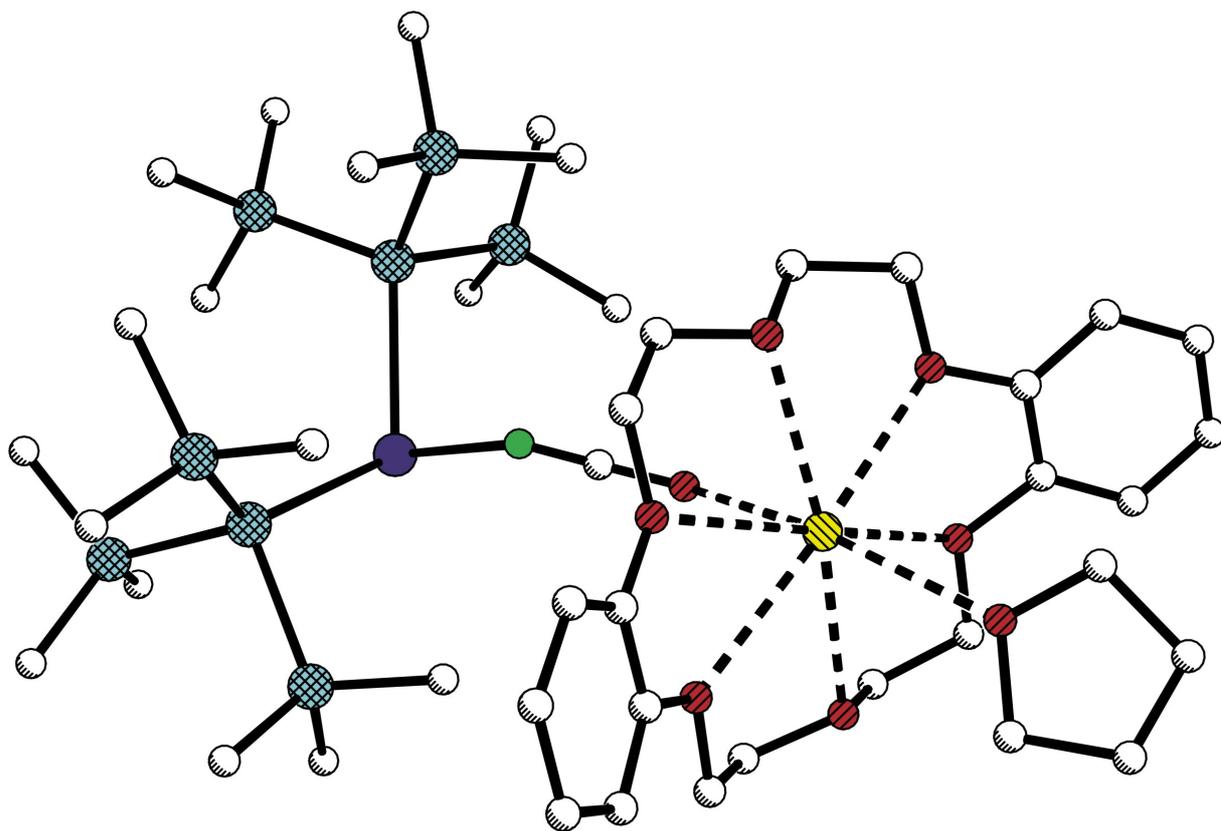


# Additions- und Umlagerungsreaktionen des Lewis-aciden Dihypersilylplumbandiyls in Umsetzungen mit monodenten und ambidenten Lewis-Basen

*Frank Schmidt*





# Additions- und Umlagerungsreaktionen des Lewis-aciden Dihypersilylplumbandiyls in Umsetzungen mit monodenten und ambidenten Lewis-Basen

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Frank Schmidt  
geb. in Enkenbach-Alsenborn

Mainz, 2012







# Inhalt

A.	Einleitung.....	1
B.	Gang der Untersuchungen.....	10
B.1	Reaktionen mit monodenten Lewis-Basen .....	10
B.1.1	Synthese von $[K(THF)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu]$ (1).....	10
B.1.2	Einkristallstrukturanalyse von $[K(THF)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu]$ (1).....	11
B.1.3	Synthese von $[K_3Pb(O^tBu)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu] \cdot 3$ Toluol (2).....	13
B.1.4	Einkristallstrukturanalyse von $[K_3Pb(O^tBu)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu] \cdot 3$ Toluol (2).....	13
B.1.5	Weitere Untersuchungen zur Umsetzung von $PbHyp_2$ mit $KO^tBu$ .....	18
B.1.6	Synthese von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2OPh^iPr] \cdot 6$ THF (3).....	20
B.1.7	Einkristallstrukturanalyse von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2OPh^iPr] \cdot 6$ THF (3).....	20
B.1.8	Synthese von $[Pb\{Si(SiMe_3)_2SiMe_2^tBu\}_2][CN^tBu]$ (4).....	23
B.1.9	Einkristallstrukturanalyse von $[Pb\{Si(SiMe_3)_2SiMe_2^tBu\}_2][CN^tBu]$ (4).....	23
B.1.10	Vergleich der Strukturparameter ausgewählter Lewis-Base-Addukte von Plumbylenen .....	25
B.1.11	Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 1-4 .....	26
B.2	Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, organischen Nucleophilen .....	30
B.2.1	Synthese von $[PbSi(SiMe_3)_3][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N^tBu]$ (5).....	31
B.2.2	Einkristallstrukturanalyse von $[PbSi(SiMe_3)_3][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N^tBu]$ (5).....	32
B.2.3	Synthese von $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]$ Toluol (6), $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]$ (7) .....	35
B.2.4	Einkristallstrukturanalyse von $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]_2 \cdot$ Toluol (6) und $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]_2$ (7).....	36
B.2.5	Quantenmechanische Berechnungen zu $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]_2 \cdot$ Toluol (6) und $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]_2$ (7).....	42
B.2.6	Synthese von $[PbSi(SiMe_3)_3][S_2CN(Et)\{Si(SiMe_3)_3\}] \cdot$ THF (8).....	44
B.2.7	Einkristallstrukturanalyse von $[PbSi(SiMe_3)_3][S_2CN(Et)\{Si(SiMe_3)_3\}] \cdot$ THF (8).....	44
B.2.8	Quantenmechanische Berechnungen zu $[PbSi(SiMe_3)_3][S_2CN(Et)\{Si(SiMe_3)_3\}] \cdot$ THF (8).....	47
B.2.9	Synthese von $[Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2][SCNEt]$ (9).....	50
B.2.10	Einkristallstrukturanalyse von $[Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2][SCNEt]$ (9).....	50
B.2.11	Quantenmechanische Berechnungen zu $[Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2][SCNEt]$ (9) .....	52
B.2.12	Vergleichende Betrachtung der Strukturparameter der Verbindungen 1-9.....	53
B.2.13	NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 5, 7 und 9 .....	55
B.3	Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, anorganischen Nucleophilen.....	56
B.3.1	Einführung .....	56

B.3.2	Synthese von $[K(Et_2O)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}CN]$ (10).....	67
B.3.3	Einkristallstrukturanalyse von $[K(Et_2O)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}CN]$ (10).....	67
B.3.4	Synthese von Addukten des Hypersilylplumbylens mit Cyanid-, Cyanat-, Thiocyanat- Ionen: $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}X]$ (X= CN, OCN, SCN) (11-13).....	70
B.3.5	Einkristallstrukturanalyse von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}CN] \cdot 5THF$ (11).....	70
B.3.6	Einkristallstrukturanalyse von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}NCO] \cdot THF$ (12).....	73
B.3.7	Einkristallstrukturanalyse von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}SCN] \cdot 3Toluol$ (13).....	75
B.3.8	Synthese von Addukten des Hypersilylplumbylens mit Azid- und Nitrit-Ionen: $M[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}X]$ (M = Na, K; X= N <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> ) (14, 15) .....	78
B.3.9	Einkristallstrukturanalyse von $Na[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}N_3] \cdot 2Et_2O \cdot CH_3CN$ (14) .....	79
B.3.10	Einkristallstrukturanalyse von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}ONO]$ (15).....	82
B.3.11	Vergleichende Betrachtung der Strukturparameter der Verbindungen 10-15 untereinander und mit ausgewählten Verbindungen dieser Arbeit und literaturbekannten Verbindungen.....	86
B.3.12	Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 10-15 .....	89
B.3.13	Quantenmechanische Berechnungen zu den Verbindungen 10-15.....	95
C.	Experimenteller Teil .....	100
C.1	Allgemeines.....	100
C.2	Synthesen, spektroskopische und kristallographische Daten .....	103
C.2.1	Synthesen der Ausgangsverbindungen.....	103
C.2.2	Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit O-Nucleophilen.....	103
C.2.3	Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, organischen Nucleophilen .....	106
C.2.4	Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, anorganischen Nucleophilen.....	109
C.3	Quantenmechanische Berechnungen .....	114
D.	Zusammenfassung und Ausblick.....	115
E.	Anhang.....	121
E.1	Liste der nummerierten Verbindungen.....	121
E.2	Liste der verwendeten Abkürzungen .....	123
E.3	Daten zur Strukturanalyse .....	125
E.3.1	$[K(THF)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}O^tBu]$ (1).....	125
E.3.2	$[K_3Pb(O^tBu)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}O^tBu] \cdot 3 Toluol$ (2).....	129
E.3.3	$K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}OPh^tPr] \cdot 6THF$ (3).....	133
E.3.4	$[Pb\{Si(SiMe_3)_2SiMe_2^tBu\}_2[CN^tBu]$ (4).....	138
E.3.5	$[PbSi(SiMe_3)_3][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N^tBu]$ (5).....	141
E.3.6	$[PbSi(SiMe_3)_3][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)] \cdot Toluol$ (6) .....	143

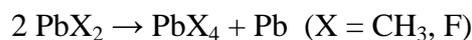
E.3.7	[PbSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][OC{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me)] (7) .....	146
E.3.8	[PbSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][S <sub>2</sub> CN(Et){Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }] · THF (8).....	149
E.3.9	[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][SCNEt] (9) .....	152
E.3.10	[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }CN] (10) .....	156
E.3.11	K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }CN] · 5THF (11).....	164
E.3.12	[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }NCO] · THF (12).....	169
E.3.13	K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }SCN] · 3Toluol (13) .....	174
E.3.14	Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }N <sub>3</sub> ] · 2 Et <sub>2</sub> O · CH <sub>3</sub> CN (14).....	179
E.3.15	K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }ONO] (15) .....	183

## A. Einleitung

Mit einem Massengehalt von 13 ppm an der Erdkruste ist Blei das häufigste unter den schwereren Elementen. In der Natur kommt es nur selten gediegen vor, zu den wichtigsten natürlichen Bleierzen zählen *Bleiglanz* (*Galenit*, PbS), *Weißbleierz* (*Cerussit*, PbCO<sub>3</sub>), *Anglesit* (*Bleivitriol*, PbSO<sub>4</sub>) und *Pyromorphit* (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl), bei denen Blei in der Oxidationsstufe +II vorkommt [1]. Die bei einer Valenzelektronen-Konfiguration von 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup> zusätzlich zu erwartende Oxidationsstufe von +IV ist in der anorganischen Bleichemie nur von geringer Bedeutung. Entsprechende Verbindungen (z.B. PbO<sub>2</sub>, Pb(OAc)<sub>4</sub>) sind starke Oxidationsmittel, die thermisch instabil sind und leicht zum stabileren Pb(II) reduziert werden [2]. Im Gegensatz dazu, dominiert in der organische Bleichemie das Element in der Oxidationsstufe +IV.

### **Stabilität verschiedener Oxidationsstufen des Bleis: Organische Pb(IV)-Bindungen vs. anorganische Pb(II)-Verbindungen**

Bleitetramethyl, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, und Bleitetraethyl, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, sind wohl die bekanntesten Vertreter der organischen Bleichemie. Als Antiklopfmittel wurden sie zur Unterbindung unkontrollierter Selbstentzündungen („Klopfen“) Otto-Kraftstoffen zugefügt [3]. Ersetzt man den Alkylrest durch elektronegative Substituenten so gelangt man zu einer Verbindungsklasse mit der Zusammensetzung R<sub>n</sub>PbX<sub>4-n</sub> (R: Alkylrest, X: elektronegativer Substituent). Die Stabilität solcher gemischt substituierten Blei(IV)-Verbindungen nimmt hierbei mit steigender Anzahl der elektronegativen Substituenten ab. So verläuft die nachfolgend aufgeführte Disproportionierung im Falle des Bleitetramethyls noch schwach exotherm, im Falle des Bleitetrafluorids dagegen endotherm [2]:



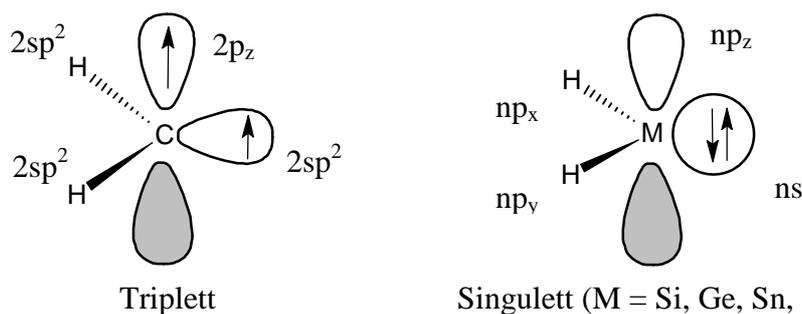
Die Strukturparameter HF-optimierter Strukturen für Me<sub>n</sub>PbF<sub>4-n</sub> (n = 0,1, 2, 3, 4) zeigen ferner die Abnahme der Pb-C- bzw. Pb-F- Bindungslängen mit steigendem Fluorierungsgrad, sowie deutliche Abweichungen der Bindungswinkel in den unsymmetrisch substituierten Fluoromethylplumbanen vom idealen Tetraederwinkel. Während die für die F-Pb-F-Bindungswinkel gefundenen Werte kleiner als 109,5° sind, kommt es – in Übereinstimmung mit der *Bentschen Regel* – zur Aufweitung der C-Pb-C- Winkel [2].

Die Instabilität der Pb-F-Bindung in  $\text{PbF}_4$  lässt sich mit Hybridisierungsdefekten erklären. Mit steigender Anzahl elektronegativer Substituenten nimmt die Teilladung am Zentralatom zu. Dies führt zu einer Kontraktion der an der  $\sigma$ -Bindung beteiligten Orbitale, wobei das kugelsymmetrische 6s-Orbital in stärkerem Maße kontrahiert wird als die entsprechenden 6p-Orbitale. Dies verhindert - im Gegensatz zu den stabileren Blei(IV)-Organyle - eine effektive Hybridisierung der s- und p-Orbitale [2],[3].

In ähnlicher Weise lässt sich die Dominanz der Oxidationsstufe +II in anorganischen Verbindungen des Bleis auf den *inert-pair*-Effekt zurückführen: Die energetisch niedrigen 6s-Orbitale sind nur in sehr geringem Umfang an der Bindungsbildung beteiligt. Die auf der Grundlage von Populationsanalysen ermittelten p/s-Verhältnisse des Blei-Beitrag zur Pb-F- $\sigma$ -Bindung sind bei den Pb(II)-Verbindungen im Vergleich zu den analogen Pb(IV)-Verbindungen deutlich erhöht. Dieser Befund steht im Einklang mit der im Vergleich zu  $\text{PbF}_4$  stark verlängerten Bindungslänge der Pb(II)-Spezies ( $\text{PbF}_2$ :  $d(\text{Pb-F}) = 2,027 \text{ \AA}$ ,  $\text{PbF}_4$ :  $d(\text{Pb-F}) = 1,924 \text{ \AA}$ ) und dem ermittelten Bindungswinkel (F-Pb-F:  $95,8^\circ$ ) [2],[3].

### Bindungsverhältnisse, Struktur und Synthese niedervalenter Pb(II)-Organyle

Verbindungen des Typs  $\text{ER}_2$  („Tetrylene“; E = C, Si, Ge, Sn, Pb) existieren in zwei verschiedenen elektronischen Grundzuständen. Während im Falle des  $\text{CH}_2$  der Triplettzustand noch energieärmer als der Singulettzustand ist, kehren sich die Verhältnisse bei den höheren Homologen um (**Abbildung 1**)<sup>(i)</sup> [4].



**Abbildung 1.** Vereinfachte Darstellung des Grundzustandes von Carbenen und Metallylenen [4].

Als schwerstes Tetrelatom sind an den Bindungen des divalenten Bleis zu seinen Substituenten Orbitale mit fast reinem p-Charakter beteiligt. Die nichtbindenden Elektronen liegen als *inertes Elektronenpaar* in einem Orbital vor, welches fast ausschließlich s-Charakter aufweist. Entsprechend lassen sich typische Strukturparameter der Plumbylene auf die sehr geringe

<sup>i)</sup> Der tiefere Hintergrund hierfür liegt im zunehmenden Unterschied der Energie und Radialverteilung der ns und np-Orbitale innerhalb der Hauptgruppe. Somit wird bei den schweren Homologen eine „Beimischung“ von s-Orbitalen an den  $\sigma$ -Bindungen zu den Substituenten zunehmend erschwert.

Hybridisierungstendenz des schwersten Tetrelatoms zurückführen. So liegen in Plumbylenen  $\text{PbR}_2$  einerseits die Bindungswinkel des Tetrelatoms zu seinen Substituenten meist deutlich unterhalb des idealen Tetraderwinkels ( $109,5^\circ$ ), andererseits weisen diese Verbindungen recht große E-R- Bindungslängen auf [5].

Das freie p-Orbital der Plumbylene ist Ursache der hohen Reaktivität dieser Elektronenmangel-Verbindungen. Die Synthese isolierbarer Mengen dieses Tetrylens setzt entsprechend an der Stabilisierung dieses Orbitals an:

### a) Stabilisierung durch mesomere Effekte

Im Jahre 1987 gelang *Lappert et al.* erstmalig mit der Aufklärung der Röntgenstruktur von  $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  die strukturelle Charakterisierung eines Plumbylens [6]. Die Verbindung lässt sich aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  herstellen und dient ihrerseits als Ausgangsverbindung zur Synthese verschiedener silylierter Plumbylene. Als erstes stabiles Arylplumbylen wurde  $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{Pb}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}}_2\text{Pb}$ ) durch Metathese von  $\text{PbCl}_2$  mit  $2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$  gewonnen (*Edelmann et al.*, 1990 [7]). Frühere Umsetzungen von  $\text{PbCl}_2$  mit arylierten Grignard-Verbindungen ( $\text{ArMgCl}$ ,  $\text{Ar} = \text{z.B. phenyl, o-/m-/p-tolyl}$ ) führten dagegen zur Disproportionierung des Bleis unter Bildung von  $\text{Pb}_2\text{Ar}_6$  und elementarem Blei. Die entsprechende Plumbylen-Verbindung  $\text{PbAr}_2$  wurde lediglich als Intermediat vermutet und konnte nicht isoliert werden [8]. Die im Gegensatz dazu stehende besondere Stabilität der zuvor exemplarisch aufgeführten Plumbylene  $\text{Ar}^{\text{F}}_2\text{Pb}$  und  $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  lässt sich mit der Existenz koordinierender, monodenter Liganden begründen. Über das freie Elektronenpaar eines Heteroatoms (hier: F bzw. N) kommt es zur intramolekularen Koordination mit dem freien p-Orbital des Blei-Zentralatoms und damit zur Stabilisierung des entsprechenden Plumbylens.

### b) Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten

Im Gegensatz zum vorgenannten Diaminoplumbylen verringern elektropositive Substituenten die HOMO – LUMO Lücke des entsprechenden Plumbylens <sup>(i)</sup> und müssten daher die Dimerisierung zum entsprechenden Diplumben begünstigen [9]. Sterisch anspruchsvolle Substituenten können allerdings das entsprechende Plumbylen kinetisch stabilisieren. So sind mittlerweile viele homoleptische und einige heteroleptische Plumbylene einer Synthese mit hohen Ausbeuten zugänglich [5],[10].

---

<sup>i)</sup> Wie alle Tetrylene besitzen auch die Plumbylene ein energetisch hoch liegendes HOMO und ein energetisch tief liegendes LUMO. Das HOMO wird dabei aus dem freien Elektronenpaar gebildet und besitzt überwiegenden s-Charakter, während das LUMO stark dem freien p-Orbital des Tetrel-Atoms gleicht.

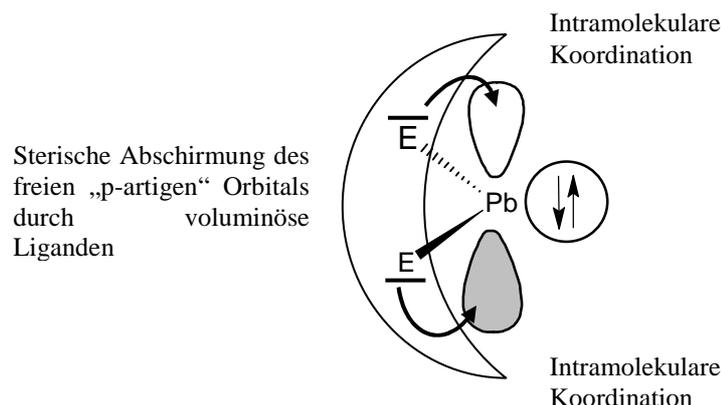


Abbildung 2. Stabilisierung von Plumbylenen [10].

### c) Stabilisierung durch agostische Wechselwirkungen

Zusätzlich zu der zuvor beschriebenen kinetischen Stabilisierung sind bei einigen Plumbylenen agostische Wechselwirkungen der Liganden mit dem Tetrelatom literaturbekannt. Neben den bereits seit längerer Zeit bekannten Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (3z-2e) des Typs C-H ... Pb [11],[12] wurden in jüngerer Zeit auch agostische B-H ... Pb Wechselwirkungen nachgewiesen [13],[14].

### Amphoterer Lewis Säure/Base Verhalten

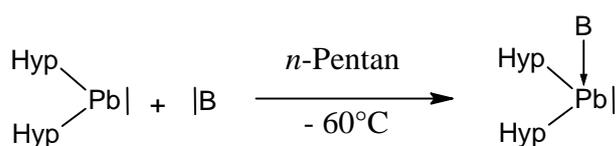
Im elektronischen Grundzustand liegen die Plumbylene im Singulett-Zustand vor (s.o.). Das energetisch hoch liegende HOMO (freies Elektronenpaar mit vorwiegendem s-Charakter) und das energetisch niedrig liegende LUMO (freies, „p-ähnliches“ Orbital) des zentralen Bleiatoms sind Ursache für das Lewis-amphotere Verhalten der Plumbylene. Ungewöhnlich ist hierbei, dass sowohl das Lewis-saure als auch das Lewis-basische Verhalten am *selben* Atom vorliegen. *Apeloig et al.* zeigten mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen, dass sich bei Tetrylenen die energetische Lücke zwischen HOMO und LUMO mit zunehmendem elektropositiven Charakter der Substituenten verringert [15] und diese somit die Bildung stabiler Lewis-Säure - Lewis-Base Addukte begünstigen sollten. Diese allgemein für Tetrylene gültige Tendenz wurde auch durch Berechnungen an den Modellverbindungen  $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$  für den speziellen Fall der Plumbylene bestätigt (*Klinkhammer*) [9]: Der Ersatz der Methylreste durch die stärker elektropositiven Silylreste führt entsprechenden Berechnungen zufolge zu stabileren Addukten mit Lewis-Basen und zu stärkeren Bindungen. Des Weiteren sollten harte Lewis-Basen, wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , stabilere Addukte mit Plumbylenen bilden als die homologen weicheren Lewis-Basen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$  (vgl. **Tabelle 1**).

**Tabelle 1.** Berechnete Dissoziationsenergien ( $\Delta E_{\text{Diss}}$ ) [kJ/mol] und Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] der dativen D $\rightarrow$ Pb-Bindung von Lewis-Base-Addukten von  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$  [9].

D	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$
$\text{H}_2\text{O}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-O	55 2,641	69 2,608
$\text{H}_2\text{S}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-S	25 3,198	40 3,110
$\text{H}_3\text{N}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-N	69 2,627	89 2,599
$\text{H}_3\text{P}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-P	25 3,081	48 2,928
$\text{O}\equiv\text{C}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-C	19 2,784	37 2,551
$\text{HN}\equiv\text{C}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-C	38 2,668	64 2,513
$\text{HC}\equiv\text{N}\rightarrow$ $\Delta E_{\text{Diss}}$ Pb-N	29 2,770	43 2,658

### Reaktionen des Dihypersilylplumbylens<sup>(i)</sup> als Lewis-Säure

In den letzten Jahren konnten einige Addukte des Dihypersilylplumbylens mit Lewis-Basen hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Strukturparameter der Verbindungen mit L $\rightarrow$ Pb–Si- Bindungswinkeln um  $90^\circ$  zeigen, dass an der Bindung zur Lewis-Base fast ausschließlich das p-Orbital des Bleis beteiligt ist.

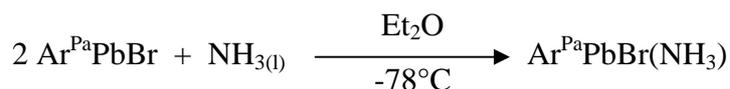


**Schema 1:** Adduktbildung des Dihypersilylplumbylens mit Lewis-Basen (B = THF,  $\text{NH}_3$  [12], Py, Bipy, Pip [16], CN*t*-Bu [17]).

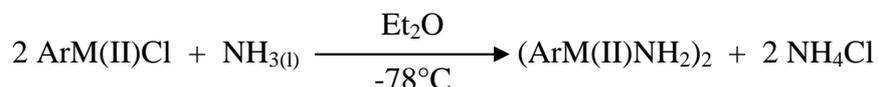
Neben diesen homoleptischen Plumbylen-Addukten wurden auch heteroleptische Plumbylene mit Lewis-Basen umgesetzt. So berichten *Power et al.* von der Bildung eines stabilen Adduktes bei der Umsetzung von  $\text{Ar}^{\text{Pa}}\text{PbBr}^{(\text{ii})}$  mit einem Überschuss Ammoniak [18]:

<sup>i</sup> Der von *N.Wiberg* vorgeschlagene Kurzname „**Hypersilyl**“ bezeichnet den Rest Tris(trimethylsilyl)silyl =  $[(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}] = \text{Hyp}$

<sup>ii</sup>  $\text{Ar}^{\text{Pa}} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-}2,6(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-iPr}_3)$

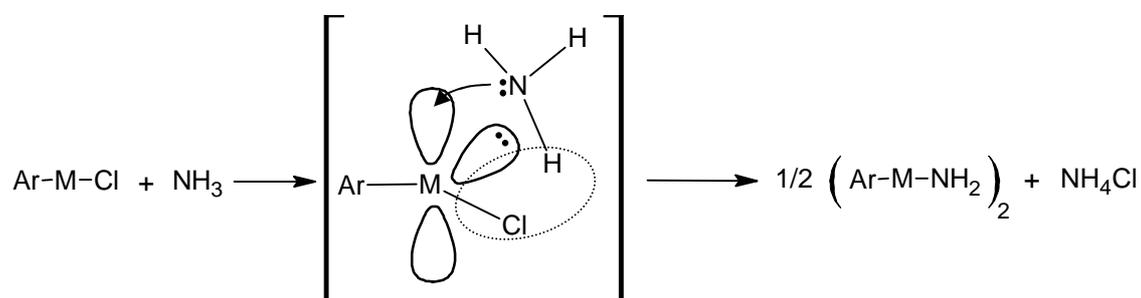


Bei vergleichbaren Umsetzungen der leichteren Tetrylene mit Ammoniak kommt es allerdings zur Eliminierung von Chlorwasserstoff, welches mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reagiert.



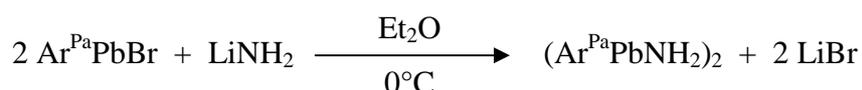
(M = Ge: Ar =  $\text{Ar}^{\text{Pa}}$  bzw.  $\text{Ar}^{\text{Pb}(\text{i})}$ ; M = Sn: Ar =  $\text{Ar}^{\text{Pa}}$ )

Im Gegensatz zum zuvor genannten stabilen  $\text{Ar}^{\text{Pa}}\text{PbBr}(\text{NH}_3)$  konnte eine primäre Addukt-Bildung bei den entsprechenden Stannylenen und Germylenen nur vermutet werden. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten lässt sich auf den Größenunterschied der Tetrelatome zurückführen. Im Falle der kleineren Zinn- und Germanium-Homologen ist der sterische Druck, der zur HCl-Eliminierung führt, erhöht.



**Schema 2:** Eliminierung von HCl bei der Umsetzung von  $\text{Ar-M-Cl}$  mit  $\text{NH}_3$  (M = Ge: Ar =  $\text{Ar}^{\text{Pa}}$  bzw.  $\text{Ar}^{\text{Pb}}$ ; M = Sn: Ar =  $\text{Ar}^{\text{Pa}}$ ) [18].

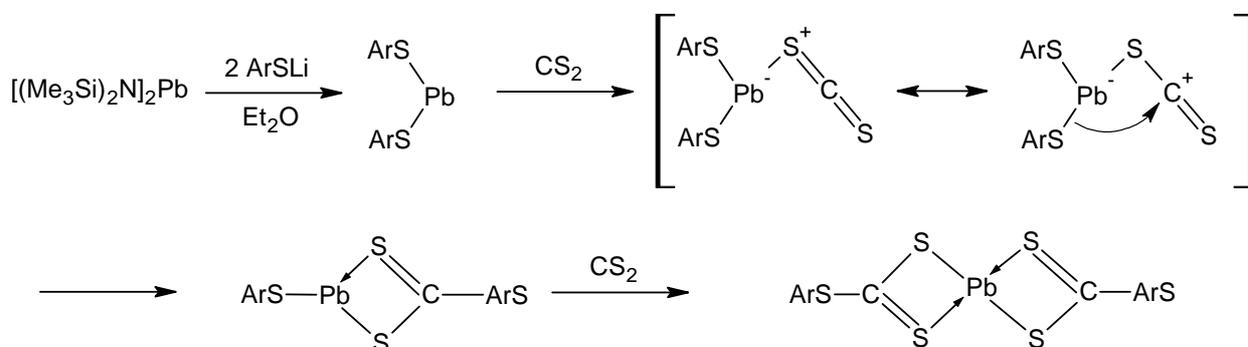
Das Blei-Homologe  $\text{Ar}^{\text{Pa}}\text{PbNH}_2$  lässt sich gezielt durch die Umsetzung mit  $\text{LiNH}_2$  gewinnen, wurde aber meines Wissens nach bisher noch nicht kristallographisch charakterisiert.



Eine primäre Adduktbildung wurde auch für die Bildung des ersten Blei(II)bis(aryltrithiocarbonats)  $(\text{ArSCS}_2)_2\text{Pb}$  postuliert [19]. Bei der Umsetzung von  $\text{Pb}(\text{SAr})_2$

<sup>i</sup>  $\text{Ar}^{\text{Pb}} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$

mit CS<sub>2</sub> kommt es demzufolge zunächst zur Bildung eines CS<sub>2</sub>-Adduktes unter Bildung des entsprechenden Ylids, der sich die Migration einer Thioarylgruppe anschließt. Diese Vorgänge wiederholen sich entsprechend für die zweite ArS-Gruppierung und führt zum homoleptischen Reaktionsprodukt (ArSCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb (vgl. **Schema 3**).

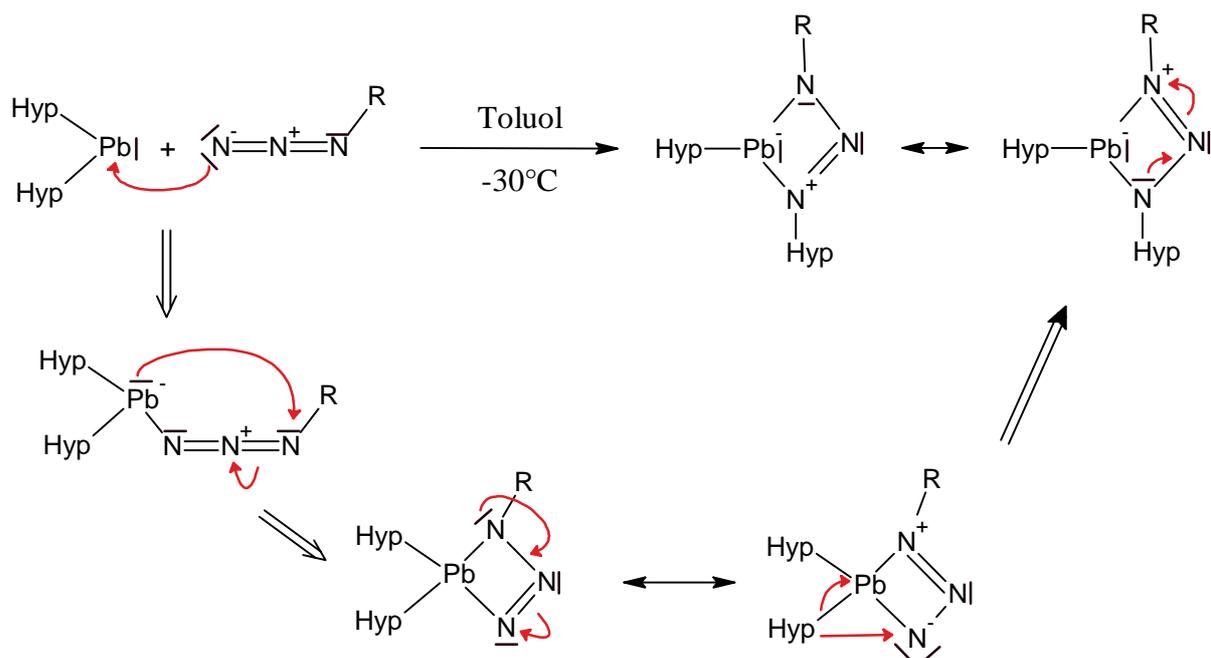


**Schema 3.** Bildung des (ArSCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb nach postulierter Adduktbildung mit CS<sub>2</sub> und nachfolgenden Umlagerungen (Ar = Bbt, Tbt) [19].

Die Kristallstrukturdaten zeigen deutliche Unterschiede in den Pb-S Bindungslängen, eine Pb-S-Bindung (266,9 pm bzw. 267,3 pm) ist signifikant kürzer als die andere (285,0 pm bzw. 288,3 pm). Dies lässt auf je eine starke und eine schwache Bindung des Liganden zum Zentralatom Blei schließen.

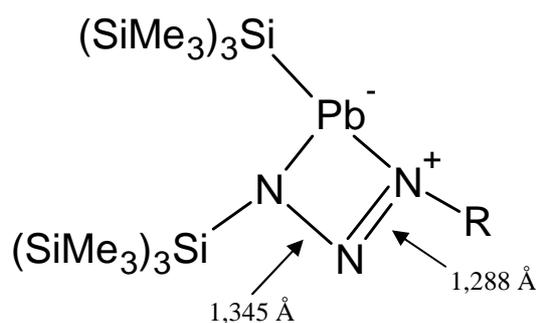
### Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten Lewis-Basen

Bei den von *Klinkhammer* [9],[17] durchgeführten Umsetzungen des Dihypersilylplumbylens mit den ambidenten Lewis-Basen Adamantylazid, Trimethylsilylazid und *tert*-Butylisocyanat wird ebenfalls eine primäre Adduktbildung zwischen dem Plumbylen und der ambidenten Lewis-Base vermutet. Daran schließen sich allerdings Umlagerungen der Hypersilylgruppe an, die zu heteroleptischen Blei(II)-Verbindungen führen. Kristallographisch konnte nur der Pb(II) triazenid-Komplex [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][N<sub>3</sub>(R)Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (R=Adamantyl, **X**) charakterisiert werden, während die Umsetzungen mit *tert*-Butylisocyanat und Trimethylsilylazid bisher nur spektroskopisch untersucht werden konnten.



**Schema 4.** Bildungsweg von  $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{N}_3(\text{R})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  (R=Adamantyl) [9].

Die N-N-Bindungen des entstehenden Pb(II) triazenid-Komplexes variieren in ihrer Länge, in Übereinstimmung mit der aufgeführten Lewis-Valenzstrichformel lässt sich eine kürzere (1,288 Å) von einer längeren NN-Bindung (1,345 Å) unterscheiden (**Schema 5**).



**Schema 5.** Bindungslängen des Pb(II) triazenids.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von Plumbylenen als Lewis-Säuren untersucht, wobei als Ausgangspunkt der Überlegungen Dihypersilylplumbandiyl gewählt wurde. Wie bereits dargestellt, verstärkt der elektropositive Hypersilylsubstituent die sauren Eigenschaften des divalenten Bleiatoms und sollte zu verhältnismäßig starken Addukten mit Lewis-Basen führen. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Pb-Si-Bindung sind neben der

primären Adduktbildung der Lewis-Base an das Tetrelatom Umlagerungsreaktionen durch Migration der Hypersilylgruppe zu erwarten. Erste Untersuchungen in dieser Richtungen in Umsetzungen des Dihypersilylplumbandiyls mit ambidenten Lewis-Basen (*Klinkhammer*) sollten im Rahmen dieser Arbeit vertieft werden.

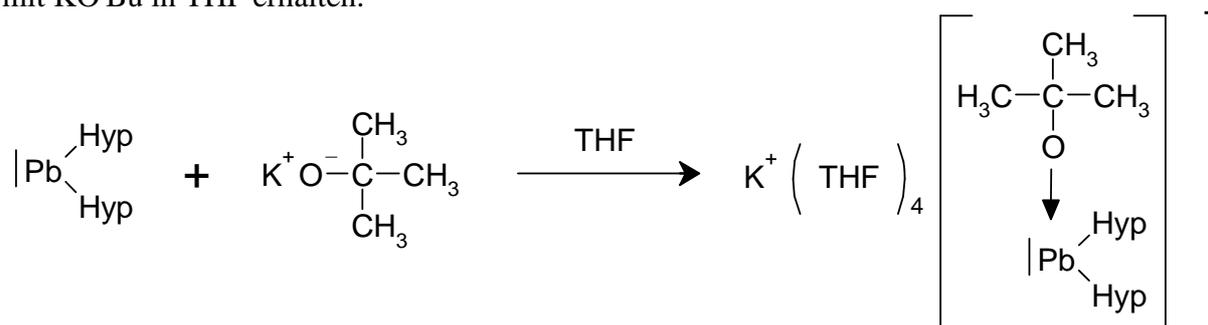
## B. Gang der Untersuchungen

### B.1 Reaktionen mit monodenten Lewis-Basen

In früheren Arbeiten von *Klinkhammer* und *Förster* wurde bereits die Bildung von Addukten des Dihypersilylplumbandiyls mit Lewis-Basen beschrieben und diese strukturell charakterisiert (CN<sup>t</sup>Bu, PMe<sub>3</sub> [9], Py, Bipy, Pip [16], THF, NH<sub>3</sub> [12]). In Übereinstimmung mit den bereits erwähnten quantenmechanischen Berechnungen führen die Umsetzungen von Dihypersilylplumbandiyl mit harten Lewis-Basen zu stabilen Addukten. Der Einfluss der Basenstärke des Nucleophils zeigt sich beispielsweise in den Addukten des PbHyp<sub>2</sub> (**I**) mit THF bzw. NH<sub>3</sub>. Im Vergleich zu NH<sub>3</sub> ist die Bindung der schwächeren Lewis-Base THF an das Plumbylen schwächer: In *n*-Pentan-Lösungen liegt PbHyp<sub>2</sub>·THF (**II**) im reversiblen Gleichgewicht mit freiem PbHyp<sub>2</sub> (**I**) und THF vor. Stabilere Addukte des PbHyp<sub>2</sub> (**I**) mit *O*-Nucleophilen sollten demzufolge mit stärkeren Lewis-Basen gebildet werden. Als Ausgangsverbindungen für die Umsetzungen wurden die voluminösen Lewis-Basen Kalium-*tert*-Butanolat (KO<sup>t</sup>Bu) und Kaliumisopropylphenolat (KOP<sup>i</sup>Pr) verwendet, um zusätzlich die Auswirkungen des vergrößerten Raumanpruches auf den Reaktionsablauf und die Produktbildung zu untersuchen.

