A)	98(6)	C(5)-Ta(1)-C(3)	77.6(2)
C(6)-H(6B)	84(7)	C(4)-Ta(1)-C(6)	88.6(2)
C(6)-H(6C)	114(6)	C(2)-Ta(1)-C(6)	77.7(2)
O(1)-C(11)	143.8(6)	C(5)-Ta(1)-C(6)	81.8(2)
O(1)-C(12)	144.3(5)	C(3)-Ta(1)-C(6)	135.4(2)
C(11)-C(13)	148.0(8)	C(4)-Ta(1)-C(1)	78.28(19)

C(2)-Ta(1)-C(1)	81.4(2)	Ta(1)-C(5)-H(5A)	101(5)
C(5)-Ta(1)-C(1)	139.2(2)	Ta(1)-C(5)-H(5B)	114(3)
C(3)-Ta(1)-C(1)	81.49(18)	H(5A)-C(5)-H(5B)	116(5)
C(6)-Ta(1)-C(1)	135.30(19)	Ta(1)-C(5)-H(5C)	112(3)
Ta(1)-C(1)-H(11)	113(3)	H(5A)-C(5)-H(5C)	115(6)
Ta(1)-C(1)-H(12)	119(3)	H(5B)-C(5)-H(5C)	99(5)
H(11)-C(1)-H(12)	118(4)	Ta(1)-C(6)-H(6A)	116(4)
Ta(1)-C(1)-H(13)	106(3)	Ta(1)-C(6)-H(6B)	115(4)
H(11)-C(1)-H(13)	102(4)	H(6A)-C(6)-H(6B)	95(5)
H(12)-C(1)-H(13)	93(4)	Ta(1)-C(6)-H(6C)	110(3)
Ta(1)-C(2)-H(2A)	111(3)	H(6A)-C(6)-H(6C)	112(5)
Ta(1)-C(2)-H(2B)	114(4)	H(6B)-C(6)-H(6C)	107(5)
H(2A)-C(2)-H(2B)	120(5)		
Ta(1)-C(2)-H(2C)	125(5)	Winkel und Abstände die Dreiecksflächen beschreiben:	
H(2A)-C(2)-H(2C)	107(6)	C1-C2	290,8
H(2B)-C(2)-H(2C)	77(5)	C1-C3	292,5
Ta(1)-C(3)-H(3A)	114(4)	C2-C3	304,3
Ta(1)-C(3)-H(3B)	107(4)	C1-C2-C3	58,83
H(3A)-C(3)-H(3B)	107(5)	C2-C3-C1	58,28
Ta(1)-C(3)-H(3C)	115(3)	C3-C1-C2	62,69
H(3A)-C(3)-H(3C)	108(5)	C4-C5	307,6
H(3B)-C(3)-H(3C)	105(5)	C4-C6	308,6
Ta(1)-C(4)-H(4A)	111(3)	C5-C6	290,8
Ta(1)-C(4)-H(4B)	120(5)	C4-C5-C6	62,0
H(4A)-C(4)-H(4B)	103(6)	C5-C6-C4	61,7
Ta(1)-C(4)-H(4C)	110(3)	C6-C4-C5	56,3
H(4A)-C(4)-H(4C)	115(5)		
H(4B)-C(4)-H(4C)	98(6)		

Tab. 29 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ta(1)	17(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(1)	20(2)	31(2)	34(2)	-3(2)	0(2)	-2(2)
C(2)	28(3)	46(3)	46(3)	3(2)	-7(2)	-5(2)
C(3)	35(3)	29(2)	52(3)	-14(2)	8(2)	-6(2)
C(4)	37(3)	41(3)	29(3)	-5(2)	-2(2)	-3(2)
C(5)	40(3)	57(3)	34(3)	6(3)	7(3)	-7(3)
C(6)	31(3)	36(3)	52(4)	-12(2)	9(2)	8(2)
O(1)	28(1)	25(1)	24(2)	-3(1)	-4(1)	3(1)
C(11)	75(4)	35(3)	40(3)	5(2)	-22(3)	5(3)
C(12)	26(2)	29(2)	25(2)	-3(2)	-3(2)	5(2)
C(13)	38(3)	35(2)	42(3)	6(2)	-6(2)	3(2)
C(14)	34(2)	26(2)	35(3)	-2(2)	-8(2)	0(2)
O(2)	20(1)	24(1)	31(2)	2(1)	-3(1)	1(1)
C(21)	23(2)	34(2)	38(3)	-5(2)	-9(2)	2(2)
C(22)	34(2)	27(2)	35(3)	1(2)	0(2)	-5(2)
C(23)	20(2)	36(2)	45(3)	-4(2)	-2(2)	1(2)
C(24)	49(3)	47(3)	44(3)	16(3)	-1(3)	-4(2)
O(3)	29(2)	26(1)	38(2)	-3(1)	0(1)	-5(1)
C(31)	32(3)	40(3)	41(3)	-5(2)	1(2)	-2(2)
C(32)	43(3)	37(2)	38(3)	-2(2)	-6(2)	-5(2)
C(33)	53(3)	56(3)	43(3)	10(3)	6(3)	-3(3)
C(34)	69(5)	90(5)	53(4)	-27(4)	19(3)	-41(4)
Li(1)	27(3)	28(4)	27(3)	0(3)	3(3)	6(3)

Tab. 30 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1+}$ in $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	10150(50)	5110(40)	170(30)	46(4)
H(12)	11050(50)	5150(40)	1040(30)	46(4)
H(13)	10370(50)	6010(40)	760(30)	46(4)
H(2A)	7970(50)	5290(40)	-130(40)	46(4)
H(2B)	7470(50)	6220(50)	350(40)	46(4)
H(2C)	6840(60)	5630(40)	260(40)	46(4)
H(3A)	7780(60)	3330(40)	900(40)	46(4)
H(3B)	9210(60)	3320(40)	1130(40)	46(4)
H(3C)	8780(50)	3710(40)	250(40)	46(4)
H(4A)	9200(60)	5750(40)	2950(40)	46(4)
H(4B)	10000(60)	6060(40)	2360(40)	46(4)
H(4C)	10480(50)	5220(40)	2500(30)	46(4)
H(5A)	7010(60)	3900(50)	2190(40)	46(4)
H(5B)	7520(50)	4390(40)	2990(40)	46(4)
H(5C)	8280(50)	3610(40)	2590(40)	46(4)
H(6A)	6940(50)	6600(40)	1820(40)	46(4)
H(6B)	6870(50)	6030(40)	2470(50)	46(4)
H(6C)	5910(50)	5650(40)	1790(40)	46(4)

3.3.8 Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium Hexaphenyltantalat(V)-4 Benzol

Ein 250 ml Glaskolben, bestückt mit Magnetrührstäbchen und Argoneinlaß, wurde mit 1,39 g (3,61 mmol) TaCl_5 und 43,5 ml abs. Benzol gefüllt. Eine gelbe Lösung wird erhalten, die sich bei Zugabe von 1,5 ml Diethylether entfärbt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und mit 5,67 g festen Phenyllithium versetzt. Von nun an wird die Reaktion in der Dunkelheit durchgeführt. Die Reaktionsmischung färbt sich langsam schwarz. Der über Nacht gebildete Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung mit 5,4 ml THF versetzt. Hält man die Lösung bei 5°C , bilden sich nach einigen Tagen orange-gelbe Kristalle. Bei längerem Stehenlassen verschwinden diese wieder. Die Ausbeute konnte nur als unter 10% geschätzt werden.

3.3.8.1 Kristallstrukturanalyse

Sämtliche Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Alle Wasserstoffatome wurden mit einem ‚ridig model‘ berechnet.

Bei den in den Tabellen 32 und 34 mit Txy bezeichneten Atomen handelt es sich um die Methylenkohlenstoffatome der an das Kation gebundenen THF-Liganden. Mit Bxy bezeichnete Atome stellen die Kohlenstoffatome der fünf in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Benzolmoleküle dar.

Tab. 31 Crystal data and structure refinement for $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$

Identification code	taph6	
Color	orange	
Empirical formula	$\text{C}_{76} \text{H}_{86} \text{Li O}_4 \text{Ta}$	
Formula weight	1251.34	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 1313.3(2) pm	$\alpha = 86.70(5)^\circ$.
	b = 1621.0(2) pm	$\beta = 74.38(5)^\circ$.
	c = 1651.0(2) pm	$\gamma = 71.19(5)^\circ$.
Volume	3.2025(7) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.298 Mg m ⁻³	
Decay	59.74 %	
Absorption coefficient	1.765 mm ⁻¹	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9977 and 0.8155	
F(000)	1300	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.99 to 21.98°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -17<=k<=0, -17<=l<=17	
Reflections collected	8124	
Independent reflections	7786 [R(int) = 0.0668]	
Completeness to theta = 21.98°	99.5	
Reflections >2sigma(I)°	5558	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7786 / 0 / 739	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0583, wR ² = 0.1420	
R indices (all data)	R1 = 0.1115, wR ² = 0.1564	
Largest diff. peak and hole	1.905 and -0.978 e.Å ⁻³	

Tab. 32 Atomic coordinates (10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (10⁻¹pm²) for $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. (B = Benzenecarbon, T = THF-carbon)

	x	y	z	U(eq)
Ta(1)	733(1)	2426(1)	2827(1)	47(1)
C(11)	2014(9)	2602(6)	3446(6)	56(3)
C(12)	2965(10)	2818(7)	3048(7)	68(3)
C(13)	3633(11)	2957(8)	3541(10)	89(4)
C(14)	3376(14)	2890(9)	4377(11)	95(4)
C(15)	2437(13)	2668(8)	4781(8)	87(4)
C(16)	1770(10)	2511(7)	4293(8)	77(3)
C(21)	467(8)	1733(7)	1796(7)	56(3)
C(22)	33(10)	2212(8)	1176(8)	78(3)
C(23)	-335(10)	1850(10)	584(8)	87(4)
C(24)	-245(11)	1009(9)	618(10)	88(4)
C(25)	292(12)	494(9)	1146(9)	94(4)
C(26)	637(10)	847(8)	1723(7)	75(3)
C(31)	1740(8)	2870(6)	1668(6)	50(2)
C(32)	2572(9)	2242(7)	1117(7)	61(3)
C(33)	3382(9)	2422(7)	450(6)	66(3)
C(34)	3312(10)	3264(9)	318(7)	72(3)
C(35)	2511(11)	3902(8)	803(8)	80(4)

Fortsetzung Tab. 32

C(36)	1723(9)	3728(7)	1477(7)	70(3)
C(41)	-956(8)	2356(6)	3512(6)	56(3)
C(42)	-1701(9)	2074(8)	3193(7)	75(3)
C(43)	-2656(10)	1975(8)	3737(9)	86(4)
C(44)	-2919(10)	2156(8)	4566(9)	80(3)
C(45)	-2247(11)	2454(8)	4890(8)	84(4)
C(46)	-1275(10)	2554(8)	4331(8)	82(4)
C(51)	1419(8)	1111(6)	3327(6)	57(3)
C(52)	2514(9)	689(7)	2913(7)	65(3)
C(53)	3071(9)	-172(7)	3045(7)	62(3)
C(54)	2512(11)	-619(8)	3603(8)	81(3)
C(55)	1444(12)	-233(8)	4018(9)	97(4)
C(56)	872(10)	612(8)	3879(7)	79(3)
C(61)	-231(8)	3820(7)	3223(7)	58(3)
C(62)	-228(9)	4318(7)	3873(6)	59(3)
C(63)	-911(10)	5172(7)	4035(7)	66(3)
C(64)	-1583(9)	5560(7)	3524(7)	68(3)
C(65)	-1578(9)	5083(8)	2838(8)	72(3)
C(66)	-897(9)	4226(8)	2701(7)	68(3)
O(1)	-2028(7)	2084(6)	8645(5)	88(2)
T(11)	-2494(12)	1590(10)	8205(10)	112(5)
T(12)	-3313(12)	1320(10)	8889(9)	100(4)
T(13)	-3532(12)	1905(12)	9580(10)	124(6)
T(14)	-2654(13)	2260(13)	9473(8)	129(7)
O(2)	-1785(9)	3531(7)	7389(7)	114(3)
T(21)	-2866(14)	3844(13)	7486(14)	156(8)
T(22)	-3083(18)	4588(15)	6953(15)	224(14)
T(23)	-2043(16)	4600(13)	6438(13)	146(8)
T(24)	-1330(20)	4040(20)	6800(20)	300(20)
O(3)	-246(8)	3039(6)	8641(6)	101(3)
T(31)	917(13)	2861(14)	8631(14)	150(7)
T(32)	934(18)	3497(18)	9234(11)	150(9)
T(33)	-170(30)	4081(13)	9466(19)	210(14)
T(34)	-780(20)	3846(14)	8950(20)	228(14)
O(4)	152(9)	1788(7)	7192(7)	113(3)
T(41)	245(19)	1650(20)	6402(16)	266(18)
T(42)	1260(20)	920(30)	6040(14)	290(20)
T(43)	1490(20)	448(14)	6675(17)	188(11)
T(44)	1130(30)	1110(20)	7270(20)	300(20)
Li	-971(17)	2595(15)	7953(14)	91(6)
B(11)	3940(14)	2325(13)	8023(9)	112(5)
B(12)	4002(12)	1807(10)	7374(14)	105(5)
B(13)	4286(15)	2084(15)	6555(15)	125(7)
B(14)	4512(14)	2836(18)	6442(10)	132(8)
B(15)	4448(12)	3335(11)	7105(15)	113(6)
B(16)	4159(17)	3067(12)	7874(13)	129(6)
B(21)	4696(11)	9672(11)	8739(11)	96(4)
B(22)	3949(11)	10258(8)	9320(9)	81(4)
B(23)	2880(11)	10441(8)	9399(8)	78(3)
B(24)	2487(11)	10046(10)	8946(10)	95(4)
B(25)	3220(20)	9403(14)	8307(12)	140(7)
B(26)	4387(18)	9248(10)	8215(10)	114(5)
B(31)	3253(16)	5518(14)	8626(13)	130(6)
B(32)	3165(15)	6223(14)	8187(13)	130(6)
B(33)	3768(17)	6746(12)	8184(12)	139(7)
B(34)	4586(14)	6498(12)	8576(10)	114(5)
B(35)	4755(15)	5751(13)	8986(12)	128(6)
B(36)	4103(19)	5252(12)	9022(13)	142(7)
B(41)	3989(10)	5384(9)	5529(9)	84(4)

Fortsetzung Tab. 32

B(42)	4125(11)	4772(9)	4952(10)	86(4)
B(43)	4883(13)	5607(9)	5574(10)	97(4)
B(51)	4306(10)	426(8)	4519(8)	79(4)
B(52)	4087(11)	-235(9)	5015(10)	89(4)
B(53)	4801(12)	-662(9)	5490(9)	92(4)

Tab. 33 Bond lengths [pm] and angles [°] for $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$.

Ta(1)-C(51)	223.5(10)	C(41)-Ta(1)-C(61)	77.4(3)
Ta(1)-C(41)	223.8(9)	C(51)-Ta(1)-C(31)	120.3(4)
Ta(1)-C(61)	224.0(10)	C(41)-Ta(1)-C(31)	145.6(4)
Ta(1)-C(31)	224.1(10)	C(61)-Ta(1)-C(31)	89.6(4)
Ta(1)-C(21)	225.2(10)	C(51)-Ta(1)-C(21)	87.2(4)
Ta(1)-C(11)	228.6(9)	C(41)-Ta(1)-C(21)	82.7(4)
C(11)-C(16)	135.8(15)	C(61)-Ta(1)-C(21)	123.0(4)
C(11)-C(12)	138.9(14)	C(31)-Ta(1)-C(21)	78.0(3)
C(12)-C(13)	141.8(15)	C(51)-Ta(1)-C(11)	76.5(3)
C(13)-C(14)	133.7(18)	C(41)-Ta(1)-C(11)	125.3(4)
C(14)-C(15)	138.2(19)	C(61)-Ta(1)-C(11)	85.7(4)
C(15)-C(16)	142.4(16)	C(31)-Ta(1)-C(11)	84.5(3)
C(21)-C(22)	138.3(15)	C(21)-Ta(1)-C(11)	145.7(4)
C(21)-C(26)	138.9(14)	C(16)-C(11)-C(12)	118.7(9)
C(22)-C(23)	142.7(16)	C(16)-C(11)-Ta(1)	114.7(8)
C(23)-C(24)	132.9(17)	C(12)-C(11)-Ta(1)	126.5(7)
C(24)-C(25)	135.0(18)	C(11)-C(12)-C(13)	119.0(11)
C(25)-C(26)	137.9(16)	C(14)-C(13)-C(12)	122.3(12)
C(31)-C(32)	138.3(14)	C(13)-C(14)-C(15)	119.3(11)
C(31)-C(36)	140.2(14)	C(14)-C(15)-C(16)	119.0(12)
C(32)-C(33)	140.0(14)	C(11)-C(16)-C(15)	121.6(12)
C(33)-C(34)	134.8(15)	C(22)-C(21)-C(26)	113.4(10)
C(34)-C(35)	132.4(16)	C(22)-C(21)-Ta(1)	119.6(8)
C(35)-C(36)	138.7(15)	C(26)-C(21)-Ta(1)	126.9(8)
C(41)-C(46)	132.9(15)	C(21)-C(22)-C(23)	123.3(11)
C(41)-C(42)	142.7(14)	C(24)-C(23)-C(22)	118.8(12)
C(42)-C(43)	138.3(15)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(11)
C(43)-C(44)	134.4(17)	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(12)
C(44)-C(45)	136.3(17)	C(25)-C(26)-C(21)	123.1(12)
C(45)-C(46)	141.0(16)	C(32)-C(31)-C(36)	114.3(9)
C(51)-C(52)	137.7(15)	C(32)-C(31)-Ta(1)	118.1(7)
C(51)-C(56)	139.3(14)	C(36)-C(31)-Ta(1)	127.1(8)
C(52)-C(53)	138.7(15)	C(31)-C(32)-C(33)	124.0(9)
C(53)-C(54)	134.6(15)	C(34)-C(33)-C(32)	117.6(10)
C(54)-C(55)	133.9(17)	C(35)-C(34)-C(33)	121.5(10)
C(55)-C(56)	137.3(17)	C(34)-C(35)-C(36)	121.3(10)
C(61)-C(62)	138.1(14)	C(35)-C(36)-C(31)	121.2(11)
C(61)-C(66)	138.2(14)	C(46)-C(41)-C(42)	115.9(10)
C(62)-C(63)	138.1(15)	C(46)-C(41)-Ta(1)	115.6(8)
C(63)-C(64)	136.5(15)	C(42)-C(41)-Ta(1)	128.3(8)
C(64)-C(65)	140.5(15)	C(43)-C(42)-C(41)	120.0(11)
C(65)-C(66)	138.1(15)	C(44)-C(43)-C(42)	121.5(11)
O(1)-Li	192.4(19)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(11)
O(2)-Li	191(3)	C(44)-C(45)-C(46)	117.9(11)
O(3)-Li	196(2)	C(41)-C(46)-C(45)	124.3(11)
O(4)-Li	185(3)	C(52)-C(51)-C(56)	115.9(9)
		C(52)-C(51)-Ta(1)	113.1(7)
C(51)-Ta(1)-C(41)	86.5(4)	C(56)-C(51)-Ta(1)	130.0(8)
C(51)-Ta(1)-C(61)	142.7(4)	C(51)-C(52)-C(53)	123.2(9)