#### B.1.1 Synthese von [K(THF)<sub>4</sub>][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu] (**1**)

[K(THF)<sub>4</sub>][Pb{Si(Si(Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu] (**1**) wurde bei der Umsetzung des Dihypersilylplumbylens mit KO<sup>t</sup>Bu in THF erhalten.



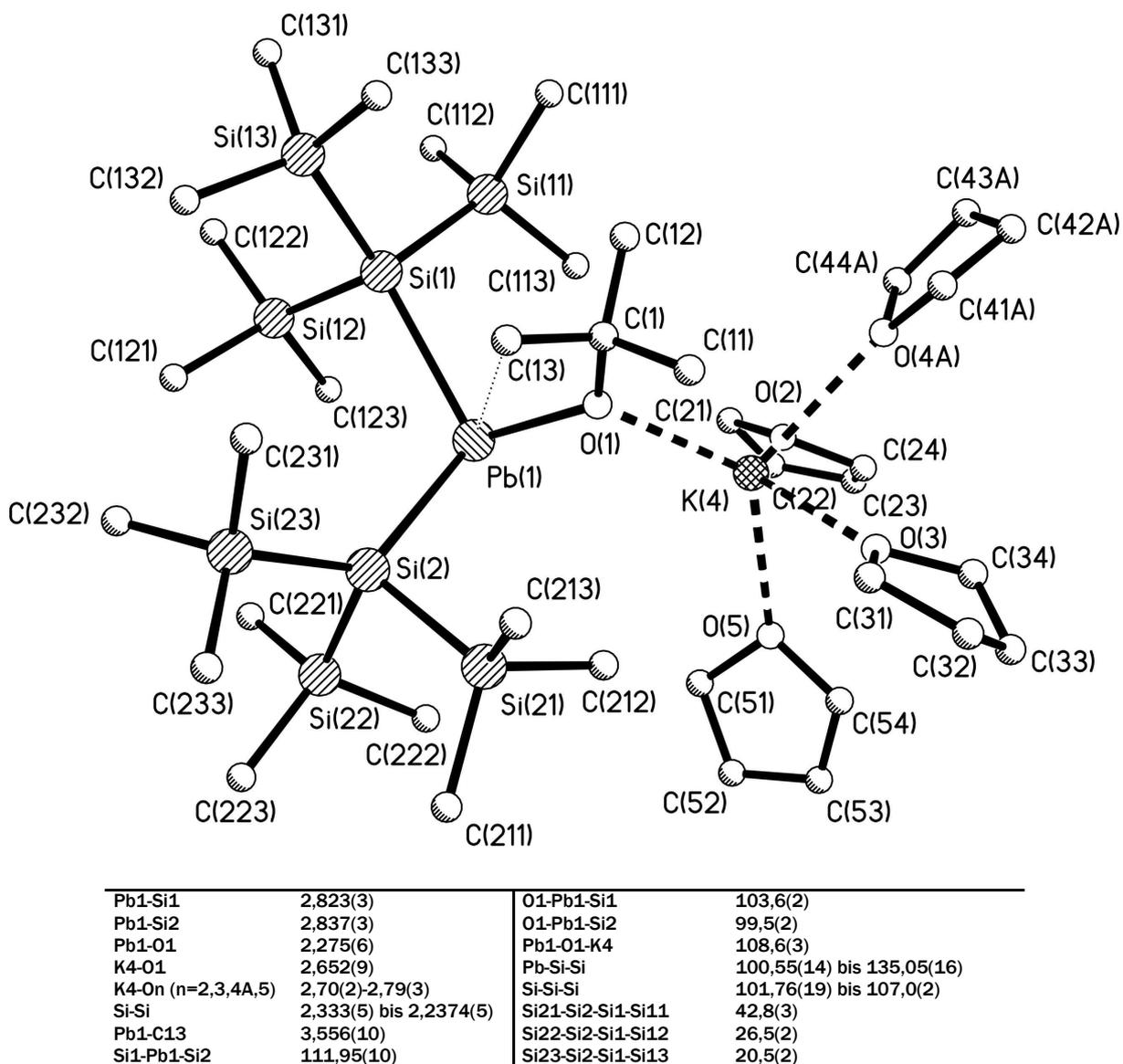
Schema 6.

Die beste Reaktionsausbeute lies sich erzielen, wenn der sich sofort intensiv rot färbende Reaktionsansatz nur für kurze Zeit (ca. 15 Minuten) bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde anschließend im dynamischen Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoffbrei mit kaltem *n*-Pentan aufgenommen. Diese Vorgehensweise verhinderte weitgehend die Weiterreaktion des primär gebildeten Adduktes.

Nach Einengen des Ansatzes und Kristallisation in *n*-Pentan fällt das Produkt in Form von roten bis rotbraunen Kristallen aus. Die Präparation eines Kristalls erwies sich, möglicherweise aufgrund des hohen Lösungsmittelgehaltes, als sehr problematisch. Daher musste die Röntgenstrukturanalyse mit einem mäßig geeigneten, verzwilligten Exemplar durchgeführt werden.

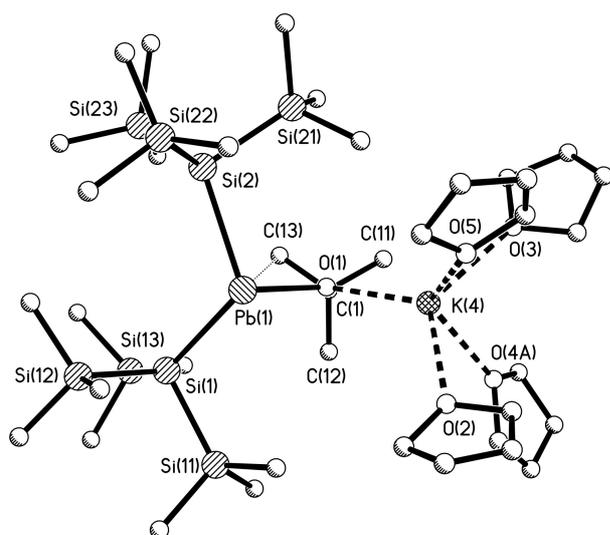
### B.1.2 Einkristallstrukturanalyse von $[K(THF)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu]$ (1)

Im Kristall liegt  $[K(THF)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu]$  (1) als Kontaktionenpaar mit vier kokristallisierten Molekülen THF vor (**Abbildung 3**). Die THF-Moleküle sind jeweils einfach lagefehlgeordnet. Das addierte *tert*-Butanolat steht sterisch günstig zwischen den Hypersilylresten und dem  $K(THF)_4^+$ -Komplex.

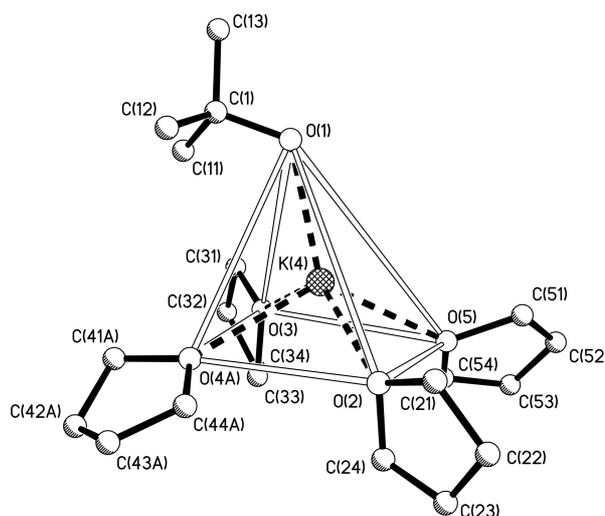


**Abbildung 3:** Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung 1.

Der Pb-O-Abstand von 2,28 Å ist aufgrund der erhöhten Basizität des *tert*-Butanolats erheblich kürzer als in vergleichbaren THF-Addukten literaturbekannter Plumbylene ([ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$  (**II**): 2,53 Å [12]; 2,4,6-( $\text{F}_3\text{C}$ ) $_3\text{H}_2\text{C}_6\text{S}_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$  (**IV**): 2,50 Å [20];  $\text{Pb}[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{CO}\}_3]_2\cdot\text{THF}$ : 2,75 Å [21] (**V**)). Über sein freies Elektronenpaar ist das Sauerstoffatom zusätzlich mit einem Kalium-Ion verbunden (K-O-Bindungsabstand: 2,65 Å), welches seinerseits von 4 weiteren THF-Molekülen koordiniert wird. Die Koordinationsumgebung des Kalium-Ions lässt sich insgesamt als verzerrte quadratische Pyramide beschreiben (**Abbildung 5**).



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **1**, Blick entlang der O1-C1-Bindungsachse.



**Abbildung 5.** Koordinationsumgebung des Kalium-Ions von **1**.

Auffällig sind die im Vergleich zu  $\text{PbHyp}_2$  (**I**) stark verlängerten Pb-Si-Bindungen (**1**: 2,82 Å, 2,84 Å;  $\text{PbHyp}_2$  (**I**): 2,70 Å). Dies lässt sich auf die große sterische Überfrachtung des Bleis durch den voluminösen *tert*-Butanolat-Rest zurückführen. In analoger Weise lassen sich die erheblichen Aufweitungen der O-Pb-Si-Bindungswinkel deuten (O1-Pb1-Si1: 103,6°; O1-Pb1-Si2: 99,5°). Diese liegen deutlich über den in [ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$  (**II**) (O-Pb-Si: 93,32° bzw. 96,30°) oder 2,4,6-( $\text{F}_3\text{C}$ ) $_3\text{H}_2\text{C}_6\text{S}_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$  (**IV**) (O-Pb-S: je 91,9°) gefundenen Werten.

Die voluminösen Silylsubstituenten sind gegen die Pb-Si-Bindung gekippt, was an den stark gestauchten bzw. aufgeweiteten Pb-Si-Si-Bindungswinkeln deutlich wird (**1**: 100,55° bis 135,05°;  $\text{PbHyp}_2$  (**I**): 98,3° bis 129,2°). Die Si-Si-Si-Bindungswinkel sind gestaucht, ihre Werte liegen unterhalb der des Tetraederwinkels (101,76° bis 107,0°).

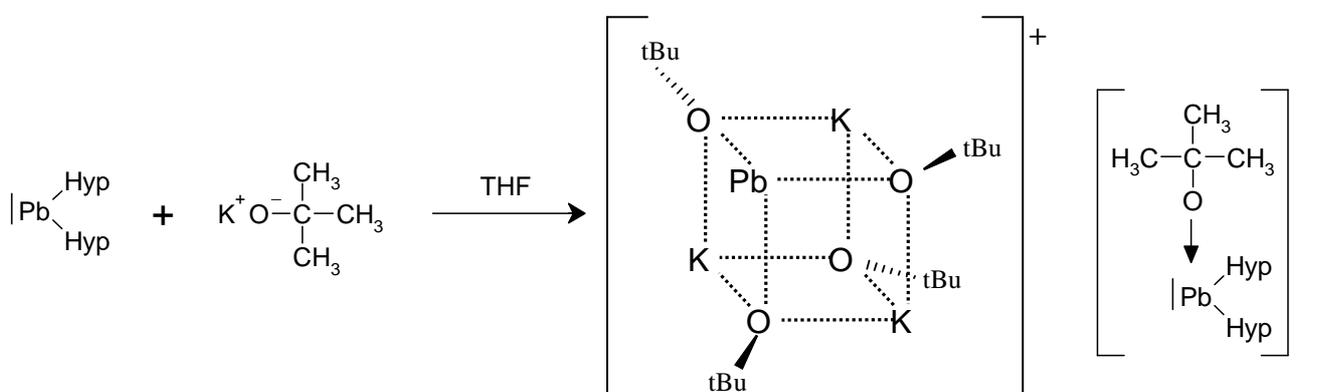
**Tabelle 2.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**.

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>95</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>5</sub> KPb	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1103,15	Daten/Parameter	15131/662
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,048
Kristallsystem	triklin	R1	0,0900 / 0,2374
Raumgruppe	P	wR2	0,1575 / 0,1924
Metrik [Å, °]			
a	13,4605(13)	α	70,131(6)
b	14,0056(13)	β	75,356(6)
c	19,1710(19)	γ	63,093(4)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

### B.1.3 Synthese von $[\text{K}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{O}^t\text{Bu}] \cdot 3 \text{ Toluol}$ (**2**)

In analoger Weise zur Synthese von **1** wurde KO<sup>t</sup>Bu mit PbHyp<sub>2</sub> in THF bei -30°C umgesetzt. Der intensiv rot gefärbte Reaktionsansatz wurde bei -20°C über Nacht gelagert, entstandener Feststoff mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gelöst. Nach mehrwöchiger Lagerung bei 5°C wurde der rote ölige Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels Benzol mit Toluol aufgenommen und bei -60°C gelagert. Über Nacht wurden wenige Kristalle von  $[\text{K}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{O}^t\text{Bu}] \cdot 3 \text{ Toluol}$  (**2**) erhalten. Die vereinfachte, nicht eingerichtete Reaktionsgleichung ist in **Schema 7** wiedergegeben.



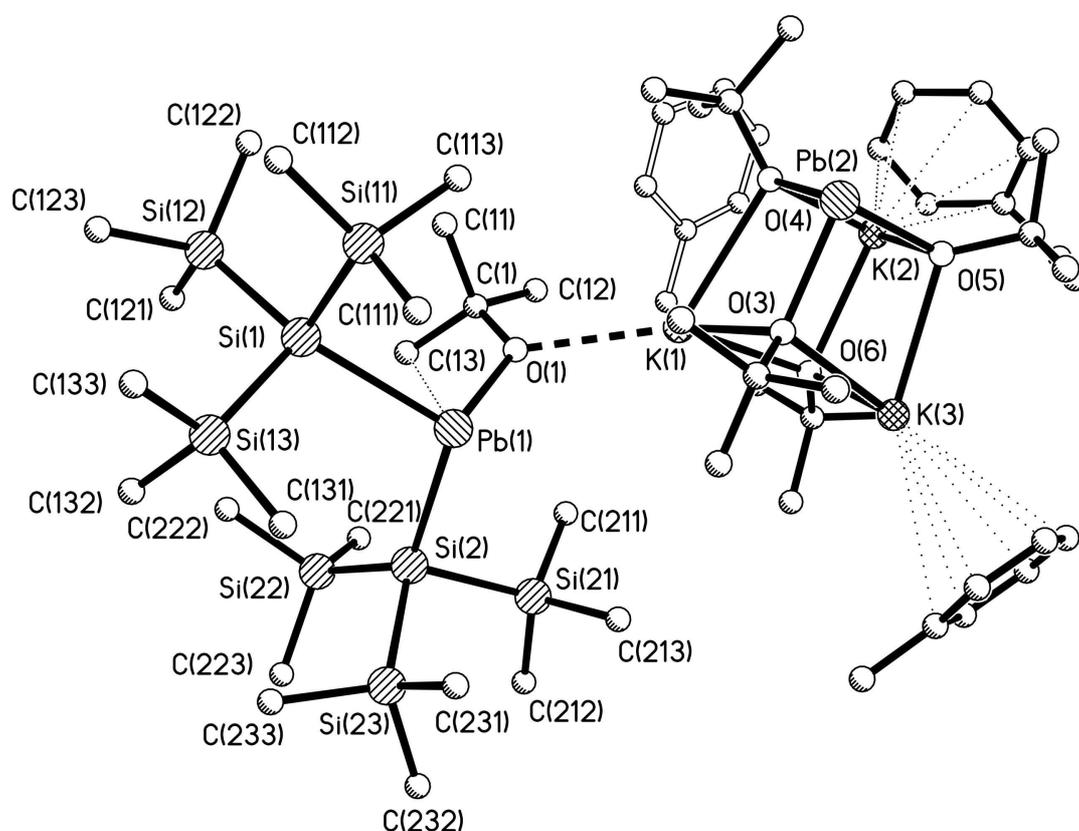
**Schema 7.**

### B.1.4 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{O}^t\text{Bu}] \cdot 3 \text{ Toluol}$ (**2**)

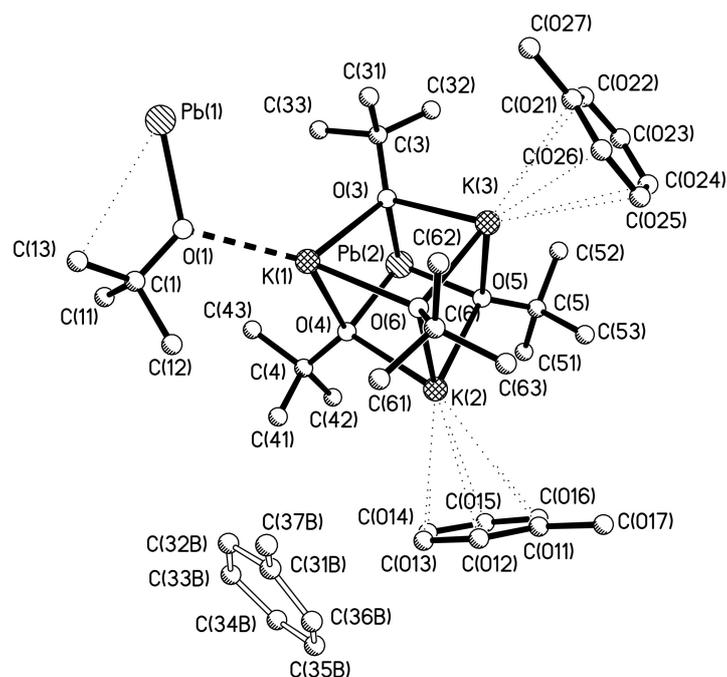
Verbindung **2** liegt im Kristall als Kontaktpaar mit drei Molekülen Toluol als Kokristallat vor. Das Kation ist würfelförmig aufgebaut, analog der Struktur des tetrameren Kalium-*tert*-butanolats. Im Unterschied zu diesem ist ein Kaliumatom formal durch ein Bleiatom ersetzt, Blei und Kaliumatome bilden ein Tetraeder und besetzen alternierend mit den ebenfalls tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen die Ecken eines verzerrten Würfels. Zwei der drei Kaliumatome des Würfels besitzen jeweils als zusätzlichen Liganden einen η<sup>6</sup>-

gebunden Phenylring eines Toluol-Moleküls. Durch die Wechselwirkung des  $\pi$ -Elektronensystem mit den elektropositiven Metallatomen kommt es zur Verzerrung des würfelförmigen Grundkörpers, die man sich durch nach außen gerichtetes „Zupfen“ an den Metallatomen vorstellen kann (**Abbildung 7**). In gleicher Weise führt die Koordination von K(1) an das Sauerstoffatom des an das Dihypersilylplumbylen addierten *tert*-Butanolat-Restes zur Verlängerung des K1-On-Abstandes ( $n=1-3$ ).

Neben den bereits erwähnten koordinierenden Toluol-Molekülen liegt ein weiteres Lösungsmittel-Molekül einfach fehlgeordnet in der Elementarzelle vor.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur von Verbindung 2 in Gesamtansicht.



**Abbildung 7.** Molekülstruktur des Kations  $[K_3Pb(O^tBu)_4]^+$  der Verbindung **2**, Kontaktstelle zum Anion ist über  $^tBuO(1)-Pb(1)$  angedeutet.

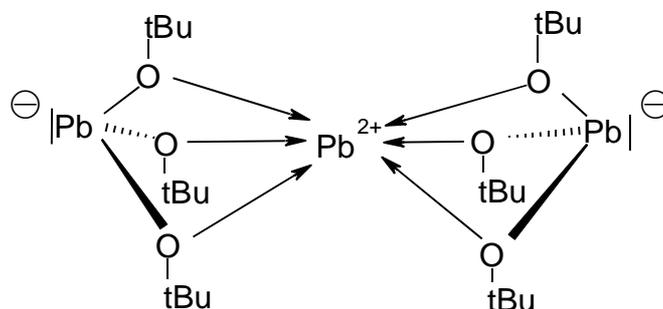
Pb1-Si1	2,849(2)	C1-O1-K1	118,9(4)
Pb1-Si2	2,839(2)	Pb1-Si1-Si	97,81(9) bis 135,55(11)
Pb1-O1	2,241(5)	Pb1-Si2-Si	102,66(9) bis 129,96(11)
Pb2-On (n=3-5)	2,203(5)-2,217(5)	Si1n-Si1-Si1n (n=1-3)	102,88(12) bis 105,14(12)
K1-O1	2,688(5)	Si2n-Si2-Si2n (n=1-3)	101,15(12) bis 107,15(12)
Si-Si	2,346(3) bis 2,362(3)	Si21-Si2-Si1-Si11	-40,2(2)
Pb1-C13	3,524(9)	Si22-Si2-Si1-Si12	-16,74(14)
Si1-Pb1-Si2	110,41(6)	Si23-Si2-Si1-Si13	-22,19(12)
O1-Pb1-Si1	106,12(15)	C3n-C3-C5-C5n (n=1-3)	-2,4(11) bis 1,6(11)
O1-Pb1-Si2	101,00(13)	C4n-C4-C6-C6n (n=1-3)	-21,1(10) bis -5,7(10)
Pb1-O1-K1	114,0(2)	C4n-C4-C5-C5n (n=1-3)	-2,0(12) bis -4,9(10)
C1-O1-Pb1	126,6(4)	C3n-C3-C6-C6n (n=1-3)	-4,3(10) bis -18,2(10)

Ausgewählte Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **2**.

Das  $[K_3Pb(O^tBu)_4]^+$ -Kation ist in einigen Punkten strukturverwandt mit den bekannten Pb(II) dialkoxiden  $[Pb_3-(\mu-O^tBu)_6]$  (**VI**) (W.E. Buhro et al. [22]) und  $(C_5H_5)Pb(\mu_2-O^tBu)_2Sn(O^tBu)$  (**VII**) (M. Veith et al. [23]).

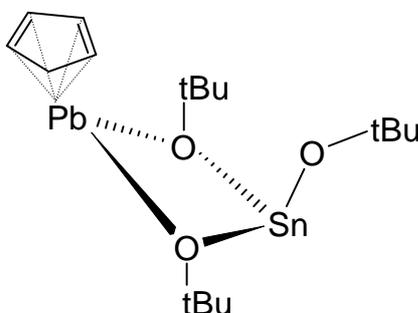
In der erst genannten Verbindung liegen zwei verschiedene Pb-O-Bindungslängen vor: Das zentrale  $Pb^{2+}$ -Ion wird 6-fach von verbrückenden *tert*-Butoxy-Liganden koordiniert. Die zentralen Pb-O-Bindungen weisen eine Länge von 2,55  $\text{\AA}$  auf und wurden als dative Bindungen klassifiziert. Dem gegenüber bilden die beiden peripheren Bleiatome jeweils eine trigonale Pyramide mit drei Alkoxid-Liganden. Das freie Elektronenpaar des Bleis ist stereochemisch aktiv und weist nach außen (axiale Positionen). Die Pb-O-Bindungslänge liegt mit 2,17  $\text{\AA}$  deutlich unterhalb des Wertes der zentralen Pb-O-Bindung und wurde als kovalente Bindung eingeordnet.

Diesen Bindungsvorstellungen gemäß weist das zentrale Bleiatom eine zweifach positive Formalladung auf, die beiden peripheren Bleiatome sind jeweils einfach negativ formal geladen.



**Abbildung 8.** Struktur des  $[\text{Pb}_3-(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_6]$ -Moleküls **VI** nach *Buhro et al* [22].

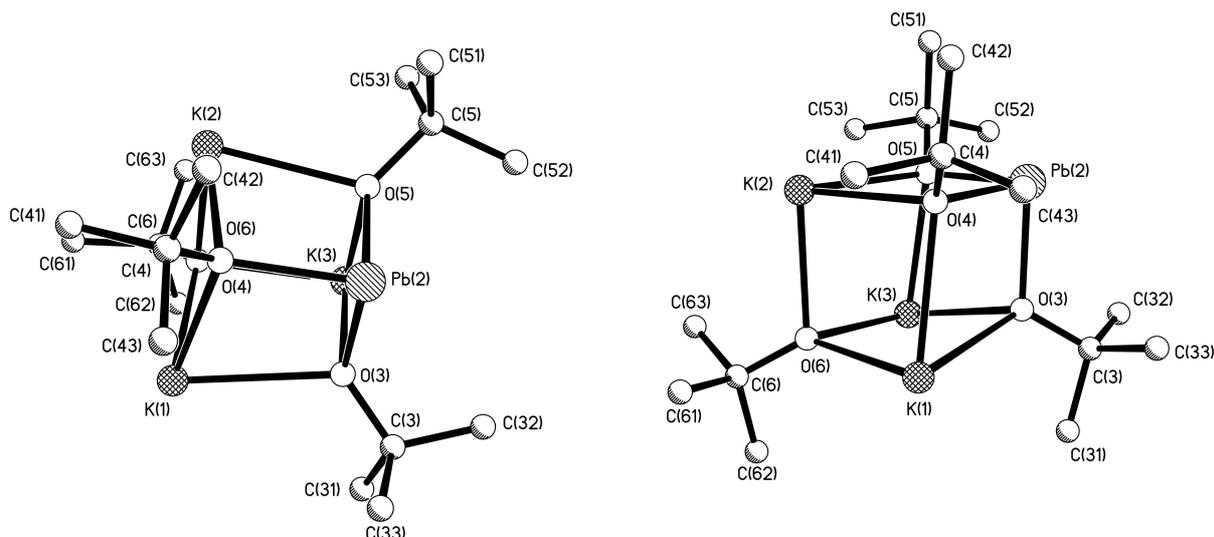
Das  $\text{PbSnO}_2$ -Grundgerüst der Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pb}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})$  weist eine annähernd planare Gestalt auf. Die Metallatome sind pyramidal koordiniert und besitzen jeweils ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar. Die verbrückenden *tert*-Butoxy-Gruppen des  $\text{PbSnO}_2$ -Grundgerüsts sind zueinander ekliptisch angeordnet, der Pb-O- bzw. Sn-O-Bindungsabstand beträgt 2,36 Å (Pb-O) bzw. 2,04 Å (Sn-O).



**Abbildung 9.** Struktur von  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pb}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})$  (**VII**) [23].

Die Pb-O-Bindungsabstände des Kations der Verbindung **2** betragen 2,20-2,22 Å und entsprechen damit in etwa den kovalenten Pb-O-Bindungen in **VI**.

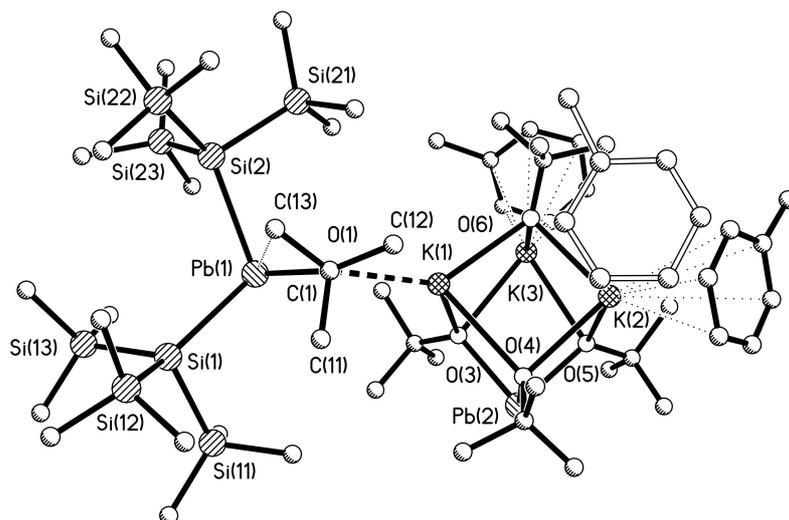
In Analogie zu **VI** und **VII** ist Blei pyramidal koordiniert und besitzt ein stereochemisch aktives Elektronenpaar in axialer Position. Die *tert*-Butoxy-Gruppen von **2** sind ebenso wie die in Verbindung **VII** ekliptisch angeordnet (**Abbildung 10**).



**Abbildung 10.** Ekliptische Anordnung der *tert*-Butoxy-Gruppen; Blick entlang Pb(2)-K(3) bzw. O(4)-O(5).

Die Bindungslänge zwischen K und O des würfelförmigen Grundgerüsts liegen in einem Bereich von 2,55 Å bis 2,83 Å und damit etwa in derselben Größenordnung wie in der tetramer aufgebauten Ausgangsverbindung KO<sup>t</sup>Bu (Atomabstand K-O: 2,56 Å) [24].

In Analogie zu **1** steht das addierte *tert*-Butanolat-Ion sterisch günstig auf Lücke zwischen den sperrigen Hypersilylresten und dem [K<sub>3</sub>Pb(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Kation. Der Pb-O-Abstand ist mit 2,24 Å fast identisch mit der dazu äquivalenten Bindung in Verbindung **1**.



**Abbildung 11.** Molekülstruktur von **2**, Blick entlang der O1-C1-Bindungsachse.

Die Pb-Si-Bindungslängen sind ungewöhnlich lang (Pb1-Si1: 2,85 Å bzw. Pb1-Si2: 2,84) und liegen in derselben Größenordnung wie bei **1**. Die große sterische Überfrachtung des Pb1-Atoms führt zu einer extremen Aufweitung der O-Pb-Si-Bindungswinkel (O1-Pb1-Si1: 106,12° bzw. O1-Pb1-Si2: 101,00°), die die entsprechenden Winkel in **1** noch etwas

übertreffen. Dies ist offensichtlich auf den größeren Raumbedarf des  $[\text{K}_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^+$ - Kations im Vergleich zum  $\text{K}(\text{THF})_4^+$ -Kation bei Verbindung **1** zurückzuführen.

Entsprechend **1** sind die raumerfüllenden Silylsubstituenten gegen die Pb-Si-Bindungsachse gekippt, die Pb-Si-Si-Bindungswinkel liegen daher stark gestaucht bzw. aufgeweitet vor ( $97,81^\circ$  bis  $135,55^\circ$ ). Dementsprechend weichen die Si-Si-Si-Bindungswinkel der Verbindung **2** ( $101,15^\circ$  bis  $107,15^\circ$ ) in dem gleichen Maße vom Tetraederwinkel ab wie die analogen Bindungswinkel in **1**.

**Tabelle 3.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2**.

Summenformel	$\text{C}_{59}\text{H}_{123}\text{Si}_8\text{O}_5\text{K}_3\text{Pb}_2$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1668,97	Daten/Parameter	21098/760
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,973
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0517 / 0,1220
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1196 / 0,1489
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	13,3514(3)	$\alpha$	90
b	24,8721(7)	$\beta$	105,8490(10)
c	26,5871(8)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

### B.1.5 Weitere Untersuchungen zur Umsetzung von $\text{PbHyp}_2$ mit $\text{KO}^t\text{Bu}$

In zahlreichen weiteren Versuchsansätzen führte die Reaktion des  $\text{PbHyp}_2$  (**I**) mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  zu komplizierten Produktgemischen, deren Isolierung und Charakterisierung nur teilweise gelang. Neben den zuvor beschriebenen *tert*-Butanolat-Addukten **1** und **2** wurden in den NMR-Spektren zum Teil erhebliche Mengen weiterer, nicht trivialer Reaktionsprodukte gefunden, die sich allerdings nicht eindeutig identifizieren lassen.

Bei einer Umsetzung des in Toluol gelösten  $\text{PbHyp}_2$  (**I**) mit einer Suspension aus  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und Dibenzo-18-krone-6 in Toluol, die über eine halbe Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt wird, zeigt sich im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches eine charakteristische, zu hohem Feld verschobene Resonanz ( $\delta = -193,3$  ppm; zum Vergleich:  $\text{K-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ :  $^{29}\text{Si}$ :  $-185,7$  ppm) (**Abbildung 12**).

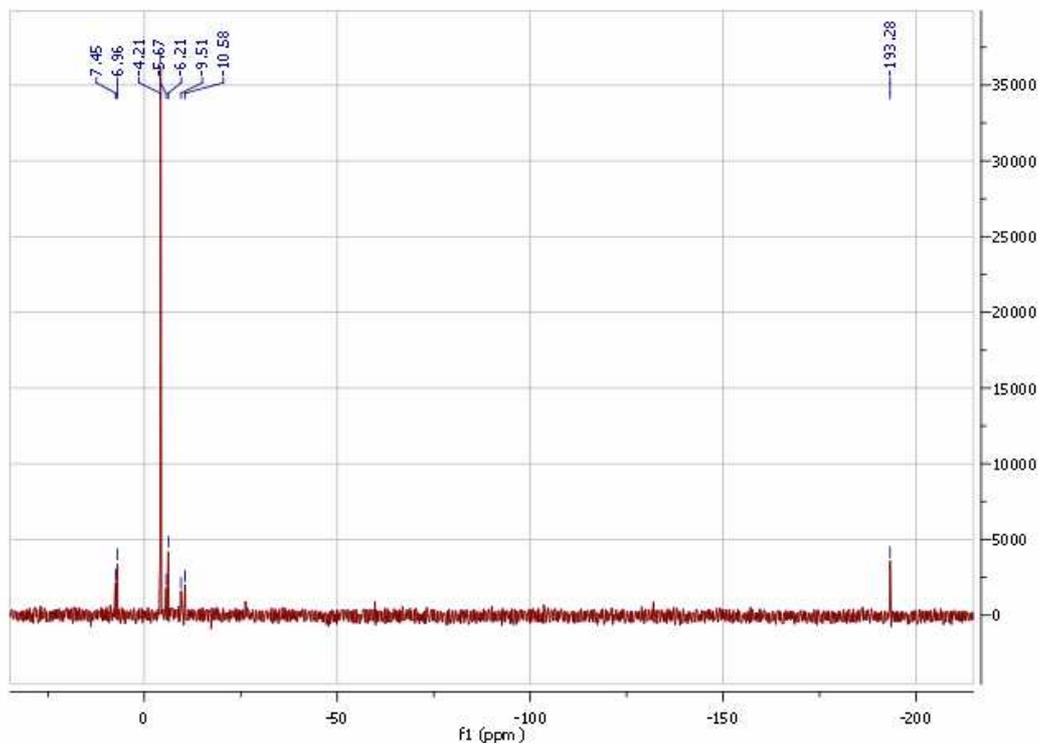
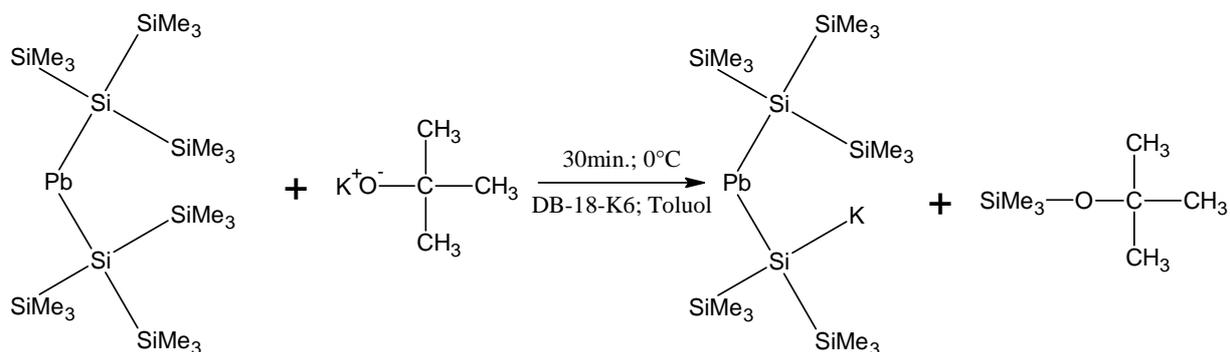


Abbildung 12. Charakteristische  $^{29}\text{Si}$ -Hochfeld-Resonanz des Reaktionsumsatzes von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  mit  $\text{PbHyp}_2$ .

Die im Vergleich zur Synthese der Addukte **1** bzw. **2** erhöhte Temperatur des Versuchsansatzes führt möglicherweise – in Analogie der Synthese von  $\text{KHyp}$  aus  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ <sup>(i)</sup> – zur Migration einer Trimethylsilylgruppe unter gleichzeitiger Metallierung eines zentralen Siliciumatoms (Schema 8).

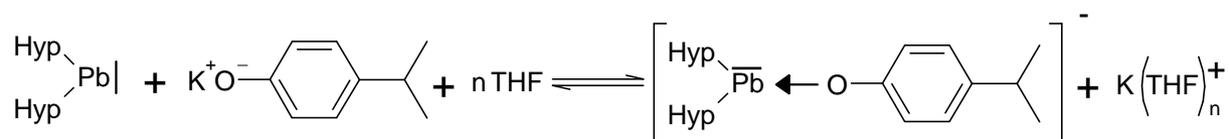


Schema 8.

<sup>i</sup>  $\text{KO}^t\text{Bu} + \text{Si}(\text{SiMe}_3)_4 \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-O}^t\text{Bu} + \text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [95]

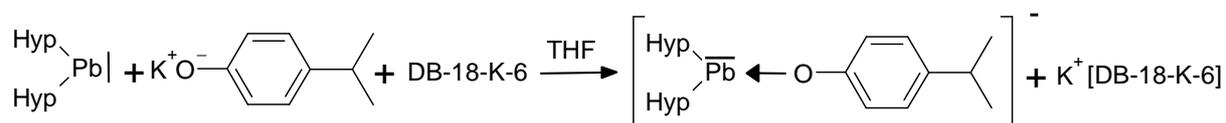
**B.1.6 Synthese von  $\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{OPh}^i\text{Pr}] \cdot 6 \text{ THF}$  (**3**)**

In analoger Vorgehensweise wie bei der Synthese von **1** wurde Dihypersilylplumbylen (**I**) mit in THF gelöstem  $\text{KOPh}^i\text{Pr}$  umgesetzt. Der sich rotbraun verfärbende Versuchsansatz konnte allerdings nicht zur Kristallisation gebracht werden, da sich beim Abkondensieren des Lösungsmittels das Edukt  $\text{PbHyp}_2$  (**I**) gemäß des im nachfolgendem Schema dargestellten reversiblen Gleichgewichts zurückbildete.



Schema 9.

Durch Verwendung des Kronenethers Dibenzo-18-krone-6, der  $\text{K}^+$ -Ionen stärker zu koordinieren vermag, konnte dieses Problem umgangen werden. Eine entsprechende Suspension von  $\text{KOPh}^i\text{Pr}$  und Dibenzo-18-krone-6 in Diethylether wurde mit in Diethylether gelöstem  $\text{PbHyp}_2$  (**I**) umgesetzt. Beim Einengen des Reaktionsansatzes bleibt somit **3** erhalten, das Salz kann durch Waschen mit *n*-Pentan von nicht verbrauchten  $\text{PbHyp}_2$ -Resten abgetrennt werden. Die Kristallisation in THF führt bei  $-60^\circ\text{C}$  zur Abscheidung von gelben, blättchenförmigen Kristallen.



Schema 10.

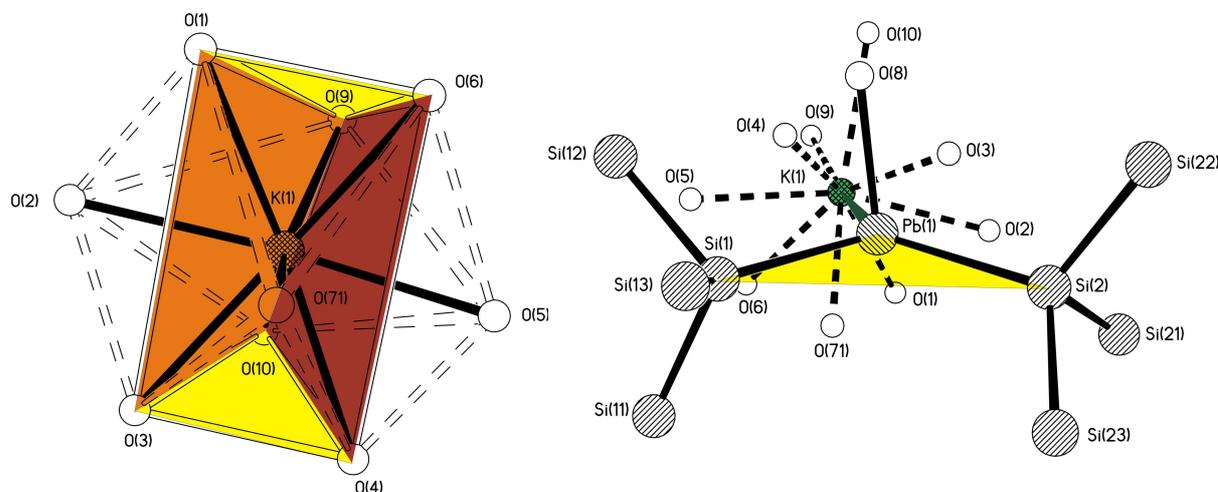
**B.1.7 Einkristallstrukturanalyse von  $\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{OPh}^i\text{Pr}] \cdot 6 \text{ THF}$  (**3**)**

Die Kristallstrukturanalyse ergab eine einfache Lagefehlordnung des Moleküls (Anteil: 77,158 %), wobei sich nur die für Lage 1 erhaltenen Daten für eine eingehende Strukturdiskussion eignen. Die sich anschließenden Ausführungen beziehen sich daher ausschließlich auf diese Lage.

Verbindung **3** liegt im Kristall als getrenntes Ionenpaar mit sechs Molekülen THF als Kokristallisat vor. Die nicht das Kalium-Ion koordinierenden kokristallisierten THF-Moleküle wurden als Cyclopentan verfeinert.

Die Koordinationszahl des Kations ist ungewöhnlich hoch, es wird sechsfach durch den Kronenether und zusätzlich dreifach durch THF koordiniert. Die Koordinationsgeometrie lässt

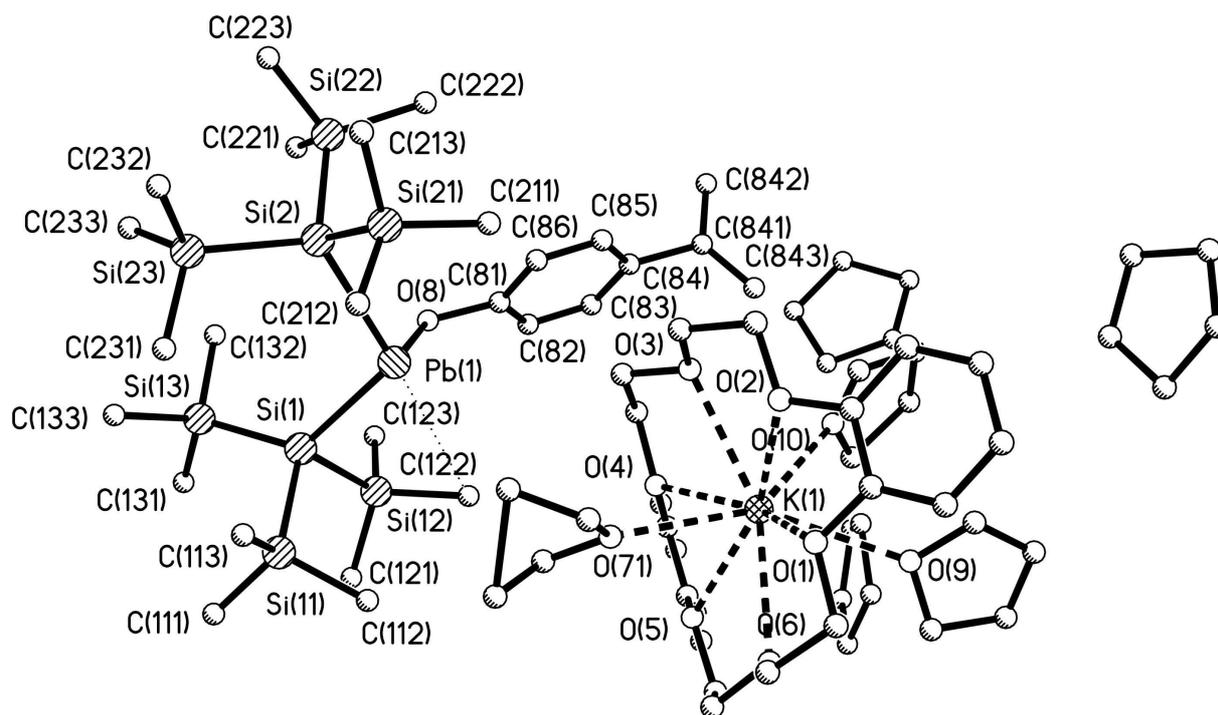
sich als verzerrtes, dreifach überkappedes trigonales Prisma beschreiben mit den überkappenden Sauerstoffatomen O2, O5 und O71 (**Abbildung 13**).



**Abbildung 13.** Koordinationsumgebung und Position des Kalium-Ions relativ zu PbHyp<sub>2</sub> in Verbindung **3**.

Im Kristall liegt das Kalium-Kation näherungsweise auf einer durch die Atome Si1, Pb1 und Si2 aufgespannten Ebene, in der Verlängerung der Winkelhalbierenden, die durch die Bindungen Pb1-Si1 und Pb1-Si2 definiert wird (**Abbildung 13**). Das an das Bleiatom gebundene Isopropylphenolat befindet sich aus sterischen Gründen in einiger Entfernung dieser gedachten Verbindungslinie zwischen Pb1 und K1. Das Sauerstoffatom O8 des Liganden liegt näherungsweise im rechten Winkel zu der durch Pb1, Si1, Si2 aufgespannten Ebene. Der Bindungswinkel O8-Pb1-Si1 ist ungefähr 90°, was auf eine fast ausschließliche Beteiligung des freien p-Orbitals des Bleiatoms an der Pb-O-Bindung schließen lässt. Der O8-Pb1-Atomabstand liegt mit 2,32 Å etwas über der Summe der Kovalenzradien für eine Blei-Sauerstoff-Einfachbindung (2,07 Å) [25].

Die Abstände zwischen Pb1 und Si1 bzw. Pb1 und Si2 sind in etwa gleich groß (2,74 Å bzw. 2,81 Å) und etwas kürzer als die entsprechenden Atomabstände in den Verbindungen **1** und **2**. Die im Vergleich zu **1** und **2** augenscheinlich etwas geringere sterische Überfrachtung des Bleiatoms zeigt sich auch in den Pb-Si-Si-Bindungswinkeln. Die Varianz in den betreffenden Winkeln (97,24° bis 129,49°) fällt mit etwa 32,3° etwas geringer aus als bei den Verbindungen **1** und **2** (Varianzen: ca. 34,5° bzw. 37,8°).



Pb1-Si1	2,744(3)	Pb1-Si1-Si12	100,56(14)
Pb1-Si2	2,814(3)	Pb1-Si1-Si13	129,49(16)
Pb1-O8	2,321(9)	Pb1-Si2-Si21	97,24(19)
Si-Si	2,342(5) bis 2,372(5)	Pb1-Si2-Si22	118,70(19)
Pb1-C122	3,800(13)	Pb1-Si2-Si23	119,01(18)
Pb1-C86	3,585(15)	Si-Si1-Si	101,85(18) bis 110,82(19)
Si1-Pb1-Si2	109,96(10)	Si-Si2-Si	106,2(2) bis 107,7(3)
O8-Pb1-Si1	87,5(3)	Si11-Si1-Si2-Si21	41,7(3)
O8-Pb1-Si2	101,1(3)	Si12-Si1-Si2-Si22	57,0(3)
Pb1-O8-C81	115,2(8)	Si13-Si1-Si2-Si23	49,3(2)
Pb1-Si1-Si11	106,18(16)		

**Abbildung 14.** Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **3**, Lage 1 in Gesamtansicht.

**Tabelle 4.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**.

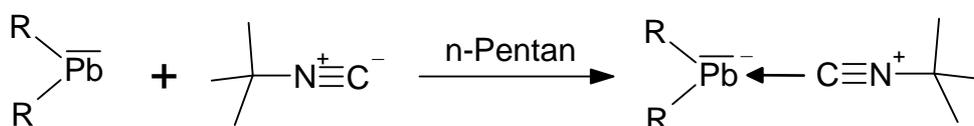
Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{90}\text{Si}_8\text{O}_4\text{PbK}$	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1094,12 g/mol	Daten/Parameter	9754/685
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,521
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0724/ 0,1831
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1142/ 0,2044
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	14,168(3)	$\alpha$	90
b	32,822(7)	$\beta$	102,767(5)
c	20,121(4)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

**B.1.8 Synthese von  $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$  (**4**)**

Die Umsetzung von in *n*-Pentan gelöstem  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$  (**IX**) mit einem Überschuss  $^t\text{BuNC}$  führt zur fast quantitativen Bildung des *tert*-Butylisonitril-Adduktes **4**. Die thermische Stabilität der Ausgangsverbindung  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$  (**IX**) erlaubt eine Reaktionsführung bei erhöhten Temperaturen (30°C) ohne nennenswerten Zerfall des eingesetzten Plumbylens.

Der dunkelrote Reaktionsansatz kann durch Einengen im Vakuum bis zur Trockne von überschüssigem  $^t\text{BuNC}$  befreit werden, die Kristallisation in *n*-Pentan bei -60°C bringt über Nacht dunkelrote blättchenförmige Kristalle der Verbindung **4**.

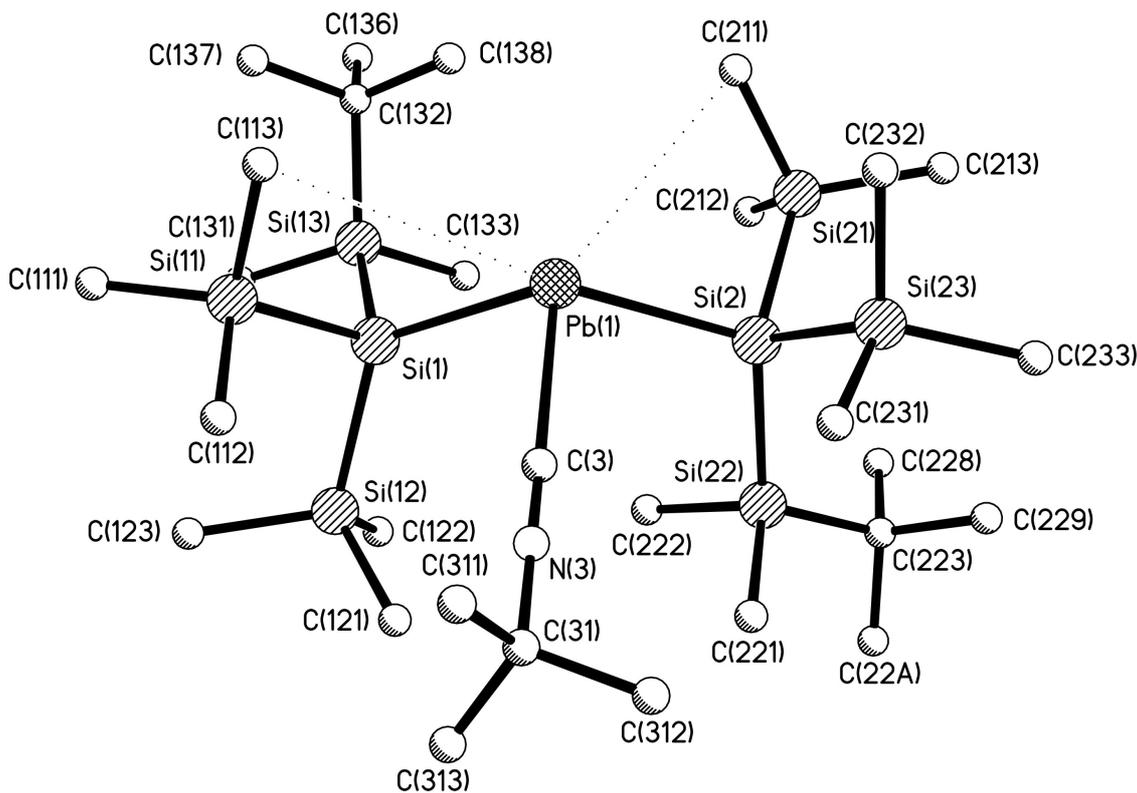


Schema 11.

**B.1.9 Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$  (**4**)**

$[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$  (**4**) liegt monomer im Feststoff vor. Die gefundenen Strukturparameter ähneln stark den entsprechenden Werte der strukturverwandten Verbindung **VIII**. Die Pb1-Si1- bzw. Pb1-Si2-Bindungen sind in **4** aufgrund der im Vergleich zu **VIII** etwas voluminöseren Hypersilylgruppen geringfügig länger als in Verbindung **VIII** (**4**: Pb1-Si: 2,78 Å bzw. 2,76 Å; **VIII**: Pb1-Si: 2,75 Å bzw. 2,73). Die Atomabstände Pb1-C3 (2,50 Å), C3-N3 (1,14 Å), N3-C31 (1,47 Å) bei Verbindung **4** sind praktisch identisch mit denen in **VIII** (2,50 Å, 1,14 Å bzw. 1,48 Å). Der Winkel Pb1-C3-N3 ist mit 169,9° um einiges spitzer als der entsprechende Winkel in **VIII** (174,8°). Für die Si-Pb1-C3-Bindungswinkel findet man analog zu **VIII** Werte von ca. 90° (Si1-Pb1-C3: 90,50°, Si2-Pb1-C3: 92,64°), was für eine fast ausschließliche Beteiligung des p-Orbitals des Bleiatoms an der Bindung des Isonitril-Liganden spricht.

Die bei Förster beschriebenen agostischen Wechselwirkungen [12] zwischen den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen und dem Bleizentrum der Ausgangsverbindung **IX** finden sich in Verbindung **4** nicht mehr. Während in **IX** die *tert*-Butylgruppen zum zentralen Bleiatom hin orientiert sind, sind diese im Isonitril-Addukt, aufgrund des am zentralen Bleiatom koordinierten voluminösen Liganden, dem Bleiatom abgewandt.



Pb1-Si1	2,7791(10)	Si1-Pb1-C3	90,50(10)
Pb1-Si2	2,7612(10)	Si2-Pb1-C3	92,64(10)
Pb1-C3	2,497(5)	Pb1-C3-N3	169,9(4)
C3-N3	1,141(5)	C3-N3-C31	177,9(5)
N3-C31	1,467(6)	Pb1-Si1-Si1n (n=1-3)	96,45(4) bis 125,49(5)
Pb1-C113	3,839(4)	Pb1-Si2-Si2n (n=1-3)	99,48(5) bis 116,(5)
Pb1-C211	3,865(5)	Si-Si1-Si	102,98(6) bis 111,64(6)
Si1-Pb1-Si2	118,16(3)	Si-Si2-Si	103,82(6) bis 118,02(6)

Abbildung 15. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung 4.

Tabelle 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 4.

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{75}\text{Si}_8\text{NPb}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	869,81 g/mol	Daten/Parameter	10919/402
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,873
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0344/0,0645
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,0646/0,0708
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	14,9636(5)	$\alpha$	90
b	13,3000(5)	$\beta$	93,372(2)
c	23,4495(7)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

### B.1.10 Vergleich der Strukturparameter ausgewählter Lewis-Base-Addukte von Plumbylenen

Die Strukturparameter der Lewis-Base-Addukte **1-4** spiegeln die sterische Überfrachtung dieser Verbindungen im Vergleich zu den unkoordinierten Plumbylenen **I** und **IX** wider. Die Pb-Si- Bindungen sind deutlich länger und streuen innerhalb der jeweiligen Verbindung stärker als in den entsprechenden Ausgangsverbindungen **I** und **IX**. In besonderem Maße lässt sich dies für die Moleküle **1** und **2**, den Addukten des Plumbylens mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylrest, erkennen. Hier übertrifft die Pb-Si-Abstände mit Werten über 2,8 Å die entsprechenden Bindungslängen der vergleichbaren Verbindung **II** (2,73 Å; 2,74 Å). Infolge dieser sterischen Überfrachtung weicht auch der B → Pb-R- Bindungswinkel erheblich von 90° ab und weitet sich bis auf 106° auf (Verbindung **2**).

**Tabelle 6.** Ausgewählte Strukturparameter [Å, °] einiger Plumbylen-Lewis-Base-Addukte (verglichen mit **I**, **IX**).

Verbindung	Pb-Si	Si-Pb-Si	Pb ← B	B → Pb-R	Referenz
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	2,700; 2,704	113,6	—	—	[17]
Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> 'Bu} <sub>2</sub> ( <b>IX</b> )	2,700; 2,717	115,7	—	—	[12]
<b>O-Addukte</b>					
[K(THF) <sub>4</sub> ][PbHyp <sub>2</sub> -O'Bu] ( <b>1</b> )	2,823; 2,837	111,95	2,275	99,5; 103,6	diese Arbeit
[K <sub>3</sub> Pb(O'Bu) <sub>4</sub> ][PbHyp <sub>2</sub> -O'Bu] ( <b>2</b> )	2,839; 2,849	110,41	2,241	101,0; 106,1	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][PbHyp <sub>2</sub> -OPh'Pr] ( <b>3</b> )	2,744; 2,814	109,96	2,321	87,5; 101,1	diese Arbeit
Hyp <sub>2</sub> Pb·THF ( <b>II</b> )	2,732; 2,743	112,9	2,531	93,3; 96,3	[12]
R <sup>Ra</sup> <sub>2</sub> Pb·THF ( <b>IV</b> )	—	—	2,495	91,9; 91,9	[20]
R <sup>La</sup> <sub>2</sub> Pb·THF	—	—	2,75	98,0; 105,5	[21]
<b>N-Addukte</b>					
Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> -THF ( <b>III</b> -THF)	2,733; 2,749	112,3	2,507	90,2; 90,8	[12]
(Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Toluol	2,738; 2,757	112,9	2,508	88,3; 92,7	[12]
Hyp <sub>2</sub> Pb·Py	2,734; 2,741	113,6	2,456	91,8; 96,4	[16]
Hyp <sub>2</sub> Pb·BiPy	2,751; 2,779	112,8	2,593	90,1; 92,3	[16]
Hyp <sub>2</sub> Pb·Pip	2,742; 2,761	115,1	2,518	87,7; 97,3	[16]
Ar <sup>Pc</sup> (Br)Pb·Py	—	—	2,502	103,8; 90,5(Br)	[26]
Ar <sup>Pc</sup> (Br)Pb·NH <sub>3</sub>	—	—	2,490	99,8; 82,2 (Br)	[18]
<b>C-Addukte</b>					
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> 'Bu} <sub>2</sub> ][CN'Bu] ( <b>4</b> )	2,761; 2,779	118,2	2,497	90,5; 92,6	diese Arbeit
Hyp <sub>2</sub> Pb·CN'Bu ( <b>VIII</b> )	2,728; 2,754	114,0	2,495	89,8; 90,8	[17]

Die unterschiedliche Basenstärke der verwendeten Lewis-Base beeinflusst den Pb ← B - Bindungsabstand des entstehenden Addukts. So weisen die Addukte **1-3**, die aus der Umsetzung des Plumbylens mit einer negativ geladenen Lewis-Base hervorgegangen sind, signifikant kürzere Pb-L- Bindungsabstände auf, als entsprechende, ungeladene Lewis-Base-Addukte (**Tabelle 6**).

Weitere Abweichungen der Strukturparameter der in **Tabelle 6** aufgeführten Verbindungen, die sich durch unterschiedliche Elektronegativitäten des Lewis-basischen Zentrums der Basen und der Reste ergeben, wurden bereits von *Förster* diskutiert [12].

### B.1.11 Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 1-4

Aufgrund der zum Teil extremen thermischen Instabilität liegen von den Verbindungen **1-4** nur einige gesicherte spektroskopische Daten vor.

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Lewis-Base-Addukte **2** und **3** konnten abweichend von den übrigen in **Tabelle 6** aufgeführten Verbindungen nicht im Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> durchgeführt werden. Die schlechte Löslichkeit von **2** im unpolaren C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erforderte die Verwendung des stärker polaren D8-THF als Lösungsmittel. Das gleiche Lösungsmittel wurde bei dem thermisch sehr instabilen Addukt **3** eingesetzt. Hier wurden Aufnahmen mit längeren Messzeiten (<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) bei tiefen Temperaturen (230 K) ausgeführt. Somit konnte eine Zersetzung der temperaturempfindlichen Substanz weitgehend unterdrückt werden. Daher lassen sich die in D8-THF erhaltenen chemischen Verschiebungen der Verbindungen **2** und **3** nur begrenzt mit den im Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ermittelten Daten der Ausgangsverbindung **I** und anderer Plumbylen-Addukte vergleichen.

Die <sup>1</sup>H-Resonanzen des Hypersilylrestes der Lewis-Base-Addukte **1** und **3** im Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> unterscheiden sich deutlich voneinander. Während die entsprechende chemische Verschiebung der Verbindung **3** praktisch identisch ist mit der des unkoordinierten Plumbylen **I**, ist das entsprechende Signal des Adduktes **1** deutlich zu hohem Feld verschoben (**1**: <sup>1</sup>H: δ = 0,45 ppm; **3**: <sup>1</sup>H: δ = 0,55 ppm; **I**: <sup>1</sup>H: δ = 0,54 ppm). Dies deutet auf eine schwache Adduktbildung in Verbindung **3** hin, wie sie auch für das THF-Addukt **II** bereits vermutet wurde (*Förster*, [12]). Im Gegensatz dazu sprechen die für Verbindung **1** gefundenen chemischen Verschiebungen für eine relativ starke Bindung des - im Vergleich zu *i*-Propylphenolat - stärker basischen *tert*-Butanolats an die Ausgangsverbindung **I**. Die NMR-

spektroskopischen Daten ähneln hier dem  $\text{NH}_3$ - Addukt des Dihypersilylplumbylens (**III**) ( $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ ).

**Tabelle 7.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Hypersilylsubstituenten einiger Dihypersilylplumbylen-Lewis-Base-Addukte [ppm].

Verbindung	Lösungsmittel	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{29}\text{Si}$ - zentral	$^{29}\text{Si}$ -peripher	Referenz
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,54	8,5	—	—	[17]
[K(THF) <sub>4</sub> ] [PbHyp <sub>2</sub> ·O <sup>t</sup> Bu] ( <b>1</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,45	6,4	—	-2,49	diese Arbeit
[K <sub>3</sub> Pb(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] [PbHyp <sub>2</sub> ·O <sup>t</sup> Bu] ( <b>2</b> )	D8-THF	0,23	—	—	-4,37	diese Arbeit
K[DB-18-K-6] [PbHyp <sub>2</sub> ·OPh <sup>t</sup> Pr] ( <b>3</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,55	—	—	—	diese Arbeit
	D8-THF	0,15	5,6	—	-2,96	diese Arbeit
Hyp <sub>2</sub> Pb·THF ( <b>II</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,52	8,3	162,9	7,6	[12]
Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> ( <b>III</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,41	6,1	-8,1	-0,8	[12]

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **4** ähneln weitgehend denen des unkoordinierten Plumbylens **IX**. Dies deutet auf eine recht schwache Adduktbildung zwischen *tert*-Butylisocyanid und **4** hin.

Auffällig ist die im Vergleich zum freien Plumbylen **IX** stark zu tiefem Feld verschobene  $^1\text{H}$ -Resonanz des *tert*-Butylrestes innerhalb der Silylgruppe des Adduktes **4** ( $^1\text{H}$  [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]): **IX**:  $\delta = 0,76$  ppm; **4**:  $\delta = 1,07$  ppm). Zwischen dem freien p-ähnlichen Orbital des zentralen Bleiatoms und dem genannten *tert*-Butylrest besteht eine agostische Wechselwirkung [12]. Durch die kovalente Bindung des *tert*-Butylisocyanids an das Plumbylen **IX**, die über das genannte Orbital erfolgt, wird diese Wechselwirkung aufgehoben. Entsprechend entfällt auch die für agostische Wechselwirkungen charakteristische  $^1\text{H}$ -Hochfeldverschiebung.

**Tabelle 8.** NMR-spektroskopische Daten des Bis{(tert-butyl)dimethylsilyl}bis(trimethylsilyl)silyl}-Restes von  $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$  (**4**) verglichen mit  $\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2$  (**IX**) (Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Verbindung	$^1\text{H}$ Si(CH $\underline{3}$ ) $_3$	$^1\text{H}$ Si(CH $\underline{3}$ ) $_2$ $^t\text{Bu}$	$^1\text{H}$ Si(CH $_3$ ) $_2$ C(CH $\underline{3}$ ) $_3$	$^{13}\text{C}$ Si(CH $\underline{3}$ ) $_3$	$^{13}\text{C}$ Si(CH $\underline{3}$ ) $_2$ $^t\text{Bu}$	$^{13}\text{C}$ C(CH $\underline{3}$ ) $_3$	$^{13}\text{C}$ $\underline{\text{C}}$ (CH $_3$ ) $_3$	$^{29}\text{Si}$ $\underline{\text{S}}$ iMe $_3$	$^{29}\text{Si}$ $\underline{\text{S}}$ iMe $_2$ $^t\text{-Bu}$	$^{29}\text{Si}$ Pb $\underline{\text{S}}$ i	Referenz
$[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$ ( <b>4</b> )	0,55	0,47	1,07	6,6	2,4	28,8	—	2,6	15,7	—	diese Arbeit
$\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2$ ( <b>IX</b> )	0,59	0,49	0,76	8,8	4,4	28,3	20,7	8,9	21,1	151,4	[12]

### UV/VIS-Spektroskopie

Die charakteristische Farbigkeit von Plumbylenen ist auf elektronische Anregungsvorgänge in den Verbindungen zurückzuführen. Die nach quantenmechanischen Berechnungen infrage kommenden Elektronenübergänge lassen sich derzeit allerdings nicht eindeutig den experimentell gefunden Absorptionsbanden zuordnen.

*Klinkhammer* ordnete 1998 die im langwelligen Bereich zu erkennende Bande  $A_3$  bei 1056 nm dem „verbotenen“ Singulett-Triplett-Übergang ( $S_0 \rightarrow T_0$ ) [17], die im sichtbaren Bereich zu beobachtende Absorption bei 578 nm dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  zu. Neuere Berechnungen zeigen jedoch, dass die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO-1, das aus einer Kombination der beiden Blei-Silicium- $\sigma$ -Bindungen besteht, in das leere Blei-zentrierte  $\pi^*$ -Orbital ebenfalls im sichtbaren Bereich liegen sollte [27].

Zusammenfassend ließe sich demnach die im nahen IR-Bereich auftretende Absorption näherungsweise dem Übergang eines nichtbindenden Elektrons aus dem s-ähnlichen, Blei-zentrierten Orbital, in das freie p-ähnliche Orbital des Tetrelatoms zuordnen ( $n \rightarrow \pi^*$ ), unter Erhalt oder Umkehr des Elektronenspins ( $S_0 \rightarrow S_1$  bzw.  $S_0 \rightarrow T_0$ ). Der für die energiereichere Absorption bei 580 nm anzunehmende Elektronenübergang würde aus dem HOMO-1 Ausgangsorbital  $\sigma(\text{Pb-Si})$  in das zuvor beschriebene  $\pi^*$ -Orbital führen.

Im Gegensatz zu den unkoordinierten Plumbylenen wie Verbindung **I** und **IX** lässt sich bei Verbindung **3** im langwelligen Bereich keine Absorptionsbande erkennen. Ein dem unkoordinierten Plumbylen entsprechender Elektronenübergang in das freie p-ähnliche Orbital des Bleiatoms wird durch die kovalente Bindung der Lewis-Base an das Plumbylen, die über das genannte p-Orbital erfolgt, verhindert. Im Zuge dieser Adduktbildung entsteht jedoch ein neues leeres, antibindendes  $\sigma^*(\text{Pb-L})$ -Orbital mit relativ niedrigem Energiegehalt,

in das die zuvor beschriebenen Elektronenübergänge ebenfalls erfolgen können. Die entsprechenden Banden sind verglichen mit dem unkoordinierten Plumbylen hypsochrom verschoben. So könnte die bei Verbindung **3** zu beobachtende Absorption bei 468 nm mit einer elektronischen Anregung aus dem HOMO in das antibindende  $\sigma^*$  (Pb-L)-Orbital erklärt werden.

Im Vergleich zu den bekannten Addukten **II** und **III** ist die Absorptionsbande  $A_2$  noch weitergehend hypsochrom verschoben, was auf eine starke Adduktbildung zwischen Plumbylen und Lewis-Base bei Verbindung **3** hinweist.

Das bei Verbindung **4** auftretende schwache Absorptionsmaximum bei 937 nm deutet auf die Anwesenheit des freien Plumbylens **IX** hin. Neben möglichen Verunreinigungen des Versuchsansatzes mit **IX** könnte **4**, aufgrund der bereits erwähnten schwachen Adduktbildung, in Lösung teilweise zu freiem Plumbylen **IX** und *tert*-Butylisocyanid dissoziieren.

**Tabelle 9.** Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum der Verbindungen **3** und **4** im Vergleich mit ausgewählten literaturbekannten Verbindungen;  $\lambda(\epsilon)$  [nm( $M^{-1}cm^{-1}$ )].

Verbindung	$A_1$	$A_2$	$A_3$	Referenz
K[DB-18-K-6] [PbHyp <sub>2</sub> ·OPh <sup>i</sup> Pr] · 6 THF ( <b>3</b> ) <sup>(i)</sup>	—	468 ( $1,2 \cdot 10^3$ )	—	diese Arbeit
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu} <sub>2</sub> ][CN <sup>t</sup> Bu] ( <b>4</b> )	355 ( $4,5 \cdot 10^3$ )	523 ( $1,1 \cdot 10^3$ )	937 (375)	diese Arbeit
Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu} <sub>2</sub> ( <b>IX</b> )	335 ( $3,24 \cdot 10^3$ )	544 (459)	943 (278)	[12]
Hyp <sub>2</sub> Pb·THF ( <b>II</b> )	364 ( $4,49 \cdot 10^3$ )	605 ( $1,01 \cdot 10^3$ )	—	[12]
Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> ( <b>III</b> )	358 ( $4,62 \cdot 10^3$ )	547 ( $1,11 \cdot 10^3$ )	—	[12]
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	356 ( $3,46 \cdot 10^3$ )	578 (620)	1056 (370)	[17]

<sup>i</sup> Bezogen auf K[DB-18-K-6] [PbHyp<sub>2</sub>·OPh<sup>i</sup>Pr] · 3 THF

## B.2 Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, organischen Nucleophilen

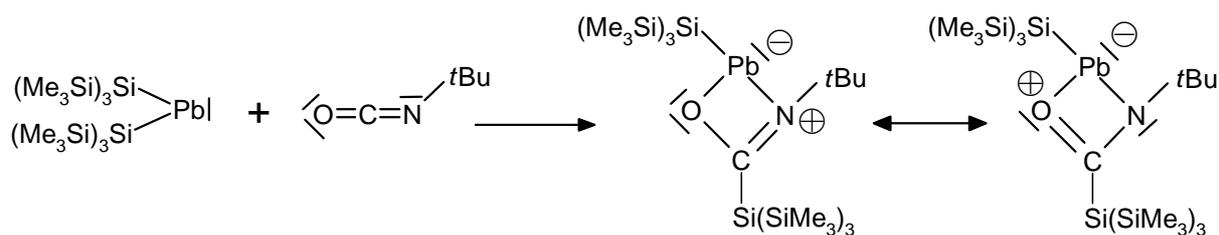
Ausgehend von den zuvor beschriebenen Umsetzungen des PbHyp<sub>2</sub> (**I**) mit KO<sup>t</sup>Bu, die auf eine Migration einer Silylgruppe des primär gebildeten Adduktes hinweisen, wurden mögliche Umlagerungsreaktionen in Umsetzungen des Plumbylens mit ambidenten Lewis-Basen untersucht. *Klinkhammer* berichtet von der Bildung heteroleptischer Plumbylene mit einem dreifach koordinierten Bleiatom in Reaktionen mit den ambidenten Nucleophilen Adamanatylazid, Trimethylsilylazid und *tert*-Butylisocyanat [9]. Allerdings lies sich nur im ersten Fall das Produkt kristallographisch charakterisieren. In weiteren Umsetzungen des Dihypersilylplumbandiyls mit ambidenten Nucleophilen sollte nun der von *Klinkhammer* bereits vermutete Reaktionsweg (**Schema 4**) überprüft werden. Ferner wurde auch hier untersucht, ob die Bildung der zu erwartenden Umlagerungsprodukte über eine primäre Adduktbildung der ambidenten Nucleophile an das Lewis-saure Zentrum des Plumbylens verläuft.

### B.2.1 Synthese von $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}^t\text{Bu}]$ (**5**)

Die Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit dem ambidenten Nucleophil *tert*-Butylisocyanat wurde bereits von *Klinkhammer* beschrieben [9], allerdings eigneten sich die erhaltenen Kristalle nicht zur Röntgenstrukturanalyse.

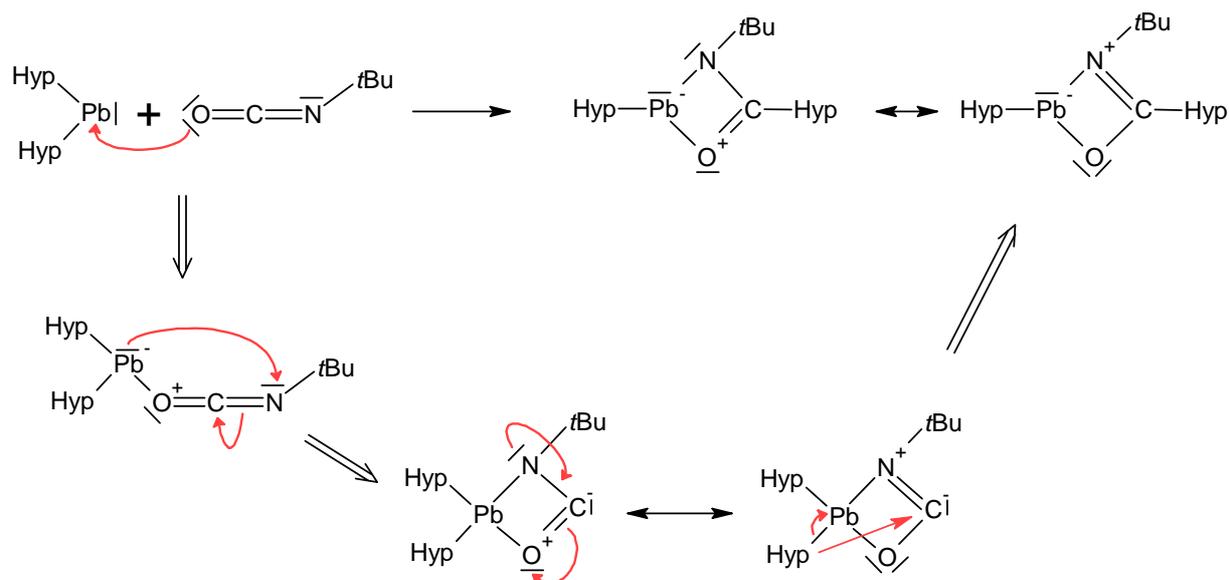
Diese erhält man durch Inkubation von in *n*-Pentan gelöstem  $\text{PbHyp}_2$  (**1**) mit einem Überschuss  $^t\text{BuNCO}$  über einen Zeitraum von 4 Stunden bei Raumtemperatur. Der sich violettrot färbende Versuchsansatz wird im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und somit von überschüssigem  $^t\text{BuNCO}$  befreit. Nach Zugabe von *n*-Pentan zu dem violettrot gefärbten Feststoffbrei und Filtration der Lösung wird das Lösungsmittel erneut im Hochvakuum entfernt, der Feststoff mit Toluol aufgenommen. Es scheiden sich über Nacht bei  $-60^\circ\text{C}$  rotviolette, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **5** ab, die äußerst luftempfindlich und schwierig zu präparieren sind.

Die Bildung des von *Klinkhammer* aufgrund spektroskopischer Befunde vermuteten Reaktionsproduktes **5** konnte mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse bestätigt werden [9].



Schema 12.

Ausgehend von der primären Bildung eines Lewis-Adduktes wurde die Bildung von **5** durch Migration des Hypersilylrestes unter Bildung eines heteroleptischen  $\text{Pb}(\text{II})$ -Derivates erklärt (**Schema 13**).



Schema 13.

### B.2.2 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}^t\text{Bu}]$ (5)

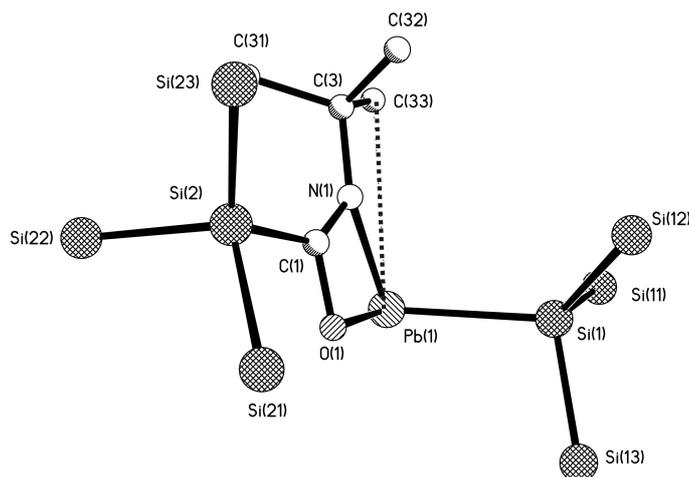
Verbindung **5** liegt monomer im Kristall vor. Das Blei-Zentralatom ist heteroleptisch mit einer Hypersilylgruppe und einem  $\kappa^2$ -koordinierendem Imidato-Liganden verbunden und weist ein stereochemisch aktives, freies Elektronenpaar auf ( $\psi$ -tetraedrische Koordinationssphäre). Das Kohlenstoffatom der funktionellen Gruppe des Liganden ist annähernd trigonal planar angeordnet mit einer C1-O1-Bindungslänge von 1,32 Å und einem C1-N1-Atomabstand von 1,35 Å. Die Werte liegen damit zwischen der Summe der Kovalenzradien einer C-O-Einfachbindung (1,38 Å) und einer C-O-Doppelbindung (1,24 Å) bzw. einer C-N-Einfachbindung (1,46 Å) und einer C-N-Doppelbindung (1,27 Å) [25]. Die Bindung lässt sich dem entsprechend als mesomerer Zwischenzustand formulieren, mit den in **Schema 13** dargestellten Grenzzuständen.

Der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Werte für die Bindungslänge Pb-N (2,30 Å) stimmt mit der Summe der für eine Einfachbindung zwischen Blei und Stickstoff ermittelten Kovalenzradien überein. Der analoge Wert der Pb-O-Bindung (2,36 Å) liegt etwas über der Summe der Kovalenzradien für Blei-Sauerstoff-Einfachbindungen (Pb-O: 2,07 Å) [25].

Sowohl das koordinierte Bleiatom als auch C3, C33 der *tert*-Butylgruppe des Liganden und das an den Liganden kovalent gebundene zentrale Siliciumatom einer Hypersilyl-Einheit liegen annähernd in einer durch die Gruppierung N1-C1-O1 aufgespannten Ebene

(**Abbildung 16**; Abstände: Pb1 – N1C1O1-Ebene: 0,4 Å; C3 – N1C1O1: 0,1 Å; C33–N1C1O1: 0,3 Å; Si2 – N1C1O1: 0,1 Å).