C(54)-C(53)-C(52)	118.5(10)	C(63)-C(64)-C(65)	119.7(10)
C(55)-C(54)-C(53)	120.3(11)	C(66)-C(65)-C(64)	118.9(10)
C(54)-C(55)-C(56)	122.1(10)	C(65)-C(66)-C(61)	122.1(10)
C(55)-C(56)-C(51)	120.0(10)	O(4)-Li-O(2)	111.1(12)
C(62)-C(61)-C(66)	117.3(10)	O(4)-Li-O(1)	111.7(12)
C(62)-C(61)-Ta(1)	130.3(8)	O(2)-Li-O(1)	106.9(11)
C(66)-C(61)-Ta(1)	112.3(8)	O(4)-Li-O(3)	106.6(11)
C(63)-C(62)-C(61)	121.9(10)	O(2)-Li-O(3)	109.9(12)
C(64)-C(63)-C(62)	120.0(9)	O(1)-Li-O(3)	110.7(12)

Tab. 34 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{ C}_6\text{H}_6$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ (B = Benzenecarbon, T = THF-carbon)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ta(1)	42(1)	48(1)	50(1)	-2(1)	-7(1)	-16(1)
C(11)	66(7)	48(6)	56(7)	-2(5)	-26(6)	-14(5)
C(12)	86(8)	65(7)	73(7)	17(6)	-42(7)	-37(6)
C(13)	108(10)	88(9)	110(11)	19(8)	-68(9)	-54(8)
C(14)	123(12)	77(9)	114(13)	-2(8)	-62(10)	-43(9)
C(15)	124(11)	76(9)	68(8)	-16(7)	-63(9)	-8(8)
C(16)	88(9)	62(8)	72(9)	-10(6)	-16(7)	-16(7)
C(21)	53(6)	48(7)	72(7)	11(6)	-18(5)	-23(5)
C(22)	66(7)	77(8)	95(9)	2(7)	-17(7)	-33(7)
C(23)	80(9)	124(12)	82(9)	0(8)	-45(7)	-47(8)
C(24)	82(9)	71(9)	127(12)	-25(8)	-36(8)	-35(8)
C(25)	99(10)	88(10)	116(11)	-33(9)	-44(9)	-41(9)
C(26)	74(8)	73(9)	75(8)	-1(6)	-13(6)	-27(7)
C(31)	64(7)	43(6)	57(6)	-2(5)	-25(5)	-27(5)
C(32)	60(7)	57(7)	75(7)	-4(6)	-17(6)	-30(6)
C(33)	73(7)	67(8)	59(7)	-7(6)	6(6)	-43(6)
C(34)	73(8)	91(10)	60(7)	0(7)	-8(6)	-45(8)
C(35)	91(9)	69(8)	86(9)	38(7)	-3(8)	-56(8)
C(36)	74(8)	62(8)	79(8)	-13(6)	-21(6)	-27(6)
C(41)	55(6)	50(6)	54(7)	-3(5)	0(5)	-16(5)
C(42)	58(7)	86(8)	86(8)	-8(7)	2(6)	-45(7)
C(43)	60(8)	95(10)	106(11)	3(8)	-7(7)	-41(7)
C(44)	77(8)	62(8)	85(10)	12(7)	6(7)	-26(7)
C(45)	83(9)	88(9)	71(8)	-8(7)	18(7)	-42(8)
C(46)	87(9)	69(8)	87(10)	-7(7)	-4(7)	-37(7)
C(51)	52(7)	51(6)	63(7)	4(5)	-15(6)	-12(5)
C(52)	71(8)	60(8)	65(7)	4(6)	-6(6)	-33(7)
C(53)	61(7)	50(7)	75(7)	7(6)	-15(6)	-20(6)
C(54)	83(9)	65(8)	90(9)	11(7)	-22(8)	-19(7)
C(55)	106(11)	58(8)	101(10)	30(7)	14(9)	-29(8)
C(56)	69(8)	72(9)	74(8)	14(7)	16(6)	-25(7)
C(61)	45(6)	62(7)	64(7)	6(6)	-16(5)	-14(5)
C(62)	70(7)	67(8)	51(6)	-1(6)	-14(5)	-37(6)
C(63)	84(8)	51(7)	67(7)	-23(6)	-20(7)	-22(6)
C(64)	58(7)	68(7)	73(8)	-11(7)	-4(6)	-23(6)
C(65)	55(7)	65(8)	94(9)	-5(7)	-26(6)	-11(6)
C(66)	64(7)	69(8)	73(8)	-10(6)	-19(6)	-23(7)
O(1)	83(6)	112(7)	87(6)	4(5)	-14(5)	-62(5)
T(11)	108(11)	110(11)	130(12)	-3(9)	2(9)	-77(10)
T(12)	96(10)	122(12)	105(11)	20(10)	-26(8)	-69(10)
T(13)	92(11)	165(16)	116(13)	-18(12)	18(9)	-77(11)

Fortsetzung Tab. 34

T(14)	120(12)	250(20)	68(9)	0(11)	-3(9)	-136(14)
O(2)	102(8)	135(8)	139(8)	73(7)	-53(6)	-78(7)
T(21)	83(12)	148(17)	210(20)	66(16)	-8(12)	-42(11)
T(22)	140(18)	190(20)	250(30)	160(20)	6(17)	3(15)
T(23)	149(17)	150(17)	178(18)	92(15)	-64(16)	-97(15)
T(24)	210(30)	360(40)	430(50)	340(40)	-190(30)	-200(30)
O(3)	94(6)	70(6)	156(9)	6(6)	-51(6)	-36(5)
T(31)	87(12)	190(20)	188(19)	1(16)	-50(12)	-51(13)
T(32)	163(18)	250(30)	106(13)	26(15)	-59(13)	-140(20)
T(33)	300(40)	99(15)	300(30)	13(17)	-230(30)	-38(19)
T(34)	210(20)	109(16)	400(40)	-90(20)	-170(30)	-9(16)
O(4)	115(8)	122(8)	98(8)	26(6)	-20(6)	-45(7)
T(41)	107(17)	430(50)	140(20)	-40(30)	14(16)	50(20)
T(42)	150(20)	480(60)	95(16)	90(30)	-2(15)	50(30)
T(43)	220(30)	114(16)	180(20)	-30(16)	40(20)	-47(17)
T(44)	380(50)	180(30)	270(40)	0(30)	-210(40)	90(30)
Li	74(13)	108(17)	104(16)	19(13)	-17(12)	-53(13)
B(11)	142(14)	132(15)	58(9)	9(10)	-26(9)	-41(12)
B(12)	89(10)	82(10)	135(15)	24(11)	-34(10)	-15(8)
B(13)	93(12)	121(15)	140(20)	-55(14)	-40(12)	7(11)
B(14)	87(11)	200(20)	50(9)	1(13)	-7(8)	17(13)
B(15)	85(10)	107(12)	147(16)	63(13)	-47(11)	-27(9)
B(16)	191(19)	92(12)	130(16)	32(11)	-77(13)	-55(13)
B(21)	63(8)	97(11)	105(11)	31(10)	7(8)	-21(9)
B(22)	65(9)	60(8)	114(11)	5(8)	-17(8)	-19(7)
B(23)	73(9)	76(9)	86(9)	8(7)	-27(7)	-23(7)
B(24)	83(9)	106(11)	98(10)	-8(9)	-15(8)	-39(9)
B(25)	210(20)	155(18)	111(14)	21(13)	-87(15)	-98(18)
B(26)	154(17)	88(11)	79(10)	-10(8)	-14(11)	-24(11)
B(31)	139(15)	148(17)	157(16)	13(13)	-55(13)	-110(14)
B(32)	126(14)	149(16)	162(17)	20(13)	-75(12)	-81(13)
B(33)	152(16)	152(16)	164(16)	76(13)	-81(14)	-99(14)
B(34)	125(13)	148(15)	126(12)	37(11)	-55(11)	-106(12)
B(35)	127(13)	140(15)	155(16)	34(13)	-75(12)	-69(13)
B(36)	195(19)	115(14)	178(18)	39(12)	-77(16)	-113(15)
B(41)	67(8)	98(10)	91(9)	4(8)	-15(7)	-36(8)
B(42)	66(9)	94(10)	115(11)	-1(9)	-27(8)	-44(8)
B(43)	89(10)	90(10)	120(12)	-15(8)	-21(9)	-42(9)
B(51)	71(8)	73(9)	100(10)	-24(8)	-43(7)	-13(7)
B(52)	78(9)	82(9)	127(11)	8(9)	-30(9)	-49(8)
B(53)	86(10)	74(9)	116(11)	4(8)	-29(9)	-23(8)

Tab. 35 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{1-}$ in $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$.

	x	y	z	U(eq)
H(12)	3166	2872	2455	81
H(13)	4285	3102	3267	107
H(14)	3834	2994	4691	115
H(15)	2239	2621	5375	104
H(16)	1139	2338	4566	92
H(22)	-23	2811	1142	93
H(23)	-639	2203	173	104
H(24)	-559	770	271	106
H(25)	435	-119	1120	112
H(26)	1007	465	2088	90
H(32)	2595	1651	1195	73

Fortsetzung Tab. 35

H(33)	3961	1967	104	79
H(34)	3848	3404	-132	86
H(35)	2477	4490	686	96
H(36)	1161	4198	1816	84
H(42)	-1541	1954	2608	90
H(43)	-3137	1774	3519	103
H(44)	-3575	2076	4928	96
H(45)	-2427	2591	5474	101
H(46)	-819	2778	4555	98
H(52)	2908	1002	2516	78
H(53)	3828	-441	2749	75
H(54)	2877	-1209	3704	97
H(55)	1070	-555	4420	116
H(56)	104	856	4161	95
H(62)	258	4065	4219	71
H(63)	-914	5491	4501	79
H(64)	-2051	6148	3632	82
H(65)	-2035	5346	2474	86
H(66)	-886	3905	2233	81

3.3.9 Heptakis(diethylether)tetralithium-tribromid Hexa-p-toloyltantalat(V)

320 mg (0,89 mmol) TaCl₅ und 15 ml abs. Pentan werden in einem Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen auf -65 °C gekühlt. 1,77 ml (3.21 mmol) einer etherischen 1,72 M p-Toloyllithiumlösung werden langsam dazugegeben. Alle weiteren Arbeiten werden in der Dunkelheit ausgeführt. Nach vierstündigem Rühren bei -70 °C bildet sich eine gelbe Lösung und ein grau-grüner Niederschlag. Nach Aufwärmen auf -30 °C färbt sich der Niederschlag braun und die Lösung rot. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur, Abfiltrieren des Niederschlages und Waschen mit Ether wird das Filtrat zu einer braun-gelben Lösung im Vakuum aufkonzentriert. Orange-gelbe Kristalle bilden sich daraus bei -10° C. Die geschätzte Ausbeute beträgt unter 10%.

3.3.9.1 Kristallstrukturanalyse

Die Datenreduktion fand in diesem Fall mit dem Programm XCAD4⁷⁴ zu Intensitäten (F^2) statt, da für die Absorptionskorrektur mit SHELXA³⁵ die Richtungscosini (direction cosines) der gemessenen Reflexe benötigt wurden. Die Kohlenstoffatome der Ethermoleküle wurden aufgrund diverser Fehlordnungen nur isotrop verfeinert. Die restlichen Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Alle Wasserstoffe wurden mit einem ‚ridig model‘ berechnet.

Bei den in den Tabellen 37 und 39 mit Exy bezeichneten Atomen handelt es sich

um die Methyl- und Methylenkohlenstoffatome der an das Kation koordinierten Etherliganden.

Tab. 36 Crystal data and structure refinement for $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$

Identification code	t6_dif2	
Color	orange	
Empirical formula	$\text{C}_{70}\text{H}_{112}\text{Br}_3\text{Li}_4\text{O}_7\text{Ta}$	
Formula weight	1514.04	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 1941.8(2) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 2032.1(2) pm	$\beta = 99.49(5)^\circ$.
	c = 1993.1(2) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7.7567(14) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.296 Mg m ⁻³	
Decay	65.48 %	
Absorption coefficient	3.007 mm ⁻¹	
Absorption correction	DIFABS	
Max. and min. transmission	1.365 and 0.500	
F(000)	3112	
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.35 to 19.98°.	
Index ranges	-18<=h<=-1, 0<=k<=19, -18<=l<=19	
Reflections collected	6510	
Independent reflections	6506 [R(int) = 0.3374]	
Completeness to theta = 19.98°	89.9	
Reflections >2sigma(I)°	4217	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6506 / 0 / 646	
Goodness-of-fit on F ²	0.992	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0608, wR ² = 0.1650	
R indices (all data)	R1 = 0.1111, wR ² = 0.1826	
Largest diff. peak and hole	1.544 and -0.973 e.Å ⁻³	

Tab. 37 Atomic coordinates (10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (10⁻¹pm²) for $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. (E = Ethercarbon)

	x	y	z	U(eq)
Ta(1)	1865(1)	1838(1)	4247(1)	40(1)
C(11)	2682(6)	1684(8)	3563(10)	46(5)
C(12)	3162(8)	1241(9)	3778(10)	61(5)
C(16)	2654(8)	1917(9)	2925(10)	58(5)
C(13)	3590(7)	935(9)	3349(12)	62(6)
C(15)	3108(7)	1632(10)	2516(9)	58(5)
C(14)	3554(7)	1154(10)	2696(10)	52(5)
C(17)	3997(8)	857(10)	2222(11)	81(7)
C(21)	1754(7)	1181(8)	5136(10)	53(5)
C(22)	1433(8)	1262(9)	5687(10)	58(5)
C(23)	1516(9)	827(10)	6222(9)	62(5)

Fortsetzung Tab. 37

C(25)	2231(7)	171(9)	5683(11)	57(5)
C(26)	2128(8)	604(10)	5123(9)	63(5)
C(24)	1930(9)	277(10)	6223(11)	69(6)
C(27)	2025(9)	-185(10)	6824(11)	77(6)
C(31)	1309(6)	2571(7)	4832(9)	36(4)
C(35)	1210(6)	3398(7)	5690(8)	36(4)
C(36)	1609(7)	2962(7)	5371(8)	37(4)
C(32)	579(7)	2605(8)	4659(9)	50(5)
C(33)	194(6)	3027(9)	4992(9)	58(5)
C(34)	487(6)	3448(8)	5506(9)	43(5)
C(37)	72(7)	3929(9)	5810(9)	55(5)
C(41)	1283(7)	2474(7)	3406(9)	39(4)
C(46)	1475(7)	3129(9)	3448(8)	48(5)
C(42)	750(7)	2309(8)	2884(9)	43(4)
C(45)	1134(8)	3602(9)	2991(10)	57(5)
C(43)	415(7)	2750(9)	2439(9)	47(4)
C(44)	588(8)	3407(10)	2499(9)	57(5)
C(47)	202(8)	3910(10)	1999(10)	71(6)
C(51)	1292(7)	1003(8)	3679(9)	46(4)
C(52)	625(7)	870(8)	3851(9)	50(5)
C(53)	148(7)	474(8)	3452(10)	51(5)
C(55)	953(7)	309(8)	2679(9)	47(5)
C(56)	1438(7)	695(9)	3088(10)	57(5)
C(54)	295(8)	188(8)	2837(10)	56(5)
C(57)	-242(7)	-205(9)	2388(10)	63(5)
C(61)	2847(6)	2184(8)	4946(8)	38(4)
C(62)	3109(7)	2046(9)	5608(10)	53(5)
C(63)	3567(7)	2428(9)	5987(9)	50(5)
C(66)	3121(7)	2756(9)	4665(10)	60(5)
C(65)	3586(6)	3164(8)	5070(8)	37(4)
C(64)	3822(7)	3008(8)	5771(10)	47(5)
C(67)	4323(7)	3445(9)	6228(10)	67(6)
Br(1)	8179(1)	3291(1)	5375(1)	41(1)
Br(2)	7255(1)	1817(1)	4418(1)	50(1)
Br(3)	6710(1)	3596(1)	3804(1)	46(1)
Li(1)	6225(10)	2442(12)	3730(14)	43(7)
Li(2)	7233(11)	4091(12)	4921(12)	36(6)
Li(3)	7967(10)	2088(12)	5591(14)	43(7)
Li(4)	7799(10)	2921(12)	4183(13)	36(6)
O(1)	7745(4)	4879(5)	4760(5)	42(3)
E(12)	8509(6)	4968(8)	4870(9)	48(4)
E(14)	8776(7)	5313(8)	5508(9)	49(4)
E(11)	7365(7)	5461(8)	4477(9)	50(4)
E(13)	7289(7)	5455(9)	3695(9)	58(4)
O(2)	8474(4)	3101(5)	3585(5)	49(3)
E(24)	8904(8)	2058(9)	3546(11)	73(5)
E(21)	8493(9)	3842(11)	3357(12)	83(6)
E(22)	8934(9)	2687(10)	3303(12)	79(6)
E(23)	9174(16)	4150(20)	3560(20)	195(15)
O(3)	6685(4)	4414(5)	5599(6)	49(3)
E(33)	7126(8)	5326(9)	6356(11)	73(5)
E(32)	5949(7)	4421(9)	5647(9)	57(4)
E(34)	5534(8)	4250(10)	4970(11)	72(5)
E(31)	7100(8)	4607(9)	6240(10)	58(4)
O(4)	7445(4)	1874(5)	6330(6)	57(3)
E(41)	6734(7)	2050(9)	6366(10)	61(5)
E(43)	6613(8)	2762(9)	6140(10)	63(5)
E(44)	7281(11)	717(11)	6497(14)	104(7)
E(42)	7650(8)	1325(9)	6754(11)	69(5)

Fortsetzung Tab. 37

O(5)	6165(5)	2159(6)	2807(6)	57(3)
E(51)	6183(14)	1390(15)	2612(18)	142(10)
E(52)	6347(7)	2544(9)	2269(10)	56(4)
E(53)	5910(11)	1028(12)	3106(13)	104(7)
E(54)	7118(8)	2510(10)	2230(11)	72(5)
O(6)	5326(4)	2354(5)	4003(5)	46(3)
E(61)	4688(8)	2491(9)	3625(11)	67(5)
E(63)	4605(9)	3168(10)	3450(12)	84(6)
E(62)	5310(20)	2220(30)	4590(30)	225(19)
E(64)	4946(9)	1921(10)	5040(12)	76(5)
O(7)	8832(4)	1550(5)	5748(6)	47(3)
E(71)	9456(9)	1685(10)	6260(12)	79(6)
E(72)	8788(7)	874(9)	5511(10)	58(4)
E(73)	9388(8)	2264(10)	6586(11)	72(5)
E(74)	9338(7)	711(9)	5084(10)	62(5)

Tab. 38 Bond lengths [pm] and angles [°] for $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(\text{4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$.