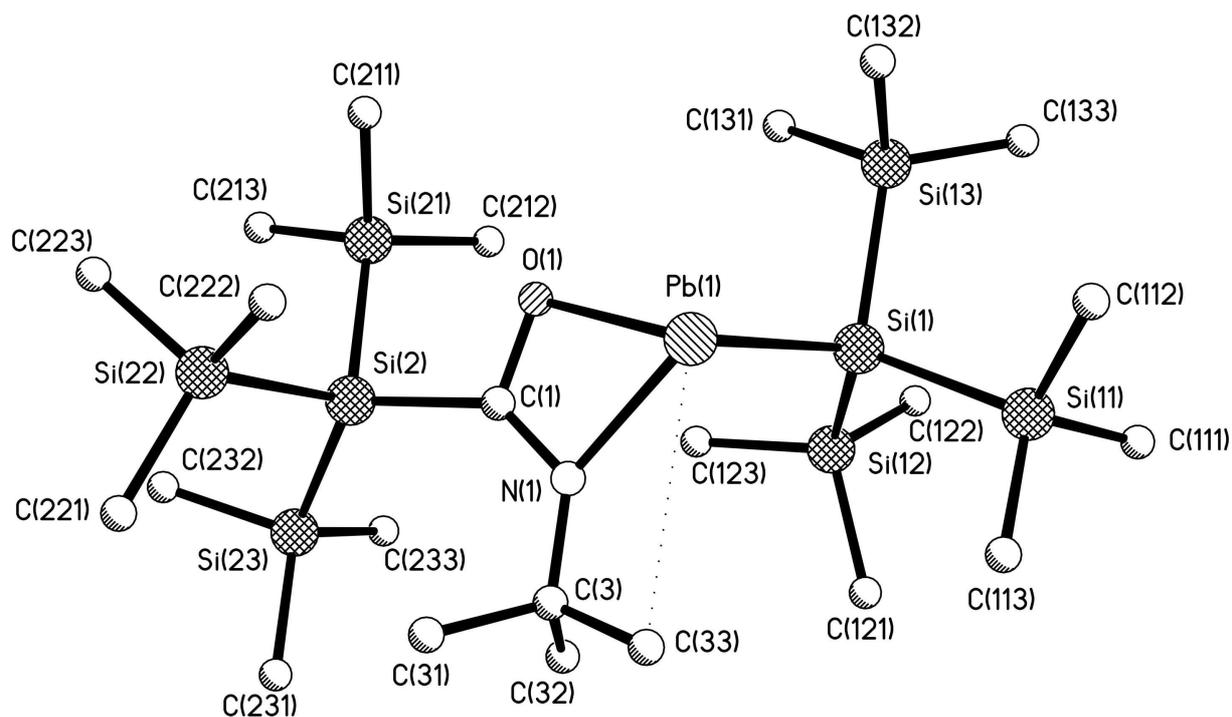
Die in der *tert*-Butylgruppe verlaufende Bindung zwischen C3 und C33 steht somit genau über der Pb1-O1-Bindungsachse, der kurze Atomabstand zwischen Pb1 und C33 (3,51 Å) deutet auf eine agostische Wechselwirkung hin.



**Abbildung 16.** Ausschnitt von Verbindung **5**, mit zentraler, durch N1-C1-O1 aufgespannter, Ebene.

Der Si2-C1-Bindungsabstand des zentralen Siliciumatoms einer Hypersilyl-Einheit zum Kohlenstoffatom des Imidato-Liganden ist länger als die analogen Bindungen innerhalb der beiden Hypersilyl-Einheiten (Si2-C1: 2,00 Å; Si-C (Hypersilylgruppe) < 1,9 Å).

Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen homoleptischen Blei(II)-Derivaten streuen die Si-Si-Si-Bindungswinkel wesentlich geringer (**5**: Si-Si2-Si: 107,3° bis 108,9°; Si-Si1-Si: 107,5° bis 111,3°; z.B. **3**: Si-Si-Si: 101,9° bis 110,8°) und liegen nahe am Tetraederwinkel. Die Pb1-Si1-Si<sub>n</sub> Bindungswinkel liegen zwischen 103,1° und 121,1° und zeigen damit eine geringere Varianz als die vergleichbaren Winkel in PbHyp<sub>2</sub> (**I**) oder in den zuvor beschriebenen Addukten **1** bis **4** (**I**: 98,3° - 129,2°; z.B. **1**: 100,6° - 135,1). Die Aufweitung des Pb1-Si1-Si12-Bindungswinkels auf 121,1° lässt sich auf die enge räumliche Nachbarschaft der entsprechenden Silylgruppe (Si12) zur voluminösen *tert*-Butylgruppe zurückführen. Folglich liegen die Winkel Pb1-Si1-Si11 bzw. Pb1-Si1-Si13 etwas gestaucht vor (104,4° bzw. 103,1°).



Pb1-Si1	2,740(3)	C1-N1-C3	128,1(9)
Pb1-N1	2,299(8)	Pb1-N1-C3	135,4(7)
Pb1-O1	2,356(6)	Pb1-Si1-Si11	104,41(13)
Pb1-C33	3,510(10)	Pb1-Si1-Si12	121,11(13)
C1-O1	1,316(11)	Pb1-Si1-Si13	103,07(12)
C1-N1	1,345(13)	C1-Si2-Si21	100,4(3)
N1-C3	1,461(11)	C1-Si2-Si22	106,1(3)
Si2-C1	1,996(12)	C1-Si2-Si23	124,1(3)
Si2n-C2nm (n,m=1-3)	1,858(11) bis 1,886(9)	C3n-C3-C3m (n,m=1-3)	109,4(9) bis 110,0(10)
Si1n-C1nm (n,m=1-3)	1,842(11) bis 1,890(10)	Si-Si-Si	107,46(15) bis 111,29(16)
N1-Pb1-O1	57,2(3)	Si-Si2-Si	107,30(14) bis 108,92(15)
N1-Pb1-Si1	100,8(2)	Si1-Pb1-O1-C1	102,6(5)
O1-Pb1-Si1	99,84(17)	Si2-C1-O1-Pb1	166,9(4)
O1-C1-N1	113,6(9)	N1-O1-C1-Si2	176,5(12)
O1-C1-Si2	107,2(8)	Pb1-O1-C1-N1	-9,6(9)
N1-C1-Si2	139,0(8)	Pb1-N1-C3-C33	-6,8(14)

 Abbildung 17. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung 5.

Tabelle 10. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 5.

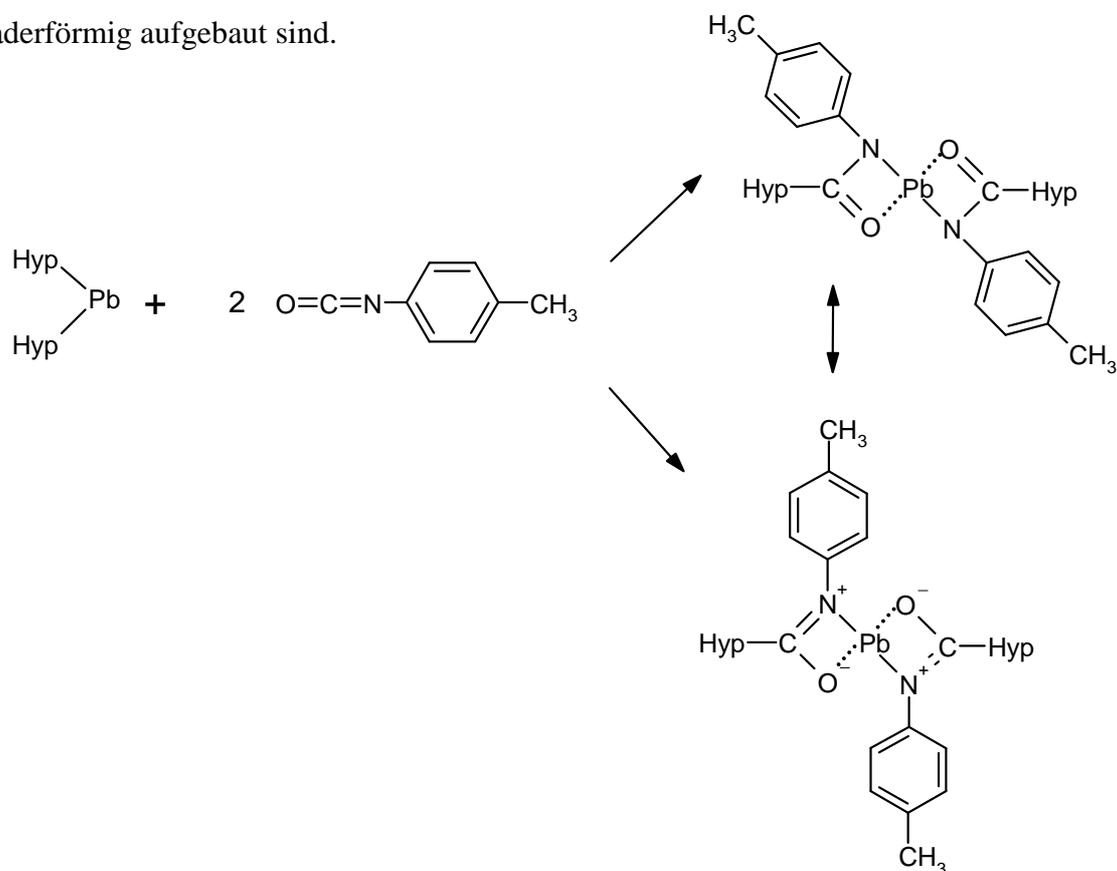
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{63}\text{Si}_8\text{NOPb}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	801,65 g/mol	Daten/Parameter	10229/308
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,806
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0673/0,1883
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,1204/0,1536
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	14,8812(15)	$\alpha$	90
b	17,4183(18)	$\beta$	105,329(5)
c	16,6615(15)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

**B.2.3 Synthese von  $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})] \cdot \text{Toluol}$  (6),  $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]$  (7)**

Versetzt man eine Lösung von  $\text{PbHyp}_2$  in *n*-Pentan mit einem Überschuss *p*-Tolylisocyanat ( $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ ) bei einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$ , so verfärbt sich die Lösung augenblicklich intensiv violett. Lässt man den Reaktionsansatz nach jeweils halbstündiger Inkubation bei  $-25^\circ\text{C}$  bzw.  $0^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 1,5 h bei Raumtemperatur rühren, entfernt anschließend nicht reagierendes *p*-Tolylisocyanat und das Lösungsmittel *n*-Pentan im Vakuum, so erhält man nach Resuspension des violett gefärbten Feststoffes und Lagerung bei  $-60^\circ\text{C}$  über Nacht eine farblose Lösung über einem amorphen weißen Bodenkörper. Durch Resuspension dieses von der Lösung abgetrennten Bodenkörpers in Diethylether und Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  bilden sich nach einigen Wochen große, wasserklare, quaderförmige Kristalle der Verbindung 7.

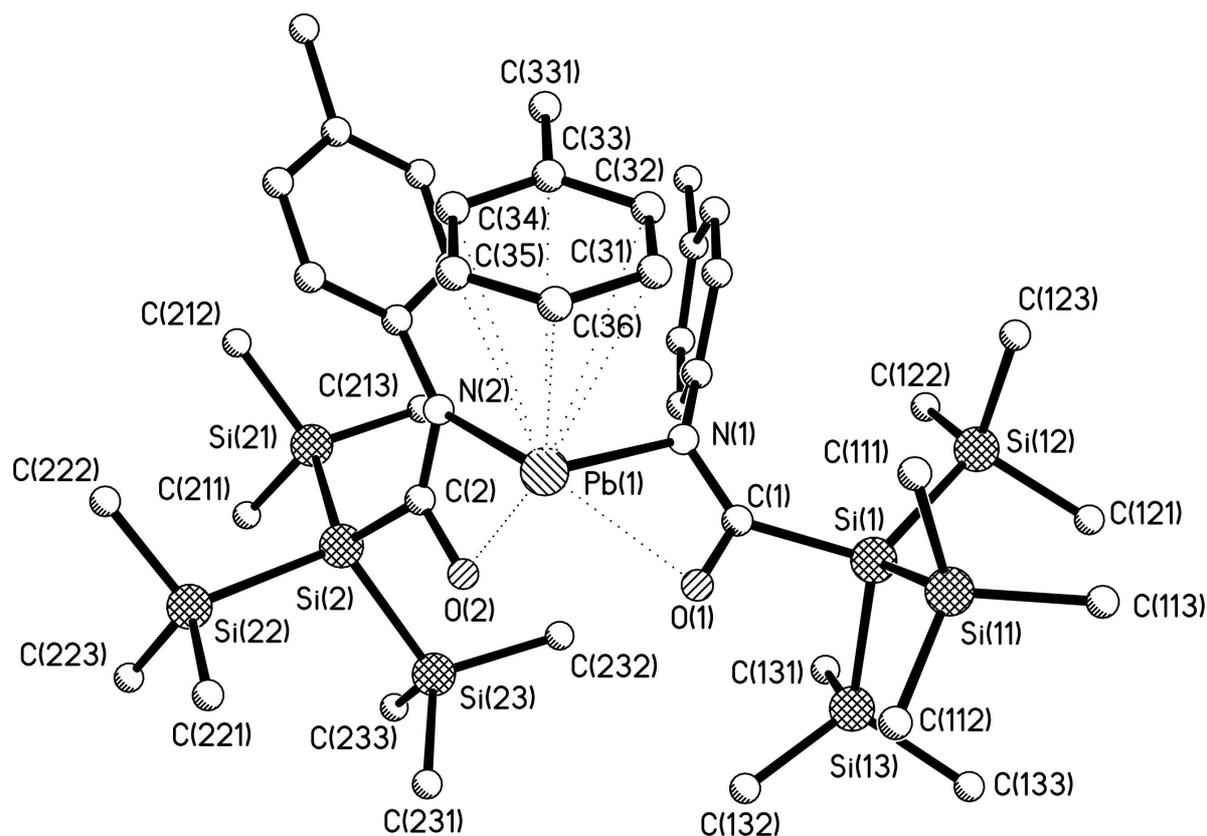
Verkürzt man dagegen bei ansonsten gleicher Vorgehensweise die Inkubationszeit bei Raumtemperatur auf 0,5 h, so bildet sich bei  $-60^\circ\text{C}$  über Nacht eine violett gefärbte Lösung über einem gleich gefärbten Feststoffbrei. Durch Resuspension des von der überstehenden Lösung isolierten Feststoffbreies in Toluol und anschließender Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  scheiden sich nach einigen Tagen Kristalle der Verbindung 6 ab, die ebenfalls wasserklar und quaderförmig aufgebaut sind.



**Schema 14.** Die gestrichelte Linie in  $\text{Pb}\cdots\text{O}$  deutet schwache, nicht kovalente Wechselwirkungen an.

### B.2.4 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2]_2 \cdot \text{Toluol}$ (6) und $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2]_2$ (7)

Die Kristallstrukturanalyse zeigt den monomeren Aufbau von Verbindung 6, wobei ein Molekül Toluol als Kokristallisat vorliegt. Das zentrale Bleiatom wird homoleptisch von zwei  $\kappa^2$  *N,O*-koordinierenden Imidato-Liganden gebunden. Die Hypersilylgruppen sind hierbei jeweils kovalent mit den Kohlenstoffatomen der koordinierenden Isocyanatgruppierung verbunden.

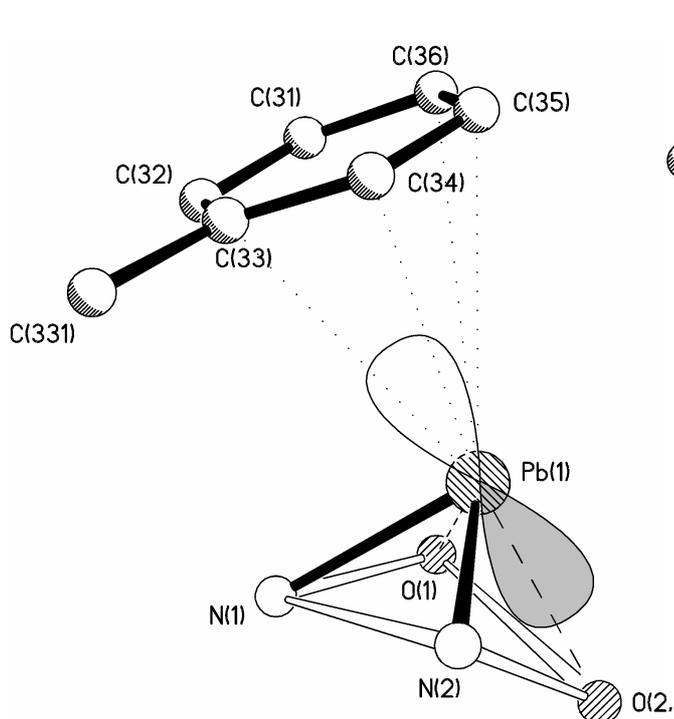


Pb1-N1	2,371(4)	C1-Pb1-C2	99,68(18)
Pb1-O1	2,426(4)	O1-C1-N1	116,5(6)
Pb1-N2	2,421(5)	O2-C2-N2	114,8(5)
Pb1-O2	2,341(4)	On-Cn-Sin (n=1,2)	111,9(4); 112,4(5)
Pb1-C3n (n=1-6)	3,678(7) bis 3,763(7)	Nn-Cn-Sin (n=1,2)	131,2(5); 132,8(5)
C1-O1	1,296(7)	C1-Si1-Si11	96,1(2)
C1-N1	1,307(7)	C1-Si1-Si12	121,7(2)
C2-O2	1,309(7)	C1-Si1-Si13	105,9(2)
C2-N2	1,302(7)	C2-Si2-Si21	119,9(2)
Cn-Sin (n=1,2)	1,929(6) (n=1), 1,926(6)	C2-Si2-Si22	106,0(2)
Si2n-C2nm (n,m=1-3)	1,847(7) bis 1,883(7)	C2-Si2-Si23	101,2(2)
Si1n-C1nm (n,m=1-3)	1,851(8) bis 1,894(7)	Si-Si1-Si	109,69(11) bis 111,26(11)
N1-Pb1-N2	85,12(18)	Si-Si2-Si	109,03(10) bis 110,51(12)
O1-Pb1-O2	86,39(15)		

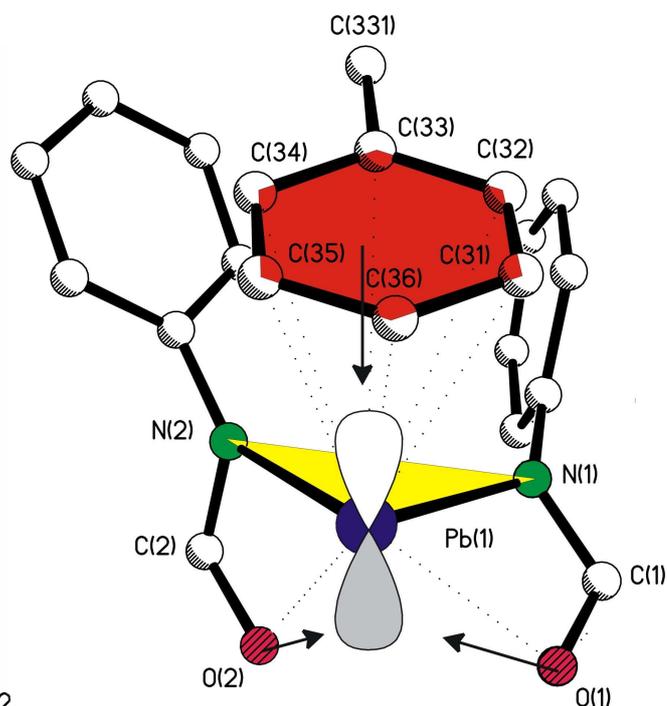
Abbildung 18. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von Verbindung 6.

Die Koordinationsumgebung des Bleiatoms lässt sich als stark verzerrte tetragonale Pyramide beschreiben, mit den koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatomen als Eckpunkte der Grundfläche. Ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar weist in Richtung des kokristallisierten Toluol-Moleküls, kurze  $Pb \cdots C_{3n}$  ( $n = 1-6$ )-Abstände deuten auf eine Wechselwirkung des  $\pi$ -Elektronensystems mit dem p-ähnlichen Orbital des Bleis hin. Darauf lässt auch die annähernd parallele Ausrichtung der durch Toluol bzw. N2-Pb1-N1-aufgespannten Ebenen schließen. Die Stickstoffatome der beiden Imidato-Liganden bilden in dieser zuletzt genannten Ebene näherungsweise einen rechten Winkel mit dem zentralen Bleiatom (N1-Pb1-N2:  $85,1^\circ$ ). Der Pb1-N1-Abstand ist mit  $2,37 \text{ \AA}$  geringfügig kürzer als der Pb1-N2-Abstand ( $2,42 \text{ \AA}$ ), umgekehrt ist die Pb1-O1-Bindung ( $2,43 \text{ \AA}$ ) etwas länger als die Pb1-O2-Bindung ( $2,34 \text{ \AA}$ ). Damit sind hier vergleichbare Bindungslängen wie bei Verbindung **5** vorzufinden.

Insgesamt lässt sich die Koordination der zweizähligen Liganden an das Bleiatom zum einen durch kovalente Bindung der weichen Stickstoffatome an das Zentralatom beschreiben. Die freien Elektronenpaare der harten Sauerstoffatome der Liganden lassen eine zusätzliche schwache  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem freien, p-ähnlichen Orbital am Bleiatom vermuten.



**Abbildung 19.**  
Ausschnitt von Verbindung **6** mit verzerrt pyramidaler Koordinationsumgebung des Bleiatoms.



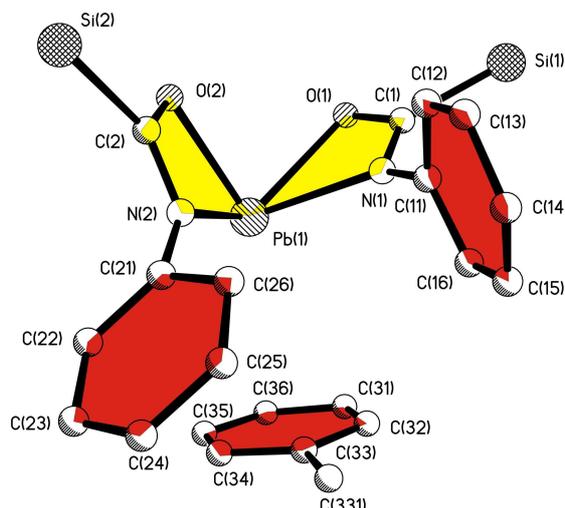
**Abbildung 20.**  
Bindungsverhältnisse in Verbindung **6**.

Die zentralen Siliciumatome Si1 und Si2 der Hypersilylgruppen liegen jeweils annähernd in der von der jeweiligen Cyanato-Gruppe NCO aufgespannten Ebene (Diederwinkel N1-O1-

C1-Si1 bzw. N2-O2-C2-Si2 je ca. 180°). Dies lässt auf eine angenäherte  $sp^2$ -Hybridisierung der entsprechenden Kohlenstoffatome schließen, wie sie in den mesomeren Grenzstrukturen in **Schema 14** dargestellt sind.

Die durch die Strukturbestimmung ermittelten Atomabstände C-N bzw. C-O lassen ebenfalls auf einen partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindungen schließen. Mit einer Länge von jeweils 1,30 Å liegen sie zwischen der Summe der Kovalenzradien von C-N-/C-O-Doppelbindungen (1,27 Å bzw. 1,24 Å) und der von C-N-/C-O-Einfachbindungen (1,46 Å bzw. 1,38 Å) [25].

Die aromatischen Ringe der Liganden befinden sich auf der gleichen Seite einer durch Pb1, Si1 und Si2 aufgespannten Ebene. Sie sind sterisch günstig zu den durch die Cyanato-Liganden aufgespannten Ebenen (C2-N2-C21-C22: ca. 92,5°; C1-N1-C11-C12: ca. 67,5°) und zur Ringebene des Toluols orientiert.



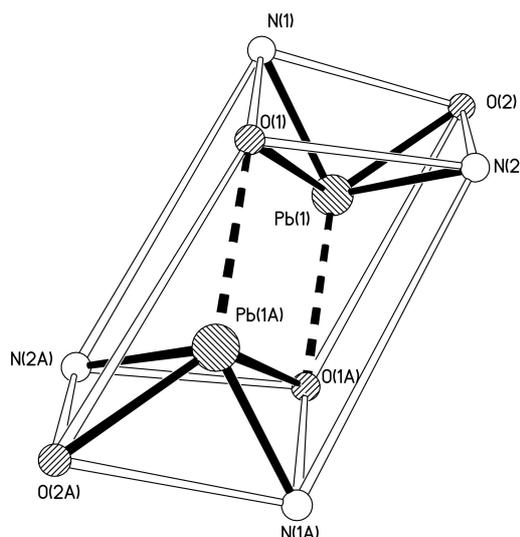
**Abbildung 21.** Sterisch günstige Anordnung der aromatischen Ringsysteme zueinander und zu den Pb-NCO-Ebenen.

**Tabelle 11.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**.

Summenformel	$C_{20,5}H_{38}Si_4NOPb_{0,50}$	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	530,47 g/mol	Daten/Parameter	12195/487
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,989
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0491/0,0677
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1328/0,0869
Metrik [Å, °]			
a	15,561(13)	$\alpha$	90
b	31,26(3)	$\beta$	112,35(4)
c	12,133(10)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

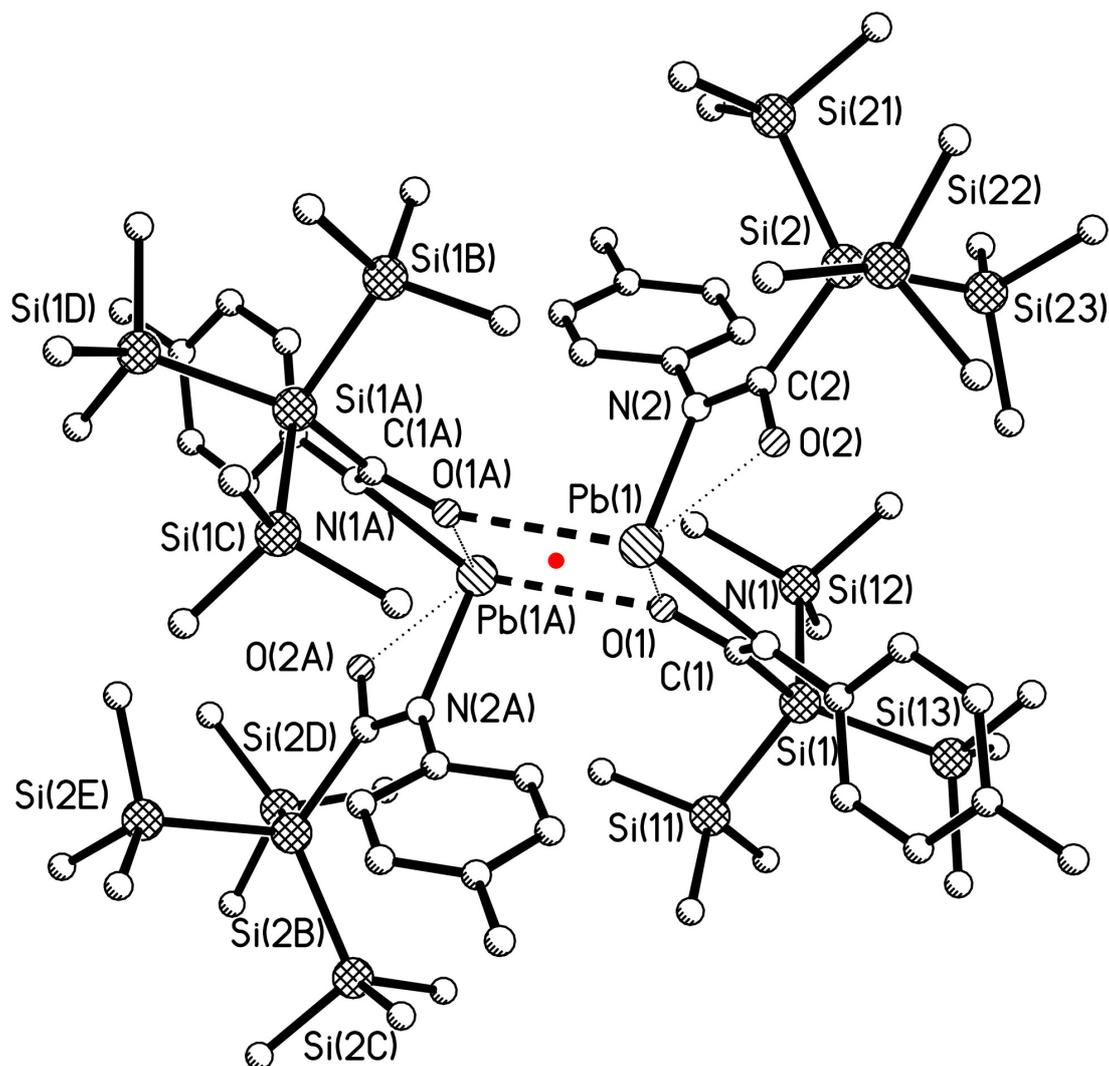
Verbindung **7** liegt als Dimer im Kristall vor. Die entsprechenden Monomeren, die sich durch Inversion ineinander überführen lassen, sind über kurze Pb...O-Abstände (2,98 Å) miteinander verbunden. Das Bleiatom bildet in Analogie zu Verbindung **6** die Spitze einer verzerrten quadratischen Pyramide. Der Pb1-Pb1A-Abstand liegt mit 4,18 Å etwas über der Summe der van der Waals Radien der Bleiatome (4,00 Å) [28]. In einer erweiterten Koordinationsumgebung befinden sich die beiden Bleiatome innerhalb eines stark verzerrten tetragonalen Prismas, welches von den am Blei ansetzenden Stickstoff- und Sauerstoff-Ligandenatomen aufgespannt wird.



**Abbildung 22.** Erweiterte Koordinationsumgebung des Pb in Verbindung **7**.

Die Bindungslängen Pb-N bzw. Pb-O liegen in derselben Größenordnung wie die äquivalenten Bindungen in Verbindung **6**. Die Orientierung der koordinierenden Liganden zum Tetrelatom unterscheidet sich dagegen grundsätzlich von der in Verbindung **6**. Während sich in **6** die aromatischen Ringe der Liganden auf derselben Seite einer durch Pb1, Si1 und Si2 aufgespannten Ebene befinden, sind diese bei **7** auf unterschiedlichen Seiten der entsprechenden Fläche Pb1-Si1-Si2 bzw. Pb1A-Si1A-Si2A angeordnet.

Die Bindungswinkel, unter denen das Zentralatom von den Stickstoffatomen bzw. den Sauerstoffatomen der Cyanatogruppen koordiniert wird, weichen in den Verbindungen **6** und **7** deutlich voneinander ab (**6**: N1-Pb1-N2: 85,1° bzw. O1-Pb1-O2: 86,4° ; **7**: N1-Pb1-N2: 97,2° bzw. O1-Pb1-O2: 116,2). Dies ist mit der zuvor beschriebenen veränderten Orientierung der koordinierenden Liganden in Bezug zum Bleiatom zu erklären. Die Bindungswinkel N-Pb-O der Verbindung **7** (**7**: N1-Pb1-O2: 84,9° bzw. N2-Pb1-O1: 82,4°) lassen sich entsprechend eher mit den zuvor aufgeführten Bindungswinkeln der Verbindung **6** vergleichen.



Pb1-Pb1A	4,1811(4)	On-Cn-Nn (n=1,2)	115,41(17); 115,13(18)
Pb1-O1A	2,9829(13)	On-Cn-Sin (n=1,2)	114,13(13); 112,47(14)
Pb1-N1	2,3554(16)	N1-C1-Si1 (n=1,2)	130,23(15); 132,36(15)
Pb1-O1	2,5210(13)	C1-Si1-Si1n (n=1-3)	102,78(6) - 120,54(6)
Pb1-N2	2,3507(16)	C2-Si2-Si2n (n=1-3)	100,73(7) - 119,22(7)
Pb1-O2	2,4547(14)	Si-Si1-Si	107,92(3) bis 108,69(3)
C1-O1	1,292(2)	Si-Si2-Si	106,91(4) bis 111,87(4)
C1-N1	1,314(2)	Si2-C2-O2-Pb1	174,09(12)
C2-O2	1,283(2)	N2-O2-C2-Si2	179,3(3)
C2-N2	1,325(2)	Pb1-O1-C1-N1	1,67(17)
N1-Pb1-N2	97,19(6)	Pb1-O2-C2-N2	-5,18(19)
O1-Pb1-O2	116,21(5)	N1-Pb1-N2-C21	99,55(15)

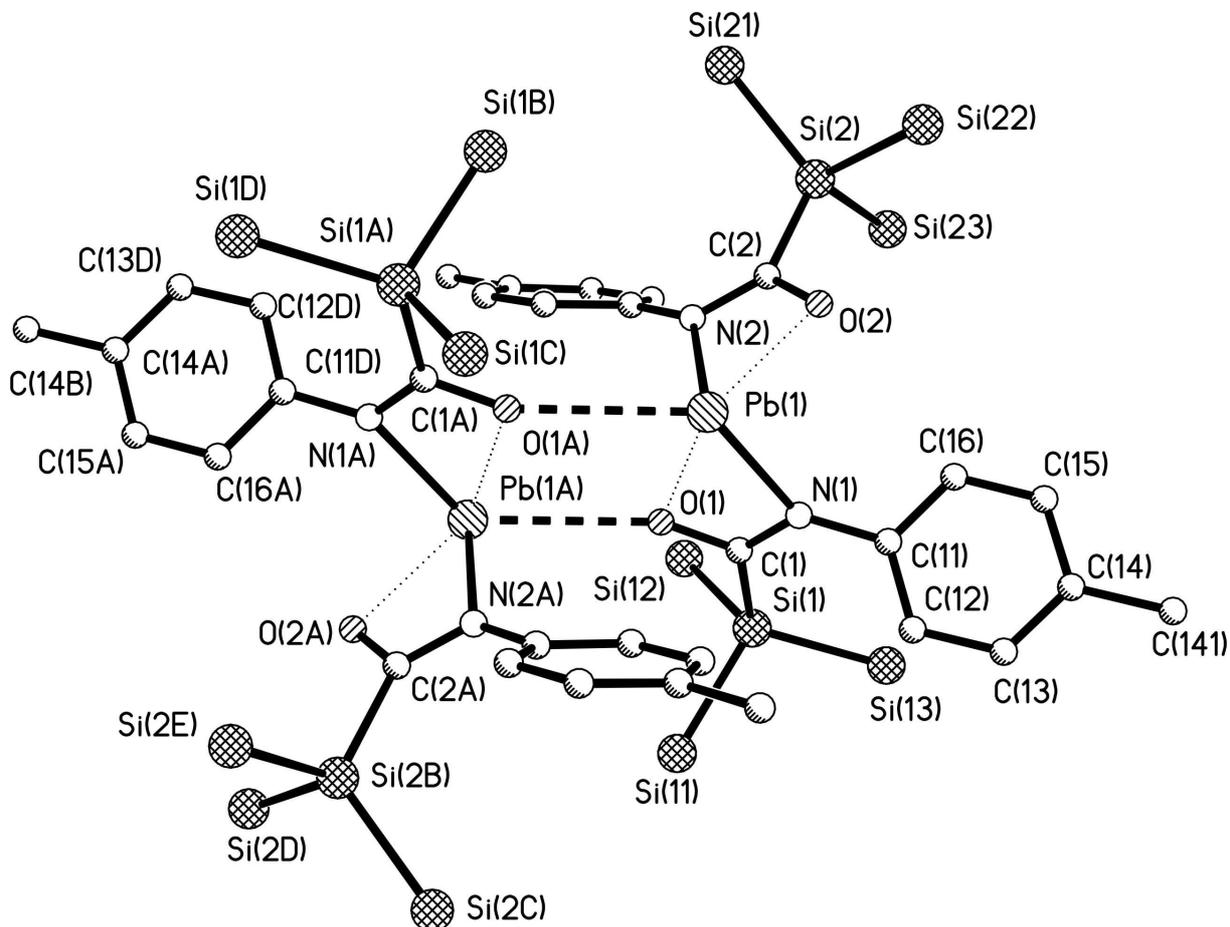
**Abbildung 23.** Molekülstruktur von Verbindung 7 in der Gesamtansicht; das Inversionszentrum ist mit einem roten Punkt angedeutet. Ausgewählte Strukturparameter [Å, °] von Verbindung 7.

**Tabelle 12.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von 7.

Summenformel	$C_{34}H_{68}Si_8N_2O_2Pb$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	968,81 g/mol	Daten/Parameter	20014/506
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,017
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0302/0,0574
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,0533/0,0603
Metrik [Å, °]			
a	12,9582(14)	$\alpha$	90
b	27,037(3)	$\beta$	110,191(6)
c	15,0017(16)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Die charakteristische räumliche Anordnung der beiden Monomere der Verbindung **7** zueinander (**Abbildung 27**) lässt auf intermolekulare Wechselwirkungen schließen, die zur Stabilisierung des leeren p-ähnlichen Orbitals am Bleiatom führt.



**Abbildung 24.** Ausschnitt der Molekülstruktur von Verbindung **7**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Methylgruppen der Hypersilylgruppen nicht dargestellt.

Einerseits befindet sich das genannte Orbital in unmittelbarer Nähe zu Sauerstoffatomen sowohl desselben, wie auch des benachbarten Moleküls. Dies deutet auf eine Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der entsprechenden Sauerstoffatome hin. Des Weiteren erfährt in Analogie zur Verbindung **6** das freie, bleizentrierte Orbital durch eine schwache  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem aromatischen System eine gewisse Stabilisierung (**Abbildung 25**).

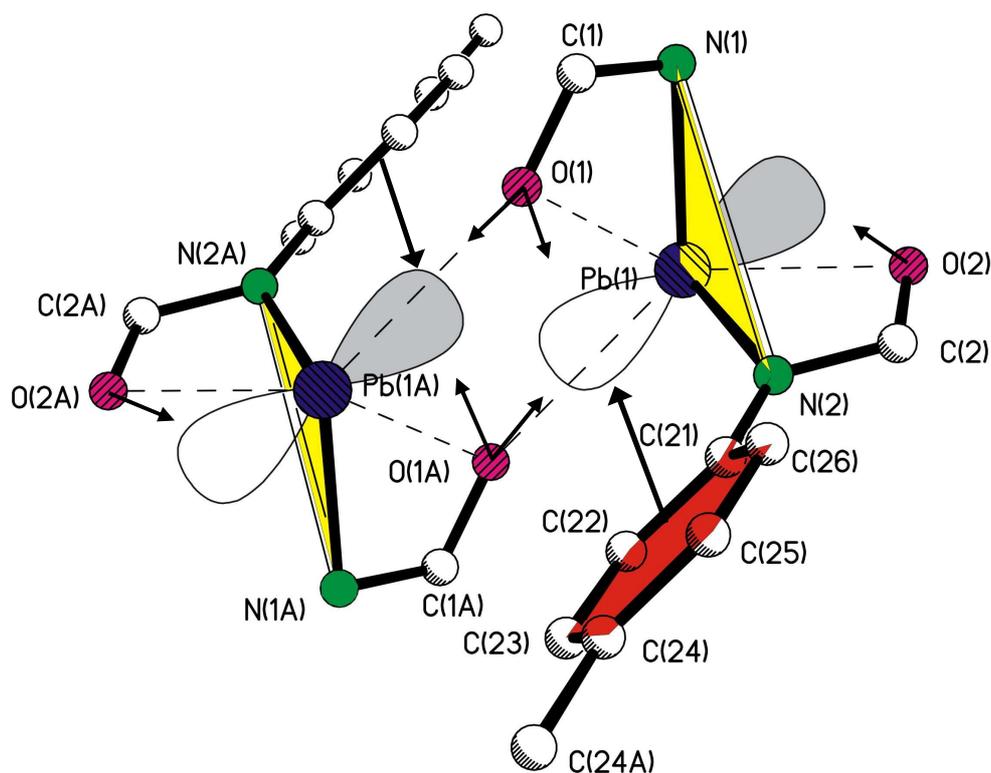


Abbildung 25. Bindungsverhältnisse in Verbindung 7.