Ta(1)-C(51)	223.3(16)	C(55)-C(54)	138.8(19)
Ta(1)-C(21)	225.8(18)	C(54)-C(57)	149(2)
Ta(1)-C(41)	226.6(17)	C(61)-C(62)	136(2)
Ta(1)-C(31)	227.2(14)	C(61)-C(66)	143(2)
Ta(1)-C(11)	227.6(14)	C(62)-C(63)	132(2)
Ta(1)-C(61)	227.9(13)	C(63)-C(64)	137(2)
C(11)-C(12)	132(2)	C(66)-C(65)	138(2)
C(11)-C(16)	135(2)	C(65)-C(64)	143(2)
C(12)-C(13)	143(2)	C(64)-C(67)	151(2)
C(16)-C(15)	142(2)	Br(1)-Li(4)	248(2)
C(13)-C(14)	137(2)	Br(1)-Li(2)	251(2)
C(15)-C(14)	131(2)	Br(1)-Li(3)	253(2)
C(14)-C(17)	151(2)	Br(2)-Li(4)	256(2)
C(21)-C(22)	136(2)	Br(2)-Li(1)	257(2)
C(21)-C(26)	138(2)	Br(2)-Li(3)	257(3)
C(22)-C(23)	138(2)	Br(3)-Li(2)	250(2)
C(23)-C(24)	138(2)	Br(3)-Li(1)	252(2)
C(25)-C(24)	132(3)	Br(3)-Li(4)	253(2)
C(25)-C(26)	141(2)	Li(1)-O(5)	191(3)
C(24)-C(27)	151(3)	Li(1)-O(6)	192(2)
C(31)-C(36)	138(2)	Li(1)-Li(4)	319(3)
C(31)-C(32)	140.6(18)	Li(2)-O(1)	194(3)
C(35)-C(34)	139.6(17)	Li(2)-O(3)	197(2)
C(35)-C(36)	140(2)	Li(2)-Li(4)	309(3)
C(32)-C(33)	138(2)	Li(3)-O(4)	197(3)
C(33)-C(34)	138(2)	Li(3)-O(7)	199(2)
C(34)-C(37)	146(2)	Li(3)-Li(4)	325(4)
C(41)-C(46)	138(2)	Li(4)-O(2)	195(2)
C(41)-C(42)	138(2)		
C(46)-C(45)	141(2)	C(51)-Ta(1)-C(21)	81.0(6)
C(42)-C(43)	135(2)	C(51)-Ta(1)-C(41)	85.0(6)
C(45)-C(44)	138(2)	C(21)-Ta(1)-C(41)	144.9(5)
C(43)-C(44)	138(2)	C(51)-Ta(1)-C(31)	121.3(5)
C(44)-C(47)	153(2)	C(21)-Ta(1)-C(31)	82.5(6)
C(51)-C(56)	140(2)	C(41)-Ta(1)-C(31)	77.6(5)
C(51)-C(52)	141.9(19)	C(51)-Ta(1)-C(11)	86.0(5)
C(52)-C(53)	138(2)	C(21)-Ta(1)-C(11)	123.7(6)
C(53)-C(54)	143(2)	C(41)-Ta(1)-C(11)	87.0(6)
C(55)-C(56)	138(2)	C(31)-Ta(1)-C(11)	146.6(5)

C(51)-Ta(1)-C(61)	147.2(6)	C(66)-C(65)-C(64)	120.7(15)
C(21)-Ta(1)-C(61)	83.2(6)	C(63)-C(64)-C(65)	114.9(15)
C(41)-Ta(1)-C(61)	122.8(6)	C(63)-C(64)-C(67)	123.0(18)
C(31)-Ta(1)-C(61)	84.5(5)	C(65)-C(64)-C(67)	122.0(15)
C(11)-Ta(1)-C(61)	79.3(5)	Li(4)-Br(1)-Li(2)	76.5(7)
C(12)-C(11)-C(16)	117.7(14)	Li(4)-Br(1)-Li(3)	80.8(9)
C(12)-C(11)-Ta(1)	115.1(14)	Li(2)-Br(1)-Li(3)	123.9(7)
C(16)-C(11)-Ta(1)	126.3(11)	Li(4)-Br(2)-Li(1)	77.1(7)
C(11)-C(12)-C(13)	123.6(19)	Li(4)-Br(2)-Li(3)	78.6(7)
C(11)-C(16)-C(15)	117.7(16)	Li(1)-Br(2)-Li(3)	129.3(8)
C(14)-C(13)-C(12)	118.9(17)	Li(2)-Br(3)-Li(1)	121.3(9)
C(14)-C(15)-C(16)	126.2(18)	Li(2)-Br(3)-Li(4)	75.8(7)
C(15)-C(14)-C(13)	115.5(16)	Li(1)-Br(3)-Li(4)	78.4(7)
C(15)-C(14)-C(17)	123.1(19)	O(5)-Li(1)-O(6)	109.4(12)
C(13)-C(14)-C(17)	121.5(18)	O(5)-Li(1)-Br(3)	107.4(11)
C(22)-C(21)-C(26)	115.5(17)	O(6)-Li(1)-Br(3)	114.7(11)
C(22)-C(21)-Ta(1)	132.7(13)	O(5)-Li(1)-Br(2)	106.4(11)
C(26)-C(21)-Ta(1)	111.7(13)	O(6)-Li(1)-Br(2)	117.9(12)
C(21)-C(22)-C(23)	122.5(16)	Br(3)-Li(1)-Br(2)	100.3(7)
C(22)-C(23)-C(24)	121.1(17)	O(5)-Li(1)-Li(4)	105.5(9)
C(24)-C(25)-C(26)	121.2(16)	O(6)-Li(1)-Li(4)	145.1(14)
C(21)-C(26)-C(25)	121.4(16)	Br(3)-Li(1)-Li(4)	50.9(6)
C(25)-C(24)-C(23)	117.9(19)	Br(2)-Li(1)-Li(4)	51.3(6)
C(25)-C(24)-C(27)	122.1(19)	O(1)-Li(2)-O(3)	100.8(11)
C(23)-C(24)-C(27)	120.1(19)	O(1)-Li(2)-Br(3)	109.2(11)
C(36)-C(31)-C(32)	116.1(13)	O(3)-Li(2)-Br(3)	124.0(10)
C(36)-C(31)-Ta(1)	126.9(9)	O(1)-Li(2)-Br(1)	103.3(9)
C(32)-C(31)-Ta(1)	116.9(10)	O(3)-Li(2)-Br(1)	114.6(11)
C(34)-C(35)-C(36)	122.4(14)	Br(3)-Li(2)-Br(1)	103.1(8)
C(31)-C(36)-C(35)	121.6(13)	O(1)-Li(2)-Li(4)	108.9(9)
C(33)-C(32)-C(31)	121.2(15)	O(3)-Li(2)-Li(4)	149.3(13)
C(32)-C(33)-C(34)	123.5(13)	Br(3)-Li(2)-Li(4)	52.5(6)
C(33)-C(34)-C(35)	115.1(13)	Br(1)-Li(2)-Li(4)	51.4(6)
C(33)-C(34)-C(37)	122.3(13)	O(4)-Li(3)-O(7)	106.7(12)
C(35)-C(34)-C(37)	122.6(15)	O(4)-Li(3)-Br(1)	117.3(12)
C(46)-C(41)-C(42)	116.1(15)	O(7)-Li(3)-Br(1)	113.7(9)
C(46)-C(41)-Ta(1)	114.1(12)	O(4)-Li(3)-Br(2)	111.5(9)
C(42)-C(41)-Ta(1)	129.7(11)	O(7)-Li(3)-Br(2)	109.8(12)
C(41)-C(46)-C(45)	121.6(15)	Br(1)-Li(3)-Br(2)	97.5(8)
C(43)-C(42)-C(41)	123.6(16)	O(4)-Li(3)-Li(4)	140.4(10)
C(44)-C(45)-C(46)	119.1(16)	O(7)-Li(3)-Li(4)	112.6(10)
C(42)-C(43)-C(44)	120.1(16)	Br(1)-Li(3)-Li(4)	49.0(6)
C(45)-C(44)-C(43)	119.3(17)	Br(2)-Li(3)-Li(4)	50.5(6)
C(45)-C(44)-C(47)	120.5(18)	O(2)-Li(4)-Br(1)	113.9(10)
C(43)-C(44)-C(47)	120.2(18)	O(2)-Li(4)-Br(3)	109.3(11)
C(56)-C(51)-C(52)	115.9(14)	Br(1)-Li(4)-Br(3)	102.9(8)
C(56)-C(51)-Ta(1)	127.7(11)	O(2)-Li(4)-Br(2)	128.1(11)
C(52)-C(51)-Ta(1)	114.9(11)	Br(1)-Li(4)-Br(2)	99.0(9)
C(53)-C(52)-C(51)	121.7(16)	Br(3)-Li(4)-Br(2)	100.4(7)
C(52)-C(53)-C(54)	121.6(14)	O(2)-Li(4)-Li(2)	118.4(11)
C(56)-C(55)-C(54)	122.0(15)	Br(1)-Li(4)-Li(2)	52.1(6)
C(55)-C(56)-C(51)	122.4(13)	Br(3)-Li(4)-Li(2)	51.7(6)
C(55)-C(54)-C(53)	116.4(14)	Br(2)-Li(4)-Li(2)	113.5(8)
C(55)-C(54)-C(57)	122.6(16)	O(2)-Li(4)-Li(1)	126.4(12)
C(53)-C(54)-C(57)	121.1(14)	Br(1)-Li(4)-Li(1)	118.8(9)
C(62)-C(61)-C(66)	116.3(15)	Br(3)-Li(4)-Li(1)	50.7(6)
C(62)-C(61)-Ta(1)	132.0(12)	Br(2)-Li(4)-Li(1)	51.6(6)
C(66)-C(61)-Ta(1)	109.8(12)	Li(2)-Li(4)-Li(1)	88.3(8)
C(63)-C(62)-C(61)	122.8(16)	O(2)-Li(4)-Li(3)	130.2(10)
C(62)-C(63)-C(64)	124.6(17)	Br(1)-Li(4)-Li(3)	50.2(7)
C(65)-C(66)-C(61)	120.5(17)	Br(3)-Li(4)-Li(3)	120.0(8)

Br(2)-Li(4)-Li(3)	50.9(6)	Li(1)-Li(4)-Li(3)	92.3(8)
Li(2)-Li(4)-Li(3)	89.0(9)		

Tab. 39 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(\text{4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ (E = Ethercarbon)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ta(1)	38(1)	41(1)	44(1)	-9(1)	12(1)	-2(1)
C(11)	29(8)	47(11)	67(16)	-24(10)	25(8)	5(7)
C(12)	74(11)	63(13)	55(15)	10(11)	37(10)	1(10)
C(16)	61(10)	90(15)	27(13)	12(11)	22(9)	9(9)
C(13)	47(10)	64(13)	75(19)	-2(12)	9(10)	0(8)
C(15)	43(9)	111(17)	21(11)	-10(11)	4(8)	-16(10)
C(14)	28(8)	96(15)	30(14)	-11(11)	-5(8)	1(9)
C(17)	63(10)	101(17)	84(18)	-44(14)	30(11)	-5(10)
C(21)	46(9)	39(11)	68(16)	5(10)	-3(9)	1(7)
C(22)	62(10)	69(13)	50(14)	8(12)	33(10)	8(8)
C(23)	105(14)	61(14)	23(13)	8(11)	21(10)	1(11)
C(25)	46(9)	58(12)	69(16)	-12(12)	19(10)	4(7)
C(26)	82(11)	81(16)	32(13)	39(12)	28(9)	11(10)
C(24)	65(11)	74(16)	71(17)	0(13)	18(11)	-12(10)
C(27)	95(13)	61(14)	72(17)	28(13)	4(11)	-16(9)
C(31)	31(8)	27(9)	48(13)	-18(9)	-6(7)	-12(6)
C(35)	40(9)	32(9)	35(11)	-4(8)	0(7)	-10(6)
C(36)	37(7)	44(10)	32(11)	4(9)	12(7)	6(7)
C(32)	37(9)	48(11)	66(14)	-22(10)	13(8)	-2(7)
C(33)	24(7)	83(14)	64(14)	-43(12)	-1(8)	-17(8)
C(34)	33(8)	31(10)	63(14)	22(10)	7(8)	8(7)
C(37)	44(8)	79(13)	45(13)	-38(11)	19(8)	3(8)
C(41)	45(9)	30(10)	50(13)	-21(9)	28(9)	-4(7)
C(46)	41(8)	77(15)	24(11)	-15(11)	0(7)	4(9)
C(42)	41(8)	52(11)	37(12)	-10(10)	13(8)	-3(8)
C(45)	65(11)	55(12)	53(15)	-20(12)	12(10)	-7(9)
C(43)	40(8)	65(14)	33(12)	-1(11)	-3(7)	1(9)
C(44)	50(10)	86(16)	45(14)	0(12)	38(10)	2(10)
C(47)	61(10)	83(15)	73(16)	21(13)	20(10)	5(9)
C(51)	52(9)	47(11)	39(13)	-18(10)	9(8)	-5(7)
C(52)	46(9)	60(12)	46(13)	13(10)	14(8)	-1(8)
C(53)	33(8)	58(11)	58(14)	-8(11)	-4(8)	-9(7)
C(55)	49(9)	57(12)	38(12)	-8(10)	17(8)	-13(8)
C(56)	38(9)	70(13)	67(16)	10(12)	25(9)	0(8)
C(54)	66(11)	47(12)	55(15)	-21(11)	8(9)	-14(8)
C(57)	56(9)	83(14)	54(14)	-15(12)	19(9)	-10(9)
C(61)	25(7)	62(12)	22(12)	-9(9)	-11(7)	3(7)
C(62)	43(9)	58(12)	59(16)	9(11)	11(9)	4(8)
C(63)	28(8)	67(13)	55(13)	21(11)	4(8)	4(8)
C(66)	53(10)	69(13)	61(15)	7(12)	16(9)	2(9)
C(65)	36(7)	45(10)	29(12)	-6(9)	3(7)	2(7)
C(64)	41(8)	44(12)	56(15)	-12(10)	3(8)	-10(7)
C(67)	47(9)	75(14)	71(16)	-1(12)	-7(9)	-9(8)
Br(1)	46(1)	45(1)	31(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
Br(2)	52(1)	42(1)	53(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)
Br(3)	50(1)	47(1)	40(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
Li(1)	35(12)	46(16)	50(20)	10(14)	14(12)	-14(10)
Li(2)	49(12)	44(16)	14(16)	-11(13)	4(10)	11(10)
Li(3)	27(11)	44(16)	60(20)	21(14)	12(11)	8(9)

Fortsetzung Tab. 39

Li(4)	41(12)	51(17)	17(16)	-8(13)	5(10)	-5(10)
O(1)	42(5)	34(6)	49(8)	5(6)	4(5)	-3(4)
O(2)	51(5)	68(8)	32(7)	-6(6)	14(5)	7(5)
O(3)	39(5)	63(8)	45(8)	-11(6)	6(5)	4(4)
O(4)	49(6)	54(8)	73(9)	32(7)	20(5)	8(5)
O(5)	75(7)	65(8)	34(8)	3(6)	18(6)	-7(5)
O(6)	39(5)	72(8)	25(7)	-5(6)	3(5)	-11(4)
O(7)	43(5)	49(7)	44(8)	-8(6)	-5(5)	1(4)

Tab. 40 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $[\text{Ta}(\text{4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]^{1+}$ in $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(\text{4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$

	x	y	z	U(eq)
H(12)	3227	1118	4244	73
H(16)	2341	2261	2756	69
H(13)	3895	585	3516	75
H(15)	3087	1804	2070	70
H(17A)	4034	1167	1852	121
H(17B)	3782	448	2031	121
H(17C)	4464	764	2473	121
H(22)	1140	1635	5703	69
H(23)	1284	907	6598	74
H(25)	2522	-204	5673	68
H(26)	2321	496	4728	76
H(27A)	2002	-641	6662	116
H(27B)	1654	-109	7095	116
H(27C)	2481	-105	7106	116
H(35)	1440	3670	6045	44
H(36)	2097	2933	5527	44
H(32)	346	2332	4306	60
H(33)	-299	3030	4861	70
H(37A)	-58	4292	5490	82
H(37B)	348	4102	6230	82
H(37C)	-351	3718	5916	82
H(46)	1845	3264	3793	58
H(42)	612	1861	2836	51
H(45)	1280	4049	3021	68
H(43)	60	2606	2083	56
H(47A)	125	4314	2243	107
H(47B)	-248	3727	1787	107
H(47C)	484	4008	1646	107
H(52)	504	1060	4251	60
H(53)	-289	388	3590	61
H(55)	1074	121	2278	56
H(56)	1886	754	2965	68
H(57A)	-359	-597	2633	95
H(57B)	-58	-339	1980	95
H(57C)	-662	63	2257	95
H(62)	2955	1659	5806	64
H(63)	3732	2293	6441	60
H(66)	2982	2857	4197	72
H(65)	3751	3551	4882	44
H(67A)	4162	3497	6666	100
H(67B)	4344	3877	6014	100
H(67C)	4788	3245	6302	100

3.3.10 Trichlormethyltitan

In einem Schlenkrohr wurden 1 g (11,4 mmol) festes Methyllithium in ca. 30 ml Pentan suspendiert. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 2 g (5,3 mmol) in 20 ml Pentan suspendiertes Titan-tetrachlorid hinzugegeben. Die entstehende rotbraune Suspension wird 30 Minuten bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ läßt man den dunkelbraunen Niederschlag absitzen, transferiert die überstehende gelbe Lösung in ein Schlenkrohr und engt die Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum auf ein Viertel ein. Aus der Lösung bilden sich innerhalb von 24 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ schwarze nadelförmige Kristalle.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3) 2,93 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, CDCl_3) 114,0 ppm, $^{35}\text{Cl-NMR}$ ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pentan) 719,6 ppm, $^{49}\text{Ti-NMR}$ ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pentan) 608,5 ppm
 RAMAN 3011(10), 2247(10), 772(10), 753(12), 731(14), 668(50), 650(45), 367(100), 270(80), 259(70) cm^{-1}

3.3.10.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen konnten bestimmt werden.

Tab. 41 Crystal data and structure refinement for $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$

Identification code	ticl3me	
Color	black	
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{Ti}$	
Formula weight	486.81	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$\text{P}\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 717.1(3)\text{ pm}$	$\alpha = 82.35(4)^{\circ}$
	$b = 1006.5(4)\text{ pm}$	$\beta = 82.93(3)^{\circ}$
	$c = 1510.6(4)\text{ pm}$	$\gamma = 71.41(3)^{\circ}$
Volume	$1.0204(6)\text{ nm}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.584 Mg m^{-3}	
Decay	5.49 %	
Absorption coefficient	1.565 mm^{-1}	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9992 and 0.9015	
F(000)	496	
Crystal size	$0.4 \times 0.4 \times 0.2\text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	3.11 to 24.97° .	
Index ranges	$-7 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 11$, $-17 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	353	
Independent reflections	3583 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to $\theta = 24.97^{\circ}$	99.8	
Reflections $>2\sigma(I)^{\circ}$	2956	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	

Fortsetzung Tab. 41

Data / restraints / parameters	3583 / 0 / 285
Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0308$, $wR^2 = 0.0747$
R indices (all data)	$R1 = 0.0445$, $wR^2 = 0.0780$
Largest diff. peak and hole	0.586 and -0.726 e. \AA^{-3}

Tab. 42 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti(1)	761(1)	1617(1)	215(1)	13(1)
C(1)	3053(4)	2428(3)	-234(2)	20(1)
Cl(11)	2172(1)	-476(1)	-543(1)	15(1)
Cl(12)	-1233(1)	3537(1)	842(1)	22(1)
Cl(13)	2166(1)	531(1)	1469(1)	29(1)
O(1)	-511(2)	2479(2)	-1023(1)	15(1)
C(11)	-2921(5)	4799(3)	-1365(2)	28(1)
C(12)	-2592(4)	3263(3)	-1085(2)	18(1)
C(13)	723(4)	2574(3)	-1870(2)	18(1)
C(14)	-40(5)	2191(4)	-2650(2)	25(1)
Ti(2)	-5497(1)	7027(1)	-5353(1)	13(1)
C(2)	-7640(4)	8894(3)	-5723(2)	20(1)
Cl(21)	-4432(1)	6703(1)	-6788(1)	22(1)
Cl(22)	-2755(1)	4626(1)	-4665(1)	15(1)
Cl(23)	-3313(1)	8070(1)	-5091(1)	23(1)
O(2)	-6818(2)	7201(2)	-4015(1)	15(1)
C(21)	-6028(6)	8470(4)	-2897(3)	34(1)
C(22)	-5734(4)	7081(3)	-3235(2)	19(1)
C(23)	-8968(4)	7616(3)	-3807(2)	21(1)
C(24)	-9687(5)	6527(4)	-3227(2)	27(1)

Tab. 43 Bond lengths [pm] and angles [$^\circ$] for $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

Ti(1)-C(1)	206.4(3)	C(14)-H(142)	92(3)
Ti(1)-O(1)	213.67(19)	C(14)-H(143)	99(4)
Ti(1)-Cl(13)	223.95(12)	Ti(2)-C(2)	207.2(3)
Ti(1)-Cl(12)	225.15(13)	Ti(2)-O(2)	212.88(19)
Ti(1)-Cl(11)	240.19(13)	Ti(2)-Cl(21)	223.93(11)
Ti(1)-Cl(11)#1	266.83(12)	Ti(2)-Cl(23)	224.12(11)
C(1)-H(11)	87(4)	Ti(2)-Cl(22)#2	237.65(11)
C(1)-H(12)	96(4)	Ti(2)-Cl(22)	275.51(15)
C(1)-H(13)	87(4)	C(2)-H(21)	107(3)
Cl(11)-Ti(1)#1	266.83(12)	C(2)-H(22)	97(4)
O(1)-C(12)	145.7(3)	C(2)-H(23)	82(3)
O(1)-C(13)	147.3(3)	Cl(22)-Ti(2)#2	237.65(11)
C(11)-C(12)	149.8(4)	O(2)-C(22)	146.1(3)
C(11)-H(111)	99(3)	O(2)-C(23)	146.8(3)
C(11)-H(112)	89(4)	C(21)-C(22)	149.5(4)
C(11)-H(113)	98(4)	C(21)-H(211)	93(4)
C(12)-H(121)	95(3)	C(21)-H(212)	84(4)
C(12)-H(122)	93(3)	C(21)-H(213)	90(4)
C(13)-C(14)	150.1(4)	C(22)-H(221)	93(3)
C(13)-H(131)	93(3)	C(22)-H(222)	97(3)
C(13)-H(132)	93(3)	C(23)-C(24)	149.3(4)
C(14)-H(141)	97(4)	C(23)-H(231)	94(3)

C(23)-H(232)	98(3)	H(141)-C(14)-H(143)	111(3)
C(24)-H(241)	88(3)	H(142)-C(14)-H(143)	109(3)
C(24)-H(242)	91(4)	C(2)-Ti(2)-O(2)	87.69(11)
C(24)-H(243)	96(4)	C(2)-Ti(2)-Cl(21)	91.46(10)
		O(2)-Ti(2)-Cl(21)	171.86(5)
C(1)-Ti(1)-O(1)	88.55(11)	C(2)-Ti(2)-Cl(23)	94.85(10)
C(1)-Ti(1)-Cl(13)	92.82(10)	O(2)-Ti(2)-Cl(23)	91.12(6)
O(1)-Ti(1)-Cl(13)	175.08(6)	Cl(21)-Ti(2)-Cl(23)	97.01(4)
C(1)-Ti(1)-Cl(12)	96.61(10)	C(2)-Ti(2)-Cl(22)#2	100.99(9)
O(1)-Ti(1)-Cl(12)	88.77(6)	O(2)-Ti(2)-Cl(22)#2	82.96(6)
Cl(13)-Ti(1)-Cl(12)	95.76(5)	Cl(21)-Ti(2)-Cl(22)#2	89.27(4)
C(1)-Ti(1)-Cl(11)	94.28(10)	Cl(23)-Ti(2)-Cl(22)#2	162.81(3)
O(1)-Ti(1)-Cl(11)	83.60(6)	C(2)-Ti(2)-Cl(22)	173.51(9)
Cl(13)-Ti(1)-Cl(11)	91.59(4)	O(2)-Ti(2)-Cl(22)	86.12(6)
Cl(12)-Ti(1)-Cl(11)	166.53(3)	Cl(21)-Ti(2)-Cl(22)	94.94(5)
C(1)-Ti(1)-Cl(11)#1	171.40(9)	Cl(23)-Ti(2)-Cl(22)	83.31(4)
O(1)-Ti(1)-Cl(11)#1	84.80(6)	Cl(22)#2-Ti(2)-Cl(22)	80.20(4)
Cl(13)-Ti(1)-Cl(11)#1	93.36(4)	Ti(2)-C(2)-H(21)	104.5(18)
Cl(12)-Ti(1)-Cl(11)#1	88.71(4)	Ti(2)-C(2)-H(22)	108(2)
Cl(11)-Ti(1)-Cl(11)#1	79.58(4)	H(21)-C(2)-H(22)	107(3)
Ti(1)-C(1)-H(11)	106(2)	Ti(2)-C(2)-H(23)	109(2)
Ti(1)-C(1)-H(12)	110(2)	H(21)-C(2)-H(23)	119(3)
H(11)-C(1)-H(12)	101(3)	H(22)-C(2)-H(23)	109(3)
Ti(1)-C(1)-H(13)	109(2)	Ti(2)#2-Cl(22)-Ti(2)	99.80(4)
H(11)-C(1)-H(13)	121(3)	C(22)-O(2)-C(23)	113.3(2)
H(12)-C(1)-H(13)	110(3)	C(22)-O(2)-Ti(2)	124.35(15)
Ti(1)-Cl(11)-Ti(1)#1	100.42(4)	C(23)-O(2)-Ti(2)	121.99(15)
C(12)-O(1)-C(13)	113.60(19)	C(22)-C(21)-H(211)	109(2)
C(12)-O(1)-Ti(1)	123.63(15)	C(22)-C(21)-H(212)	112(3)
C(13)-O(1)-Ti(1)	121.69(15)	H(211)-C(21)-H(212)	108(3)
C(12)-C(11)-H(111)	109(2)	C(22)-C(21)-H(213)	112(2)
C(12)-C(11)-H(112)	112(2)	H(211)-C(21)-H(213)	109(3)
H(111)-C(11)-H(112)	106(3)	H(212)-C(21)-H(213)	108(3)
C(12)-C(11)-H(113)	108(2)	O(2)-C(22)-C(21)	112.9(2)
H(111)-C(11)-H(113)	115(3)	O(2)-C(22)-H(221)	105.6(17)
H(112)-C(11)-H(113)	108(3)	C(21)-C(22)-H(221)	109.8(18)
O(1)-C(12)-C(11)	112.5(2)	O(2)-C(22)-H(222)	107.2(18)
O(1)-C(12)-H(121)	104.6(17)	C(21)-C(22)-H(222)	109.6(18)
C(11)-C(12)-H(121)	110.4(18)	H(221)-C(22)-H(222)	112(3)
O(1)-C(12)-H(122)	108.1(17)	O(2)-C(23)-C(24)	114.2(2)
C(11)-C(12)-H(122)	112.6(17)	O(2)-C(23)-H(231)	105.7(18)
H(121)-C(12)-H(122)	108(2)	C(24)-C(23)-H(231)	109.1(18)
O(1)-C(13)-C(14)	113.2(2)	O(2)-C(23)-H(232)	106.6(16)
O(1)-C(13)-H(131)	102.7(16)	C(24)-C(23)-H(232)	110.2(16)
C(14)-C(13)-H(131)	110.2(17)	H(231)-C(23)-H(232)	111(2)
O(1)-C(13)-H(132)	108.1(18)	C(23)-C(24)-H(241)	109(2)
C(14)-C(13)-H(132)	111.1(17)	C(23)-C(24)-H(242)	114(2)
H(131)-C(13)-H(132)	111(2)	H(241)-C(24)-H(242)	114(3)
C(13)-C(14)-H(141)	111(2)	C(23)-C(24)-H(243)	105(2)
C(13)-C(14)-H(142)	113(2)	H(241)-C(24)-H(243)	101(3)
H(141)-C(14)-H(142)	105(3)	H(242)-C(24)-H(243)	113(3)
C(13)-C(14)-H(143)	108(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z #2 -x-1,-y+1,-z-1

Tab. 44 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	16(1)	11(1)	14(1)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
C(1)	17(1)	20(2)	26(2)	-1(1)	-3(1)	-10(1)
Cl(11)	14(1)	13(1)	19(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)
Cl(12)	25(1)	19(1)	23(1)	-9(1)	0(1)	-5(1)
Cl(13)	38(1)	28(1)	24(1)	2(1)	-12(1)	-14(1)
O(1)	14(1)	17(1)	14(1)	2(1)	1(1)	-6(1)
C(11)	22(2)	22(2)	34(2)	2(1)	-5(1)	-1(1)
C(12)	14(1)	22(2)	18(1)	0(1)	-3(1)	-6(1)
C(13)	18(1)	21(2)	13(1)	3(1)	2(1)	-8(1)
C(14)	30(2)	32(2)	17(1)	-3(1)	1(1)	-16(2)
Ti(2)	16(1)	9(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	-6(1)
C(2)	24(2)	11(1)	24(2)	-2(1)	-5(1)	0(1)
Cl(21)	24(1)	25(1)	17(1)	-3(1)	2(1)	-11(1)
Cl(22)	17(1)	13(1)	19(1)	-2(1)	-3(1)	-7(1)
Cl(23)	26(1)	20(1)	27(1)	-4(1)	-2(1)	-14(1)
O(2)	13(1)	16(1)	15(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
C(21)	36(2)	35(2)	33(2)	-19(2)	-3(2)	-10(2)
C(22)	21(2)	21(2)	16(1)	-3(1)	-5(1)	-6(1)
C(23)	14(1)	24(2)	24(2)	-5(1)	-1(1)	-3(1)
C(24)	22(2)	39(2)	21(2)	-2(1)	0(1)	-10(1)

Tab. 45 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$ in $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	3570(50)	2490(40)	240(20)	32(9)
H(12)	4120(50)	1730(40)	-510(20)	38(10)
H(13)	2640(50)	3160(40)	-620(20)	37(10)
H(21)	-7010(50)	9310(40)	-6330(20)	35(9)
H(22)	-8770(50)	8670(40)	-5880(20)	40(10)
H(23)	-7970(50)	9370(40)	-5290(20)	26(9)

Tab. 46 Torsion angles [$^\circ$] for $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

C(1)-Ti(1)-Cl(11)-Ti(1)#1	-173.93(9)
O(1)-Ti(1)-Cl(11)-Ti(1)#1	-85.87(6)
Cl(13)-Ti(1)-Cl(11)-Ti(1)#1	93.13(4)
Cl(12)-Ti(1)-Cl(11)-Ti(1)#1	-30.00(13)
Cl(12)-Ti(1)-O(1)-C(12)	-37.32(18)
Cl(12)-Ti(1)-O(1)-C(13)	130.04(18)
C(2)-Ti(2)-Cl(22)-Ti(2)#2	101.2(8)
O(2)-Ti(2)-Cl(22)-Ti(2)#2	83.51(6)
Cl(21)-Ti(2)-Cl(22)-Ti(2)#2	-88.40(4)
Cl(23)-Ti(2)-Cl(22)-Ti(2)#2	175.10(3)
Cl(23)-Ti(2)-O(2)-C(22)	-34.93(19)
Cl(23)-Ti(2)-O(2)-C(23)	138.00(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z #2 -x-1,-y+1,-z-1

3.3.11 Dichlordimethyltitan

In eine 10 mm Ampulle werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 0,1 g (0,5 mmol) Titan-tetrachlorid und ca. 3 ml Pentan einkondensiert. Das TiCl_4 wird bei Raumtemperatur gelöst und erneut auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Ca. 190 mg (2,0 mmol) Dimethylzink werden aufkondensiert und die Ampulle im Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wird auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut und kräftig geschüttelt. Bildung schwarzer, nadelförmiger Kristalle bei langsamer Abkühlung auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.11.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen konnten bestimmt werden.

Tab. 47 Crystal data and structure refinement for $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$

Identification code	ticl2me2	
Color	black	
Empirical formula	$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Ti}$	
Formula weight	148.87	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Orthorhombisch	
Space group	P c n b	
Unit cell dimensions	$a = 604.6(2)\text{ pm}$	$\alpha = 90^{\circ}$.
	$b = 603.40(10)\text{ pm}$	$\beta = 90^{\circ}$.
	$c = 1521.2(5)\text{ pm}$	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	$0.5550(3)\text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.782 Mg m^{-3}	
Decay	4.85 %	
Absorption coefficient	2.337 mm^{-1}	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.8373	
F(000)	296	
Crystal size	$0.1 \times 0.1 \times 0.4\text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	3.63 to 25.00° .	
Index ranges	$0 \leq h \leq 7, 0 \leq k \leq 7, 0 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	485	
Independent reflections	485 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to $\theta = 25.00^{\circ}$	99.6	
Reflections $> 2\sigma(I)^{\circ}$	333	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	485 / 0 / 37	
Goodness-of-fit on F^2	1.004	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0317, wR^2 = 0.0674$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0660, wR^2 = 0.0740$	
Largest diff. peak and hole	0.489 and $-0.377\text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

Tab. 48 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	5000	2500	9222(1)	22(1)
Cl(1)	2744(2)	-585(2)	9437(1)	23(1)
C(1)	7075(11)	1064(9)	8316(3)	31(1)

Tab. 49 Bond lengths [pm] and angles [$^\circ$] for $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$.

Ti(1)-C(1)	205.5(5)	C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)	94.22(18)
Ti(1)-C(1)#1	205.5(5)	Cl(1)#1-Ti(1)-Cl(1)	163.84(6)
Ti(1)-Cl(1)#1	233.08(11)	C(1)-Ti(1)-Cl(1)#2	91.03(17)
Ti(1)-Cl(1)	233.08(10)	C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#2	172.25(19)
Ti(1)-Cl(1)#2	271.33(13)	Cl(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#2	86.57(4)
Ti(1)-Cl(1)#3	271.33(13)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(1)#2	81.28(4)
Cl(1)-Ti(1)#2	271.33(13)	C(1)-Ti(1)-Cl(1)#3	172.25(19)
		C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#3	91.03(17)
C(1)-Ti(1)-C(1)#1	95.8(3)	Cl(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#3	81.28(4)
C(1)-Ti(1)-Cl(1)#1	94.22(18)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(1)#3	86.57(4)
C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#1	96.59(17)	Cl(1)#2-Ti(1)-Cl(1)#3	82.43(5)
C(1)-Ti(1)-Cl(1)	96.59(17)	Ti(1)-Cl(1)-Ti(1)#2	98.72(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1/2,z #2 -x+1,-y,-z+2 #3 x,y+1/2,-z+2

Tab. 50 Anisotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^2U11 + \dots + 2hkab^*U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	32(1)	11(1)	22(1)	0	0	-2(1)
Cl(1)	27(1)	14(1)	28(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
C(1)	34(4)	26(3)	32(2)	2(2)	7(2)	6(3)

Tab. 51 Hydrogen coordinates (10^4) and isotropic displacement parameters (10^{-1}pm) for $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1890(100)	4690(100)	8640(30)	54(18)
H(2)	3770(110)	4790(130)	8070(30)	90(30)
H(3)	2470(110)	3070(100)	7940(30)	80(20)

3.3.12 Chlortrimethyltitan

Ein Teil (ca. 20 ml) der bei der Darstellung des Methyltitantrichlorid (s. 2.5.1) erhaltenen Reaktionslösung wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 0,75 g festes Methyllithium gegeben. Dabei trat innerhalb von 30 Minuten eine Farbänderung von grün-gelb über orange nach dunkelrot ein. Nach halbstündigem Absitzen des roten Niederschlages erhält man eine zitronengelbe Lösung. Einige Milliliter dieser Lösung wurden in eine 8 mm NMR-Ampulle transferiert und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum auf ein Viertel eingengt und abgeschmolzen.

Eine Aufbewahrung der Probe bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zur Bildung eines dunkelroten, würfelförmigen Kristalls, der zur Röntgenstrukturbestimmung herangezogen wurde.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pentan) 2,0 ppm, $^{49}\text{Ti-NMR}$ ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pentan) 1258 ppm

3.3.12.1 Kristallstrukturanalyse

Der rote Kristall wurde unter Schutzgas und Kühlung in kleinere Fragmente geteilt, diese bildeten sofort eine schwarze Oberfläche aus. Dennoch enthielten sie im Inneren die rote Substanz und konnten vermessen werden.

Eine Datenreduktion erfolgte bei dieser Messung mit dem Programm MOLE⁷⁵ zu Strukturfaktoren (F), eine Absorptionskorrektur erfolgte mangels ψ -Scan nicht. Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen konnten bestimmt werden.

Tab. 52 Crystal data and structure refinement for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$

Identification code	ticlme3	
Color	red	
Empirical formula	$\text{C}_3\text{H}_9\text{ClTi}$	
Formula weight	128.45	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Cubic	
Space group	I -4 3 m	
Unit cell dimensions	a = 1052.75(10) pm	$\alpha = 90^{\circ}$.
	b = 1052.75(10) pm	$\beta = 90^{\circ}$.
	c = 1052.75(10) pm	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1.16674(19) nm ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.463 Mg m ⁻³	
Absorption coefficient	1.768 mm ⁻¹	
Absorption correction	Non	
F(000)	528	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.74 to 29.89 $^{\circ}$.	
Index ranges	-14<=h<=14, -14<=k<=14, -14<=l<=14	
Reflections collected	2905	
Independent reflections	350 [R(int) = 0.0207]	

Fortsetzung Tab. 52

Completeness to theta = 29.89°	100.0 %
Reflections >2sigma(I)°	348
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	350 / 0 / 19
Goodness-of-fit on F ²	1.218
Flack-Parameter	0.15(6)
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0173, wR ² = 0.0408
R indices (all data)	R1 = 0.0175, wR ² = 0.0410
Absolute structure parameter	0.15(6)
Largest diff. peak and hole	0.293 and -0.283 e.Å ⁻³

Tab. 53 Atomic coordinates (10⁻⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (10⁻¹pm²) for TiCl(CH₃)₃. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1383(1)	1383(1)	1383(1)	20(1)
C(1)	1238(1)	3329(1)	1238(1)	27(1)
Cl(1)	1113(1)	-1113(1)	1113(1)	16(1)

Tab. 54 Bond lengths [pm] and angles [°] for TiCl(CH₃)₃.