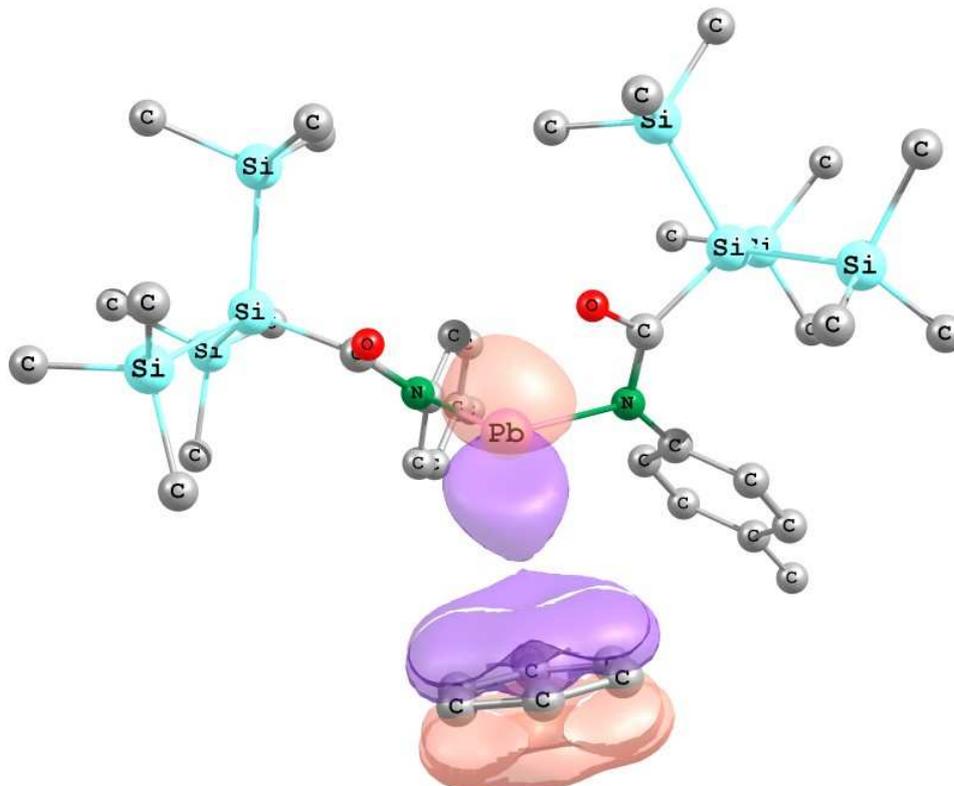
### B.2.5 Quantenmechanische Berechnungen zu $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]_2 \cdot$ Toluol (6) und $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]_2$ (7)

Die Bindungsverhältnisse in den Molekülen **6** und **7** wurden mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen eingehender untersucht.

Die Stärke der zuvor bereits beschriebenen Wechselwirkung zwischen dem kokristallisierten Lösungsmittelmolekül Toluol und der Plumbylen-Einheit  $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]_2$  wurde rechnerisch ermittelt. Hierzu wurden die Summe der elektronischen und Nullpunktsenergie der Verbindung **6** ermittelt und mit den analogen Energiegrößen der zuvor genannten unkoordinierten Plumbylen-Einheit bzw. eines freien Toluol-Moleküls verglichen (Tabelle 13). Die erhaltenen Werte wurden aufgrund bekannter systematischer Fehler der verwendeten Rechenmethode mit Hilfe eines Skalierungsfaktors <sup>(i)</sup> korrigiert [29]. Den Ergebnissen der Berechnung zufolge beträgt die Stabilisierung der Gesamtenergie des elektronischen Systems 8,6 kJ/mol. Diese lässt sich auf die Wechselwirkung des Toluol- $\pi$ -

<sup>i</sup> Der Skalierungsfaktor für die berechnete Nullpunktsenergie beträgt bei der verwendeten Rechenmethode B3LYP/6-31G\* 0,9804.

Elektronensystems mit dem antibindenden p-ähnlichen Orbital des Bleiatoms zurückführen ( $\eta^6$ -Koordination, **Abbildung 26**).



**Abbildung 26.** Orientierung des freien p-ähnlichen Orbitals am Bleiatom in Richtung des aromatischen Systems in Verbindung **6**.

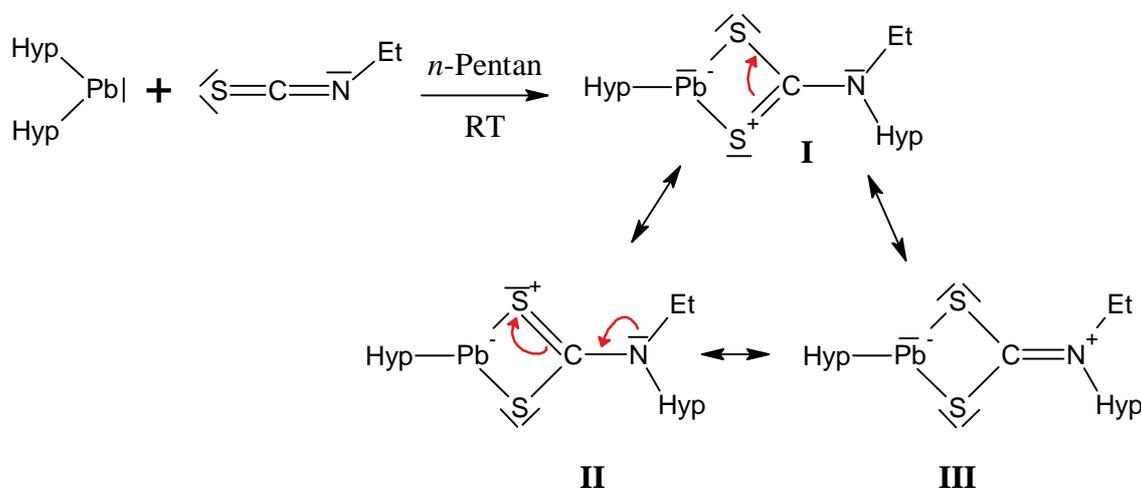
**Tabelle 13.** Berechnete Energien [Hartree/Particle] der Verbindung **6** und der zu grunde liegenden nicht koordinierenden Einheiten Toluol und  $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ .

Verbindung	Energien			
	Summe der elektronischen und Nullpunktenergie	Korrigierter Energiewert (Faktor: 0,9804)	Dissoziationsenergie	
			[Hartree/Particle]	[kJ/mol]
$[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$	-3915,257536	-3838,518488		
Toluol	-271,432765	-266,112683		
$[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ Toluol ( <b>6</b> )	-4186,693651	-4104,634455	0,003284	<b>8,63</b>

### B.2.6 Synthese von $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}] \cdot \text{THF}$ (**8**)

Bei der Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit einem Überschuss Ethylisothiocyanat sind in Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen, insbesondere der Temperatur, unterschiedliche Verfärbungen des Reaktionsansatzes zu beobachten.

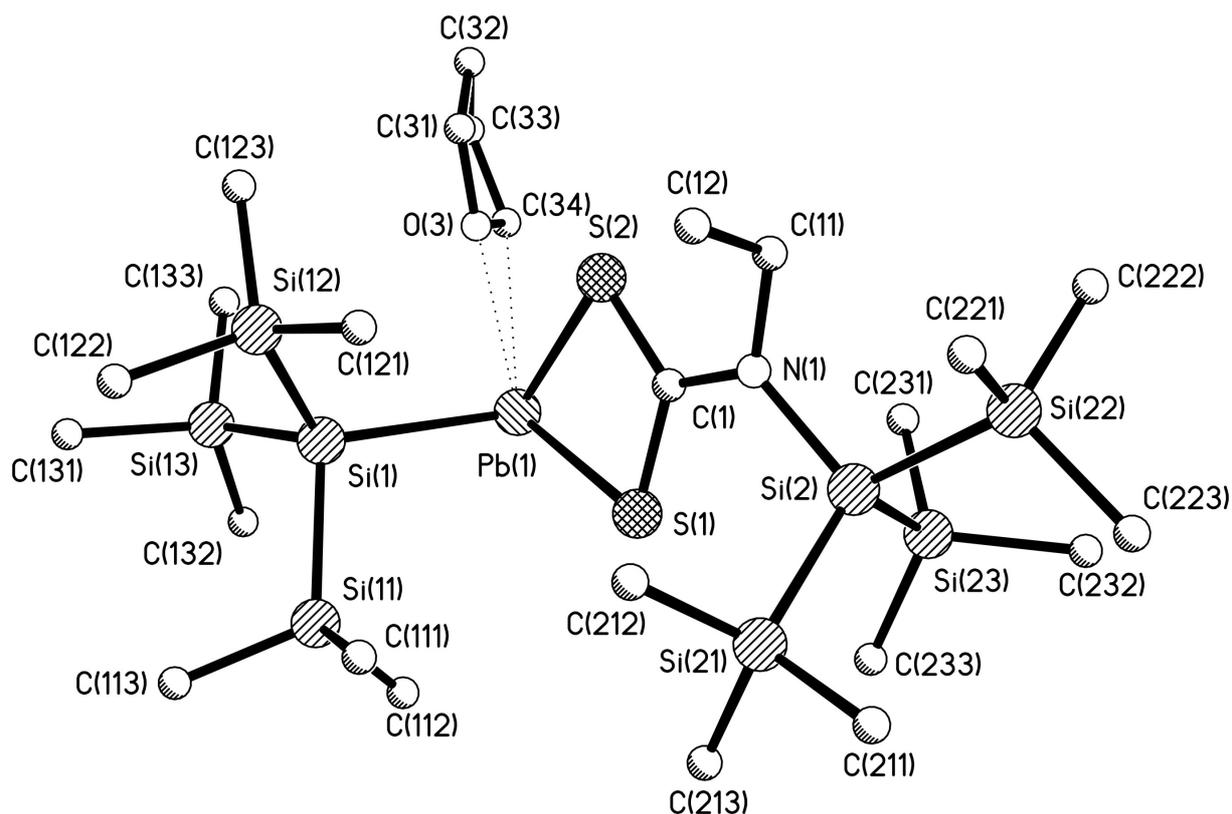
So schlägt die Farbe des Reaktionsansatzes, bestehend aus in *n*-Pentan gelöstem  $\text{PbHyp}_2$  und einem Überschuss  $\text{EtNCS}$ , innerhalb kürzester Zeit von blau nach intensiv grün um. Diese Farbe bleibt über 1,5 Stunden bestehen, sofern die Temperatur des Ansatzes unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  gehalten wird. Bei langsamer Temperaturerhöhung auf Raumtemperatur ist eine Verfärbung der Lösung über braun nach rot zu beobachten. Überschüssiges  $\text{EtNCS}$  und das Lösungsmittel können im dynamischen Vakuum entfernt werden, der verbleibende, rot gefärbte Feststoff kann mit *n*-Pentan gelöst werden. Nachdem die Lösung filtriert und eingeeengt wurde, scheiden sich über Nacht bei  $-60^\circ\text{C}$  winzige rote Nadeln ab, die sich allerdings nicht zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Durch Umkristallisation in THF können kleine gelbe, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **8** erhalten werden, die sich diffraktometrisch untersuchen lassen.



Schema 15.

### B.2.7 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}] \cdot \text{THF}$ (**8**)

Die Strukturdaten von Verbindung **8** ähneln jenen der literaturbekannten (Dithiolato-)blei(II)-Verbindungen des Typs  $\text{Pb}(\text{XS}_2)_2$  (X: bidenter Ligand). Im Unterschied zu dieser Verbindungsklasse wird das zentrale Bleiatom allerdings nicht homoleptisch von zwei bidenten Liganden gebunden, sondern ist heteroleptisch mit einer Hypersilylgruppe und einem Dithiocarbamato-Liganden verbunden.



Pb1-S1	2,825(3)	S2-C1-S1	119,9(6)
Pb1-S2	2,695(3)	C1-N1-C11	117,2(8)
Pb1-Si1	2,742(3)	C1-N1-Si2	121,0(7)
Pb1-C34	3,592(14)	Si2-N1-C11	121,7(6)
Pb1-O3	2,779(8)	Pb1-Si1-Si11	104,56(13)
C1-S1	1,700(11)	Pb1-Si1-Si12	119,77(14)
C1-S2	1,722(10)	Pb1-Si1-Si13	105,32(13)
C1-N1	1,362(12)	Si-Si1-Si	106,07(16) bis 110,32(16)
N1-C11	1,490(12)	Si-Si2-Si	107,58(15) bis 116,96(16)
N1-Si2	1,848(9)	Si1-Pb1-S1-C1	-101,3(3)
Si1-Pb1-S1	95,60(8)	Si1-Pb1-S2-C1	97,8(3)
Si1-Pb1-S2	97,80(9)	Pb1-S2-C1-N1	169,4(7)
S1-Pb1-S2	64,85(8)	C11-N1-C1-Si2	176,9(12)
S1-C1-N1	118,1(7)	Si2-N1-C1-S1	13,3(10)
S2-C1-N1	122,0(8)		

 Abbildung 27. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung 8.

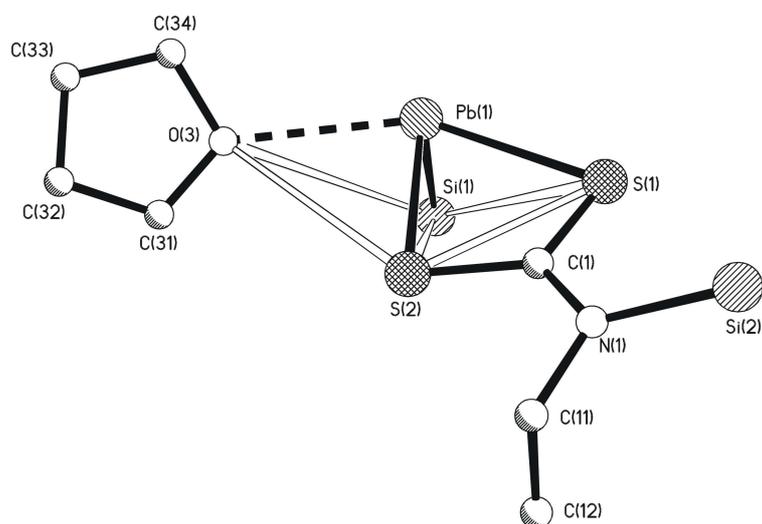
Tabelle 14 . Daten zur Kristallstrukturanalyse von 8.

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{67}\text{Si}_8\text{NOS}_2\text{Pb}$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	893,83 g/mol	Daten/Parameter	26146/344
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,908
Kristallsystem	triklin	R1	0,0691/0,1720
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,1346/0,1694
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	9,6648(3)	$\alpha$	109,612(3)
b	14,6788(17)	$\beta$	97,223(3)
c	17,488(2)	$\gamma$	96,439(4)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Eine enge Strukturverwandtschaft besteht insbesondere mit Bis(*N,N*-dialkyldithiocarbamato)blei(II) ( $\text{Pb}[\text{S}_2\text{CN}(\text{R})_2]_2$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$  (**XI**) [30],  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**XII**) [31], *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$  (**XIII**) [32],  $\text{Pb}(\text{pdtc})_2^{(i)}$  (**XIV**) [33]) und den von *Hummel* beschriebenen Blei(II)dithiolaten  $\text{K}_2[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**XV**) [34] und  $\text{Pb}\{\text{S}_2\text{NCC}=\text{CCN}\}_2$  (**XVI**) [35]. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen, bei denen eine Aggregation der  $\text{Pb}(\text{XS}_2)_2$ -Einheiten zu polymeren Strukturen diskutiert wird [33], liegt **8** monomer vor. Möglicherweise wird hier eine Aggregation zu polymeren Einheiten durch die voluminösen Hypersilylreste verhindert, die sterisch wesentlich anspruchsvoller sind als die vergleichsweise kleinen Reste (z.B.  $\text{CH}_3$ , *i*Pr,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) der Verbindungen **XI-XVI**.

Eine zwischenmolekulare Wechselwirkung bei Verbindung **8** deutet der kurze Blei-Sauerstoff-Abstand zwischen der Blei(II)dithiocarbamato-Einheit und einem kokristallisierten Molekül THF an ( $\text{Pb1-O3}$ : 2,78 Å) (**Abbildung 28**).



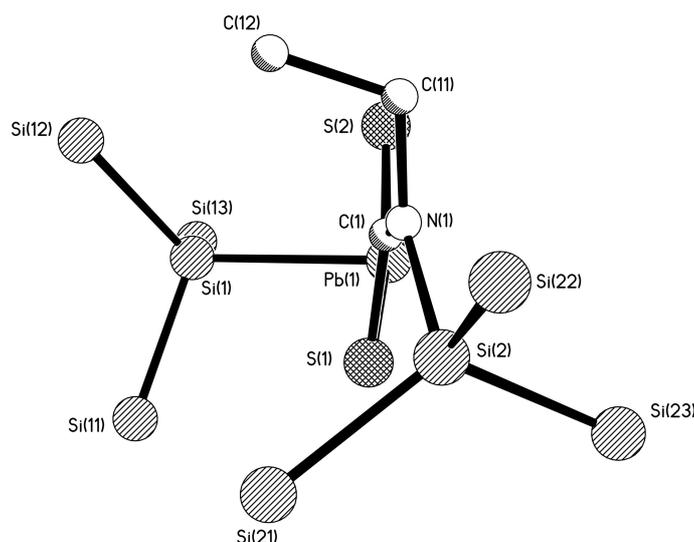
**Abbildung 28.** Räumliche Anordnung der Liganden um das Zentralatom Pb der Verbindung **8** (erweiterte Koordinationssphäre).

Im Einklang mit den meisten Dithiocarbamatoblei(II)-Verbindungen sind die beiden Blei-Schwefel-Bindungen auch bei Verbindung **8** unterschiedlich lang und liegen in derselben Größenordnung wie beispielsweise bei den von *Iwasaki* beschriebenen Verbindungen **XI**, **XII** und **XIII** (**8**: 2,67 Å; 2,83 Å; **XI**: 2,78 Å; 2,87 Å; **XII**: 2,74 Å; 2,88 Å; **XIII**: 2,67 Å; 2,84 Å). Die Bindungswinkel zwischen dem Tetrelatom und den beiden koordinierenden Schwefelatomen ähneln einander ebenfalls (**8**: 64,9°; **XI**: 63,3°; **XII**: 64,1° bzw. 61,9°; **XIII**: 63,9° bzw. 64,0°).

<sup>i</sup> pdtc = pyrrolidincarbodithiolat

Die Kohlenstoff-Schwefel-Abstände des Liganden betragen 1,70 Å (C1-S1) bzw. 1,72 Å (C1-S2) und liegen somit zwischen den Bindungslängen der Kovalenzradien einer Einfach- bzw. Doppelbindung der genannten Elemente (1,78 Å bzw. 1,61 Å) [25]. Des Weiteren bildet Stickstoff mit seinen direkten Nachbarn einen Winkel von etwa 120° (C1-N1-C11: 117,2°; C1-N1-Si2: 121,0°, Si2-N1-C11: 121,7°). Daher lassen sich die Bindungsverhältnisse am besten durch die in **Schema 15**. dargestellten mesomeren Grenzstrukturen beschreiben. Das Bleiatom liegt bei Verbindung **8** in geringer Entfernung zu der durch die annähernd planar gebauten Dithiocarbamato-Liganden aufgespannten Ebene.

Der Einfluss des freien Elektronenpaares des koordinierenden Schwefelatoms S1 auf die räumliche Struktur lässt sich an den Bindungswinkeln zwischen dem zentralen Siliciumatom und den peripheren Siliciumatomen der Hypersilylgruppe erkennen. Im Unterschied zu den weiteren Si-Si-Si-Winkeln ist die Si23-Si2-Si21-Gruppierung stark aufgeweitet (Si23-Si2-Si21: 117,0°; weitere Si-Si-Si-Winkel: 106,0°-110,3°). Dies ist auf die enge räumliche Nachbarschaft dieser Silicium-Bindungsachsen (Si23-Si2 und Si2-Si21) zu dem freien Elektronenpaar des Schwefelatoms S1 zurückzuführen<sup>(i)</sup>.



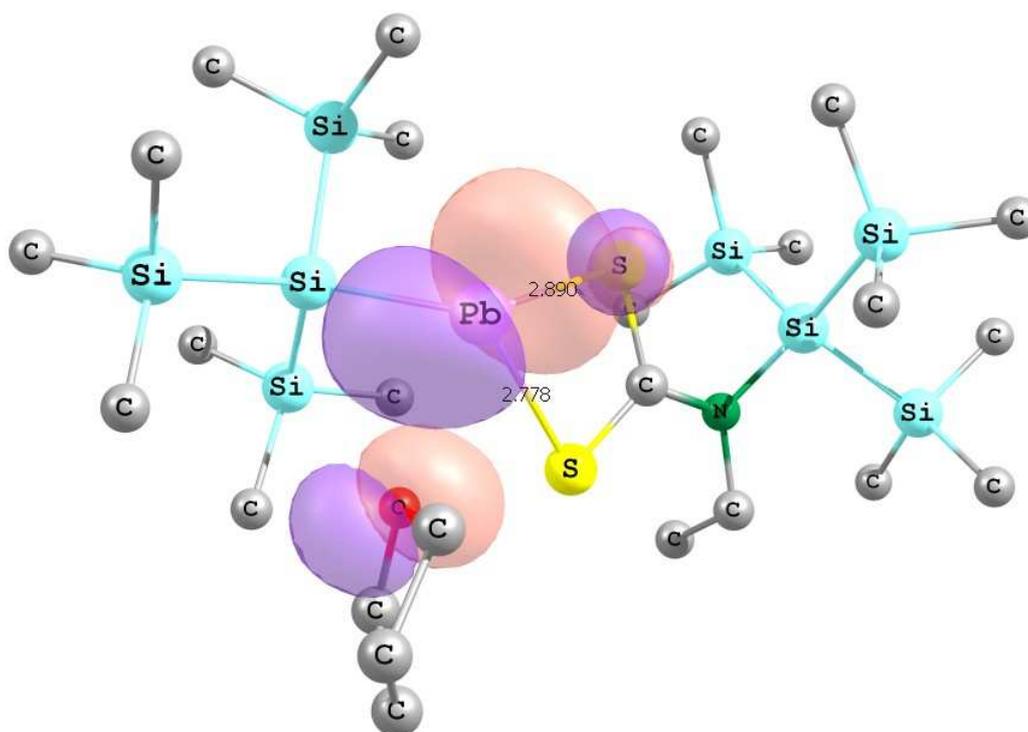
**Abbildung 29.** Aufweitung des Bindungswinkels Si23-Si2-Si21 infolge Wechselwirkung mit S(1).

### B.2.8 Quantenmechanische Berechnungen zu [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][S<sub>2</sub>CN(Et){Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}] · THF (**8**)

Mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen wurde Verbindung **8** weiter gehend untersucht. Die Stärke der zuvor bereits beschriebenen Wechselwirkung zwischen dem kokristallisierten Lösungsmittelmolekül THF und der Plumblylen-Einheit [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][S<sub>2</sub>CN(Et){Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}] wurde - analog zur Vorgehensweise wie in Abschnitt B.2.5 beschrieben - rechnerisch ermittelt. Den Ergebnissen der Berechnung zufolge beträgt die Energie der Wechselwirkung

<sup>i</sup> Als Grundlage für die Diskussion wurde auf die mesomere Grenzstruktur II des **Schema 15** zurückgegriffen.

des THF-Moleküls mit der Plumbylen-Einheit 21,4 kJ/mol. Die auf der Grundlage der optimierten Struktur durchgeführte NBO-Analyse zeigt die Hyperkonjugation eines freien Sauerstoffzentrierten Elektronenpaars des THF-Moleküls mit dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der längeren Pb-S-Bindung (LP(2) O mit  $BD^*(1)$  Pb-S1). Diese Hyperkonjugation dürfte Ursache für die signifikante Verlängerung der Pb-S(1)-Bindung im Vergleich zur Pb-S(2)-Bindung sein. Diese Arbeitshypothese konnte mit Hilfe einer weiteren quantenmechanischen Berechnung bestätigt werden. Hierzu wurde die Struktur der unkoordinierten Plumbylen-Einheit  $[PbSi(SiMe_3)_3][S_2CN(Et)\{Si(SiMe_3)_3\}]$  optimiert. Die erhaltenen Werte für beide Pb-S-Bindungen differieren deutlich weniger voneinander als im Fall der von einem THF-Molekül koordinierten Verbindung **8** (Tabelle 16).



**Abbildung 30.** Pb-S Bindungsverlängerung infolge Hyperkonjugation. Das abgebildete Orbital stellt die Summe der Orbitale eines freien Elektronenpaars des Sauerstoffatoms des koordinierenden THF-Moleküls und des antibindenden Pb-S-Orbitals der längeren Pb-S-Bindung dar (Grundlage: NBO-Analyse: LP(2) O +  $BD^*(1)$  Pb-S1).

## B Gang der Untersuchungen

**Tabelle 15.** Berechnete Energien [Hartree/Particle] der Verbindung **8** und der zu grunde liegenden nicht koordinierenden Einheiten THF und  $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ .

Verbindung	Energien			
	Summe der elektronischen und Nullpunktsenergie	Korrigierter Energiewert (Faktor: 0,9804)	Dissoziationsenergie	
			[Hartree/Particle]	[kJ/mol]
$[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$	-4005,820438	-3927,306357		
THF	-232,327116	-227,773505		
$[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ THF ( <b>8</b> )	-4238,155859	-4155,088004	0,008142	<b>21,39</b>

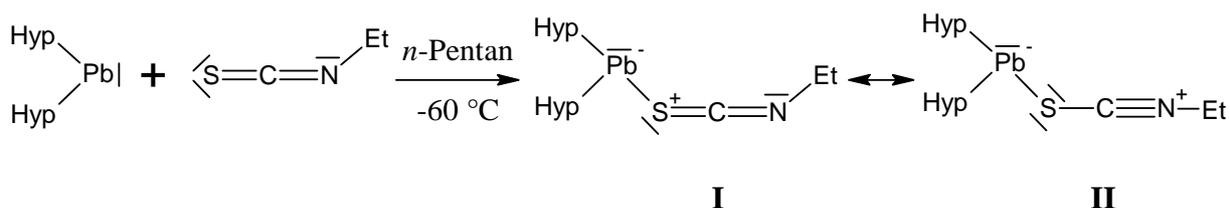
**Tabelle 16.** Berechnete Bindungslängen von Verbindung **8** im Vergleich mit  $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ .

Verbindung	Pb-S1	Pb-S2	Differenz der Bindungslängen
$[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$	2,89005	2,77808	0,11197
THF ( <b>8</b> )	2,80088	2,77558	0,02530

### B.2.9 Synthese von $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2][\text{SCNET}]$ (**9**)

Wie zuvor bereits beschrieben deutete die bei der Synthese der Verbindung **8** vorübergehend auftretende Grünverfärbung des Reaktionsansatzes auf eine weitere, intermediär entstehende, Verbindung hin.

Um dies zu überprüfen wurde eine Lösung, die aus in *n*-Pentan gelöstem  $\text{PbHyp}_2$  bestand, mit einer äquimolaren Menge  $\text{EtNCS}$  versetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von  $-60^\circ\text{C}$  führt dies über Nacht zur Bildung von grünen, plättchenförmigen Kristallen der Verbindung **9**.



Schema 16.

### B.2.10 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2][\text{SCNET}]$ (**9**)

In der Elementarzelle finden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle (A, B), der Thiocyanato-Ligand weist in Molekül A eine Lagefehlordnung auf. Da sich die Strukturparameter beider Moleküle einander stark ähneln, wird im Folgenden nur auf Molekül B eingegangen.

Die Bindung des angreifenden Nucleophils an das zentrale Bleiatom erfolgt über das weiche Schwefelatom in sterisch günstiger Position zwischen den beiden voluminösen Hypersilylgruppen. Die Pb2-S2-Bindungslänge beträgt  $2,94 \text{ \AA}$  und ist damit einerseits größer als der entsprechende Abstand in Verbindung **8** ( $2,70 \text{ \AA}$  bzw.  $2,83 \text{ \AA}$ ), andererseits aber etwas kleiner als der berechnete Blei-Schwefel-Abstand der Modellverbindung  $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{S}$  ( $3,110 \text{ \AA}$ ; **Tabelle 1**).

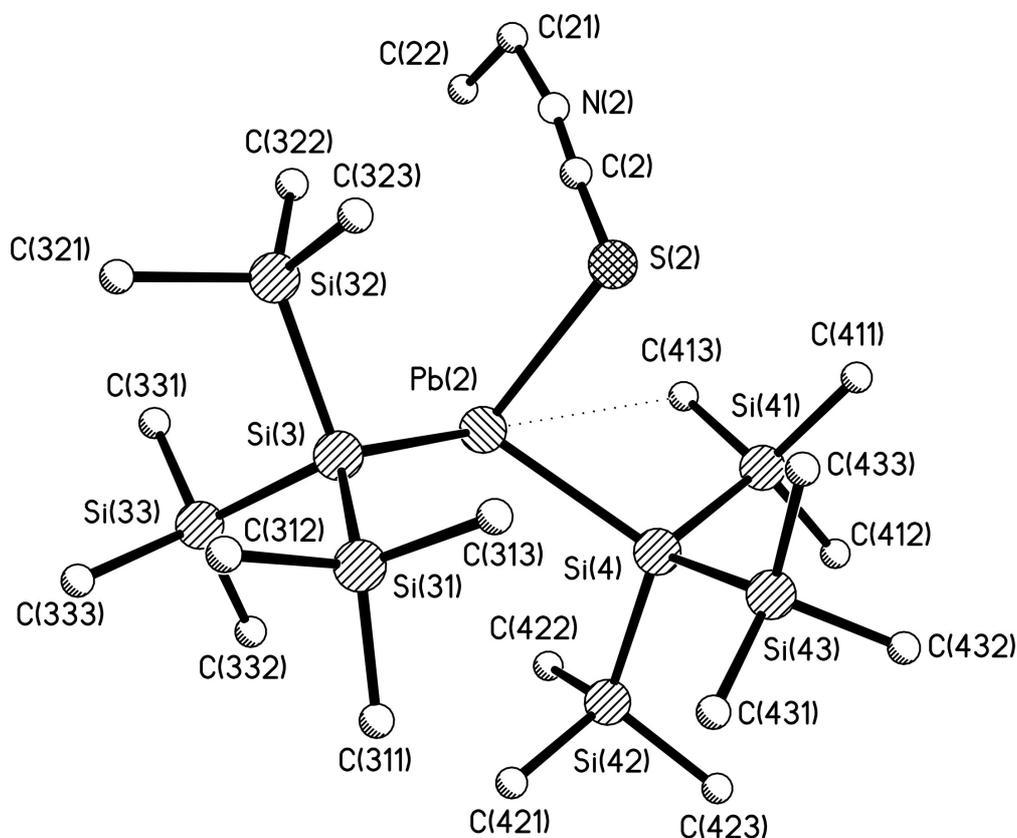
Der Ligand liegt bis auf die abgewinkelte terminale Methylgruppe fast linear vor: Die entsprechenden Winkel liegen bei Werten von  $177,6^\circ$  (S2-C2-N2) bzw.  $171,2^\circ$  (C2-N2-C21). Der S2-C2-Atomabstand in Verbindung **9** entspricht mit  $1,59 \text{ \AA}$  in etwa der Summe der Kovalenzradien doppelt gebundener Kohlenstoff-Schwefelatome ( $1,61 \text{ \AA}$ ) [25].

Der Kohlenstoff-Stickstoff-Atomabstand des Liganden stimmt mit  $1,15 \text{ \AA}$  einerseits fast genau mit der Länge der C-N-Dreifachbindung in Acetonitril ( $1,16 \text{ \AA}$ ) [25] bzw. der Summe der Kovalenzradien dreifach gebundener Kohlenstoff- und Stickstoffatome ( $1,14 \text{ \AA}$ ) [25] überein, andererseits liegt er deutlich unterhalb der Bindungslänge einer C-N-Doppelbindung in Isothiocyanaten ( $1,22 \text{ \AA}$ ) [36]. Die deutliche Bindungsverkürzung und die fast lineare

Anordnung der Atomgruppierung C2-N2-C21 lässt auf einen zunehmenden Dreifachbindungscharakter der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in Addukt **9** schließen, wie sie in der mesomeren Grenzstruktur **II** in **Schema 16** dargestellt ist.

Die Bindungswinkel Si3-Pb2-S2 ( $95,05^\circ$ ) sowie Si4-Pb2-S2 ( $85,75^\circ$ ) liegen nahe bei  $90^\circ$ , was auf die fast ausschließliche Beteiligung des freien p-Orbitals des Bleiatoms bei der Bindungsbildung zum Liganden hinweist. Die Varianz von etwa  $10^\circ$  in den genannten Winkeln lässt sich mit der räumlichen Nähe des Liganden zur peripheren Silylgruppe Si32 erklären. Dadurch kippt die Bindungsachse Pb2-S2 zum Liganden in den freien Raum zur Hypersilylgruppe des Siliciumatoms Si4 ab. Somit kommt es zur Aufweitung des Winkels Si32-Pb2-S2 und Stauchung des Winkels Si4-Pb2-S2.

Des Weiteren führt der relativ geringe sterische Anspruch des Liganden nicht zu einer signifikanten Änderung der Molekülgeometrie im PbHyp<sub>2</sub> (**I**)-Gerüst. Dies zeigt sich in den Bindungslängen Pb-Si (je ca.  $2,73 \text{ \AA}$ ) sowie den Bindungswinkeln Si-Pb-Si ( $113,7^\circ$ ), Pb-Si-Si ( $98,0^\circ$  bis  $127,3^\circ$ ) und Si-Si-Si ( $104,6^\circ$  bis  $110,1^\circ$ ), die den analogen Werten der zugrunde liegenden Verbindung PbHyp<sub>2</sub> (**I**) nahe kommen (Pb-Si: je  $2,70 \text{ \AA}$ ; Si-Pb-Si:  $113,6^\circ$ ; Pb-Si-Si:  $98,3^\circ$  bis  $129,2^\circ$ ; Si-Si-Si:  $105,8^\circ$  bis  $112,2^\circ$ ).



Pb2-S2	2,9354(17)	C2-N2-C21	171,2(7)
Pb2-Si3	2,7265(14)	Pb2-Si4-Si41	102,17(6)
Pb2-Si4	2,7299(14)	Pb2-Si4-Si42	105,21(6)
Pb2-C413	3,795(6)	Pb2-Si4-Si43	127,31(6)
S2-C2	1,591(8)	Pb2-Si3-Si31	126,81(7)
C2-N2	1,152(8)	Pb2-Si3-Si32	107,74(6)
N2-C21	1,40(10)	Pb2-Si3-Si33	97,99(6)
Si3-Pb2-Si4	113,67(4)	Si-Si3-Si	104,67(8) bis 110,14(7)
Si3-Pb2-S2	95,01(5)	Si-Si4-Si	105,20(7) bis 108,93(7)
Si4-Pb2-S2	85,75(5)	Pb2-S2-C2-N2	-153,95
Pb2-S2-C2	97,6(2)	S2-C2-N2-C21	-174,97
S2-C2-N2	177,6(6)	C2-N2-C21-C22	-46,40

**Abbildung 31.** Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **9**.

**Tabelle 17.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9**.

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{59}\text{Si}_8\text{NSPb}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	789,66 g/mol	Daten/Parameter	18905 /627
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,026
Kristallsystem	triklin	R1	0,0385/0,0603
Raumgruppe	$\bar{P}1$	wR2	0,0871/0,0953
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	12,501(4)	$\alpha$	87.529(2)
b	17.699(6)	$\beta$	74.228(3)
c	18.973(6)	$\gamma$	86.770(2)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

### B.2.11 Quantenmechanische Berechnungen zu $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2][\text{SCNet}]$ (**9**)

Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen konnte die Pb-S-Bindungsenergie ermittelt und berechnete Strukturparameter mit den experimentell ermittelten Werten verglichen werden.

Die Dissoziationsenergie der Pb-S-Bindung zwischen der PbHyp<sub>2</sub>-Einheit und dem sehr schwach basischen SCNet ist erwartungsgemäß sehr gering und beträgt etwa 15,5 kJ/mol (**Tabelle 18**). Entsprechend der schwachen Wechselwirkung zeigt die Ladungsverteilung der NBO-Analyse eine sehr geringe Ladungsübertragung der Lewis-Base SCNet auf die PbHyp<sub>2</sub>-Einheit. Die Mulliken-Analyse weist dem PbHyp<sub>2</sub>-Fragment eine Ladung von -0,117, dem Liganden SCNet entsprechend die Ladung +0,117 zu.

Diese Befunde stehen im Einklang mit dem äußerst temperaturempfindlichen Verhalten des Adduktes, das eine eingehendere spektroskopische Untersuchung verhinderte.

**Tabelle 18.** Berechnete Energien [Hartree/Particle] der Verbindung **9** und der zu grunde liegenden Ausgangsverbindungen PbHyp<sub>2</sub> (**I**) und EtNCS.

Verbindung	Energien			
	Summe der elektronischen und Nullpunktsenergie	Korrigierter Energiewert (Faktor: 0,9804)	Dissoziationsenergie	
			[Hartree/Particle]	[kJ/mol]
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	-3037,375183	-2977,842629		
EtNCS	-570,183012	-559,007425		
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][SCNEt] ( <b>9</b> )	-3607,564083	-3536,855827	0,005773	<b>15,17</b>

**Tabelle 19.** Berechnete Strukturparameter [pm, °] der Verbindung **9** im Vergleich mit Daten der Röntgenstrukturanalyse.

[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][SCNEt] ( <b>9</b> )	Pb-S	S-C	C-N	Pb-Si	Si-Pb-Si	Si-Pb-S
berechnet	3,192	1,615	1,177	2,819; 2,826	115,80	90,75; 96,40
experimentell	2,935	1,591	1,152	2,727; 2,730	113,67	85,75; 95,01

### B.2.12 Vergleichende Betrachtung der Strukturparameter der Verbindungen 1-9

Verglichen mit den zugrunde liegenden Ausgangsverbindungen PbHyp<sub>2</sub> (**I**) und Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu}<sub>2</sub> (**IX**) sowie den Addukten **1-4** und **9** lassen die Strukturparameter der Verbindungen **5-8** auf eine geringere sterische Überfrachtung des Zentralatoms schließen. Infolge des großen Raumannspruches der Hypersilylsubstituenten kippen diese gegen die Pb-Si-Bindungen ab, was eine starke Streuung der entsprechenden Pb-Si-Si-Winkel zur Folge hat. So liegen im Dihypersilylplumandiyl PbHyp<sub>2</sub> (**I**) die entsprechenden Winkel stark gestaucht (98,3°) bzw. aufgeweitet (129,2°) vor. Bei der noch weitergehenden sterischen Überfrachtung der Addukte **1** und **2** durch den voluminösen *tert*-Butylrest weiten sich diese Bindungswinkel sogar auf über 135° auf.

In ähnlicher Weise wird diese Überfrachtung auch bei den Si-Si-Si-Winkeln deutlich. Diese weichen insbesondere bei den bereits erwähnten Addukten **1** und **2** stark vom idealen Tetraederwinkel ab und sind noch wesentlich stärker gestaucht als in unkoordiniertem PbHyp<sub>2</sub> (**I**).

Die Substitution einer oder beider am Bleiatom gebundenen Hypersilylgruppe(n) durch vergleichsweise kleine organische Reste führt zum Abbau der räumlichen Überfrachtung des Zentralatoms. Sowohl die Pb-Si-Si-, als auch Si-Si-Si-Bindungswinkeln variieren im Vergleich zu (**I**) und den Addukten **1-4** bzw. **9** wesentlich geringer.

## B Gang der Untersuchungen

**Tabelle 20.** Ausgewählte Bindungswinkel [°] einiger Plumbylen-Addukte und heteroleptischer bzw. homoleptischer Plumbylene (verglichen mit **I**, **IX**).