Ti(1)-C(1)	206.05(15)	C(1)#2-Ti(1)-Cl(1)#3	91.44(5)
Ti(1)-C(1)#1	206.05(15)	C(1)-Ti(1)-Cl(1)#4	91.44(5)
Ti(1)-C(1)#2	206.05(15)	C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#4	91.44(4)
Ti(1)-Cl(1)#3	265.79(5)	C(1)#2-Ti(1)-Cl(1)#4	165.30(6)
Ti(1)-Cl(1)#4	265.79(5)	Cl(1)#3-Ti(1)-Cl(1)#4	77.13(2)
Ti(1)-Cl(1)	265.79(5)	C(1)-Ti(1)-Cl(1)	165.30(6)
C(1)-H(1)	93(3)	C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)	91.44(5)
C(1)-H(2)	83.1(18)	C(1)#2-Ti(1)-Cl(1)	91.44(5)
Cl(1)-Ti(1)#3	265.79(5)	Cl(1)#3-Ti(1)-Cl(1)	77.13(2)
Cl(1)-Ti(1)#4	265.79(5)	Cl(1)#4-Ti(1)-Cl(1)	77.13(2)
		Ti(1)-C(1)-H(1)	106.7(15)
C(1)-Ti(1)-C(1)#1	98.15(7)	Ti(1)-C(1)-H(2)	113.1(13)
C(1)-Ti(1)-C(1)#2	98.15(7)	H(1)-C(1)-H(2)	107.3(19)
C(1)#1-Ti(1)-C(1)#2	98.15(7)	Ti(1)-Cl(1)-Ti(1)#3	101.528(16)
C(1)-Ti(1)-Cl(1)#3	91.44(5)	Ti(1)-Cl(1)-Ti(1)#4	101.528(16)
C(1)#1-Ti(1)-Cl(1)#3	165.30(6)	Ti(1)#3-Cl(1)-Ti(1)#4	101.529(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 y,z,x #2 z,x,y #3 -x,-y,z #4 x,-y,-z

Tab. 55 Anisotropic displacement parameters (10⁻¹ pm²) for TiCl(CH₃)₃. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π²[h²a²U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	20(1)	20(1)	20(1)	-4(1)	-4(1)	-4(1)
C(1)	29(1)	22(1)	29(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(1)	16(1)	16(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	1(1)

Tab. 56 Hydrogen coordinates (10^4) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1815(17)	3670(30)	1815(17)	59(5)
H(2)	1430(20)	3600(20)	523(15)	59(5)

3.3.13 Chlortrimethyltitan-Diethylether (1:1)

In einem Schlenkkolben wurden 1 g (5,3 mmol) Titan-tetrachlorid in ca. 100 ml Ether vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Bildung des gelben Adduktes $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gelöst. Bei -78 °C werden innerhalb von zwei Stunden unter Rühren portionsweise 10,5 ml (16,8 mmol) Methyllithium (1,6 Mol/l in Ether) zugegeben und über Nacht bei -78 °C gehalten. Die entstehende dunkelrote Suspension wird ca. 20 min bei -30 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung im Hochvakuum in eine -196 °C Kühlfalle destilliert. Der Kühlfallenaufsatz wird dabei mit einem PVC-Schlauch (6 mm Innendurchmesser) umwickelt und mit einem Kryostaten auf -20 °C gekühlt.[†] In der Kühlfalle sammelt sich eine orange-gelbe Lösung. Ist alles Lösungsmittel aus dem Destillationssumpf entfernt, pumpt man noch zwei bis vier Stunden und lässt dann die Apparatur auf Raumtemperatur kommen. Dabei wird in der Kühlfalle noch ein wenig einer orangefarbenen Substanz aufgefangen. Der Destillationssumpf färbt sich schwarz. Alle wärmeren Glasteile sind mit einem schwarzen, schillernden Metallspiegel versehen.

Das in der -196 °C Falle aufgefangene Produkt wird in dem sich ebenfalls darin befindenden Lösungsmittel gelöst und die Lösung innerhalb von mehreren Tagen auf wenige Milliliter einer hochviskosen Flüssigkeit bei $p < 10^{-4}$ mbar abgezogen. Die Lösung wird bei -50 °C in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (F236) aufgenommen und in eine 10 mm Ampulle überführt. Dabei kommt es zur Bildung von zwei Phasen, die sich aber durch Schütteln klar lösen lassen; lässt man die Lösung ruhen, kommt es wieder zu einer Phasentrennung. Die untere Phase ist die hellorange-farbene F236 Phase, die obere leichtere Phase ist eine hochviskose dunkle Flüssigkeit. Bei Abkühlung von -45 °C auf -80 °C kam es innerhalb von zwei Tagen

[†] Versuche haben gezeigt, dass eine Vorlauftemperatur von -30 °C im Kryostaten benötigt wird und ein Eismantel, der sich über Nacht bildet, von Vorteil ist. Es empfiehlt sich daher, die Destillationsapparatur schon komplett aufgebaut über Nacht einzukühlen.

zur Bildung orangefarbener Kristalle an der Phasengrenze. Ein Teil eines dieser hochempfindlichen, an der Luft selbstentzündlichen Kristalle konnte unter Kühlung und Schutzgas mit Perfluorpropylether auf einen Glasfaden geklebt werden und röntgenographisch untersucht werden.

3.3.13.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen konnten bestimmt werden.

Tab. 57 Crystal data and structure refinement for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Identification code	tipsi	
Color	orange	
Empirical formula	$\text{C}_7 \text{H}_{19} \text{Cl O Ti}$	
Formula weight	202.57	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	$a = 1076.0(3) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1130.0(3) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 1799.2(3) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2.1876(9) \text{ nm}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.230 Mg m^{-3}	
Decay	4.0 %	
Absorption coefficient	0.974 mm^{-1}	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9943 and 0.9037	
F(000)	864	
Crystal size	$0.4 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.95 to 24.99°	
Index ranges	$0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	1925	
Independent reflections	1925 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to $\theta = 24.99^\circ$	99.9	
Reflections $> 2\sigma(I)^\circ$	1409	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1925 / 0 / 167	
Goodness-of-fit on F^2	0.963	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0282, wR^2 = 0.0632$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0561, wR^2 = 0.0677$	
Largest diff. peak and hole	0.287 and $-0.257 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

Tab. 58 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti	886(1)	5277(1)	1667(1)	16(1)
Cl	2221(1)	3992(1)	2241(1)	29(1)
C(1)	-201(2)	3999(2)	1139(2)	25(1)
C(2)	2285(2)	6026(3)	1007(1)	24(1)

Fortsetzung Tab. 58

C(3)	358(3)	6025(3)	2685(1)	26(1)
O(1)	-334(1)	6606(1)	1208(1)	18(1)
C(4)	51(2)	7847(2)	1268(1)	23(1)
C(5)	-1688(2)	6467(2)	1295(1)	22(1)
C(6)	-2307(2)	6271(3)	561(2)	29(1)
C(7)	-362(3)	8576(2)	622(2)	31(1)

Tab. 59 Bond lengths [pm] and angles [°] for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Ti-C(1)	208.7(3)	Ti-C(1)-H(13)	108(2)
Ti-C(2)	209.5(2)	H(11)-C(1)-H(13)	114(3)
Ti-C(3)	209.6(2)	H(12)-C(1)-H(13)	107(3)
Ti-O(1)	215.89(15)	Ti-C(2)-H(21)	110.5(15)
Ti-Cl	228.88(8)	Ti-C(2)-H(22)	104.6(19)
C(1)-H(11)	89(3)	H(21)-C(2)-H(22)	111(2)
C(1)-H(12)	84(3)	Ti-C(2)-H(23)	110.4(16)
C(1)-H(13)	91(4)	H(21)-C(2)-H(23)	108(2)
C(2)-H(21)	87(3)	H(22)-C(2)-H(23)	113(2)
C(2)-H(22)	89(3)	Ti-C(3)-H(31)	111.5(19)
C(2)-H(23)	91(3)	Ti-C(3)-H(32)	102(2)
C(3)-H(31)	88(3)	H(31)-C(3)-H(32)	108(3)
C(3)-H(32)	83(3)	Ti-C(3)-H(33)	108(2)
C(3)-H(33)	87(4)	H(31)-C(3)-H(33)	118(3)
O(1)-C(4)	146.6(3)	H(32)-C(3)-H(33)	107(3)
O(1)-C(5)	147.4(3)	C(4)-O(1)-C(5)	111.97(17)
C(4)-C(7)	149.1(4)	C(4)-O(1)-Ti	117.72(12)
C(4)-H(41)	93(2)	C(5)-O(1)-Ti	119.05(14)
C(4)-H(42)	90(3)	O(1)-C(4)-C(7)	112.7(2)
C(5)-C(6)	149.6(3)	O(1)-C(4)-H(41)	106.6(15)
C(5)-H(51)	98(3)	C(7)-C(4)-H(41)	112.2(14)
C(5)-H(52)	91(2)	O(1)-C(4)-H(42)	105.1(17)
C(6)-H(61)	91(3)	C(7)-C(4)-H(42)	111.0(16)
C(6)-H(62)	92(3)	H(41)-C(4)-H(42)	109(2)
C(6)-H(63)	90(3)	O(1)-C(5)-C(6)	111.2(2)
C(7)-H(71)	89(3)	O(1)-C(5)-H(51)	103.6(13)
C(7)-H(72)	100(2)	C(6)-C(5)-H(51)	112.7(13)
C(7)-H(73)	94(3)	O(1)-C(5)-H(52)	106.2(14)
		C(6)-C(5)-H(52)	113.4(14)
C(1)-Ti-C(2)	115.07(11)	H(51)-C(5)-H(52)	109.2(19)
C(1)-Ti-C(3)	121.68(11)	C(5)-C(6)-H(61)	111.8(15)
C(2)-Ti-C(3)	121.83(11)	C(5)-C(6)-H(62)	112.4(15)
C(1)-Ti-O(1)	88.10(9)	H(61)-C(6)-H(62)	112(2)
C(2)-Ti-O(1)	86.52(9)	C(5)-C(6)-H(63)	105.3(17)
C(3)-Ti-O(1)	83.63(9)	H(61)-C(6)-H(63)	103(2)
C(1)-Ti-Cl	96.77(8)	H(62)-C(6)-H(63)	112(2)
C(2)-Ti-Cl	93.49(8)	C(4)-C(7)-H(71)	108.0(17)
C(3)-Ti-Cl	91.80(8)	C(4)-C(7)-H(72)	110.7(14)
O(1)-Ti-Cl	174.61(5)	H(71)-C(7)-H(72)	108(2)
Ti-C(1)-H(11)	109.5(19)	C(4)-C(7)-H(73)	112.8(18)
Ti-C(1)-H(12)	109(2)	H(71)-C(7)-H(73)	108(2)
H(11)-C(1)-H(12)	109(3)	H(72)-C(7)-H(73)	109(2)

Tab. 60 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti	16(1)	15(1)	17(1)	0(1)	1(1)	1(1)
Cl	28(1)	28(1)	32(1)	4(1)	-1(1)	7(1)
C(1)	30(1)	18(1)	28(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	22(1)	26(1)	24(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(3)	27(1)	30(1)	21(1)	-3(1)	0(1)	6(1)
O(1)	15(1)	14(1)	24(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(4)	18(1)	16(1)	35(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(5)	13(1)	25(1)	27(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(6)	23(1)	30(2)	35(1)	4(1)	-5(1)	-7(1)
C(7)	31(2)	21(1)	40(2)	7(1)	0(1)	-5(1)

Tab. 61 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	-300(20)	4190(30)	661(17)	42(9)
H(12)	160(30)	3350(30)	1164(16)	48(10)
H(13)	-930(30)	3930(30)	1400(20)	84(12)
H(21)	1970(20)	6340(20)	606(14)	24(7)
H(22)	2780(30)	5420(30)	891(16)	55(9)
H(23)	2690(20)	6610(30)	1260(14)	43(8)
H(31)	610(30)	5590(30)	3063(17)	50(9)
H(32)	760(30)	6660(30)	2685(18)	70(12)
H(33)	-420(40)	6210(30)	2660(20)	86(13)
H(41)	-260(20)	8130(20)	1714(13)	18(6)
H(42)	880(20)	7830(20)	1297(13)	33(7)
H(51)	-1770(20)	5790(20)	1628(13)	23(6)
H(52)	-1960(20)	7130(20)	1536(13)	22(6)
H(61)	-2080(20)	5570(20)	354(13)	28(7)
H(62)	-2190(20)	6900(20)	240(13)	29(7)
H(63)	-3120(30)	6150(20)	668(14)	41(8)
H(71)	10(20)	9280(20)	655(14)	28(7)
H(72)	-1280(20)	8700(20)	636(13)	28(7)
H(73)	-140(20)	8240(30)	165(15)	44(9)

3.3.14 Tetramethyltitan-Diethylether (1:1)

Die Synthese von Tetramethyltitan wurde aus der von Berthold beschriebenen abgeleitet und erfolgte analog zur unter Kapitel 2.5.3 beschriebenen Chlortrimethyltitan Synthese. Jedoch wurden hier vier Äquivalente $\text{Li}(\text{CH}_3)$ pro Äquivalent TiCl_4 umgesetzt.

Das entstehende dunkelgelbe Produkt wurde in Difluormethan aufgenommen und in eine 10 mm Ampulle überführt und eingeschmolzen. Es kam ebenfalls zur Bildung zweier Phasen, wobei aus der leichteren Phase beim Abkühlen von $-60 \text{ }^\circ\text{C}$

auf -85 °C gelbe Kristalle wuchsen. Oberhalb von -75 °C zerfließt das Produkt zu einem orangefarbenen Öl. Bei Zutritt von Sauerstoff tritt eine sofortige Zersetzung unter Gasentwicklung und Bildung eines schwarzen Rückstandes auf.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (CH_2F_2 , -50 °C) 1,44 (Ti- CH_3 , 12 H), 1,03 ($[\text{CH}_3\text{CH}_2]_2\text{O}$, 12 H), 3,60 ($[\text{CH}_3\text{CH}_2]_2\text{O}$, 8 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2F_2 , -50 °C) 69,5 ppm (Ti- CH_3), 18,1 ($[\text{CH}_3\text{CH}_2]_2\text{O}$), 58,5 ($[\text{CH}_3\text{CH}_2]_2\text{O}$)

3.3.14.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen konnten bestimmt werden.

Tab. 62 Crystal data and structure refinement for $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Identification code	ti1	
Color	orange	
Empirical formula	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O Ti}$	
Formula weight	182.16	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	$a = 671.2(4)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 2620.1(4)\text{ pm}$	$\beta = 96.72(2)^\circ$.
	$c = 1315.8(4)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2.2981(16)\text{ nm}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.053 Mg m^{-3}	
Decay	4.13 %	
Absorption coefficient	0.056 mm^{-1}	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.8993 and 0.9907	
F(000)	800	
Crystal size	$0.3 \times 0.1 \times 0.1\text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$2.81\text{ to }24.98^\circ$.	
Index ranges	$-7 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 29, 0 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	2872	
Independent reflections	2872 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 24.98°	71.4	
Reflections $>2\sigma(I)^\circ$	1693	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2872 / 0 / 357	
Goodness-of-fit on F^2	0.903	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0378, wR^2 = 0.0724$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1100, wR^2 = 0.0811$	
Largest diff. peak and hole	$0.291\text{ and }-0.282\text{ e.}\text{Å}^{-3}$	

Tab. 63 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	4386(1)	4814(1)	7427(1)	19(1)
C(1)	2577(8)	5329(2)	6520(4)	31(1)
C(2)	6136(9)	5391(2)	8178(4)	36(1)
C(3)	6914(9)	4469(3)	6920(5)	36(1)
C(4)	3266(8)	4545(2)	8730(3)	26(1)
O(1)	2570(4)	4196(1)	6567(2)	16(1)
C(11)	1435(7)	4219(2)	5560(3)	24(1)
C(12)	2786(8)	4228(2)	4728(3)	33(1)
C(14)	1239(9)	3435(2)	7319(4)	33(1)
C(13)	2990(7)	3676(2)	6893(3)	24(1)
Ti(2)	7739(1)	2652(1)	10359(1)	20(1)
C(5)	6481(9)	1967(2)	9779(4)	30(1)
C(6)	10564(9)	2458(2)	9938(5)	34(1)
C(7)	5811(8)	3111(2)	9404(4)	33(1)
C(8)	6959(9)	2512(2)	11830(4)	31(1)
O(2)	9179(4)	3375(1)	11039(2)	22(1)
C(21)	9905(8)	3742(2)	10349(3)	26(1)
C(22)	8751(9)	4231(2)	10321(4)	37(1)
C(23)	10023(8)	3464(2)	12095(3)	32(1)
C(24)	12023(8)	3221(2)	12346(4)	36(1)

Tab. 64 Bond lengths [pm] and angles [$^\circ$] for $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Ti(1)-C(4)	207.4(4)	C(13)-H(132)	93(3)
Ti(1)-C(2)	209.0(5)	Ti(2)-C(7)	207.9(5)
Ti(1)-C(1)	209.3(5)	Ti(2)-C(5)	208.8(5)
Ti(1)-C(3)	210.0(5)	Ti(2)-C(8)	209.6(4)
Ti(1)-O(1)	225.1(2)	Ti(2)-C(6)	209.9(5)
C(1)-H(11)	93(4)	Ti(2)-O(2)	226.5(2)
C(1)-H(12)	85(4)	C(5)-H(51)	86(4)
C(1)-H(13)	96(4)	C(5)-H(52)	96(4)
C(2)-H(21)	93(5)	C(5)-H(53)	93(4)
C(2)-H(22)	86(4)	C(6)-H(61)	76(5)
C(2)-H(23)	100(4)	C(6)-H(62)	80(6)
C(3)-H(31)	87(5)	C(6)-H(63)	84(6)
C(3)-H(32)	73(6)	C(7)-H(71)	89(5)
C(3)-H(33)	79(6)	C(7)-H(72)	86(4)
C(4)-H(41)	97(5)	C(7)-H(73)	89(5)
C(4)-H(42)	93(5)	C(8)-H(81)	97(4)
C(4)-H(43)	88(4)	C(8)-H(82)	96(4)
O(1)-C(13)	144.6(4)	C(8)-H(83)	86(4)
O(1)-C(11)	145.0(5)	O(2)-C(21)	144.5(4)
C(11)-C(12)	150.0(6)	O(2)-C(23)	145.7(5)
C(11)-H(111)	96(3)	C(21)-C(22)	149.6(6)
C(11)-H(112)	104(4)	C(21)-H(211)	91(4)
C(12)-H(121)	99(4)	C(21)-H(212)	97(4)
C(12)-H(122)	97(4)	C(22)-H(221)	92(4)
C(12)-H(123)	90(4)	C(22)-H(222)	93(4)
C(14)-C(13)	149.9(6)	C(22)-H(223)	95(4)
C(14)-H(141)	92(4)	C(23)-C(24)	148.8(7)
C(14)-H(142)	97(4)	C(23)-H(231)	98(3)
C(14)-H(143)	84(4)	C(23)-H(232)	94(4)
C(13)-H(131)	90(4)	C(24)-H(241)	93(4)