Verbindung	Pb-Si-Si $\alpha$	Si-Si-Si	Referenz
<b>Ausgangsverbindungen</b>			
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	98,3(2) – 129,2(2)	105,8(2) – 112,2(2)	[17]
Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> Bu} <sub>2</sub> ( <b>IX</b> )	95,83(3) – 128,08(3)	104,01(3) – 115,43(4)	[12]
<b>Plumbylen-Addukte</b>			
[K(THF) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> O <sup>t</sup> Bu] ( <b>1</b> )	100,55(14) – 135,05(16)	101,76(19) – 107,0(2)	diese Arbeit
[K <sub>3</sub> Pb(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> O <sup>t</sup> Bu] · 3 Toluol ( <b>2</b> )	97,81(9) – 135,55(11)	101,15(12) – 107,15(12)	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sup>h</sup> Ph <sup>h</sup> Pr}] · 6 THF ( <b>3</b> )	97,24(19) – 129,49(16)	101,85(18) – 110,82(19)	diese Arbeit
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> Bu <sup>t</sup> } <sub>2</sub> ][CN <sup>t</sup> Bu] ( <b>4</b> )	96,45(4) – 125,49(5)	102,98(6) – 118,02(6)	diese Arbeit
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][SCNet] ( <b>9</b> )	97,99(6) – 127,31(6)	104,67(8) – 110,14(7)	diese Arbeit
<b>Heteroleptische Plumbylene HypPb ← L(Hyp)</b>			
[HypPb][N <sub>3</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> )Hyp] ( <b>X</b> )	99,79(10) – 119,00(11)	105,60(12) – 113,33(13)	[9]
[PbSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][OC{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }N <sup>t</sup> Bu] ( <b>5</b> )	103,07(12) – 121,11(13)	107,30(14) – 111,29(16)	diese Arbeit
[PbSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][S <sub>2</sub> CN(Et){Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }] · THF ( <b>8</b> )	104,56(13) – 119,77(14)	106,07(16) – 116,96(16)	diese Arbeit
<b>Homoleptische Plumbylene Pb[L(Hyp)]<sub>2</sub></b>			
[Pb][OC{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me)] <sub>2</sub> · Toluol ( <b>6</b> )	–	109,03(10) – 111,26(11)	diese Arbeit
[Pb][OC{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me)] <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	–	106,91(4) – 111,87(4)	diese Arbeit

**B.2.13 NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 5, 7 und 9**

Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindungen **5-9** konnten diese nicht vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Die extreme thermische Instabilität des Adduktes **9** gestattete lediglich eine NMR-spektroskopische Untersuchung bei tiefer Temperatur ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) im Lösungsmittel D8-THF. Des Weiteren war der entsprechende Ansatz mit Zerfallsprodukten verunreinigt, sodass lediglich das  $^1\text{H}$ -Signal des Hypersilylrestes zweifelsfrei zugeordnet werden konnte.

In den Fällen der Verbindungen **5** und **7** konnten die  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen mithilfe zweidimensionaler NMR-Techniken zweifelsfrei zugeordnet werden.

Erwartungsgemäß spaltet sich das  $^1\text{H}$ -Signal der Hypersilylgruppe des unkoordinierten Plumbylens bei dem heteroleptischen Plumbylen **5** in zwei Signale auf. Das bei einer Resonanz von  $\delta = 0,43$  ppm zu findende Signal lässt sich der am zentralen Bleiatom gebundenen Hypersilylgruppe zuordnen. Die Hypersilylgruppe, die nach Umlagerung an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Isonitrileinheit des Liganden kovalent gebunden ist, findet man zu hohem Feld verschoben, bei  $\delta = 0,39$  ppm. Eine ähnliche Resonanz des  $^1\text{H}$ -Signals der Hypersilylgruppe liegt im homoleptischen Plumbylen **7** vor.

Darüber hinaus stimmen die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ - chemischen Verschiebungen der umgelagerten Hypersilylgruppe bei den genannten Verbindungen **5** und **7** weitgehend überein.

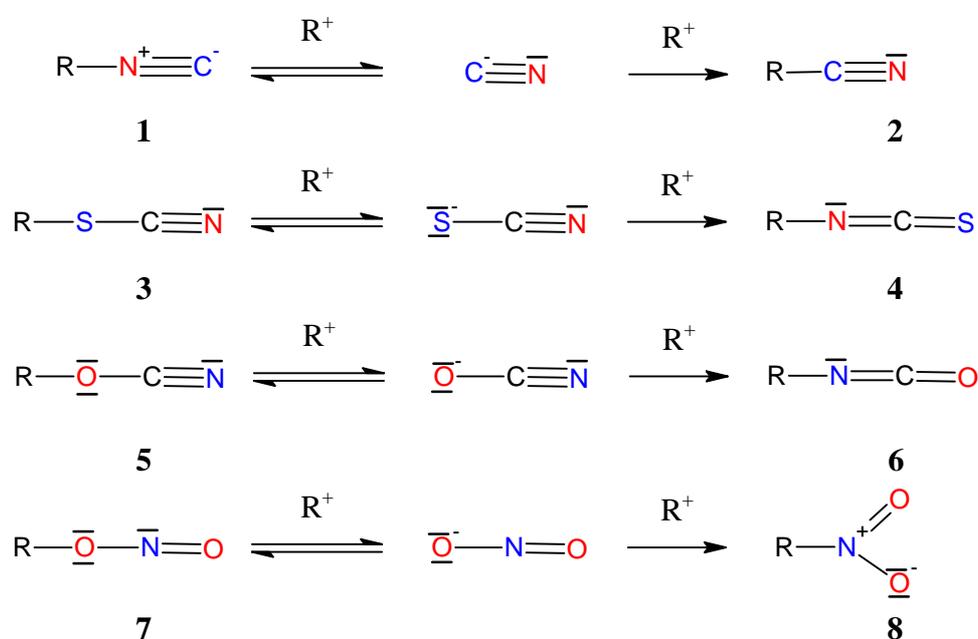
**Tabelle 21.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 5,7 und 9 im Vergleich zur Ausgangsverbindung (**1**).

Verbindung	Lösungs- mittel	$^1\text{H}$ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	$^{13}\text{C}$ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	$^{29}\text{Si}$ $\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$	$^{29}\text{Si}$ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{SiMe}_3)_3$	Re- ferenz
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,54	8,5	–	–	[17]
[PbSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] [OC{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }N <sup>t</sup> Bu] ( <b>5</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,39 (C-Hyp); 0,43 (Pb-Hyp)	2,90 (C-Hyp); 6,26 (Pb-Hyp)	-10,77; (C-Hyp); -59,81 (Pb-Hyp)	–	diese Arbeit
[Pb][OC{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }] N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,31	2,17	-11,11	-69,27	diese Arbeit
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][SCNEt] ( <b>9</b> )	D8-THF	0,32	–	–	–	diese Arbeit

## B.3 Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, anorganischen Nucleophilen

### B.3.1 Einführung

Cyanide ( $\text{CN}^-$ ), Thiocyanide ( $\text{SCN}^-$ ), Cyanate ( $\text{OCN}^-$ ) und Nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sind Nucleophile, die an mehreren Stellen reaktiv sind. Diese sogenannten ambidenten Nucleophile reagieren in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und den Eigenschaften des als Reaktionspartner dienenden Elektrophils zu Isocyaniden (**1**) bzw. Cyaniden (**2**), Thiocyaniden (**3**) bzw. Isothiocyaniden (**4**), Cyanaten (**5**) bzw. Isocyanaten (**6**) und Nitriten ( $\kappa\text{O}$ , **7**) bzw. Nitroverbindungen ( $\kappa\text{N}$ , **8**) (Schema 17).



Schema 17 [37].

Das Reaktionsverhalten der ambidenten Nucleophile wurde mit Hilfe des Prinzips der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip) gedeutet (Pearson [38]). Demnach wurden Zentralionen und Liganden jeweils verschiedenen Härten zugeordnet. Kleine, hochgeladene Metall-Ionen, die schwer zu polarisieren sind, sind ebenso wie  $\text{H}^+$  nach dieser Klassifikation hart, während große, leicht zu polarisierende Kationen, in niedrigen Oxidationsstufen weich sind. Entsprechend zeichnen sich harte Liganden durch kleine, schwer verschiebbare Elektronenwolken aus, weiche Liganden dagegen sind vergleichsweise groß und leicht polarisierbar. Die Reaktion eines Metall-Ions mit einem Liganden kann als Lewis-Säure-Base Reaktion verstanden werden, wobei die Kombinationen harte Säure und harte Base bzw.

weiche Säure und weiche Base zu stabilen Komplexen führen sollten. Harte Säuren, wie zum Beispiel  $H^+$ , zeichnen sich durch ein energetisch relativ hoch liegendes LUMO aus, harte Basen wie  $OCN^-$  ( $\kappa O$ ) besitzen ein tief liegendes HOMO. Infolge der tendenziell großen energetischen Trennung dieser Grenzorbitale ist die Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und dem Liganden eher elektrostatischer Natur (ladungskontrollierte Wechselwirkung). Im Vergleich dazu ist der energetische Unterschied der Grenzorbitale weicher Lewis-Säuren (z.B.  $Ag^+$ ) und weicher Lewis-Basen (z.B.  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ) gering. Die Wechselwirkung zwischen Zentralatom und Ligand ist orbitalkontrolliert, die Bindung im entstehenden Komplex besitzt eher kovalenten Charakter.

Die zuvor aufgeführten ambidenten Nucleophile  $N_3^-$  und  $NO_2^-$  nehmen eine Zwischenstellung zwischen harten und weichen Basen ein,  $Pb^{2+}$  wird in analoger Weise zwischen harten und weichen Säuren eingestuft [39].

Neuere Untersuchungen von *Mayr* lassen allerdings Zweifel an der Tragfähigkeit des HSAB-Konzeptes bei der Vorhersage und Deutung der Produktverteilung in Umsetzungen mit ambidenten Nucleophilen aufkommen [40],[41],[42],[43]. So zeigte sich, dass Cyanid-Ionen bei Reaktionen mit Carbokationen generell bevorzugt am weichen Kohlenstoffatom reagieren, unabhängig sowohl vom Verlauf der Reaktion ( $S_N1$  bzw.  $S_N2$ ) als auch, damit einhergehend, von der Härte des als Reaktionspartner dienenden Elektrophils. Isonitrilverbindungen entstehen nur bei Reaktionen ohne Aktivierungsbarriere, in Umsetzungen mit hochreaktiven Elektrophilen, bei denen sich die Geschwindigkeitskonstante der Diffusionsgrenze nähert [41]. Des Weiteren wurde eine bevorzugte Isonitril-Bildung bei Umsetzungen mit Silbercyaniden beobachtet, während Kaliumcyanide bei ansonsten identischen Bedingungen zur Synthese entsprechender Nitrile führten [44]. Dies wurde auf den höheren kovalenten Bindungsanteil zwischen dem Silberatom und dem Kohlenstoffatom des Cyanidrestes zurückgeführt, der die nucleophilen Eigenschaften am Kohlenstoffzentrum des ambidenten Liganden schwächt [44]. Die Deutung des Reaktionsverhaltens der ambidenten Nucleophile  $SCN^-$  und  $OCN^-$  wurde ebenfalls mit Hilfe der individuellen Geschwindigkeitskonstanten vorgenommen [40],[43]. Thiocyanate (**3**) sind die kinetisch bevorzugten Reaktionsprodukte bei Reaktionen mit Alkylhalogeniden und Carbokationen, unabhängig vom Verlauf der Reaktion ( $S_N1$  bzw.  $S_N2$ ). Dies wurde zumindest teilweise auf die geringen Veränderungen in den Bindungslängen und der elektronischen Struktur des gebundenen  $SCN^-$ -Liganden - ausgehend vom freien Thiocyanat-Ion  $SCN^-$  - zurückgeführt. An die primäre Addition des Thiocyanats schließt sich bei den gebildeten Alkylthiocyanaten die Isomerisierung zu den thermodynamisch stabileren Isothiocyanaten (**4**) an [44]. In analoger Weise isomerisieren Alkylcyanate (**5**), die kinetisch

bevorzugt gebildet werden, in die thermodynamisch stabileren Alkylisocyanate (6). Untersuchungen bezüglich der Stärke des N-nucleophilen Zentrums zeigen die höhere Reaktivität des Isocyanats gegenüber seinem S-Analogon  $\text{NCS}^-$  [43].

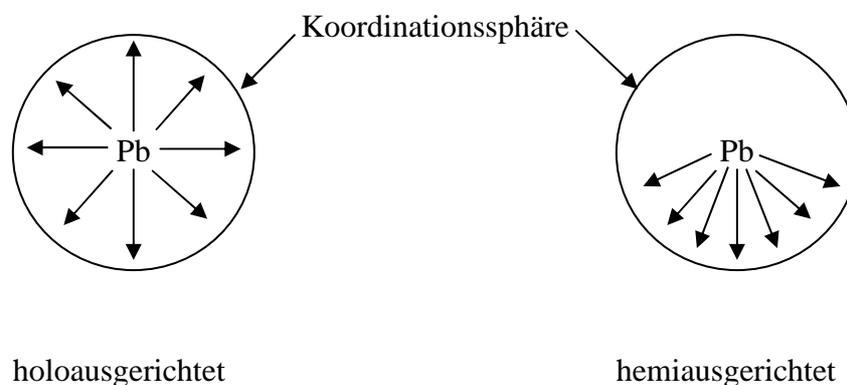
Reaktionen mit dem ambidenten Nucleophil  $\text{NO}_2^-$  führen im allgemeinen zu Nitroalkanen, die thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden Alkylnitrite. Nur in diffusionskontrollierten Umsetzungen mit reaktiven Elektrophilen sind Alkylnitrite als Neben- oder Hauptprodukte zu beobachten [42].

Zusammenfassend deuten die dargestellten Versuchsergebnisse darauf hin, dass neben der Kenntnis der Härte auch die Stärke des Elektrophils und kinetische Aspekte bei der Vorhersage des Verlaufes von Reaktionen mit ambidenten Nucleophilen zu berücksichtigen sind. Cyanid-, Thiocyanat- und Nitrit-Ionen reagieren sowohl mit harten als auch mit weichen Alkylierungsreagenzien bevorzugt am weichen C-, S- bzw. N-Zentrum. Erst bei diffusionskontrollierten Umsetzungen mit hochreaktiven Elektrophilen kommt es zur konkurrierenden Reaktion mit den härteren Enden des jeweiligen ambidenten Nucleophils. Diese Reaktionen laufen ohne Aktivierungsbarriere ab und sind damit nur begrenzt mit dem störungstheoretisch fundierten HSAB-Konzept deutbar.

Azide und (Iso-)thiocyanate sind die mit Abstand häufigsten Pseudohalogenid-Verbindungen des zwei- oder vierwertigen Bleis. Dagegen sind nur wenige Nitrite, Cyanide und (Iso-)Cyanate literaturbekannt. Besonderes Interesse bei der Diskussion von Strukturdaten findet die Koordinationssphäre des Bleiatoms, die Rückschlüsse auf die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares, welches stereochemisch aktiv ist, geben soll.

Die Koordinationsumgebung des zentralen Bleiatoms lässt sich nach *Livny* in holoausgerichtete und hemiausgerichtete Sphären unterteilen [45]. Holoausgerichtete Geometrien weisen eine „Lücke“ in der Koordinationsumgebung des Zentralatoms auf. Diese deutet auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar am Bleiatom hin, das in diese Lücke ausgerichtet ist. Des Weiteren lassen größere Bindungslängen zwischen dem Bleiatom und Ligandenatomen in unmittelbarer Nähe des freien Elektronenpaares gegenüber Bindungen mit weiter vom freien Elektronenpaar entfernten Ligandendonatoratomen auf die Anwesenheit eines stereochemisch aktiven Elektronenpaares schließen. Ab initio Berechnungen zufolge sind hemiausgerichtete Geometrien bei Komplexen mit niedrigen Koordinationszahlen und harten Liganden zu erwarten [45]. Das freie Elektronenpaar weist mit einem relativ hohen p-Anteil eine starke Ausrichtung auf. Komplexe mit hohen Koordinationszahlen und sterisch anspruchsvollen, weichen Liganden sind tendenziell holoausgerichtet, das freie Elektronenpaar

besitzt mit einem niedrigen p-Anteil keine Richtungspräferenz [45]. Während alle bekannten Blei(IV)-Verbindungen holoausgerichtete Geometrien aufweisen, variiert diese bei Blei(II)-Verbindungen in Abhängigkeit von den zuvor erwähnten Faktoren (Koordinationszahl, Art der Liganden).

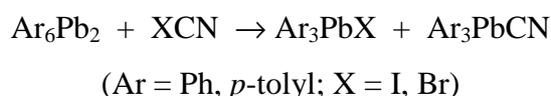


Schema 18. [45]

Im Folgenden wird am Beispiel ausgewählter, wohl charakterisierter Vertreter ein Überblick über Pseudohalogenverbindungen des Bleis gegeben und strukturelle Zusammenhänge herausgestellt.

### Cyanide

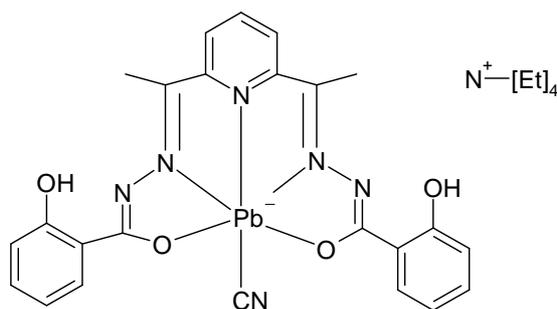
Die Synthese von Bleicyaniden wurde erstmals von *Britton et. al* im Jahr 1971 erwähnt [46]. Allerdings konnte das mutmaßlich erhaltene Trimethylbleicyanid  $(\text{CH}_3)_3\text{PbCN}$ , ebenso wie ein Jahr später das verwandte Dimethylbleidicyanid  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{CN})_2$  [47], nur mittels Pulveraufnahmen charakterisiert werden. *Rastogi et al.* untersuchten 1985 [48] das Reaktionsverhalten der Pb-Pb-Bindung in Hexaaryldiblei gegenüber den Pseudohalogenen  $\text{IN}_3$ ,  $\text{INCO}$  und  $\text{ICN}$ . Die unter Spaltung der Pb-Pb-Bindung erhaltenen Reaktionsprodukte wurden spektroskopisch untersucht und anhand der erhaltenen Befunde den Bleipseudohalogeniden  $\text{Ph}_3\text{PbCN}$ ,  $(p\text{-Tolyl})_3\text{PbCN}$ ,  $\text{Ph}_3\text{PbN}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{PbNCO}$  <sup>(i)</sup> zugeordnet (Schema 19).



Schema 19.

<sup>i</sup> Die Synthese und Struktur des Isocyanats  $\text{Ph}_3\text{PbNCO}$  (XVIII) wurde bereits 1978 publiziert [50] (siehe Abschnitt *(Iso)Cyanate*).

Die erste, und meines besten Wissens nach einzige, vollständige Röntgenstrukturanalyse eines organischen Bleicyanids gelang 2006 (*Zaragoza et al.*) mit dem Komplex  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CN})][\text{Et}_4\text{N}]^{(i)}$  (**XVII**) (**Schema 20**) [49]. Dieser entstand als unerwartetes Nebenprodukt bei der elektrochemischen Synthese von  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$ , vermutlich infolge einer Verunreinigung des Lösungsmittels Acetonitril. Die Verbindung konnte bisher weder gezielt hergestellt werden, noch liegen spektroskopische Daten von ihr vor.

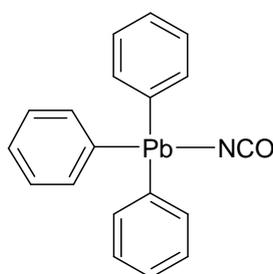


**Schema 20.**

### (Iso-)Cyanate

Triphenylblei(IV)isocyanat ( $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NCO}$ ) (**Schema 21**) (**XVIII**) ist das bisher einzige in der Literatur aufgeführte Bleiisocyanat-Organyl [50], dessen Struktur mittels Röntgenbeugung aufgeklärt wurde. Obwohl das zentrale Bleiatom in dieser Verbindung formal vierwertig vorliegt, lässt die Koordinationsumgebung des Bleiatoms mit Bindungswinkeln, die stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen (**XVIII**:  $89,6^\circ$  bis  $141,6^\circ$ ) auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar schließen.

Cyanate des Bleis und organische Blei(II)isocyanate sind meines besten Wissens nach unbekannt.

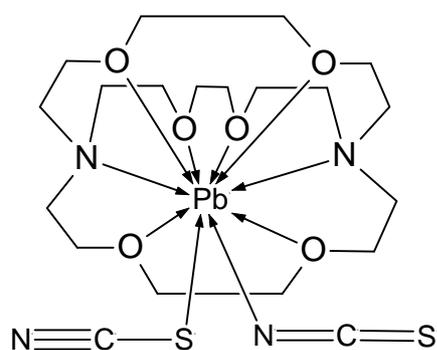


**Schema 21**

<sup>i</sup>  $[\text{H}_4\text{daps}]$ : 2,6-bis-(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridin

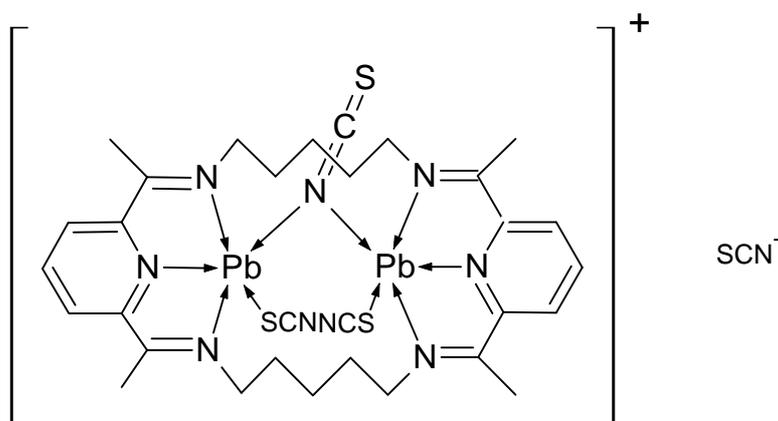
**(Iso-)Thiocyanate**

Die ersten (Iso-)thiocyanato-Komplexe des zweiwertigen Bleis wurden in Komplexen mit Kronenethern und Kryptanden erhalten (Weiss et al., 1974). Das Schweratom liegt hierbei in der Lücke des jeweiligen Makrocyclus und wird zusätzlich von zwei SCN<sup>-</sup>-Liganden koordiniert. Die Bindung des Liganden erfolgt hierbei sowohl über das Schwefel- als auch über das Stickstoffatom ( $\kappa S$  bzw.  $\kappa N$ ) (Schema 22) [51],[52].



**Schema 22.** Strukturformel von Pb(SCN)<sub>2</sub> [2.2.2]cryptand [51].

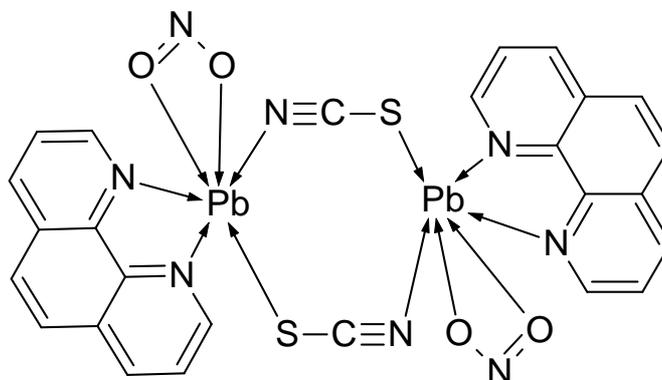
Yates et al. berichten 1987 von einem Komplex (Pb<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(NCS)<sub>4</sub>)<sup>(i)</sup> (**XIX**), in dem der SCN<sup>-</sup>-Ligand zwei, durch einen Makrocyclus koordinierte, Bleiatome miteinander über eine End-To-On-Koordination verbrückt ( $\mu$ -NCS-*N,N*) [53]. Zusätzlich zu dieser erstmals beschriebenen Verbrückung durch einen SCN<sup>-</sup>-Liganden sind zwei weitere SCN<sup>-</sup>-Gruppen an die beiden Schweratome gebunden ( $\kappa S$ ). Die Lücke in der Koordinationsumgebung des verzerrt trigonal bipyramidal koordinierten Bleiatoms deutet auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar hin.



**Schema 23.**

<sup>i</sup> L<sup>1</sup> = 8,14,22,28-tetramethyl-9,13,23,27-dinitrilo-1,7,15,21-tetra-aza-cyclo-octacos-7,9,11,14,21,23,25,28-octaen

Häufiger als die beschriebene symmetrische  $\kappa N$ - Verbrückung bildet der  $SCN^-$ -Ligand unsymmetrische  $\mu$ -thiocyanato- $\kappa S:\kappa N$  - Brücken aus, so zum Beispiel im dimeren  $[Pb(phen)(O_2N)(NCS)]_2$  (**XX**) [55].



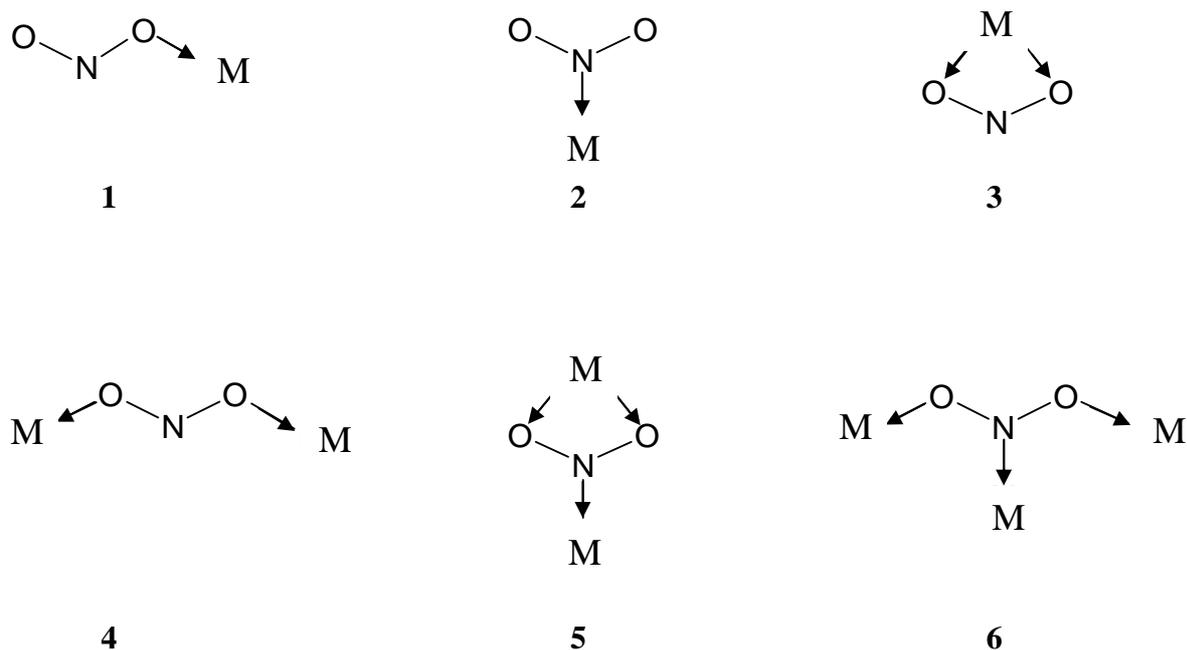
Schema 24.

Insbesondere bei Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden führt die Verbrückung zur Ausbildung polymerer Strukturen. So wurden mit N-Donorliganden wie beispielsweise Pyrazolin [54], Phenanthrolin [55], Bipyridin [56] zahlreiche Pb(II)-Komplexe mit verbrückenden (Iso-)thiocyanato-Liganden erhalten, die polymere ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke bilden. In den meisten Fällen ist die Koordinationsumgebung des zentralen Bleiatoms hemiausgerichtet, vergleichsweise wenige Blei(II)-Komplexe mit holoausgerichteter Geometrie sind bekannt [57]. Die Kristallstrukturdaten der miteinander verwandten Verbindungen  $[Pb_2(4,4'\text{-bipy})(NO_3)_4]_n$ ,  $[Pb_2(4,4'\text{-bipy})(NCS)_4]_n$  und  $[Pb(4,4'\text{-bipy})(NO_3)(SCN)]_n$ <sup>(i)</sup> zeigen, dass die Existenz eines freien Elektronenpaares nicht zwingend zur Ausbildung einer Koordinationslücke der Blei(II)-Verbindungen führt. Obwohl alle drei genannten Verbindungen eine holoausgerichtete Koordinationssphäre aufweisen, zeigen signifikante Unterschiede in der Bindungslänge zwischen Zentralatom und den benachbarten Liganden bei den beiden zuerst aufgeführten Verbindungen den Einfluss des freien Elektronenpaares auf die Koordinationsgeometrie [58].

### Nitrite

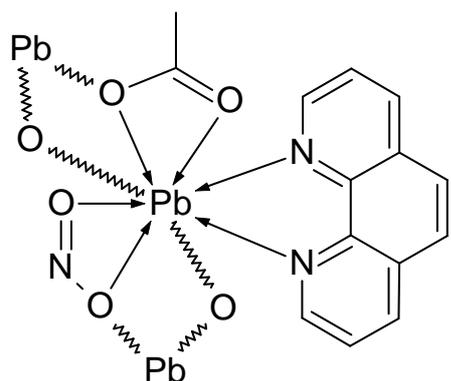
Der Nitrito-Ligand kann als ambidenter Ligand sowohl über sein Sauerstoff- als auch über das Stickstoffatom koordinieren. Neben monodenten nitrito-  $\kappa O$ - (= nitrito, **1** in **Schema 25**) bzw. nitrito-  $\kappa N$ - (= nitro, **2** in **Schema 25**) Komplexen existieren bidente Koordinationsverbindungen mit chelatisierenden (**Schema 25: 3**) oder brückenbildenden (**Schema 25: 4-6**) Nitrito-Liganden.

<sup>i</sup> bipy = 4,4'-bipyridin

**Schema 25.**

Im Gegensatz zu den zahlreich vorhandenen Blei(II)nitrat-Komplexen existieren verhältnismäßig wenige Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Bleis mit Nitriten. Einige Blei(II)nitrite, die den Liganden 1,10-Phenanthrolin enthalten, wurden von *Mahjoub*, *Morsali* und Mitarbeitern hergestellt und strukturell charakterisiert. In dem 2003 beschriebenen Nitrato-*O,O'*-bis-(1,10-phenanthrolin)nitritblei(II)  $\text{Pb}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_{1,5}(\text{NO}_2)_{0,5}$ <sup>(i)</sup> ist das Nitrit-Ion chelatisierend an das Bleiatom (entsprechend **3** in **Schema 25**) gebunden [59]. Die Verbindung liegt monomer im Kristall vor. In dem dazu strukturverwandten  $\text{Pb}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2$  wird das Zentralatom achtfach durch vier Stickstoffatome der Phenanthrolin-Liganden und vier Sauerstoffatome des chelatisierenden  $\kappa\text{O,O'}$ -Nitrito-Liganden koordiniert und bildet im festen Zustand dimere Einheiten. Die Koordinationsumgebung des Bleiatoms ist hemiausgerichtet und lässt auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar schließen [60]. Eine Aggregation zu polymeren Einheiten erfolgt bei  $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{NO}_2)(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_n$  (**XXI**). Sowohl die Sauerstoffatome des Acetat- als auch die des Nitrits chelatisieren das Bleiatom, über zusätzliche schwache Wechselwirkungen des Blei(II) mit Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle erfolgt die Aggregation zur polymeren, kettenförmigen Struktur [55] (**Schema 26**, **Abbildung 32**).

<sup>i</sup> phen = 1,10-Phenanthrolin



Schema 26.

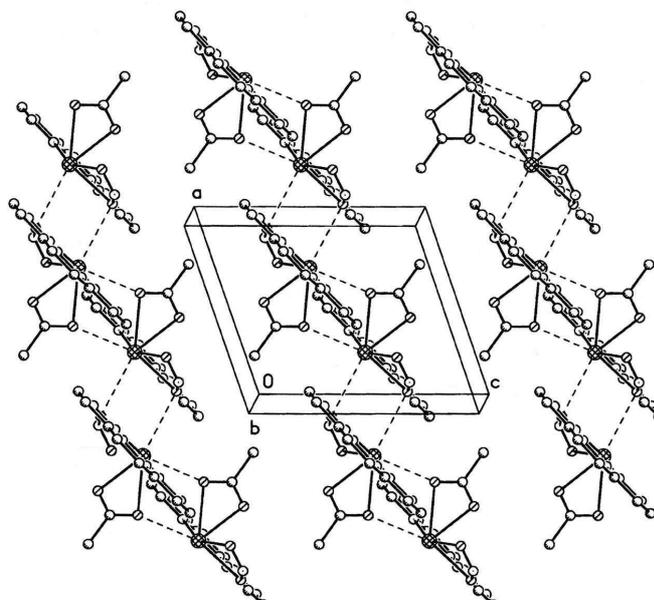
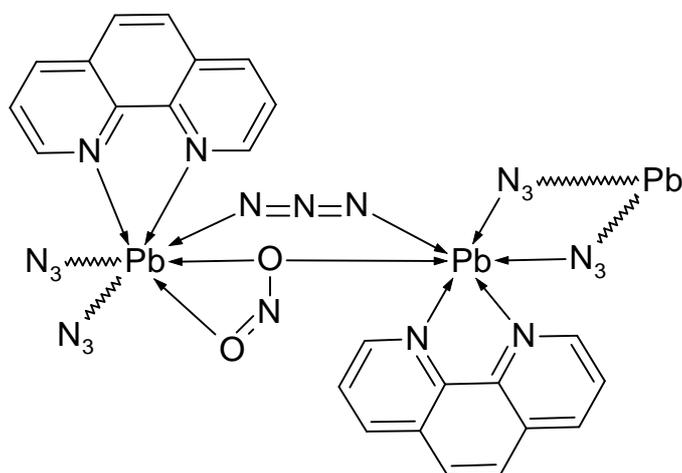


Abbildung 32. Elementarzelle von  $[\text{Pb}(\text{phen})(\text{O}_2\text{N})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$  [55]

Eine ähnliche Struktur liegt bei  $[\text{Pb}_2(\text{phen})_2(\text{N}_3)_3(\text{NO}_2)]_n$  (**XXII**) vor, welches sowohl über verbrückende  $\mu$ -Azido- als auch über  $\mu$ - $\text{NO}_2$  ( $\kappa\text{O}, \text{O}'$ )- Liganden eine kettenförmige Struktur ausbildet. Neben der beschriebenen verbrückenden Koordination des Nitrito-Liganden (gemäß 4 in **Schema 25**) liegt dieser darüber hinaus chelatisierend an Blei gebunden vor [61].



Schema 27.

Ähnliche, sowohl chelatisierende wie auch verbrückende, Koordination des  $\text{NO}_2^-$  - Liganden finden sich bei den ebenfalls polymer vorliegenden Verbindungen  $[\text{Pb}_2(\text{trz})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{NO}_2)]_n$  <sup>(i)</sup> [62] (**XXIII**) und  $[\text{Pb}(\mu\text{-NO}_2)(\mu\text{-pyc})(\text{H}_2\text{O})]_n$  <sup>(ii)</sup> [63] (**XXIV**).

<sup>i</sup> trz = 1,2,4-triazol

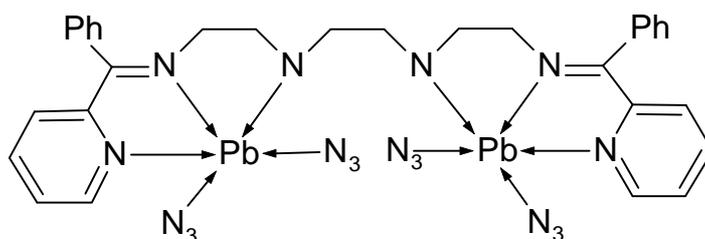
<sup>ii</sup> Hpyc = 2-pyridincarbonsäure

Die meines besten Wissens nach einzige Blei(II)-Verbindung, bei der im Polymer eine Brückenbildung über das Stickstoff- und Sauerstoffatom erfolgt (gemäß 5 des **Schema 25**,  $\mu$ -nitrito ( $\kappa N:\kappa O, O'$ )) beschrieben *White et al.* bereits im Jahr 1996 [64].

### Azide

Verglichen mit den zuvor beschriebenen Blei(II)(iso-)thiocyanat-Verbindungen ist die Chemie der Blei(II)azide aufgrund ihrer explosiven Eigenschaften weniger gut untersucht [65]. Erstmals wurde diese Verbindungsklasse von *Kazak et al.* im Jahr 2006 beschrieben [66]. In dem eindimensionalen Koordinationspolymer  $[\text{Pb}(\text{phen})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NO}_3)]_n$  verbinden die Azido-Gruppen als verbrückende  $\mu\text{-N}_3$ -(*N,N*)-Liganden  $\text{Pb}(\text{phen})$ -Einheiten zu einer linearen Kette (End-To-On-Koordination). Weitere Beispiele mit verbrückenden Azido-Liganden finden sich bei Koordinationspolymeren mit N-Donorliganden, insbesondere mit Phenanthrolin (beispielsweise bei  $[\text{Pb}(\text{dmp})(\text{N}_3)_2]_n$ <sup>(i)</sup> [67],  $[\text{Pb}_2(\text{N}_3)_2(\text{NCS})_2(\text{phen})_4]$ ,  $[\text{Pb}_2(\text{phen})_2(\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)]_n$  [68]), sowie der zuvor bereits beschriebenen Verbindung **XXII**.

Erst in jüngster Zeit wurde von einem Blei(II)azid mit terminalen, nicht verbrückenden Azido-Liganden berichtet (*Ghosh, et al.*, 2010). In der entsprechenden, dimer aufgebauten Verbindung  $[\text{Pb}_2(\text{pbap})(\text{N}_3)_4]$ <sup>(ii)</sup> (**XXV**) weisen Koordinationslücken im Bereich der Bleiatome und unterschiedliche Pb-N-Bindungslängen auf ein stereochemisch aktives Elektronenpaar am Schweratom hin [69].



**Schema 28.**

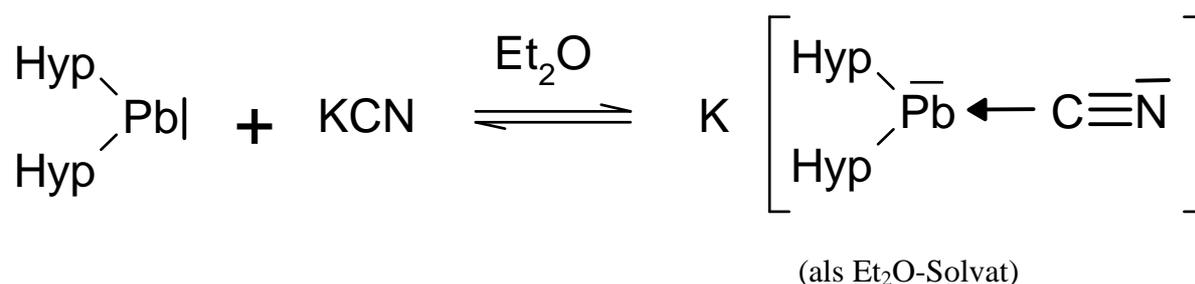
<sup>i</sup> dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin

<sup>ii</sup> pbap = *N*-((1-pyridin-2-yl)benzylidene)-*N'*-[2-(4-{2-[(1-pyridin-2-yl)benzylidene]amino}ethyl)}piperazin-1-yl)ethyl]amin]

Nach den Umsetzungen des Dihypersilylplumbandiyls mit organischen ambidenten Lewis-Basen lag es nahe, die Untersuchungen auf Reaktionen mit anorganischen ambidenten Lewis-Basen auszudehnen. Anknüpfend an die zuvor geschilderten Blei(II)-Pseudohalogenid-Verbindungen sollte die Bindung der ambidenten Lewis-Basen an  $\text{PbHyp}_2$  (**I**) untersucht werden. Es ergab sich zum einen die Fragestellung, mit welcher der beiden reaktiven Stelle das angreifende ambidente Nucleophil an das Blei-Zentralatom bindet. Außerdem wurde untersucht, in wie weit die zuvor dargestellte Polymerisationstendenzen vieler Blei(II)-Pseudohalogenid-Verbindungen auch bei den sterisch anspruchsvollen Dihypersilylplumbandiyle zu beobachten sind.