C(24)-H(242)	93(5)	O(1)-C(13)-H(132)	107.8(18)
C(24)-H(243)	97(4)	C(14)-C(13)-H(132)	113.2(19)
		H(131)-C(13)-H(132)	105(3)
C(4)-Ti(1)-C(2)	95.4(2)	C(7)-Ti(2)-C(5)	94.6(2)
C(4)-Ti(1)-C(1)	116.7(2)	C(7)-Ti(2)-C(8)	117.0(2)
C(2)-Ti(1)-C(1)	93.4(2)	C(5)-Ti(2)-C(8)	93.1(2)
C(4)-Ti(1)-C(3)	120.1(2)	C(7)-Ti(2)-C(6)	119.9(2)
C(2)-Ti(1)-C(3)	91.8(3)	C(5)-Ti(2)-C(6)	92.0(2)
C(1)-Ti(1)-C(3)	122.2(2)	C(8)-Ti(2)-C(6)	122.2(2)
C(4)-Ti(1)-O(1)	86.78(16)	C(7)-Ti(2)-O(2)	87.75(18)
C(2)-Ti(1)-O(1)	177.77(17)	C(5)-Ti(2)-O(2)	177.60(17)
C(1)-Ti(1)-O(1)	86.17(17)	C(8)-Ti(2)-O(2)	85.53(16)
C(3)-Ti(1)-O(1)	86.6(2)	C(6)-Ti(2)-O(2)	87.1(2)
Ti(1)-C(1)-H(11)	103(2)	Ti(2)-C(5)-H(51)	104(3)
Ti(1)-C(1)-H(12)	110(3)	Ti(2)-C(5)-H(52)	109(2)
H(11)-C(1)-H(12)	106(4)	H(51)-C(5)-H(52)	110(4)
Ti(1)-C(1)-H(13)	116(2)	Ti(2)-C(5)-H(53)	118(3)
H(11)-C(1)-H(13)	106(3)	H(51)-C(5)-H(53)	111(4)
H(12)-C(1)-H(13)	115(4)	H(52)-C(5)-H(53)	105(3)
Ti(1)-C(2)-H(21)	109(3)	Ti(2)-C(6)-H(61)	107(4)
Ti(1)-C(2)-H(22)	108(3)	Ti(2)-C(6)-H(62)	115(5)
H(21)-C(2)-H(22)	107(4)	H(61)-C(6)-H(62)	107(6)
Ti(1)-C(2)-H(23)	110(2)	Ti(2)-C(6)-H(63)	110(4)
H(21)-C(2)-H(23)	110(3)	H(61)-C(6)-H(63)	115(5)
H(22)-C(2)-H(23)	114(4)	H(62)-C(6)-H(63)	102(6)
Ti(1)-C(3)-H(31)	117(3)	Ti(2)-C(7)-H(71)	112(3)
Ti(1)-C(3)-H(32)	102(6)	Ti(2)-C(7)-H(72)	109(3)
H(31)-C(3)-H(32)	93(5)	H(71)-C(7)-H(72)	121(4)
Ti(1)-C(3)-H(33)	113(4)	Ti(2)-C(7)-H(73)	113(3)
H(31)-C(3)-H(33)	121(5)	H(71)-C(7)-H(73)	100(4)
H(32)-C(3)-H(33)	105(6)	H(72)-C(7)-H(73)	101(4)
Ti(1)-C(4)-H(41)	113(3)	Ti(2)-C(8)-H(81)	109(2)
Ti(1)-C(4)-H(42)	108(3)	Ti(2)-C(8)-H(82)	109(2)
H(41)-C(4)-H(42)	103(4)	H(81)-C(8)-H(82)	111(4)
Ti(1)-C(4)-H(43)	118(3)	Ti(2)-C(8)-H(83)	110(3)
H(41)-C(4)-H(43)	105(3)	H(81)-C(8)-H(83)	108(4)
H(42)-C(4)-H(43)	109(4)	H(82)-C(8)-H(83)	110(4)
C(13)-O(1)-C(11)	111.9(3)	C(21)-O(2)-C(23)	111.7(3)
C(13)-O(1)-Ti(1)	117.0(2)	C(21)-O(2)-Ti(2)	117.9(2)
C(11)-O(1)-Ti(1)	128.7(2)	C(23)-O(2)-Ti(2)	127.7(2)
O(1)-C(11)-C(12)	111.7(4)	O(2)-C(21)-C(22)	111.9(4)
O(1)-C(11)-H(111)	106.0(18)	O(2)-C(21)-H(211)	108(2)
C(12)-C(11)-H(111)	111.2(18)	C(22)-C(21)-H(211)	114(2)
O(1)-C(11)-H(112)	105.2(19)	O(2)-C(21)-H(212)	106(2)
C(12)-C(11)-H(112)	112.5(19)	C(22)-C(21)-H(212)	111(2)
H(111)-C(11)-H(112)	110(3)	H(211)-C(21)-H(212)	106(3)
C(11)-C(12)-H(121)	111(2)	C(21)-C(22)-H(221)	111(2)
C(11)-C(12)-H(122)	109(2)	C(21)-C(22)-H(222)	112(3)
H(121)-C(12)-H(122)	103(3)	H(221)-C(22)-H(222)	109(4)
C(11)-C(12)-H(123)	107(2)	C(21)-C(22)-H(223)	111(2)
H(121)-C(12)-H(123)	113(4)	H(221)-C(22)-H(223)	111(3)
H(122)-C(12)-H(123)	114(3)	H(222)-C(22)-H(223)	102(4)
C(13)-C(14)-H(141)	109(2)	O(2)-C(23)-C(24)	112.5(4)
C(13)-C(14)-H(142)	110(2)	O(2)-C(23)-H(231)	106.1(19)
H(141)-C(14)-H(142)	109(3)	C(24)-C(23)-H(231)	112(2)
C(13)-C(14)-H(143)	112(3)	O(2)-C(23)-H(232)	107(2)
H(141)-C(14)-H(143)	103(4)	C(24)-C(23)-H(232)	114(2)
H(142)-C(14)-H(143)	114(4)	H(231)-C(23)-H(232)	104(3)
O(1)-C(13)-C(14)	111.9(4)	C(23)-C(24)-H(241)	112(2)
O(1)-C(13)-H(131)	108(2)	C(23)-C(24)-H(242)	115(3)
C(14)-C(13)-H(131)	111(2)	H(241)-C(24)-H(242)	110(3)

C(23)-C(24)-H(243)	113(2)	H(242)-C(24)-H(243)	107(4)
H(241)-C(24)-H(243)	99(3)		

Tab. 65 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	17(1)	21(1)	18(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	31(3)	27(3)	34(3)	-4(2)	1(3)	2(3)
C(2)	39(4)	36(3)	33(3)	5(3)	4(3)	-10(3)
C(3)	25(3)	39(3)	44(3)	-5(3)	6(3)	-3(3)
C(4)	30(4)	25(3)	23(3)	5(2)	5(2)	2(3)
O(1)	20(2)	14(2)	13(1)	2(1)	-6(1)	2(1)
C(11)	21(3)	24(3)	26(3)	0(2)	-2(2)	4(3)
C(12)	44(4)	36(3)	19(3)	-2(2)	3(3)	7(3)
C(14)	45(4)	22(3)	30(3)	0(2)	-3(3)	-6(3)
C(13)	25(3)	25(3)	21(2)	-3(2)	3(2)	7(2)
Ti(2)	18(1)	21(1)	20(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(5)	29(4)	30(3)	32(3)	2(2)	5(2)	0(3)
C(6)	27(3)	41(4)	37(3)	0(3)	14(3)	6(3)
C(7)	38(4)	26(3)	33(3)	-2(3)	-2(3)	-4(3)
C(8)	29(3)	35(3)	29(3)	2(2)	7(3)	-6(3)
O(2)	24(2)	19(2)	22(2)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(21)	19(3)	28(3)	31(3)	7(2)	7(2)	-1(2)
C(22)	31(4)	32(3)	49(4)	10(3)	4(3)	-1(3)
C(23)	44(4)	25(3)	28(3)	-4(2)	7(3)	-8(3)
C(24)	38(4)	31(3)	36(3)	1(3)	-8(3)	1(3)

Tab. 66 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	1300(70)	5253(15)	6690(30)	43(14)
H(12)	2820(70)	5631(16)	6730(30)	51(16)
H(13)	2520(60)	5284(14)	5800(30)	43(13)
H(21)	6780(70)	5568(16)	7700(30)	56(15)
H(22)	7050(60)	5246(15)	8600(30)	37(15)
H(23)	5260(60)	5629(14)	8520(30)	40(13)
H(31)	6690(80)	4260(19)	6400(40)	67(19)
H(32)	7130(110)	4260(20)	7290(50)	110(30)
H(33)	7870(90)	4640(20)	6990(40)	90(30)
H(41)	3670(70)	4748(16)	9330(30)	58(15)
H(42)	1880(70)	4581(15)	8640(30)	46(15)
H(43)	3560(60)	4227(16)	8920(30)	36(14)
H(111)	640(50)	4524(13)	5550(20)	7(9)
H(112)	510(50)	3901(14)	5520(20)	23(11)
H(121)	3570(60)	3907(16)	4720(30)	45(14)
H(122)	1970(60)	4221(13)	4070(30)	29(12)
H(123)	3550(60)	4507(15)	4830(30)	31(14)
H(141)	1580(60)	3109(15)	7530(30)	30(13)
H(142)	900(60)	3633(14)	7900(30)	29(11)
H(143)	260(60)	3387(15)	6870(30)	37(15)
H(131)	4080(60)	3680(13)	7360(30)	21(12)

Fortsetzung Tab. 66

H(132)	3390(50)	3497(11)	6340(20)	5(9)
H(51)	5230(60)	1995(14)	9850(30)	26(13)
H(52)	6650(60)	1943(13)	9070(30)	32(12)
H(53)	7000(60)	1664(17)	10060(30)	50(15)
H(61)	10630(80)	2580(20)	9420(40)	80(20)
H(62)	11500(100)	2560(20)	10310(40)	100(30)
H(63)	10730(80)	2140(20)	9970(40)	90(20)
H(71)	5290(60)	3364(17)	9740(30)	47(15)
H(72)	5060(70)	2919(16)	8990(30)	48(16)
H(73)	6430(70)	3293(17)	8970(40)	64(18)
H(81)	6330(60)	2815(17)	12070(30)	54(15)
H(82)	6070(60)	2224(15)	11810(30)	36(13)
H(83)	8020(60)	2451(14)	12240(30)	26(14)
H(211)	11240(60)	3780(13)	10530(30)	15(11)
H(212)	9770(50)	3579(13)	9680(30)	33(12)
H(221)	9230(60)	4462(15)	9880(30)	31(12)
H(222)	7390(70)	4183(16)	10130(30)	42(15)
H(223)	8770(60)	4372(14)	10990(30)	46(15)
H(231)	10090(50)	3835(14)	12180(20)	17(10)
H(232)	9050(50)	3361(12)	12520(30)	17(10)
H(241)	11980(50)	2873(14)	12210(20)	18(11)
H(242)	12630(70)	3278(16)	13010(40)	59(16)
H(243)	12980(50)	3319(12)	11890(30)	17(10)

Tab. 67 Torsion angles [°] for $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

C(1)-Ti(1)-O(1)-C(13)	-175.6(3)
C(1)-Ti(1)-O(1)-C(11)	23.6(3)
C(8)-Ti(2)-O(2)-C(21)	-171.7(3)
C(8)-Ti(2)-O(2)-C(23)	28.3(3)

3.3.15 Bis(diethylether)lithium Pentamethyltitanat(IV)

Man versetzt eine nach Abschnitt 3.3.14 hergestellte gelbe Tetramethyltitanlösung so lange mit LiCH_3 , bis es zu einem Farbumschlag nach hellgrün kommt. Durch Entfernung der Lösungsmittels im Hochvakuum und erneutes Auflösen des verbleibenden Rückstandes in F236 bei maximal -40 °C ist es möglich, Lösungen von Lithium-Pentamethyltitanat zu erhalten. Beim langsamen Abkühlen von -40 °C auf -78 °C kommt es zur Bildung von blaßgelben, rhomboedrischen Kristallen. Das Produkt zeigt im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Verbindungen eine außerordentliche Stabilität auf. Eine Zersetzung tritt erst ab -20 °C auf. Bei Sauerstoffzutritt entsteht unter Gasentwicklung ein grauer Feststoff.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (CH_2F_2 , -50 °C) 2,58 (Ti- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2F_2 , -50 °C) 128,5 ppm (Ti- CH_3); RAMAN (80 mW): 3030(3), 2988(10), 1427(5), 1308(3),

1208(3), 1099(3), 1054(5), 912(5), 874(2), 841(100), 710(22), 650(8), 532(10), 522(12), 498(8), 332(40), 300(15), 156(4)

3.3.15.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen der an das Titan gebundenen Methylgruppen konnten bestimmt werden, die Wasserstofflagen der Methyl- und Methylengruppen der Ethermoleküle wurden nach einem ‚riding model‘ berechnet. Da das Ethermolekül 4 (C44-C43-O4-C42-C41) stark fehlgeordnet ist, wurde es in zwei Individuen mit gleicher Besetzungshäufigkeit aufgeteilt und verfeinert.

Tab. 68 Crystal data and structure refinement for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$

Identification code	time52f	
Color	pale yellow	
Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{70}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Ti}_2$	
Formula weight	556.50	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 1535.2(4) pm b = 1584.1(2) pm c = 1572.0(4) pm	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98.70(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3.7790(15) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.978 Mg m ⁻³	
Decay	9.8 %	
Absorption coefficient	0.444 mm ⁻¹	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9985 and 0.9193	
F(000)	1232	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.39 to 24.96°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	5775	
Independent reflections	5775 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 24.96°	87.1	
Reflections >2σ(I)	4471	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5775 / 0 / 473	
Goodness-of-fit on F ²	1.101	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0554, wR ² = 0.1695	
R indices (all data)	R1 = 0.0747, wR ² = 0.1795	
Largest diff. peak and hole	1.545 and -0.495 e.Å ⁻³	

Tab. 69 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$ U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	518(1)	2082(1)	346(1)	39(1)
C(1)	358(3)	1799(3)	1671(2)	50(1)
C(2)	346(3)	2853(3)	-826(3)	51(1)
C(3)	-894(3)	2019(4)	137(3)	60(1)
C(4)	1373(3)	3062(3)	900(3)	55(1)
C(5)	1167(4)	1005(3)	24(4)	72(1)
Ti(2)	4767(1)	4862(1)	2008(1)	35(1)
C(6)	4778(3)	3649(2)	2686(2)	45(1)
C(7)	4159(3)	5332(3)	3045(2)	50(1)
C(8)	4015(4)	4476(3)	851(3)	66(1)
C(9)	6166(3)	4791(3)	2112(3)	56(1)
C(10)	4886(3)	6192(2)	1652(2)	34(1)
Li(1)	4914(3)	2585(3)	3782(3)	36(1)
Li(2)	60(4)	1223(4)	2975(3)	48(1)
O(1)	3906(1)	2691(1)	4399(1)	41(1)
C(11)	3856(3)	3414(2)	4931(2)	49(1)
C(12)	3724(3)	3193(2)	5832(2)	51(1)
C(13)	3089(3)	2258(5)	4153(3)	110(2)
C(14)	2804(3)	2130(4)	3313(3)	93(2)
O(2)	5955(1)	2902(1)	4582(1)	37(1)
C(21)	6651(2)	3445(2)	4374(2)	45(1)
C(22)	6576(3)	4315(2)	4719(3)	57(1)
C(23)	6122(2)	2505(2)	5412(2)	51(1)
C(24)	6771(3)	1808(3)	5463(3)	69(1)
O(3)	750(2)	194(2)	3173(2)	61(1)
C(31)	1316(5)	-125(4)	2605(4)	104(2)
C(32)	1060(8)	-767(6)	2136(8)	249(7)
C(33)	685(6)	-336(6)	3908(6)	142(3)
C(34)	1303(6)	-259(5)	4607(4)	132(3)
O(4)	-1196(2)	950(2)	2799(2)	56(1)
C(41)	-1862(6)	1360(7)	3153(5)	60(2)
C(42)	-2342(15)	1956(16)	3032(12)	131(10)
C(43)	-1548(6)	196(5)	2937(5)	61(2)
C(44)	-1802(11)	-437(14)	2304(13)	108(8)
C(41)	-1838(5)	1592(6)	2376(6)	59(2)
C(42)	-2201(9)	2094(8)	2650(9)	74(4)
C(43)	-1565(6)	356(7)	2071(6)	69(2)
C(44)	-1623(18)	-406(11)	2208(14)	154(12)

Tab. 70 Bond lengths [pm] and angles [°] for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$.

Ti(1)-C(5)	207.7(5)	C(3)-H(32)	86(6)
Ti(1)-C(4)	213.1(4)	C(3)-H(33)	91(6)
Ti(1)-C(3)	214.6(4)	C(4)-H(41)	98(6)
Ti(1)-C(1)	217.9(4)	C(4)-H(42)	89(5)
Ti(1)-C(2)	219.4(4)	C(4)-H(43)	96(5)
C(1)-H(11)	100(5)	C(5)-H(51)	88(7)
C(1)-H(12)	93(4)	C(5)-H(52)	87(6)
C(1)-H(13)	109(5)	C(5)-H(53)	99(9)
C(2)-H(21)	71(4)	Ti(2)-C(8)	209.3(4)
C(2)-H(22)	114(5)	Ti(2)-C(9)	213.1(4)
C(2)-H(23)	85(4)	Ti(2)-C(7)	213.2(4)
C(3)-H(31)	95(6)	Ti(2)-C(10)	219.5(3)

Ti(2)-C(6)	219.6(3)	H(21)-C(2)-H(22)	110(4)
C(8)-H(83)	70(5)	Ti(1)-C(2)-H(23)	110(2)
Li(1)-H(12)	226(3)	H(21)-C(2)-H(23)	107(4)
Li(2)-H(11)	232(4)	H(22)-C(2)-H(23)	112(3)
Li(2)-H(12)	198(4)	Ti(1)-C(3)-H(31)	108(4)
O(1)-C(11)	142.6(4)	Ti(1)-C(3)-H(32)	105(4)
O(1)-C(13)	143.1(5)	H(31)-C(3)-H(32)	99(5)
C(11)-C(12)	150.3(5)	Ti(1)-C(3)-H(33)	108(4)
C(11)-H(11A)	99.00	H(31)-C(3)-H(33)	107(5)
C(11)-H(11B)	99.00	H(32)-C(3)-H(33)	128(5)
C(12)-H(12A)	98.00	Ti(1)-C(4)-H(41)	121(3)
C(12)-H(12B)	98.00	Ti(1)-C(4)-H(42)	111(3)
C(12)-H(12C)	98.00	H(41)-C(4)-H(42)	109(5)
C(13)-C(14)	134.2(6)	Ti(1)-C(4)-H(43)	114(3)
C(13)-H(13A)	99.00	H(41)-C(4)-H(43)	98(4)
C(13)-H(13B)	99.00	H(42)-C(4)-H(43)	101(4)
C(14)-H(14A)	98.00	Ti(1)-C(5)-H(51)	123(4)
C(14)-H(14B)	98.00	Ti(1)-C(5)-H(52)	109(4)
C(14)-H(14C)	98.00	H(51)-C(5)-H(52)	111(6)
O(2)-C(23)	143.6(4)	Ti(1)-C(5)-H(53)	117(5)
O(2)-C(21)	144.7(4)	H(51)-C(5)-H(53)	102(6)
C(21)-C(22)	149.1(5)	H(52)-C(5)-H(53)	90(5)
C(23)-C(24)	148.2(6)	C(8)-Ti(2)-C(9)	117.9(2)
O(3)-C(31)	142.9(6)	C(8)-Ti(2)-C(7)	121.2(2)
O(3)-C(33)	144.4(8)	C(9)-Ti(2)-C(7)	120.82(18)
C(31)-C(32)	128.2(9)	C(8)-Ti(2)-C(10)	96.61(15)
C(33)-C(34)	134.4(11)	C(9)-Ti(2)-C(10)	87.06(16)
O(4)-C(43)	134.3(8)	C(7)-Ti(2)-C(10)	85.53(15)
O(4)-C(41)	139.7(9)	C(8)-Ti(2)-C(6)	97.43(16)
O(4)-C(41)	150.0(9)	C(9)-Ti(2)-C(6)	89.03(17)
O(4)-C(43)	152.4(9)	C(7)-Ti(2)-C(6)	84.62(16)
C(41)-C(42)	119(2)	C(10)-Ti(2)-C(6)	165.64(14)
C(41)-C(43)	194.9(13)	Ti(2)-C(8)-H(83)	99(5)
C(43)-C(44)	142(2)	H(11)-Li(2)-H(12)	42.8(16)
C(41)-C(42)	109.7(14)	C(11)-O(1)-C(13)	114.9(4)
C(43)-C(44)	123(2)	O(1)-C(11)-C(12)	113.0(3)
X = 11,13,21,23,31,33,41,43		C(14)-C(13)-O(1)	118.8(4)
C(y)-H(yA-D)	98.00	C(23)-O(2)-C(21)	115.4(2)
Y = 12,14,22,24,32,34,42,44		O(2)-C(21)-C(22)	111.5(3)
		O(2)-C(23)-C(24)	113.8(3)
C(5)-Ti(1)-C(4)	114.2(2)	C(31)-O(3)-C(33)	114.7(4)
C(5)-Ti(1)-C(3)	115.8(3)	C(32)-C(31)-O(3)	118.6(8)
C(4)-Ti(1)-C(3)	129.9(2)	C(34)-C(33)-O(3)	118.4(8)
C(5)-Ti(1)-C(1)	101.1(2)	C(43)-O(4)-C(41)	90.7(6)
C(4)-Ti(1)-C(1)	84.91(18)	C(43)-O(4)-C(41)	114.9(5)
C(3)-Ti(1)-C(1)	83.05(16)	C(41)-O(4)-C(41)	52.4(5)
C(5)-Ti(1)-C(2)	104.7(2)	C(43)-O(4)-C(43)	57.2(5)
C(4)-Ti(1)-C(2)	85.79(18)	C(41)-O(4)-C(43)	112.0(5)
C(3)-Ti(1)-C(2)	84.62(17)	C(41)-O(4)-C(43)	86.6(5)
C(1)-Ti(1)-C(2)	154.22(17)	C(42)-C(41)-O(4)	140.8(13)
Ti(1)-C(1)-H(11)	110(2)	C(42)-C(41)-C(43)	152.0(13)
Ti(1)-C(1)-H(12)	113(2)	O(4)-C(41)-C(43)	43.5(4)
H(11)-C(1)-H(12)	111(3)	O(4)-C(43)-C(44)	126.1(11)
Ti(1)-C(1)-H(13)	112(2)	O(4)-C(43)-C(41)	45.8(4)
H(11)-C(1)-H(13)	105(3)	C(44)-C(43)-C(41)	137.6(9)
H(12)-C(1)-H(13)	106(3)	C(42)-C(41)-O(4)	131.0(10)
Ti(1)-C(2)-H(21)	111(4)	C(44)-C(43)-O(4)	120.2(11)
Ti(1)-C(2)-H(22)	107(2)		

Tab. 71 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hkab^*U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	33(1)	50(1)	33(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(1)	46(2)	68(3)	36(2)	8(2)	2(2)	-2(2)
C(2)	37(2)	76(3)	38(2)	9(2)	3(2)	-9(2)
C(3)	38(2)	91(4)	50(2)	17(2)	0(2)	-8(2)
C(4)	51(2)	56(2)	55(2)	-5(2)	-6(2)	-7(2)
C(5)	72(3)	63(3)	86(4)	-17(3)	32(3)	0(2)
Ti(2)	50(1)	22(1)	33(1)	4(1)	10(1)	2(1)
C(6)	62(3)	31(2)	40(2)	11(2)	0(2)	-4(2)
C(7)	59(2)	48(2)	49(2)	7(2)	24(2)	14(2)
C(8)	103(4)	39(2)	50(2)	2(2)	-7(2)	-7(2)
C(9)	60(3)	47(2)	68(3)	13(2)	29(2)	17(2)
C(10)	39(2)	24(2)	39(2)	1(1)	9(2)	2(1)
Li(1)	45(3)	26(2)	37(3)	1(2)	5(2)	2(2)
Li(2)	46(3)	63(4)	35(3)	1(3)	5(2)	4(3)
O(1)	38(1)	44(1)	40(1)	-8(1)	3(1)	-8(1)
C(11)	58(2)	33(2)	60(2)	1(2)	22(2)	11(2)
C(12)	58(2)	50(2)	47(2)	-6(2)	9(2)	-1(2)
C(13)	73(3)	208(7)	49(3)	-18(3)	9(2)	-83(4)
C(14)	49(2)	140(5)	86(3)	-43(3)	0(2)	-29(3)
O(2)	38(1)	30(1)	43(1)	5(1)	1(1)	-2(1)
C(21)	38(2)	44(2)	53(2)	1(2)	9(2)	-1(1)
C(22)	64(2)	40(2)	65(2)	-4(2)	7(2)	-16(2)
C(23)	49(2)	57(2)	45(2)	8(2)	0(2)	3(2)
C(24)	71(3)	55(2)	75(3)	24(2)	-5(2)	1(2)
O(3)	68(2)	64(2)	51(2)	4(1)	11(1)	18(1)
C(31)	129(5)	95(4)	93(4)	-19(3)	31(4)	34(4)
C(32)	239(13)	184(10)	309(16)	-182(11)	-11(11)	49(9)
C(33)	135(6)	144(7)	155(7)	27(6)	53(6)	35(5)
C(34)	178(7)	139(6)	72(4)	4(4)	-4(4)	73(5)
O(4)	47(1)	64(2)	56(2)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(41)	41(5)	86(6)	54(5)	-21(5)	9(4)	2(4)
C(42)	91(11)	200(20)	114(14)	-104(14)	36(10)	-44(12)
C(43)	94(6)	46(4)	42(4)	7(4)	1(4)	-15(4)
C(44)	68(7)	137(18)	114(13)	58(12)	-3(8)	29(8)
C(41)	43(4)	55(5)	82(6)	18(4)	22(4)	-3(4)
C(42)	56(7)	57(6)	97(10)	-19(7)	-28(7)	21(5)
C(43)	45(5)	96(7)	66(5)	-20(5)	11(4)	-5(4)
C(44)	260(30)	63(10)	113(15)	-60(10)	-68(15)	-20(12)

Tab. 72 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ in $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	950(30)	1750(30)	2040(30)	72(12)
H(12)	20(30)	1310(30)	1710(20)	58(11)
H(13)	20(30)	2310(30)	1960(30)	71(12)
H(21)	80(30)	2640(30)	-1170(30)	61(14)
H(22)	20(30)	3470(30)	-660(30)	79(13)
H(23)	840(30)	2940(20)	-990(20)	38(10)
H(31)	-1090(40)	2040(40)	-470(40)	120(20)
H(32)	-1060(40)	2510(40)	280(30)	90(20)

Fortsetzung Tab. 72

H(33)	-1060(40)	1510(40)	320(40)	103(19)
H(41)	1770(40)	2980(30)	1450(40)	109(18)
H(42)	1680(30)	3280(30)	520(30)	84(16)
H(43)	1070(30)	3550(30)	1060(30)	73(13)
H(51)	890(40)	530(40)	-120(40)	120(20)
H(52)	1620(40)	920(30)	410(40)	90(20)
H(53)	1550(60)	1060(50)	-430(50)	180(30)
H(61)	-4200(30)	-1480(30)	2260(30)	81(15)
H(62)	-5040(20)	-1190(20)	1710(20)	39(8)
H(63)	-4890(30)	3230(30)	2470(30)	66(13)
H(71)	-3710(40)	-110(30)	1640(40)	102(17)
H(72)	-3880(30)	810(30)	2040(30)	76(14)
H(73)	-4640(40)	520(40)	1450(40)	110(18)
H(81)	-5600(60)	4790(50)	290(50)	200(30)
H(82)	-5870(40)	3850(40)	790(40)	113(19)
H(83)	3640(40)	4730(40)	860(40)	80(20)
H(91)	-3680(30)	-5030(30)	1570(30)	79(14)
H(92)	-3640(30)	4290(30)	2310(30)	74(13)
H(93)	3620(40)	240(40)	2380(40)	130(20)
H(11)	-4910(20)	-3790(20)	1180(20)	30(8)
H(12)	4740(20)	1500(20)	2840(20)	33(8)
H(13)	-5560(30)	-3620(20)	1550(20)	39(11)

3.3.16 Tris(diethylether)lithium Nonamethyldititanat(IV)

Lithium-Nonamethyldititanat kann als Zufallsprodukt angesehen werden. Bisher ließ sich die Synthese noch nicht reproduzieren.

In einem Schlenkkolben wurden 0,7 g (3,7 mmol) Titan-tetrachlorid in ca. 100 ml Pentan vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden innerhalb von einer Stunde unter Rühren portionsweise 9,0 ml (14,4 mmol) Methyllithium (1,6 Mol/l in Ether) zugegeben und über Nacht bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die entstehende dunkelgrüne Suspension wird ca. 20 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum restlos entfernt. Der verbleibende Rückstand wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (F236) extrahiert. Dabei kommt es zur Bildung von zwei Phasen. Die leichtere obere Phase zeigt eine dunkelgrüne Farbe und hohe Viskosität. Unten befindet sich eine klare, gelbgrüne F236-Phase. Die Phase höherer Dichte wird in eine 10 mm Ampulle transferiert und im Vakuum abgeschmolzen. Beim langsamen Abkühlen von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ kam es innerhalb von wenigen Tgen zur Bildung von großen, würfelförmigen Kristallen, deren Stabilität in etwa denen des Pentamethyltitanats entspricht.

3.3.16.1 Kristallstrukturanalyse

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen der axial zu den Titanatomen stehenden Methylgruppen konnten bestimmt werden. Die Methylprotonen der senkrecht auf der Titan-Titanachse stehenden Methylgruppen und die Methyl- und Methylenprotonen der Ethermoleküle wurden nach einem ‚riding model‘ berechnet. Alle Wasserstoffatome wurden mit einem Temperaturfaktor verfeinert.

Tab. 73 Crystal data and structure refinement for $[\text{Li}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$

Identification code	ti2me9	
Color	orange	
Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{114}\text{Li}_2\text{O}_6\text{Ti}_4$	
Formula weight	920.81	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.069 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/a	
Unit cell dimensions	a = 1511.50(10) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 2097.30(10) pm	$\beta = 103.250(10)^\circ$.
	c = 1989.60(10) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	6.1393(6) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.996 Mg m ⁻³	
Decay	6.36 %	
Absorption coefficient	0.534 mm ⁻¹	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.9971 and 0.7948	
F(000)	2032	
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	2.73 to 21.98°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	7076	
Independent reflections	7076 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 21.98°	94.3	
Reflections >2σ(I)°	4866	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7076 / 0 / 562	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR ² = 0.1288	
R indices (all data)	R1 = 0.0752, wR ² = 0.1384	
Largest diff. peak and hole	0.473 and -0.380 e.Å ⁻³	

Tab. 74 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (10^{-1}pm^2) for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	954(1)	1346(1)	9448(1)	34(1)
Ti(2)	4093(1)	1286(1)	10428(1)	35(1)
Ti(3)	-6015(1)	1106(1)	5567(1)	30(1)
Ti(4)	-9149(1)	1169(1)	4546(1)	33(1)
C(8)	-7488(2)	1098(2)	5038(2)	36(1)
C(1)	2611(2)	1330(2)	9924(2)	35(1)
C(2)	5496(3)	1271(2)	11024(2)	40(1)
C(13)	-4581(3)	1190(2)	6072(2)	38(1)
C(9)	-10566(2)	1272(2)	4169(2)	51(1)
C(12)	-5960(2)	110(2)	5433(2)	40(1)
C(10)	-9197(2)	186(2)	4346(2)	50(1)
C(6)	967(2)	2342(2)	9563(2)	48(1)
C(3)	4055(2)	2288(2)	10535(2)	52(1)
C(7)	-474(3)	1318(2)	9093(2)	67(1)
C(4)	4420(2)	900(2)	9542(2)	48(1)
C(5)	1156(2)	962(2)	8519(2)	45(1)
C(11)	-9274(2)	1505(2)	5521(2)	40(1)
C(14)	-6357(2)	1443(2)	6478(2)	42(1)
C(15)	-5785(2)	1741(2)	4793(2)	48(1)
C(16)	855(3)	738(2)	10276(2)	58(1)
C(17)	-8882(3)	1777(2)	3770(2)	62(1)
C(18)	3746(3)	685(2)	11186(2)	63(1)
O(1)	6965(2)	639(1)	12505(1)	44(1)
O(2)	7789(1)	885(1)	11167(1)	41(1)
O(3)	-2312(1)	1666(1)	6155(1)	39(1)
O(4)	-3095(2)	1914(1)	7499(1)	47(1)
O(5)	7417(1)	2089(1)	12057(1)	35(1)
O(6)	-2604(1)	466(1)	7071(1)	34(1)
C(71)	8007(3)	-202(2)	13071(2)	65(1)
C(72)	7296(3)	0(2)	12451(2)	50(1)
C(73)	6398(5)	679(3)	12978(3)	141(3)
C(74)	5957(3)	1255(2)	13016(2)	70(1)
C(21)	7336(3)	966(2)	9915(2)	79(1)
C(22)	7437(3)	553(2)	10532(2)	52(1)
C(23)	8741(3)	1032(2)	11276(2)	68(1)
C(24)	9196(3)	989(2)	12010(2)	66(1)
C(31)	-836(3)	1583(2)	6887(2)	68(1)
C(32)	-1381(2)	1536(2)	6197(2)	68(1)
C(33)	-2725(3)	2022(2)	5550(2)	54(1)
C(34)	-2859(3)	1654(2)	4894(2)	65(1)
C(41)	-2076(3)	2766(2)	8059(2)	76(1)
C(42)	-2771(3)	2555(2)	7443(2)	56(1)
C(43)	-3692(5)	1882(3)	7948(4)	188(4)
C(44)	-4074(3)	1298(2)	8030(2)	84(2)
C(51)	6361(3)	2988(2)	11804(2)	63(1)
C(52)	7107(2)	2616(2)	11601(2)	45(1)
C(53)	7889(2)	2272(2)	12739(2)	45(1)
C(54)	8762(3)	2630(2)	12765(2)	64(1)
C(61)	-1280(3)	-60(2)	7806(2)	61(1)
C(62)	-2149(2)	305(2)	7765(2)	41(1)
C(63)	-2859(2)	-65(2)	6615(2)	44(1)
C(64)	-3543(3)	-491(2)	6816(2)	64(1)
Li(2)	-3048(4)	1309(2)	6753(3)	38(1)
Li(1)	7010(4)	1230(3)	11753(3)	39(1)

Tab.75 Bond lengths [pm] and angles [°] for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$.