**B.3.2 Synthese von  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{CN}]$  (**10**)**

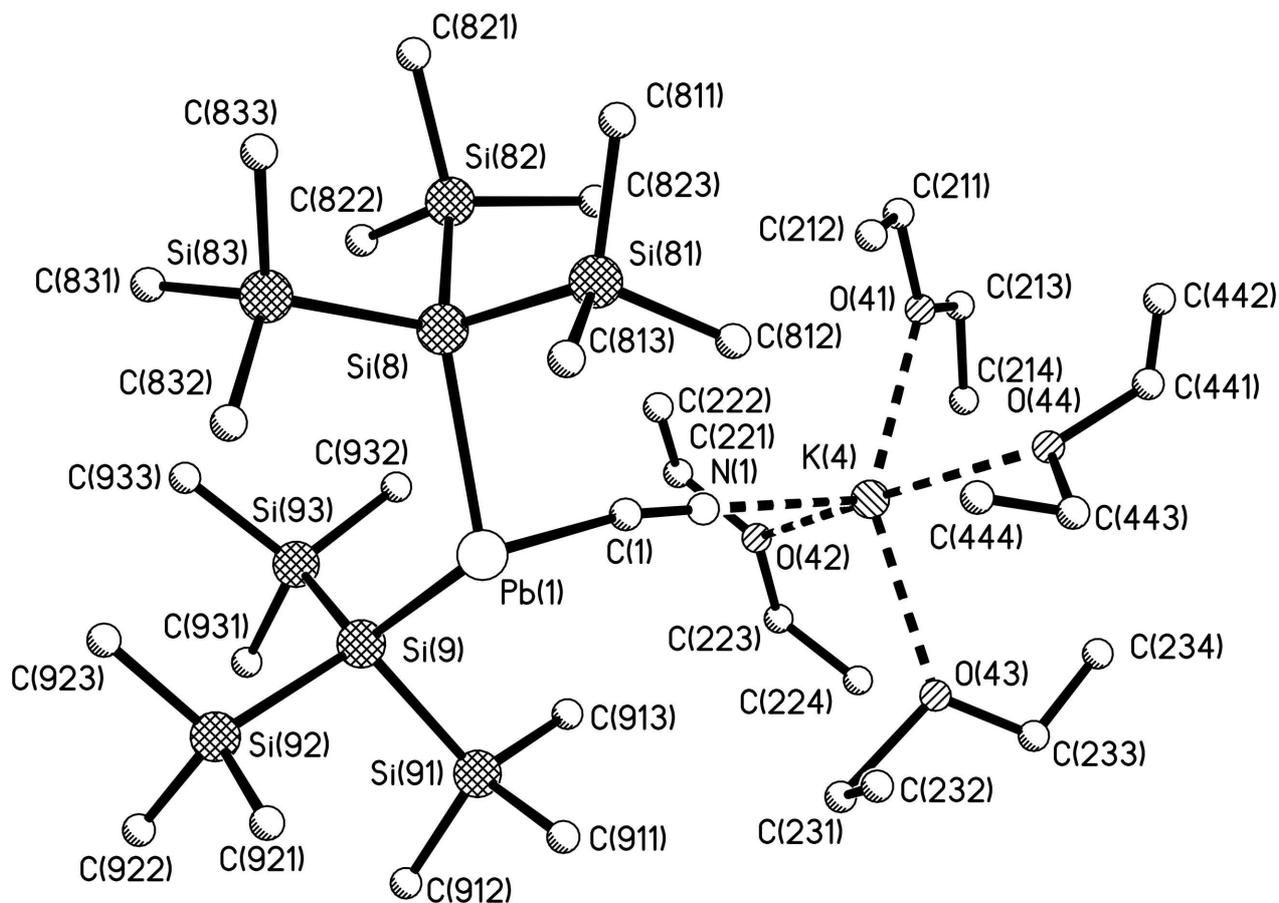
Versetzt man in Diethylether gelöstes KCN mit einer äquimolaren Menge Dihypersilylplumbylen in demselben Lösungsmittel und rührt den Ansatz über eine Stunde bei Raumtemperatur, so tritt eine zunehmende Grünfärbung der Lösung ein. Die Farbe lässt sich als Mischfarbe aus der violetten Ausgangsverbindung  $\text{PbHyp}_2$  und der gelben Verbindung **10** erklären, die in Diethylether über ein reversibles Gleichgewicht gemäß **Schema 29** miteinander verbunden sind.

**Schema 29.**

Durch Einengen der Lösung im Vakuum und Lagerung bei  $-60^\circ\text{C}$  erhält man über Nacht große gelbe, würfelförmige Kristalle der Verbindung **10**, die aufgrund des hohen Diethylether-Gehaltes schwierig für eine Röntgenstrukturanalyse zu präparieren sind.

**B.3.3 Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{CN}]$  (**10**)**

In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **10** finden sich neben drei Molekülen (A,B,C) des Adduktes  $\text{PbHyp}_2\text{CN}$  insgesamt 13,5 Moleküle des kokristallisierten Lösungsmittels. Dabei koordinieren jeweils vier Moleküle Diethylether ein Kalium-Ion, eineinhalb Moleküle liegen als Kokristallisat frei vor. Eine Hypersilylgruppe des Moleküls C weist eine einfache Lagefehlordnung auf. Die Strukturparameter der Moleküle A, B und C ähneln einander stark, aus diesem Grund werden im Folgenden nur die entsprechenden Daten des Moleküls A diskutiert.



Pb1-C1	2,3359(15)	Pb1-Si9-Si91	101,52(15)
C1-N1	1,169(11)	Pb1-Si9-Si92	102,01(16)
N1-K4	2,774(12)	Pb1-Si9-Si93	129,65(18)
Pb1-Si8	2,744(3)	Pb1-Si8-Si81	98,71(16)
Pb1-Si9	2,751(3)	Pb1-Si8-Si82	126,26(17)
K4-O4n (n=1-4)	2,729(12) bis 2,861(14)	Pb1-Si8-Si83	109,88(17)
Pb1-C1-N1	168,1(13)	Si-Si8-Si	106,1(2) bis 107,1(2)
C1-N1-K1	153,2(10)	Si-Si9-Si	106,2(2) bis 109,1(2)
C1-Pb1-Si8	90,7(3)	Si82-Si8-Si9-Si93	-20,6(2)
C1-Pb1-Si9	92,9(3)	Si83-Si8-Si9-Si92	-23,2(2)
Si8-Pb1-Si9	114,30(10)	Si81-Si8-Si9-Si91	-26,8(3)

Abbildung 33. Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung 10, Molekül A.

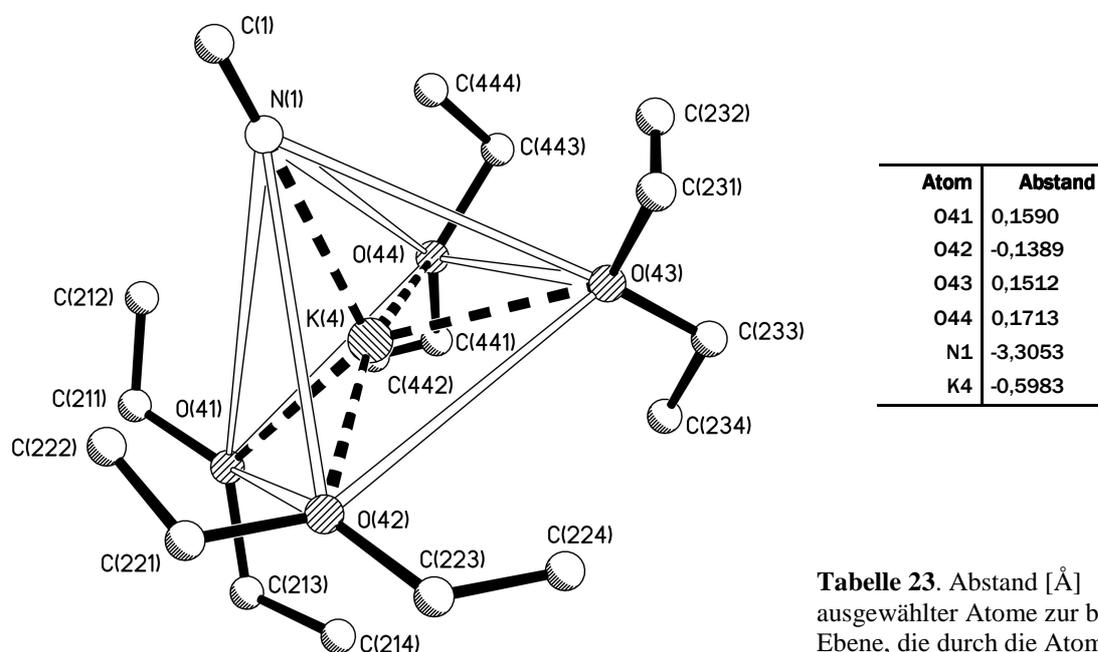
Tabelle 22: Daten zur Kristallstrukturanalyse von 10.

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{99}\text{Si}_8\text{NO}_{4,50}\text{KPb}$	Formeleinheiten	12
Molmasse [g/mol]	1101,18 g/mol	Daten/Parameter	33501/1424
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,845
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0687/ 0,2017
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1421/ 0,1836
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	23,1854(11)	$\alpha$	90
b	40,8941(18)	$\beta$	101,882(3) $^\circ$
c	20,5131(9)	$\gamma$	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Die Bindung des angreifenden Cyanids erfolgt über das Kohlenstoffatom, dem weicheren Ende des Nucleophils. Die Bindungslänge Pb1-C1 (2,34 Å) liegt etwas über der Summe der Kovalenzradien einer Einfachbindung zwischen den beiden Atome (2,19 Å) [25] und stimmt mit dem entsprechenden Pb-C-Abstand in Verbindung **XVII** fast überein (2,36 Å). Der Atomabstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im gebundenen Liganden beträgt 1,17 Å und entspricht damit weitgehend den Werten für typische C-N-Dreifachbindungen (CN: 1,18 Å [70]; CH<sub>3</sub>CN: 1,16 Å [71]) und der analogen C-N-Bindungslänge in Verbindung **XVII** (1,12 Å). Das härtere, N-haltige, Ende des Cyano-Liganden ist an das, im Vergleich zum Bleiatom, härtere Kalium-Ion in einem Abstand von 2,77 Å gebunden. Der entsprechende Bindungswinkel C1-N1-K1 beträgt 153,2°. Der Bindungswinkel zwischen dem Bleiatom und den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen des koordinierenden Liganden beträgt 168,1° (zum Vergleich: Pb-C-N-Winkel in Verbindung **XVII**: 172,3°) und liegt somit etwas unter dem für ein sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom zu erwartenden Wert von 180° (**Schema 29**).

Die Koordinationsumgebung des Kalium-Ions lässt sich als verzerrte quadratische Pyramide beschreiben, mit den vier Sauerstoffatomen des kokristallisierten Lösungsmittels und dem Stickstoffatom N1 des Liganden als Eckpunkte der Pyramide.



**Tabelle 23.** Abstand [Å] ausgewählter Atome zur besten Ebene, die durch die Atome O(41) bis O(44) verläuft, Verbindung **10**.

**Abbildung 34.** Koordinationsumgebung des Kalium-Ions der Verbindung **10**, Molekül A.

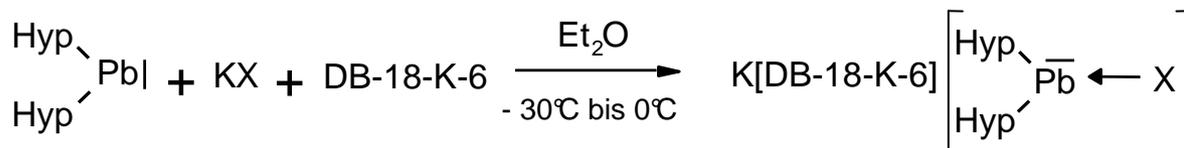
Die beiden Bindungswinkel, die das Bleiatom mit dem CN-Liganden und je einer Hypersilylgruppe bilden, liegen dicht bei 90° (C1-Pb1-Si8: 90,7°; C1-Pb1-Si9: 92,9°) und

lassen daraus eine fast ausschließliche Bindung des Liganden über das p-artige Orbital des Bleiatoms ableiten. Der geringe sterische Platzbedarf des CN-Liganden zeigt sich in den zum Ausgangsprodukt Dihypersilylplumbylen (**1**) vergleichbaren Werten für die Pb-Si-Bindungslängen (**1**: je 2,70 Å; **10**: 2,74 Å bzw. 2,75 Å) und den Si-Pb-Si- bzw. Pb-Si-Si-Bindungswinkeln, die weitestgehend übereinstimmen (Si-Pb-Si: **1**: 113,6°; **10**: 114,3°; Pb-Si-Si: **1**: 98,3° bis 129,2°; **10**: 98,7° bis 129,7°).

### B.3.4 Synthese von Addukten des Hypersilylplumbylens mit Cyanid-, Cyanat-,

#### Thiocyanat-Ionen: $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)\}_2X]$ (X= CN, OCN, SCN) (**11-13**)

Bei der Umsetzung des Hypersilylplumbylens  $PbHyp_2$  (**1**) mit einer Suspension aus Dibenzo-18-krone-6 und einer der anorganischen Salze KCN, KOCN bzw. KSCN in Diethylether entstehen die Addukte **11-13** (Schema 30).



#### Schema 30.

Die erhaltenen Addukte sind unlöslich in *n*-Pentan und lassen sich somit von nicht verbrauchtem  $PbHyp_2$  (**1**) leicht abtrennen. Die Kristallisation erfolgt bei -60°C in THF (**11**, **12**) bzw. Toluol (**13**) und führt zu intensiv gelb (**11**) bis gelborange (**12**) gefärbten bzw. rotviolettfarbenen Kristallen (**13**). Neben den Daten aus der Kristallstrukturanalyse konnten alle genannten Verbindungen eingehend mittels NMR- und UV/VIS-spektroskopischer Methoden untersucht werden.

### B.3.5 Einkristallstrukturanalyse von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)\}_2CN] \cdot 5THF$ (**11**)

Verbindungen **11** liegt im Kristall monomer mit fünf kokristallisierten THF-Molekülen vor. Ein Lösungsmittel-Molekül koordiniert das Kalium-Ion, die restlichen vier THF-Moleküle liegen frei vor und wurden als Cyclopentan verfeinert. Die Dihypersilylplumbandiyl-Einheit weist eine einfache Fehlordnung auf (Anteil des Hauptkonformeren: 80,06%). Die im Folgenden diskutierten Strukturdaten beziehen sich auf das Hauptkonformere.

Analog zu Verbindung **10** ist der Cyano-Ligand schwach abgewinkelt über das weichere Kohlenstoffatom an das zentrale Bleiatom gebunden (Pb-C-N: **10**: 168,1°; **11**: 161,1; **XVII**: 172,3°). Der Pb-C-Bindungsabstand beträgt 2,47 Å und ist damit geringfügig länger als bei

den Verbindungen **10** (2,34 Å) und **XVII** (2,36 Å). Umgekehrt ist innerhalb des Cyanoliganden der Atomabstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bei **11** (1,06 Å) im Vergleich zu **10** und **XVII** etwas verkürzt (1,17 Å bzw. 1,12 Å). Der geringe Raumbedarf des Liganden führt in analoger Weise zu **10** zu ähnlichen Bindungswinkeln wie bei der zugrunde liegenden Ausgangsverbindung PbHyp<sub>2</sub> (**I**), der gefundene Wert deutet auch in diesem Fall darauf hin, dass die Lewis-Base über die p-ähnlichen Orbitale des Bleiatoms gebunden werden (C-Pb-Si: **10**: 90,7° bzw. 92,9°; **11**: 92,4° bzw. 92,9°).

Der geringe sterische Platzbedarf des ambidenten Liganden zeigt sich in Analogie zu **10** an den zum Ausgangsprodukt Dihypersilylplumbylen (**I**) vergleichbaren Werten für die Pb-Si-Bindungslängen (**I**: je 2,70 Å; **10**: 2,74 Å bzw. 2,75 Å; **11**: 2,74 Å bzw. 2,78 Å) und den Si-Pb-Si- bzw. Pb-Si-Si- Bindungswinkeln, die weitestgehend miteinander übereinstimmen (Si-Pb-Si: **I**: 113,6°; **10**: 114,3°; **11**: 113,7°; Pb-Si-Si: **I**: 98,3° bis 129,2°; **10**: 98,7° bis 129,7°; **11**: 97,8° bis 127,9°).

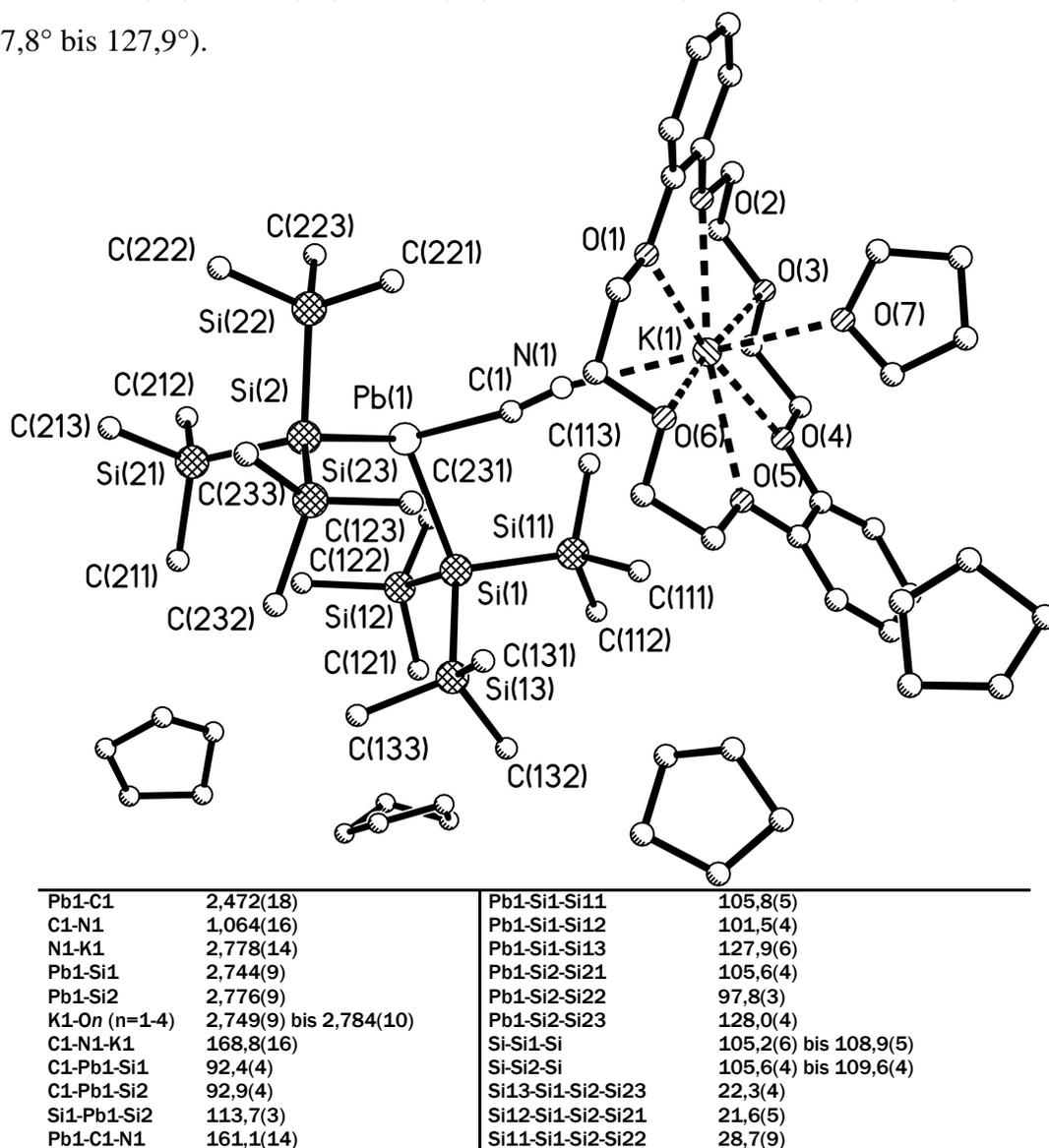


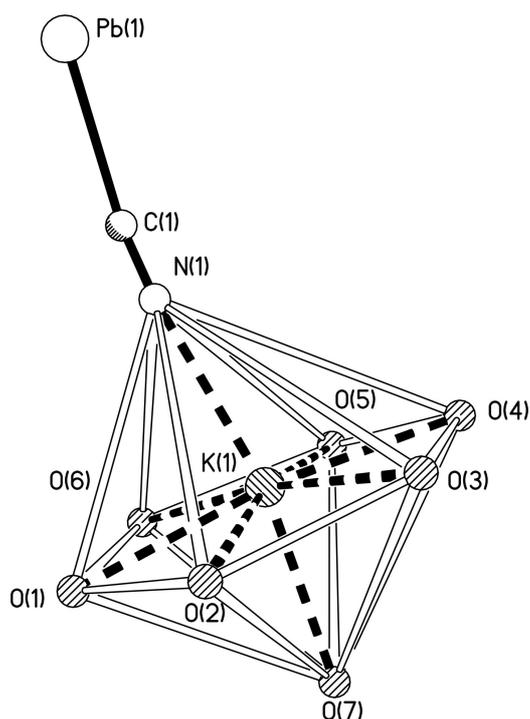
Abbildung 35. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von Verbindung **11**.

**Tabelle 24** . Daten zur Kristallstrukturanalyse von **11**.

Summenformel	$C_{63}H_{126}Si_8NO_7KPb$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1480,66 g/mol	Daten/Parameter	10180 /794
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0,912
Kristallsystem	triklin	R1	0,0791/0,1941
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,1546/0,2000
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
A	13,267(4)	$\alpha$	79,053(9)
B	17,157(5)	$\beta$	84,259(9)
C	18,376(5)	$\gamma$	77,276(9)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Die Koordinationsumgebung des Kalium-Ions lässt sich als schwach verzerrte hexagonale Bipyramide beschreiben. Das Ion befindet sich näherungsweise in der durch die Sauerstoffatome des Kronenethers aufgespannten besten Ebene. Die axialen Positionen besetzen das Stickstoffatom des Cyano-Liganden und das Sauerstoffatom eines kokristallisierten THF-Moleküls.



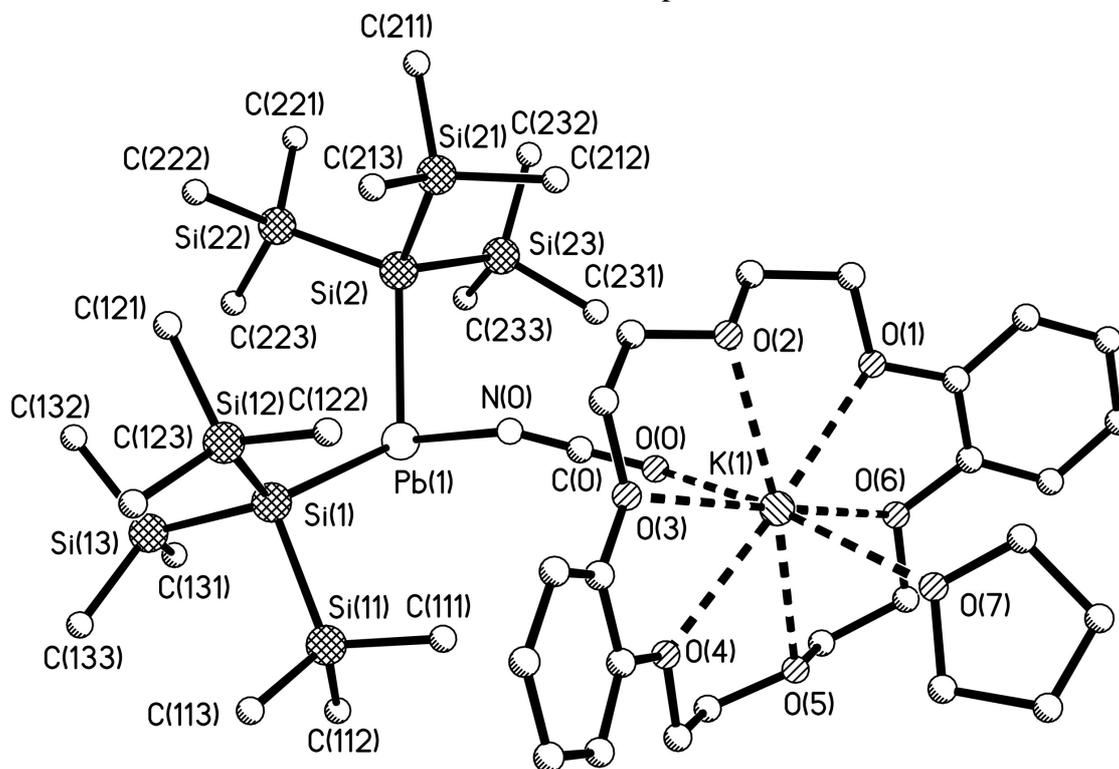
Atom	Abstand
O1	0,0321
O2	-0,0733
O3	0,0501
O4	0,014
O5	-0,0556
O6	0,0327
O7	-2,4797
N1	2,952
K1	0,2225

**Tabelle 25**. Abstand [ $\text{\AA}$ ] ausgewählter Atome zur besten Ebene, die durch die Atome O(1) bis O(6) verläuft, Verbindung **11**.

**Abbildung 36**. Koordinationsumgebung des Kalium-Ions in Verbindung **11**.

**B.3.6 Einkristallstrukturanalyse von  $\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{NCO}] \cdot \text{THF}$  (12)**

Verbindung **12** liegt mit einem kokristallisierten Molekül THF, welches an das Kalium-Ion koordiniert, vor. Sowohl ein Hypersilylrest also auch das zentrale Bleiatom sind hier einfach fehlgeordnet (Anteile der Hauptkonformere: 52,01% bzw. 90,57%), die sich anschließende Diskussion der Strukturdaten bezieht sich auf das Hauptkonformere.



Pb1-N0	2,347(11)	Si1-Pb1-Si2	111,98(8)
N0-C0	1,137(14)	Pb1-Si1-Si11	100,81(17)
C0-O0	1,206(14)	Pb1-Si1-Si12	126,43(18)
O0-K1	2,664(8)	Pb1-Si1-Si13	108,72(17)
Pb1-Si1	2,767(3)	Pb1-Si2-Si21	122,53(15)
Pb1-Si2	2,744(3)	Pb1-Si2-Si22	111,93(14)
K1-On (n= 1-7)	2,664(8) bis 2,801(7)	Pb1-Si2-Si23	100,79(13)
K1-O0	2,742(7)	Si-Si1-Si	102,2(2) bis 109,9(2)
Pb1-N0-C0	146,6(10)	Si-Si2-Si	104,7(2) bis 109,3(2)
N0-C0-O0	179,4(14)	Si11-Si1-Si2-Si23	30,8(3)
N0-Pb1-Si1	95,2(3)	Si12-Si1-Si2-Si21	21,8(2)
N0-Pb1-Si2	89,6(3)	Si13-Si1-Si2-Si22	24,0(2)

**Abbildung 37.** Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **12**.

**Tabelle 26.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**.

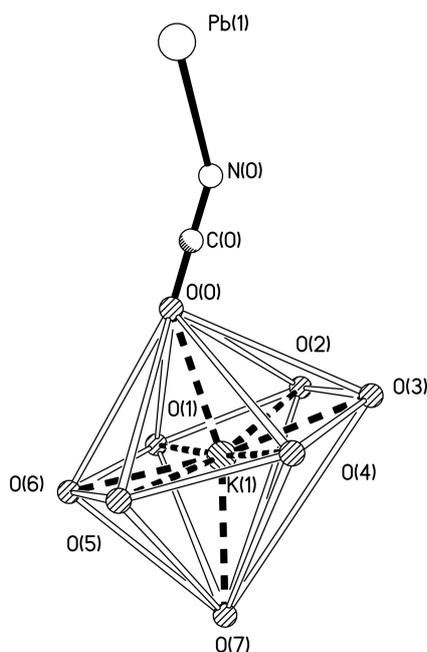
Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{78}\text{Si}_8\text{NO}_8\text{KPb}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1208,07 g/mol	Daten/Parameter	12269 /588
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,042
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0809/0,1347
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	wR2	0,1913/0,2085
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
A	14,2939(8)	$\alpha$	$90^\circ$
B	13,9452(8)	$\beta$	$92,072(3)^\circ$
C	35,0679(19)	$\gamma$	$90^\circ$

Weitere Daten finden sich im Anhang.

In Analogie zu den Verbindungen **10** und **11** ist der Ligand über sein weiches N-Ende an Blei gebunden. Sowohl die Blei-Stickstoff-Bindungslänge als auch die Atomabstände innerhalb des Liganden ähneln den analogen Abständen in der vergleichbaren Verbindung **XVIII** (Pb-N: **12**: 2,35 Å, **XVIII**: 2,41 Å; N-C: **12**: 1,14 Å, **XVIII**: 1,19 Å; C-O: **12**: 1,21 Å, **XVIII**: 1,15 Å). Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom des Liganden und dem Kalium-Ion beträgt 2,66 Å und ist somit kleiner als die Summe aus dem van der Waals-Radius des Sauerstoffatoms und dem Ionenradius des Kalium-Ions (3,02 Å). Der N-C-O- Bindungswinkel innerhalb des Liganden entspricht mit 174,4° praktisch dem Wert für ein ideal sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom zu erwartenden Wert von 180°. Der Ligand ist näherungsweise im rechten Winkel an die beiden Pb-Si-Bindungen des Dihypersilylplumbandiyls gebunden (N-Pb-Si: 95,2° bzw. 89,6°), was wiederum darauf schließen lässt, dass der Ligand mittels Blei-zentrierter Orbitale gebunden wird, die fast ausschließlichen p-Charakter aufweisen.

In Analogie zu den bereits besprochenen Verbindungen **10** und **11** zeigt sich sowohl an den Pb-Si-Bindungslängen (**1**: je 2,70 Å; **12**: 2,74 Å bzw. 2,77 Å) als auch an den Si-Pb-Si- bzw. Pb-Si-Si- Bindungswinkeln der geringere Raumanpruch des Liganden (Si-Pb-Si: **1**: 113,6°; **12**: 112,0°; Pb-Si-Si: **1**: 98,3° bis 129,2°; **12**: 100,8° bis 126,4°).

Das Kalium-Ion ist wie bei Verbindung **11** siebenfach koordiniert. Dabei spannen die Sauerstoffatome des Kronenethers näherungsweise eine Ebene auf, in der sich das Ion befindet. Die axialen Positionen der leicht verzerrten hexagonalen Bipyramide bilden das Sauerstoffatom des kokristallisierten THF und das Sauerstoffatom des Liganden.



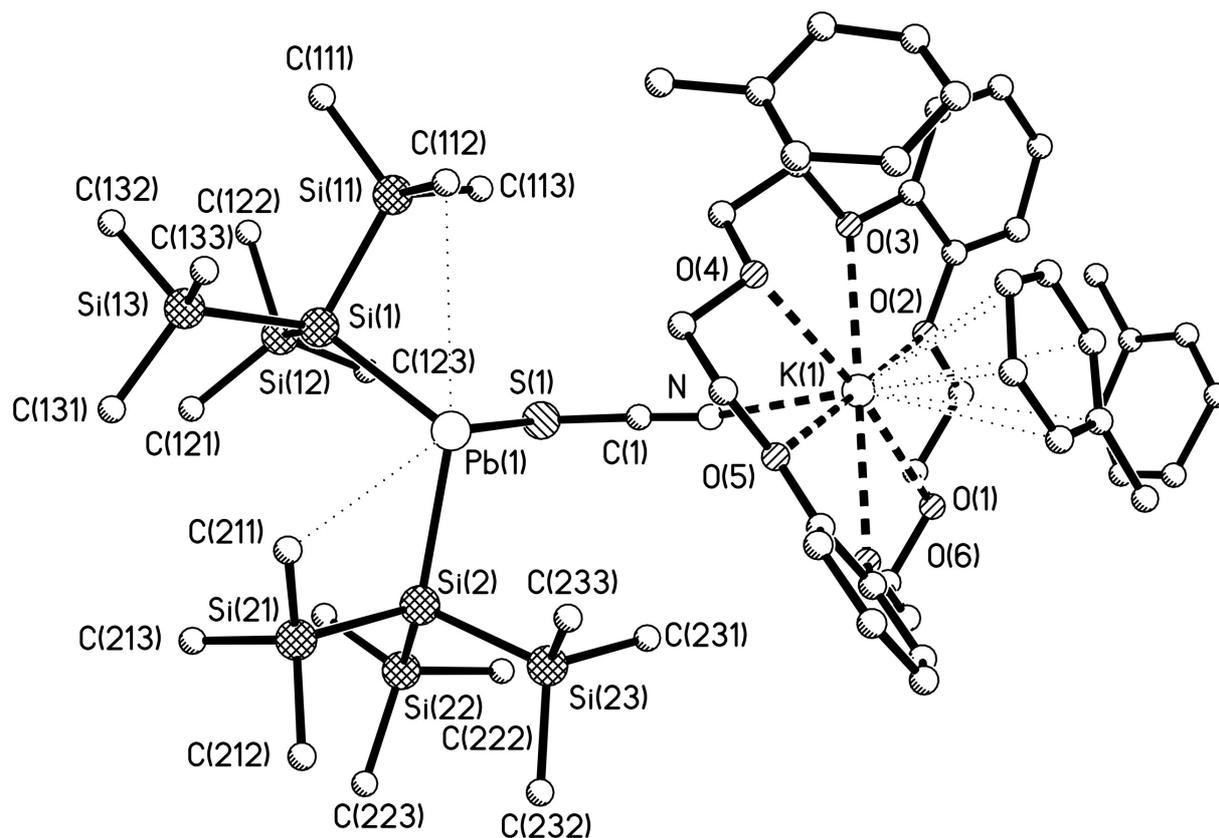
Atom	Abstand
O1	-0,0787
O2	0,0837
O3	-0,0055
O4	-0,0773
O5	0,0803
O6	-0,0025
O7	-2,7525
O0	2,4487
K1	-0,2143

**Tabelle 27.** Abstand [Å] ausgewählter Atome zur besten Ebene, die durch die Atome O(1) bis O(6) verläuft, Verbindung **12**.

**Abbildung 38.** Koordinationsumgebung des Kalium-Ions in Verbindung **12**.

**B.3.7 Einkristallstrukturanalyse von  $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2SCN\}] \cdot 3Toluol$  (13)**

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **13** weist 3 kokristallisierte Moleküle Toluol auf. Eines dieser Moleküle, welches über sein  $\pi$ -Elektronensystem an das Kalium-Ion koordiniert ist, liegt fehlgeordnet vor (Anteil des Hauptkonformeren: 58,41%). Ein weiteres kokristallisiertes Toluol-Molekül, das ebenfalls eine einfache Lagefehlordnung aufweist (Anteil des Hauptkonformeren: 61,86%), liegt dagegen frei vor.



Pb1-S1	2,819(2)	S1-Pb1-Si2	93,51(7)
S1-C1	1,649(10)	Si1-Pb1-Si2	113,99(6)
C1-N	1,170(11)	Pb1-Si1-Si11	95,74(9)
N-K1	2,759(9)	Pb1-Si1-Si12	123,19(11)
Pb1-Si1	2,774(2)	Pb1-Si1-Si13	117,29(10)
Pb1-Si2	2,733(2)	Pb1-Si2-Si21	104,22(10)
Pb1-C112	3,850(11)	Pb1-Si2-Si22	126,69(10)
Pb1-C211	3,772(8)	Pb1-Si2-Si23	99,80(9)
K1-On (n= 1-6)	2,705(6) bis 2,782(5)	Si-Si1-Si	103,44(12) bis 107,79(13)
Pb1-S1-C1	98,8(3)	Si-Si2-Si	106,17(11) bis 109,65(11)
S1-C1-N	177,5(9)	Si11-Si1-Si2-Si23	11,19(19)
C1-N-K1	159,2(7)	Si12-Si1-Si2-Si22	-0,17(12)
S1-Pb1-Si1	91,82(7)	Si13-Si1-Si2-Si21	1,05(12)

**Abbildung 39.** Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **13**.

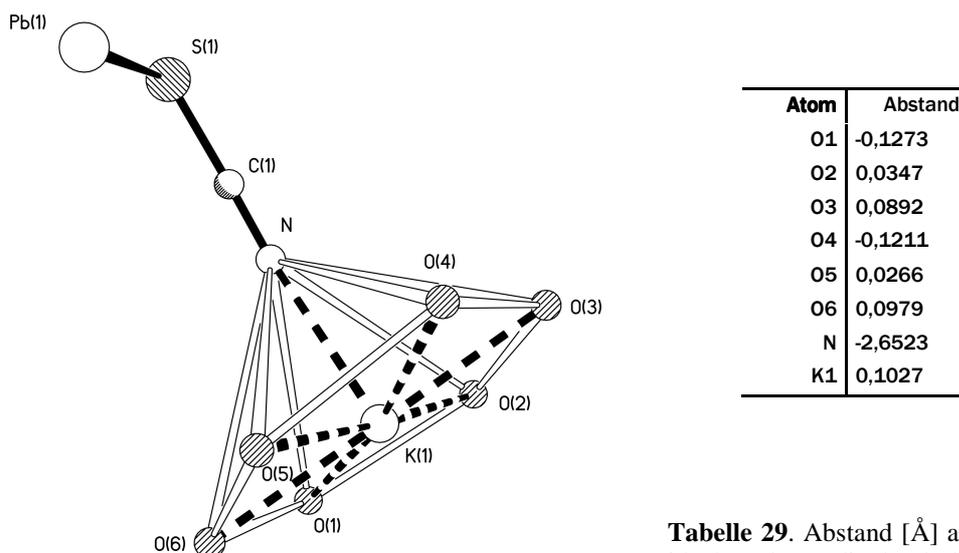
**Tabelle 28.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **13**.

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>102</sub> Si <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> SKPb	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1436,50 g/mol	Daten/Parameter	18571 /833
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,056
Kristallsystem	triklin	R1	0,0751/0,1574
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1287/0,1618
Metrik [ $\text{\AA}$ , °]			
a	9,4482(4)	$\alpha$	67,149(2)°
b	20,1888(9)	$\beta$	82,718(2)°
c	21,9620(9)	$\gamma$	80,293(2)°

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Der Ligand ist über sein weiches Schwefel-basisches Zentrum an das Bleiatom koordiniert. Der Pb-S-Bindungsabstand beträgt 2,82 Å und liegt somit noch etwas unterhalb des analogen Atomabstandes der vergleichbaren Verbindung **9**. Damit ist der Ligand in einem ähnlich kurzen Abstand zum Schweratom Blei gebunden wie bei Verbindung **XIX** (2,88 Å). Diese Werte stehen in deutlichem Kontrast zu größeren Pb-S-Bindungslängen, wie sie insbesondere bei unsymmetrisch verbrückten Blei(II)thiocyanato-Komplexen häufig anzutreffen sind (beispielsweise: Verbindung **XX**: Pb-S: 3,23 Å). Bei den weiteren Bindungslängen und –winkeln innerhalb des Liganden und zum Bleiatom hin findet sich bei Verbindung **13** weitgehende Übereinstimmung mit den Verhältnissen in Verbindung **XX** (S-C: **13**, **XX**: je 1,65 Å, C-N: **13**: 1,17 Å, **XX**: 1,15 Å, Pb-S-C: **13**: 98,8°, **XX**: 100,6°; S-C-N: **13**: 177,5°, **XX**: 179,6°).

Das Kalium-Ion wird hexagonal pyramidal von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers und dem Stickstoffatom des SCN<sup>-</sup>-Liganden koordiniert. In Analogie zu den Verbindungen **11** und **12** befindet sich K<sup>+</sup> näherungsweise in einer durch die Sauerstoffatome gebildeten besten Ebene, die siebte Koordinationsstelle nimmt das Stickstoffatom des ambidenten Liganden in apikaler Position ein (**Abbildung 40**). Zusätzlich wird das Alkalimetall-Ion  $\eta^6$  von einem kokristallisierten Toluol-Molekül koordiniert.