Ti(1)-C(6)	210.1(3)	C(31)-C(32)	143.2(5)
Ti(1)-C(5)	210.1(3)	C(33)-C(34)	149.1(5)
Ti(1)-C(7)	211.3(4)	C(41)-C(42)	148.7(5)
Ti(1)-C(16)	211.7(4)	C(43)-C(44)	137.9(6)
Ti(1)-C(1)	246.5(4)	C(51)-C(52)	149.9(5)
Ti(2)-C(4)	209.9(3)	C(53)-C(54)	150.8(5)
Ti(2)-C(3)	211.4(4)	C(61)-C(62)	150.7(5)
Ti(2)-C(18)	212.2(3)	C(63)-C(64)	148.7(5)
Ti(2)-C(2)	218.0(4)	C(y)-H(yA-D)	98.00
Ti(2)-C(1)	223.7(4)	y = 21,24,31,34,41,44,51,54,61,64,71,74	
Ti(3)-C(12)	210.9(3)	C(z)-H(zA-B)	99.00
Ti(3)-C(14)	211.7(3)	z = 22,23,32,33,42,43,52,53,62,63,72,73	
Ti(3)-C(15)	212.4(3)	Li(2)-H(132)	230(4)
Ti(3)-C(13)	217.7(4)	Li(2)-H(133)	225(4)
Ti(3)-C(8)	223.3(3)	Li(1)-H(21)	227(4)
Ti(4)-C(10)	210.0(3)	Li(1)-H(22)	229(4)
Ti(4)-C(11)	211.1(3)	Li(1)-H(23)	233(4)
Ti(4)-C(17)	211.2(3)		
Ti(4)-C(9)	211.2(4)	C(6)-Ti(1)-C(5)	118.47(14)
Ti(4)-C(8)	248.2(3)	C(6)-Ti(1)-C(7)	92.70(15)
C(8)-H(81)	94(5)	C(5)-Ti(1)-C(7)	92.23(15)
C(8)-H(82)	85(5)	C(6)-Ti(1)-C(16)	121.00(15)
C(8)-H(83)	89(5)	C(5)-Ti(1)-C(16)	120.32(15)
C(1)-H(11)	80(5)	C(7)-Ti(1)-C(16)	89.61(17)
C(1)-H(12)	92(5)	C(6)-Ti(1)-C(1)	89.37(13)
C(1)-H(13)	89(5)	C(5)-Ti(1)-C(1)	89.63(13)
C(2)-Li(1)	241.3(7)	C(7)-Ti(1)-C(1)	176.16(16)
C(2)-H(21)	88(4)	C(16)-Ti(1)-C(1)	86.55(14)
C(2)-H(22)	89(4)	C(4)-Ti(2)-C(3)	119.05(15)
C(2)-H(23)	100(4)	C(4)-Ti(2)-C(18)	120.71(16)
C(13)-Li(2)	241.5(7)	C(3)-Ti(2)-C(18)	120.18(16)
C(13)-H(131)	100(4)	C(4)-Ti(2)-C(2)	93.74(15)
C(13)-H(132)	81(4)	C(3)-Ti(2)-C(2)	90.28(15)
C(13)-H(133)	89(4)	C(18)-Ti(2)-C(2)	88.43(15)
C(x)-H(xA-C)	98.00	C(4)-Ti(2)-C(1)	92.49(14)
X = 3,4,5,6,7,9,10,11,12,14,15,16,17,18		C(3)-Ti(2)-C(1)	87.56(14)
O(1)-C(73)	141.2(5)	C(18)-Ti(2)-C(1)	87.54(15)
O(1)-C(72)	144.4(4)	C(2)-Ti(2)-C(1)	173.69(15)
O(1)-Li(1)	195.6(6)	C(12)-Ti(3)-C(14)	117.58(14)
O(2)-C(22)	143.2(4)	C(12)-Ti(3)-C(15)	120.80(14)
O(2)-C(23)	143.7(4)	C(14)-Ti(3)-C(15)	121.57(14)
O(2)-Li(1)	197.6(6)	C(12)-Ti(3)-C(13)	94.26(14)
O(3)-C(32)	141.7(4)	C(14)-Ti(3)-C(13)	89.43(14)
O(3)-C(33)	143.2(4)	C(15)-Ti(3)-C(13)	88.48(14)
O(3)-Li(2)	195.4(6)	C(12)-Ti(3)-C(8)	89.86(14)
O(4)-C(43)	140.8(5)	C(14)-Ti(3)-C(8)	89.59(13)
O(4)-C(42)	144.5(4)	C(15)-Ti(3)-C(8)	88.51(14)
O(4)-Li(2)	196.7(6)	C(13)-Ti(3)-C(8)	175.75(15)
O(5)-C(53)	143.3(4)	C(10)-Ti(4)-C(11)	119.74(14)
O(5)-C(52)	143.9(4)	C(10)-Ti(4)-C(17)	117.29(16)
O(5)-Li(1)	195.5(6)	C(11)-Ti(4)-C(17)	122.82(15)
O(6)-C(63)	143.2(4)	C(10)-Ti(4)-C(9)	92.58(15)
O(6)-C(62)	143.5(4)	C(11)-Ti(4)-C(9)	89.73(14)
O(6)-Li(2)	194.4(6)	C(17)-Ti(4)-C(9)	91.54(15)
C(71)-C(72)	149.8(5)	C(10)-Ti(4)-C(8)	90.20(14)
C(73)-C(74)	139.1(6)	C(11)-Ti(4)-C(8)	87.31(13)
C(21)-C(22)	148.2(5)	C(17)-Ti(4)-C(8)	88.79(14)
C(23)-C(24)	146.8(6)	C(9)-Ti(4)-C(8)	176.68(14)

Ti(3)-C(8)-Ti(4)	173.97(18)	C(53)-O(5)-Li(1)	126.4(3)
Ti(3)-C(8)-H(81)	103(3)	C(52)-O(5)-Li(1)	118.7(2)
Ti(4)-C(8)-H(81)	75(3)	C(63)-O(6)-C(62)	115.1(2)
Ti(3)-C(8)-H(82)	102(3)	C(63)-O(6)-Li(2)	118.6(2)
Ti(4)-C(8)-H(82)	73(3)	C(62)-O(6)-Li(2)	125.5(3)
H(81)-C(8)-H(82)	114(4)	O(1)-C(72)-C(71)	113.3(3)
Ti(3)-C(8)-H(83)	109(3)	C(74)-C(73)-O(1)	117.4(4)
Ti(4)-C(8)-H(83)	77(3)	O(2)-C(22)-C(21)	113.2(3)
H(81)-C(8)-H(83)	116(4)	O(2)-C(23)-C(24)	111.3(3)
H(82)-C(8)-H(83)	111(4)	O(3)-C(32)-C(31)	112.9(3)
Ti(2)-C(1)-Ti(1)	175.8(2)	O(3)-C(33)-C(34)	114.3(3)
Ti(2)-C(1)-H(11)	101(3)	O(4)-C(42)-C(41)	113.7(3)
Ti(1)-C(1)-H(11)	78(3)	C(44)-C(43)-O(4)	117.6(5)
Ti(2)-C(1)-H(12)	104(3)	O(5)-C(52)-C(51)	112.8(3)
Ti(1)-C(1)-H(12)	80(3)	O(5)-C(53)-C(54)	114.1(3)
H(11)-C(1)-H(12)	111(4)	O(6)-C(62)-C(61)	113.0(3)
Ti(2)-C(1)-H(13)	106(3)	O(6)-C(63)-C(64)	113.6(3)
Ti(1)-C(1)-H(13)	71(3)	O(6)-Li(2)-O(3)	110.1(3)
H(11)-C(1)-H(13)	120(4)	O(6)-Li(2)-O(4)	114.2(3)
H(12)-C(1)-H(13)	113(4)	O(3)-Li(2)-O(4)	109.7(3)
Ti(2)-C(2)-Li(1)	176.0(2)	O(6)-Li(2)-C(13)	107.7(3)
Ti(2)-C(2)-H(21)	109(3)	O(3)-Li(2)-C(13)	107.8(3)
Li(1)-C(2)-H(21)	70(3)	O(4)-Li(2)-C(13)	107.1(3)
Ti(2)-C(2)-H(22)	106(3)	O(6)-Li(2)-H(132)	127.0(12)
Li(1)-C(2)-H(22)	71(3)	O(3)-Li(2)-H(132)	100.8(12)
H(21)-C(2)-H(22)	113(4)	O(4)-Li(2)-H(132)	93.1(12)
Ti(2)-C(2)-H(23)	111(2)	C(13)-Li(2)-H(132)	19.7(11)
Li(1)-C(2)-H(23)	73(2)	O(6)-Li(2)-H(133)	91.4(11)
H(21)-C(2)-H(23)	107(4)	O(3)-Li(2)-H(133)	128.0(12)
H(22)-C(2)-H(23)	112(4)	O(4)-Li(2)-H(133)	102.5(11)
Ti(3)-C(13)-Li(2)	173.4(2)	C(13)-Li(2)-H(133)	21.6(11)
Ti(3)-C(13)-H(131)	112(2)	H(132)-Li(2)-H(133)	36.8(14)
Li(2)-C(13)-H(131)	74(2)	O(5)-Li(1)-O(1)	114.2(3)
Ti(3)-C(13)-H(132)	106(3)	O(5)-Li(1)-O(2)	109.4(3)
Li(2)-C(13)-H(132)	72(3)	O(1)-Li(1)-O(2)	110.5(3)
H(131)-C(13)-H(132)	104(4)	O(5)-Li(1)-C(2)	109.9(3)
Ti(3)-C(13)-H(133)	107(3)	O(1)-Li(1)-C(2)	106.7(3)
Li(2)-C(13)-H(133)	69(3)	O(2)-Li(1)-C(2)	105.7(3)
H(131)-C(13)-H(133)	112(4)	O(5)-Li(1)-H(21)	131.2(11)
H(132)-C(13)-H(133)	115(4)	O(1)-Li(1)-H(21)	92.9(12)
C(73)-O(1)-C(72)	112.2(3)	O(2)-Li(1)-H(21)	96.4(11)
C(73)-O(1)-Li(1)	127.2(3)	C(2)-Li(1)-H(21)	21.3(11)
C(72)-O(1)-Li(1)	117.2(3)	O(5)-Li(1)-H(22)	95.8(11)
C(22)-O(2)-C(23)	113.3(3)	O(1)-Li(1)-H(22)	99.2(11)
C(22)-O(2)-Li(1)	123.1(3)	O(2)-Li(1)-H(22)	127.1(12)
C(23)-O(2)-Li(1)	122.9(3)	C(2)-Li(1)-H(22)	21.7(11)
C(32)-O(3)-C(33)	112.6(3)	H(21)-Li(1)-H(22)	37.8(14)
C(32)-O(3)-Li(2)	125.9(3)	O(5)-Li(1)-H(23)	99.7(11)
C(33)-O(3)-Li(2)	120.8(3)	O(1)-Li(1)-H(23)	130.3(11)
C(43)-O(4)-C(42)	111.8(3)	O(2)-Li(1)-H(23)	89.3(11)
C(43)-O(4)-Li(2)	126.0(3)	C(2)-Li(1)-H(23)	24.3(11)
C(42)-O(4)-Li(2)	118.0(3)	H(21)-Li(1)-H(23)	38.4(14)
C(53)-O(5)-C(52)	114.2(2)	H(22)-Li(1)-H(23)	39.8(14)

Tab. 76 Anisotropic displacement parameters (10^{-1} pm^2) for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_{5/2}\}_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	35(1)	36(1)	32(1)	-8(1)	9(1)	-2(1)
Ti(2)	30(1)	43(1)	32(1)	8(1)	9(1)	-2(1)
Ti(3)	29(1)	32(1)	31(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
Ti(4)	33(1)	34(1)	32(1)	4(1)	8(1)	-3(1)
C(8)	33(2)	40(2)	37(2)	-3(2)	8(2)	-1(2)
C(1)	27(2)	36(2)	40(2)	2(2)	5(2)	0(2)
C(2)	37(2)	47(2)	37(2)	4(2)	7(2)	1(2)
C(13)	29(2)	42(2)	41(2)	1(2)	4(2)	-1(2)
C(9)	39(2)	55(2)	54(3)	8(2)	1(2)	1(2)
C(12)	44(2)	36(2)	43(2)	-4(2)	16(2)	1(2)
C(10)	52(2)	41(2)	63(3)	-10(2)	22(2)	-11(2)
C(6)	64(3)	38(2)	46(2)	-7(2)	19(2)	7(2)
C(3)	45(2)	46(2)	70(3)	-1(2)	21(2)	-2(2)
C(7)	42(3)	84(3)	71(3)	-34(3)	4(2)	2(2)
C(4)	47(2)	53(2)	45(2)	-2(2)	13(2)	0(2)
C(5)	48(2)	49(2)	36(2)	-12(2)	6(2)	5(2)
C(11)	36(2)	45(2)	43(2)	2(2)	14(2)	1(2)
C(14)	39(2)	46(2)	41(2)	-11(2)	11(2)	1(2)
C(15)	48(2)	49(2)	45(2)	14(2)	8(2)	-8(2)
C(16)	63(3)	60(3)	56(3)	1(2)	26(2)	-21(2)
C(17)	64(3)	72(3)	46(2)	25(2)	6(2)	-16(2)
C(18)	51(3)	82(3)	54(3)	32(2)	10(2)	-9(2)
O(1)	57(2)	47(2)	34(1)	9(1)	23(1)	11(1)
O(2)	40(1)	48(2)	39(1)	-4(1)	15(1)	-3(1)
O(3)	36(1)	50(2)	35(1)	-2(1)	14(1)	1(1)
O(4)	64(2)	48(2)	38(2)	-7(1)	28(1)	-1(1)
O(5)	42(1)	35(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	6(1)
O(6)	39(1)	35(1)	27(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(71)	82(3)	54(3)	55(3)	19(2)	8(2)	9(2)
C(72)	62(3)	42(2)	52(3)	8(2)	21(2)	1(2)
C(73)	215(7)	102(5)	160(6)	63(4)	155(6)	68(5)
C(74)	76(3)	89(4)	56(3)	-2(2)	37(3)	12(3)
C(21)	102(4)	95(4)	48(3)	7(3)	32(3)	15(3)
C(22)	72(3)	38(2)	49(3)	-3(2)	22(2)	4(2)
C(23)	41(3)	87(3)	84(4)	20(3)	29(2)	-8(2)
C(24)	38(2)	56(3)	100(4)	-22(3)	10(3)	4(2)
C(31)	51(3)	84(3)	67(3)	8(3)	10(2)	18(2)
C(32)	38(3)	103(4)	66(3)	-25(3)	21(2)	1(2)
C(33)	76(3)	36(2)	57(3)	11(2)	28(2)	-1(2)
C(34)	77(3)	81(3)	39(2)	5(2)	17(2)	1(3)
C(41)	112(4)	59(3)	56(3)	-18(2)	20(3)	-8(3)
C(42)	74(3)	41(2)	57(3)	-14(2)	27(2)	-8(2)
C(43)	320(10)	107(5)	220(8)	-73(5)	235(8)	-94(6)
C(44)	80(4)	139(5)	43(3)	8(3)	32(3)	0(3)
C(51)	80(3)	44(2)	59(3)	8(2)	4(2)	22(2)
C(52)	54(2)	43(2)	37(2)	6(2)	5(2)	0(2)
C(53)	53(2)	46(2)	33(2)	-4(2)	0(2)	13(2)
C(54)	69(3)	51(3)	59(3)	-10(2)	-9(2)	-3(2)
C(61)	64(3)	51(3)	56(3)	7(2)	-8(2)	10(2)
C(62)	49(2)	41(2)	30(2)	5(2)	4(2)	-6(2)
C(63)	58(2)	41(2)	34(2)	-7(2)	7(2)	1(2)
C(64)	79(3)	45(2)	65(3)	-7(2)	6(2)	-20(2)
Li(2)	41(3)	37(3)	35(3)	2(3)	10(3)	-1(3)
Li(1)	46(4)	39(3)	33(3)	3(3)	9(3)	0(3)

Tab.77 Hydrogen coordinates (10^{-4}) and isotropic displacement parameters (10^{-1} pm) for $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	2510(30)	960(20)	9810(20)	89(2)
H(12)	2580(30)	1580(20)	9540(20)	89(2)
H(13)	2340(30)	1510(20)	10230(20)	89(2)
H(21)	5670(30)	870(20)	11090(20)	89(2)
H(22)	5500(30)	1480(20)	11420(20)	89(2)
H(23)	5910(30)	1480(20)	10760(20)	89(2)
H(81)	-7750(30)	850(20)	5330(20)	89(2)
H(82)	-7630(30)	1490(20)	5040(20)	89(2)
H(83)	-7540(30)	950(20)	4610(20)	89(2)
H(131)	-4180(30)	1070(20)	5760(20)	89(2)
H(132)	-4480(30)	1570(20)	6140(20)	89(2)
H(133)	-4490(30)	950(20)	6450(20)	89(2)
H(9A)	-10732	1152	3680	89(2)
H(9B)	-10739	1717	4220	89(2)
H(9C)	-10886	995	4432	89(2)
H(12A)	-5870	17	4971	89(2)
H(12B)	-6531	-82	5485	89(2)
H(12C)	-5454	-67	5781	89(2)
H(10A)	-8814	-39	4738	89(2)
H(10B)	-8973	102	3929	89(2)
H(10C)	-9825	35	4276	89(2)
H(6A)	474	2529	9210	89(2)
H(6B)	1551	2511	9508	89(2)
H(6C)	882	2451	10023	89(2)
H(3A)	4669	2462	10588	89(2)
H(3B)	3825	2395	10943	89(2)
H(3C)	3654	2472	10123	89(2)
H(7A)	-757	1553	9415	89(2)
H(7B)	-681	874	9067	89(2)
H(7C)	-647	1513	8635	89(2)
H(4A)	3860	776	9211	89(2)
H(4B)	4806	523	9670	89(2)
H(4C)	4745	1219	9331	89(2)
H(5A)	1017	1287	8155	89(2)
H(5B)	755	594	8386	89(2)
H(5C)	1790	827	8582	89(2)
H(11A)	-9574	1180	5744	89(2)
H(11B)	-9637	1897	5460	89(2)
H(11C)	-8669	1594	5809	89(2)
H(14A)	-7019	1482	6400	89(2)
H(14B)	-6075	1860	6600	89(2)
H(14C)	-6135	1141	6856	89(2)
H(15A)	-5308	1569	4585	89(2)
H(15B)	-5594	2157	5002	89(2)
H(15C)	-6348	1791	4437	89(2)
H(16A)	1421	757	10633	89(2)
H(16B)	750	299	10107	89(2)
H(16C)	347	875	10472	89(2)
H(17A)	-8235	1890	3878	89(2)
H(17B)	-9247	2166	3749	89(2)
H(17C)	-9040	1559	3323	89(2)
H(18A)	3123	528	11019	89(2)
H(18B)	3788	926	11614	89(2)
H(18C)	4166	322	11274	89(2)

4 Zusammenfassung - Summary

Durch Umsetzung der Übergangsmetallhalogenide von Ti, Nb und Ta mit Dimethylzink und Methyllithium konnten folgende Verbindungen synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden:

$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$, $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$, $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5\cdot\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$, $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$, $\text{Li}[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$, $\text{Li}[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$

Tetramethyltitan konnte nicht ohne koordinierenden Diethylether erhalten werden, was für die starke Lewisäureneigenschaft der stark elektronendefizitären Verbindung spricht. Im Kristall liegt das Tetramethyltitan-Diethyletherat als trigonale Bipyramide vor mit dem Etherliganden in axialer Anordnung. Eine aus Tetramethyltitan und Pentamethyltitanat bestehende ‚Mischverbindung‘, $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\text{-Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$, bei der die beiden Titanatome durch agostische Wechselwirkung der Protonen einer Methylgruppe des $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ linear verbunden sind, konnte ebenfalls isoliert und charakterisiert werden. Eigene ab initio Rechnungen zeigen, dass die Stabilisierung durch die Koordination eines fünften Liganden bis zu 58 kJ mol^{-1} im $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\text{-Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ gegenüber dem freien $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ betragen kann. Im $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beträgt der ‚Energiegewinn‘ nur $11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

In kristalliner Form vorliegendes Pentamethyltitanat(IV) ist als eine stark verzerrte quadratische Pyramide beschreibbar. Ab initio Rechnungen ergaben, dass eine quadratische Pyramide um $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ energieärmer sein sollte als eine trigonale Bipyramide.

Die Strukturen der teilmethylierten Titanverbindungen weisen im Kristall eine Sechsfachkoordination auf, die durch verbrückende Chloratome herrührt. Dadurch werden Dimere (Trichlormethyltitan), Tetramere (Chlortrimethyltitan) oder Bandstrukturen (Dichlordimethyltitan) aus gebildet. Eine Ausnahme bildet das Chlortrimethyltitan-Diethyletherat, das wie das Tetramethyltitanetherat 5-fach koordiniert ist, wobei Chlor und Ether je eine axiale Position einer trigonalen Bipyramide besetzen.

Pentamethyltantal weist im Kristall die durch Berechnungen vorhergesagte quadratisch pyramidale Struktur auf. Die Anionen der Hexamethylate des Niobs und Tantals weisen eine leicht verzerrte trigonal prismatische Geometrie auf, die Verzerrung ist im Vergleich zum bereits bekannten Wolframhexamethyl aber gering.