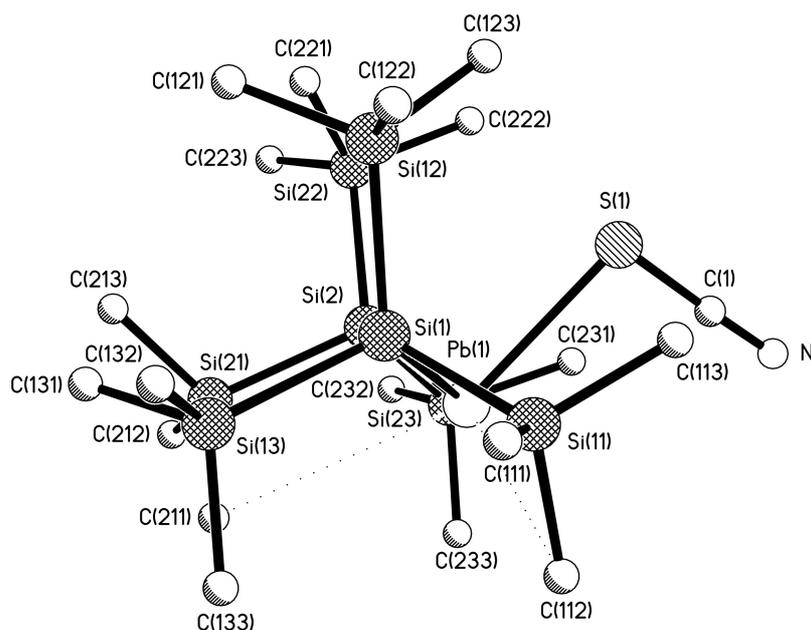


**Tabelle 29.** Abstand [ $\text{\AA}$ ] ausgewählter Atome zur idealen Ebene, die durch die Atome O(1) bis O(6) verläuft, Verbindung **13**.

**Abbildung 40.** Koordinationsumgebung des Kalium-Ions in Verbindung **13**.

Der geringe sterische Platzbedarf des Liganden zeigt sich auch bei Verbindung **13** in den zum Ausgangsprodukt Dihypersilylplumbylen (**I**) vergleichbaren Werten für die Pb-Si-Bindungslängen (**I**: je  $2,70 \text{ \AA}$ ; **13**:  $2,73 \text{ \AA}$  bzw.  $2,77 \text{ \AA}$ ) und den Si-Pb-Si- bzw. Pb-Si-Si-Bindungswinkeln, die weitestgehend übereinstimmen (Si-Pb-Si: **I**:  $113,6^\circ$ ; **13**:  $114,0^\circ$ ; Pb-Si-Si: **I**:  $98,3^\circ$  bis  $129,2^\circ$ ; **13**:  $95,7^\circ$  bis  $126,7^\circ$ ).

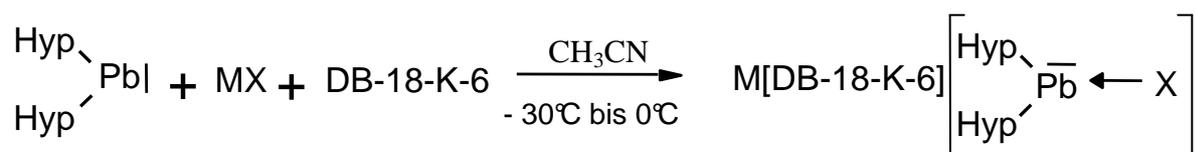
Äuffällig ist bei Verbindung **13** die ekliptische Anordnung der beiden Hypersilylgruppen zueinander (**Abbildung 41**). Die entsprechenden Si-Si-Si-Si- Torsionswinkel betragen  $0$  bis  $11^\circ$ .



**Abbildung 41.** Ekliptische Anordnung der Hypersilylgruppen in Verbindung **13**.

**B.3.8 Synthese von Addukten des Hypersilylplumbylens mit Azid- und Nitrit-Ionen:  
M[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X}] (M = Na, K; X= N<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) (14, 15)**

Erste Versuche, die Verbindungen **14** und **15** in analoger Weise zur Synthese von **11-13** herzustellen, scheiterten an der schlechten Löslichkeit des verwendeten Kronenethers und der Salze sowohl im Lösungsmittel Diethylether, als auch in THF. Dieses Problem konnte durch den Einsatz des stark polaren Solvens Acetonitril umgangen werden. Zu einer auf diese Weise hergestellten Lösung von Dibenzo-18-krone-6 und dem jeweiligen Salz NaN<sub>3</sub> bzw. NaNO<sub>2</sub> wurde eine Lösung von PbHyp<sub>2</sub> (**I**) in *n*-Pentan gegeben. Die Reaktion des im unpolaren Lösungsmittel vorliegenden Plumbylens mit dem im polaren Solvens gelösten Salz-Kronenether-Komplex erfolgte an der Phasengrenze. Während der drei- bis vierstündigen Reaktion färbte sich die Acetonitril-haltige Phase zunehmend dunkel- (**14**) bzw. hellrot (**15**), während in der unpolaren Phase die zunehmende Aufhellung den Verbrauch des Ausgangsstoffes PbHyp<sub>2</sub> (**I**) anzeigte. Diese Vorgehensweise gestattete eine kontrollierte Reaktionsführung und erleichterte es, die Reaktionsdauer des Versuchsansatzes festzulegen. In beiden Fällen konnte nach Abtrennung der unpolaren Phase die verbleibende Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt werden. Der verbleibende dunkel- (**14**) bzw. hellrot (**15**) gefärbte Feststoff wurde in Diethylether (**14**) bzw. einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Diethylether (**15**) gelöst und bei -60°C (**14**) bzw. -30°C (**15**) gelagert. Es wurden in guter Ausbeute würfel- bzw. plättchenförmige Kristalle der Verbindungen **14** und **15** mit den zuvor angegebenen Farben erhalten.



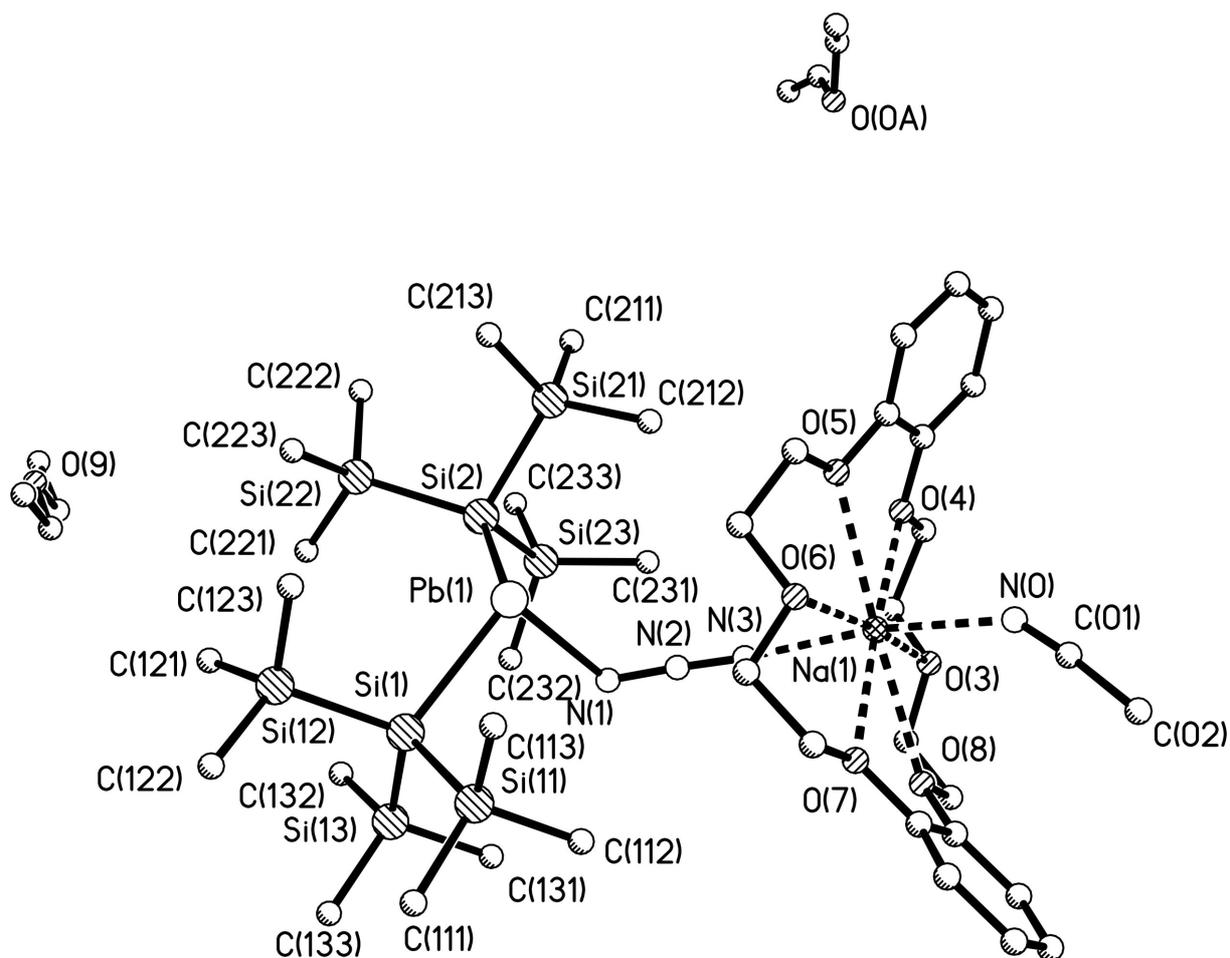
M = Na (**14**), K (**15**) X =  $\leftarrow$  N<sub>3</sub> (**14**),  $\leftarrow$  ONO (**15**)

**Schema 31.**

Die Addukte **14** und **15** wurden eingehend mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und NMR- bzw. UV/VIS-spektroskopischer Methoden untersucht.

**B.3.9 Einkristallstrukturanalyse von Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>}] · 2Et<sub>2</sub>O · CH<sub>3</sub>CN (14)**

Im Kristall liegt Verbindung **14** als Kontaktionenpaar mit zwei kokristallierten Molekülen Diethylether und einem Molekül Acetonitril vor. Ein Diethylether-Molekül liegt fehlgeordnet vor (Anteil der beiden Konformere: jeweils 50%), das Bleiatom weist ebenfalls eine einfache Lagefehlordnung auf (Anteil des Hauptkonformeren: 92,0%).



Pb1-N1	2,429(4)	Si2-Pb1-N1	90,40(12)
N1-N2	1,197(6)	Si1-Pb1-Si2	113,00(4)
N2-N3	1,138(6)	Pb1-Si1-Si11	97,61(5)
N3-Na1	2,370(5)	Pb1-Si1-Si12	107,79(6)
Na1-N0	2,397(7)	Pb1-Si1-Si13	122,24(6)
N0-C01	1,100(10)	Pb1-Si2-Si21	97,88(6)
Pb1-Si1	2,7537(12)	Pb1-Si2-Si22	120,53(6)
Pb1-Si2	2,7513(13)	Pb1-Si2-Si23	116,89(6)
Na1-O <sub>n</sub> (n= 3-8)	2,616(4) bis 2,736(4)	Si-Si1-Si	107,46(7) bis 111,54(7)
Pb1-N1-N2	114,5(4)	Si-Si2-Si	104,68(8) bis 108,88(8)
N1-N2-N3	176,4(5)	Si11-Si1-Si2-Si21	-35,58 (12)
N2-N3-Na1	162,5(4)	Si12-Si1-Si2-Si22	-29,61(8)
N3-Na1-N0	171,5(2)	Si13-Si1-Si2-Si23	-28,90(8)
Si1-Pb1-N1	91,32(11)		

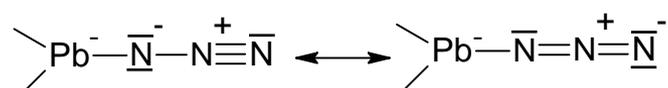
Abbildung 42. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **14**.

**Tabelle 30.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **14**.

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>97</sub> Si <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> NaPb	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1313,20 g/mol	Daten/Parameter	17116 /645
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	1,023
Kristallsystem	triklin	R1	0,0452/0,0806
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1082/0,1261
Metrik [Å, °]			
a	13,2907(4)	$\alpha$	98,052(2)°
b	14,2296(4)	$\beta$	101,872(2)°
c	20,0580(6)	$\gamma$	93,274(2)°

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Der Abstand des Azido-Liganden zum Bleiatom beträgt 2,43 Å und ähnelt damit der entsprechenden Bindungslänge zwischen dem Stickstoffatom des terminalen, nicht verbrückenden Azido-Liganden und dem Tetrelatom in der vergleichbaren Verbindung **XXV** (Pb-N<sub>3</sub>: 2,48 Å und 2,68 Å). Innerhalb des Azido-Liganden unterscheiden sich die beiden N-N-Bindungen signifikant in ihrer Länge. Die Differenz zwischen der längeren PbN-N<sub>2</sub>-Bindung (1,20 Å) und der kürzeren PbN<sub>2</sub>-N-Bindung (1,14 Å) ist einerseits geringer als in gasförmigen HN<sub>3</sub> (1,24 Å bzw. 1,13 Å) [72], andererseits aber deutlich größer als in Verbindung **XXV** (PbN-N<sub>2</sub>: 1,18 Å bzw. 1,20 Å; PbN<sub>2</sub>-N: jeweils 1,17 Å). Entsprechend lassen sich die Bindungsverhältnisse innerhalb des Liganden in Verbindung **14** am besten mit den in **Schema 32** dargestellten mesomeren Grenzformeln beschreiben <sup>(i)</sup>.



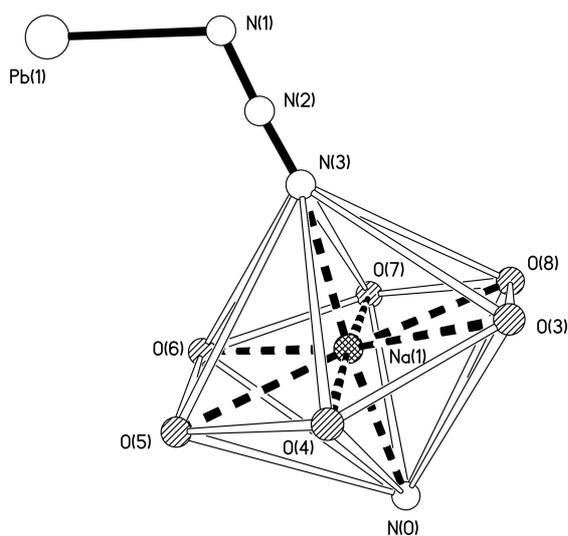
**Schema 32.**

Der aus der Kristallstrukturanalyse erhaltene Bindungswinkel innerhalb des N<sub>3</sub>-Liganden beträgt 176,4° und weicht entsprechend den dargestellten Bindungsverhältnissen und in Übereinstimmung mit den Verhältnissen in Verbindung **XXV** (NNN: 177,2° bzw. 179,2°) nur geringfügig von der Linearität ab.

Die geringe Beteiligung des 6s-Orbitals des Schweratoms bei der Bindung des ambidenten Liganden wird an den rechten Winkeln deutlich, unter welchen das Stickstoffatom des Liganden an beide Pb-Si-Bindungen der Dihyrsilylplumbandiyl-Einheit bindet (90,4° bzw. 91,3°). Auch bei Verbindung **14** lassen die Pb-Si-Bindungslängen (**1**: je 2,70 Å; **14**: je 2,75 Å) und Si-Pb-Si sowie Pb-Si-Si-Bindungswinkel (Si-Pb-Si: **1**: 113,6°; **14**: 113,0°; Pb-Si-Si: **1**: 98,3° bis 129,2°; **14**: 97,6° bis 122,2°) den geringen Einfluss des Liganden auf die Struktur des Hypersilylplumbandiyl-Grundgerüsts erkennen.

<sup>i</sup> Kovalenzradien: N-Einfachbindung: 0,71 Å, N-Doppelbindung: 0,60 Å, N-Dreifachbindung: 0,54 Å [25].

Die Koordination des  $\text{Na}^+$ -Kations entspricht weitgehend der des  $\text{K}^+$ -Ions in den strukturverwandten Verbindungen **11** und **12**. Das Kation wird verzerrt hexagonal bipyramidal von den Sauerstoffatomen des Kronenethers und den in den apikalen Positionen befindlichen Stickstoffatomen des Azido-Liganden bzw. eines kokristallisierten Acetonitril-Moleküls komplexiert.



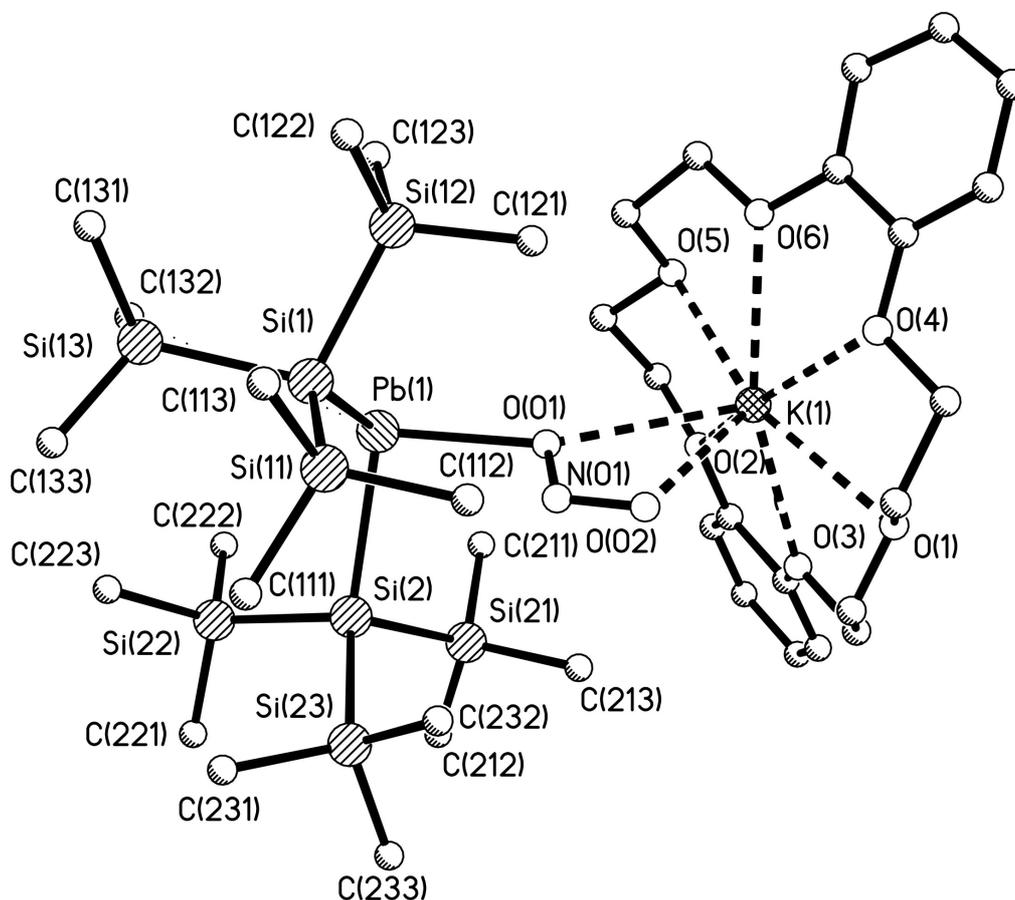
Atom	Abstand
O3	-0,1838
O4	0,0997
O5	0,0699
O6	-0,1529
O7	0,0644
O8	0,1028
N0	2,3888
N3	-2,3621
Na1	0,0050

**Tabelle 31.** Abstand [ $\text{\AA}$ ] ausgewählter Atome zur idealen Ebene, die durch die Atome O(3) bis O(8) verläuft, Verbindung **14**.

**Abbildung 43.** Koordinationsumgebung des Kalium-Ions in Verbindung **14**.

### B.3.10 Einkristallstrukturanalyse von $\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{ONO}]$ (15)

Verbindung **15** liegt im Kristall monomer als Kontaktionenpaar vor. Der Ligand ist gemäß **1** in **Schema 25** über sein hartes Sauerstoff-Atom  $\kappa\text{O}$  an das Bleiatom gebunden.



Pb1-O01	2,437(13)	Pb1-Si1-Si11	130,2(2)
O01-N01	1,272(16)	Pb1-Si1-Si12	99,7(2)
N01-O02	1,240(17)	Pb1-Si1-Si13	105,0(2)
O01-K1	3,034(13)	Pb1-Si2-Si21	102,91(19)
O02-K1	2,848(13)	Pb1-Si2-Si22	105,36(18)
Pb1-Si1	2,729(5)	Pb1-Si2-Si23	124,6(2)
Pb1-Si2	2,752(4)	Si-Si1-Si	105,2(2) bis 107,9(3)
K1-On (n= 1-6)	2,748(10) bis 2,809(11)	Si-Si2-Si	106,4(2) bis 108,2(2)
Pb1-C132	3,843 (16)	Si11-Si1-Si2-Si23	7,5(2)
Pb1-O01-N01	107,7(11)	Si12-Si1-Si2-Si21	14,8(4)
O01-N01-O02	111,6(16)	Si13-Si1-Si2-Si22	6,4(3)
O01-K1-O02	41,2(3)	Pb1-O01-N01-O02	-178,4(13)
Si1-Pb1-O01	96,5(3)	Si1-Pb1-O01-N01	49,9(12)
Si2-Pb1-O01	96,3(3)	Si2-Pb1-O01-N01	-62,6(12)
Si1-Pb1-Si2	111,37(13)		

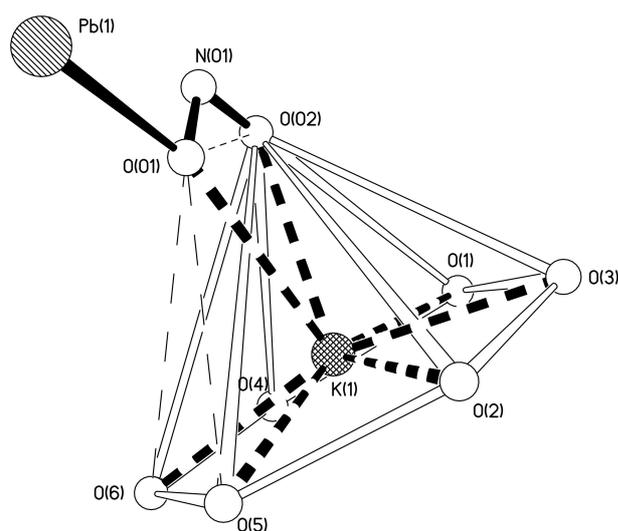
Abbildung 44. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] von Verbindung **15**.

**Tabelle 32.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **15**.

Summenformel	$C_{38}H_{78}Si_8NO_8KPb$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1148,02 g/mol	Daten/Parameter	12674 /514
Temperatur [K]	296(2) K	GOF	0,707
Kristallsystem	triklin	R1	0,0689/0,3014
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,0967/0,1621
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
A	13,1277(16)	$\alpha$	97,416(9) $^\circ$
B	13,3458(17)	$\beta$	108,554(9) $^\circ$
C	17,7644(19)	$\gamma$	103,286(8) $^\circ$

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Einer Recherche in der Cambridge Strukturdatenbank CSDS *ConQuest* [73] zufolge, beträgt bei den dort hinterlegten Verbindungen der Abstand zwischen Blei-Atomen und  $\kappa O$ -koordinierten Nitrito-Liganden mindestens 2,5  $\text{\AA}$ . Der entsprechende Wert beläuft sich bei Verbindung **15** auf 2,44  $\text{\AA}$  und ist damit der bislang kürzeste Abstand eines  $\kappa O$ -koordinierten Nitrito-Liganden zu einem Blei-Atom. Zusätzlich bindet der Ligand über seine beiden harten Sauerstoffatome chelatisierend an das ebenfalls harte Kalium-Ion. In **Abbildung 45** ist die verzerrte hexagonale Koordinationspyramide um das zentrale  $K^+$ -Ion dargestellt, die durch die chelatisierende Komplexierung in einer erweiterten Umgebung durch das zweite Sauerstoffatom des  $NO_2^-$ -Liganden einfach überkappt wird.

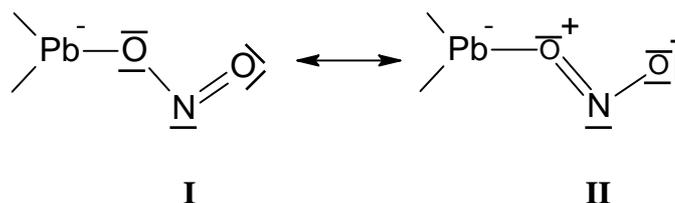


Atom	Abstand
O1	0,0566
O2	-0,0369
O3	0,0035
O4	-0,0873
O5	0,0108
O6	0,0533
K1	0,4823
O01	3,3286
O02	3,1324

**Tabelle 33.** Abstand [ $\text{\AA}$ ] ausgewählter Atome zur idealen Ebene, die durch die Atome O(1) bis O(6) verläuft, Verbindung **15**.

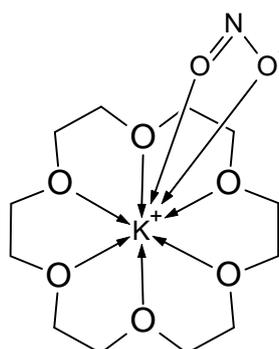
**Abbildung 45.** Koordinationsumgebung des Kalium-Ions in Verbindung **15**.

Die Bindungslängen innerhalb des Nitrito-Liganden variieren, das  $\kappa O$  an Blei koordinierte Sauerstoffatom befindet sich in einer Entfernung von 1,27 Å vom Stickstoffatom, die Entfernung des Stickstoffatoms von dem dem Bleiatom abgewandten Sauerstoffatom ist etwas geringer und beträgt 1,24 Å. Damit liegen diese Werte zwischen den Kovalenzradien einer Stickstoff-Sauerstoff-Einfach- bzw. Doppelbindung (N-O: 1,34 Å; N=O: 1,17 Å [25]) und lassen sich mit den in **Schema 33** dargestellten mesomeren Grenzstrukturen charakterisieren, wobei die mesomere Grenzformel **I** den tatsächlichen Bindungsverhältnissen am nächsten kommt.



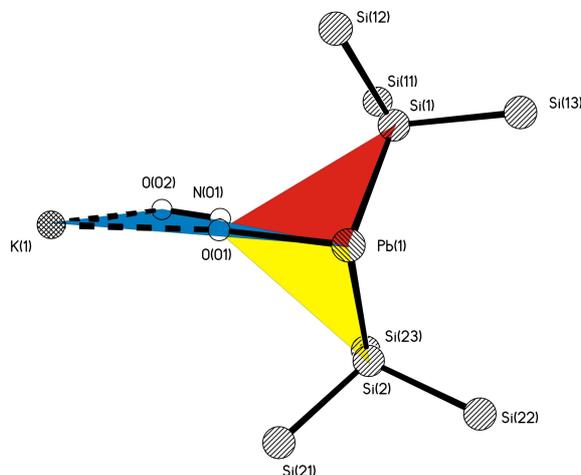
**Schema 33.**

Die einzige bisher strukturell charakterisierte Verbindung mit einem an ein Kalium-Ion chelatisierend gebundenen Nitrito-Liganden ist eine 1992 von *Scheidt et al.* beschriebene Eisen(III)-Koordinationsverbindung, in welcher an 18-Krone-6 koordiniertes  $K^+$  zusätzlich von einem Nitrito-Liganden chelatisierend gebunden wird [74] (**Schema 34**). Die in dieser Koordinationsverbindung gefundenen N-O-Abstände innerhalb des Liganden sind etwas länger als in Verbindung **15** (1,30 Å bzw. 1,36 Å gegenüber 1,24 Å bzw. 1,27 Å in **15**). Umgekehrt ist die Entfernung der Sauerstoffatome des Liganden zum koordinierten Kalium-Ion bei der von *Scheidt et al.* charakterisierten Verbindung kürzer als in **15** (2,80 Å bzw. 2,88 Å verglichen mit 2,85 Å bzw. 3,03 Å in **15**). Dies lässt sich vermutlich auf die zusätzliche Koordination des  $NO_2^-$  an das Zentralatom Blei in Verbindung **15** zurückführen, während der Nitrito-Ligand bei dem in **Schema 34** aufgeführten Komplex ausschließlich an ein Kation gebunden ist. Entsprechend der doppelten Koordination des Nitrito-Liganden ist der Bindungswinkel innerhalb des ambidenten Liganden stumpfer als in dem von *Scheidt* und Mitarbeitern beschriebenen Komplex ( $100,7^\circ$  gegenüber  $111,6^\circ$  in Verbindung **15**).



**Schema 34.**

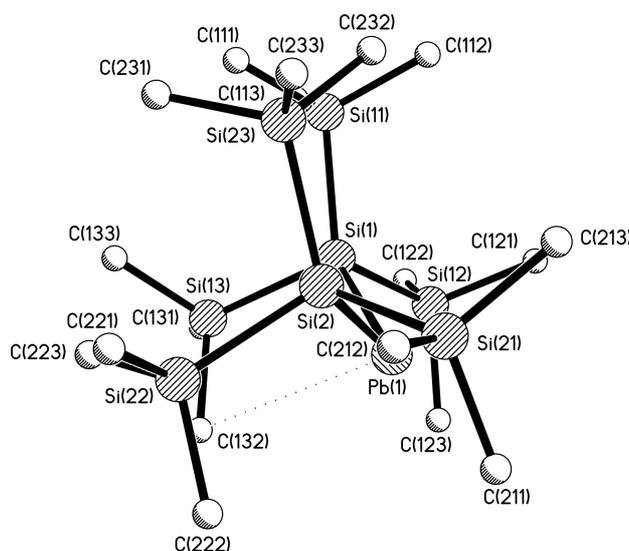
Die Atome des Nitrito-Liganden und das Bleiatom liegen näherungsweise innerhalb einer Ebene, welche stereochemisch günstig zwischen den durch Si1-Pb1-O01 bzw. Si2-Pb1O01 gebildeten Ebenen verläuft (**Abbildung 46**). Die entsprechenden Torsionswinkel Si1-Pb1-O01-N01 bzw. Si2-Pb1-O01-N01 liegen in derselben Größenordnung (ca. 50° bzw. 63°).



**Abbildung 46.** Sterisch günstige Anordnung des Nitrito-Liganden.

Bindungsabstände und –winkel des Dihypersilylplumbandiyl-Gerüsts zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der zuvor beschriebenen Addukte **10** bis **14** und liegen in derselben Größenordnung wie bei der unkoordinierten Ausgangsverbindung **1** (Pb-Si: **1**: je 2,70 Å; **15**: 2,73 Å bzw. 2,75 Å; Si-Pb-Si: **1**: 113,6°; **15**: 111,4°; Pb-Si-Si: **1**: 98,3° bis 129,2°; **15**: 99,7° bis 130,2°).

In Analogie zu **13** fällt auch bei Verbindung **15** die ekliptische Anordnung der beiden Hypersilylgruppen zueinander auf (**Abbildung 47**). Die entsprechenden Si-Si-Si-Si-Torsionswinkel betragen 6 bis 15°.



**Abbildung 47.** Ekliptische Anordnung der Hypersilylgruppen in Verbindung **15**.

### **B.3.11 Vergleichende Betrachtung der Strukturparameter der Verbindungen 10-15 untereinander und mit ausgewählten Verbindungen dieser Arbeit und literaturbekannten Verbindungen**

Die Strukturparameter der salzartigen Plumbanide **10-15** zeigen die deutliche Bindungsverkürzung zwischen dem Tetrelatom und dem koordinierenden Atom des ambidenten Liganden gegenüber vergleichbarer Bindungen in neutralen Lewis-Base-Addukten des Plumbylens. So findet man eine beträchtliche Verkürzung des Pb-S-Atomabstandes in Verbindung **13** gegenüber dem ungeladenen Addukt **9** (**13**: 2,819 Å, **9**: 2,935). In gleicher Weise ist die Pb-C-Bindungslänge in den Verbindungen **10** und **11** um 0,159 Å bzw. 0,023 Å kürzer als in Verbindung **VIII**. Die erhöhte Elektronendichte der negativ geladenen ambidenten Salzionen führen vermutlich zu stärkeren und somit auch kürzeren Bindungen zwischen dem Blei- und dem entsprechenden Ligandenatom. Dies dürfte auch die Pb-N- Bindungsverlängerung des Plumbylens **12** im Vergleich zur vierwertigen Bleiverbindung  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NCO}$  (**XVIII**) erklären. Der Wechsel von der Oxidationsstufe +II zu +IV macht die Beteiligung der s-Orbitale an den kovalenten Atombindungen nötig. Dementsprechend sollte aufgrund der geringeren Radialausdehnung der s-Orbitale im Vergleich zu den p-Orbitalen der Pb-N Bindungsabstand in  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NCO}$  kürzer sein als im Blei(II)cyanat **12**. Stattdessen wird, vermutlich aus den genannten elektronischen Gründen, eine längere Pb-N-Atombindung in Verbindung **XVIII** beobachtet.

Die Strukturparameter zeigen weiterhin den im Vergleich zu den Addukten **1-3** geringeren Raumbedarf der addierten Liganden in den salzartigen Plumbaniden **10-15**. So sind bei letzteren die  $\text{B} \rightarrow \text{Pb-R}$ - Bindungswinkel wesentlich stumpfer (etwa 90°) und die Pb-Si-Bindungen deutlich kürzer als bei den Verbindungen **1-3**.

Die Koordinationssphären um das zentrale Bleiatom zeigen bei den Plumbaniden **10-15** eine Lücke, in die das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar weist. Diese hemiausgerichtete Koordinationsgeometrie ist bei Blei(II)-Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen zu erwarten [45].

**Tabelle 34.** Ausgewählte Strukturparameter [Å, °] einiger Plumblylen-Lewis-Base-Addukte (verglichen mit I, IX).

Verbindung	Pb-Si	Si-Pb-Si	Pb ← B	B → Pb-R	Referenz
PbHyp <sub>2</sub> (I)	2,700; 2,704	113,6	—	—	[17]
<b>S-Addukte</b>					
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][SCNEt] (9)	2,727; 2,730	113,7	2,935	85,8; 95,0	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> SCN] · 3 Toluol (13)	2,733; 2,774	114,0	2,819	91,8; 93,5	diese Arbeit
<b>O-Addukte</b>					
[K(THF) <sub>4</sub> ][PbHyp <sub>2</sub> ·O <sup>t</sup> Bu] (1)	2,823; 2,837	112,0	2,275	99,5; 103,6	diese Arbeit
[K <sub>3</sub> Pb(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ][PbHyp <sub>2</sub> ·O <sup>t</sup> Bu] (2)	2,839; 2,849	110,4	2,241	101,0; 106,1	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][PbHyp <sub>2</sub> ·OPh <sup>i</sup> Pr] (3)	2,744; 2,814	110,0	2,321	87,5; 101,1	diese Arbeit
Hyp <sub>2</sub> Pb·THF (II)	2,732; 2,743	112,9	2,531	93,3; 96,3	[12]
R <sup>Ra</sup> <sub>2</sub> Pb·THF (IV)	—	—	2,495	91,9; 91,9	[20]
R <sup>La</sup> <sub>2</sub> Pb·THF	—	—	2,75	98,0; 105,5	[21]
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ONO] (15)	2,729; 2,752	111,4	2,437	96,5; 96,3	diese Arbeit
<b>N-Addukte</b>					
Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> ·THF (III-THF)	2,733; 2,749	112,3	2,507	90,2; 90,8	[12]
(Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Toluol	2,738; 2,757	112,9	2,508	88,3; 92,7	[12]
Hyp <sub>2</sub> Pb·Py	2,734; 2,741	113,6	2,456	91,8; 96,4	[16]
Hyp <sub>2</sub> Pb·BiPy	2,751; 2,779	112,8	2,593	90,1; 92,3	[16]
Hyp <sub>2</sub> Pb·Pip	2,742; 2,761	115,1	2,518	87,7; 97,3	[16]
Ar <sup>Pc</sup> (Br)Pb·Py	—	—	2,502	103,8; 90,5(Br)	[75]
Ar <sup>Pc</sup> (Br)Pb·NH <sub>3</sub>	—	—	2,490	99,8; 82,2 (Br)	[18]

## B Gang der Untersuchungen

Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NCO ( <b>XVIII</b> )	—	—	2,406	93,1; 96,2	[50]
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCO} · THF ( <b>12</b> )	2,744; 2,767	111,98	2,347	89,6; 95,2	diese Arbeit
Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> } · 2 Et <sub>2</sub> O ( <b>14</b> )	2,751; 2,754	113,00	2,429	90,4; 91,3	diese Arbeit
<b>C-Addukte</b>					
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> }[CN <sup>t</sup> Bu] ( <b>4</b> )	2,761; 2,779	118,2	2,497	90,5; 92,6	diese Arbeit
Hyp <sub>2</sub> Pb·CN <sup>t</sup> Bu ( <b>VIII</b> )	2,728; 2,754	114,0	2,495	89,8; 90,8	[17]
[Pb(H <sub>2</sub> daps)(CN)][Et <sub>4</sub> N] <sup>(i)</sup> ( <b>XVII</b> )	—	—	2,358	76,3 bis 82,5	[49]
[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN] ( <b>10</b> )	2,744; 2,774	114,3	2,336	90,7; 92,9	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN] · 5THF ( <b>11</b> )	2,744; 2,776	113,7	2,472	92,4; 92,9	diese Arbeit

<sup>i</sup> [H<sub>4</sub>daps]: 2,6-bis-(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridin

### B.3.12 Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 10-15

#### NMR-Spektroskopie

Aufgrund der teilweise geringen Löslichkeit im unpolaren Lösungsmittel  $C_6D_6$  mussten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen im stärker polaren Solvens D8-THF durchgeführt werden. Daher sind die in diesem Lösungsmittel erhaltenen  $^1H$ -NMR-Daten nur begrenzt vergleichbar mit den im Lösungsmittel  $C_6D_6$  ermittelten Werten der zugrunde liegenden Verbindung PbHyp<sub>2</sub> (**I**).

Die induktiven Effekte der ambidenten Nucleophile auf das Grundgerüst des Dihypersilylplumbandiyls zeigen sich insbesondere in den  $^{29}Si$ -NMR-Spektren. Die Absorptionsbanden des zentralen Siliciums des Hypersilylrestes sind charakteristisch zu hohem Feld verschoben. Insbesondere bei den Addukten **10** und **11** zeigen sich hier die starken induktiven Effekte des Cyanids auf das zentrale Siliciumatom des Hypersilylrestes. Bei den Plumbaniden **12-14** fällt diese Hochfeldverschiebung geringer aus, was auf einen kleineren Ladungsübertrag der Liganden  $NCO^-$  und  $SCN^-$  auf das PbHyp<sub>2</sub>-Grundgerüst deutet. In entsprechender Weise kann die in dieser Reihe geringste Hochfeld-Verschiebung des zentralen  $^{29}Si$ -Signals interpretiert werden. Der Ladungsübertrag der Nucleophile  $NO_2^-$  und  $N_3^-$  auf PbHyp<sub>2</sub> ist nach diesen spektroskopischen Befunden am geringsten. Dies lässt sich zum einen mit der erhöhten Elektronegativität der Ligandenatome und zum anderen mit Mesomeriestabilisierungseffekten der ambidenten Nitrit- und Azid-Ionen erklären.

Die in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren erkennbaren Resonanzfrequenzen der Methylgruppen des PbHyp<sub>2</sub>-Restes zeigen dieselben Tendenzen wie die zuvor beschriebenen  $^{29}Si$ -NMR-Signale und können in analoger Weise mit Hilfe der zuvor erläuterten induktiven und mesomeren Effekte erklärt werden.

**Tabelle 35.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **10-15** im Vergleich zur Ausgangsverbindung (**I**).

Verbindung	Lösungs- mittel	<sup>1</sup> H Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>29</sup> Si - zentral Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>29</sup> Si - peripher SiMe <sub>3</sub>	Re- ferenz
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,54	8,5	–	–	[17]
[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN}] ( <b>10</b> )	D8-THF	0,26	5,0	-96,1	-4,0	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN}] · 5 THF ( <b>11</b> )	D8-THF	0,23	5,0	-99,2	-4,7	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCO}] · THF ( <b>12</b> )	D8-THF	0,25	5,5	-57,1	-2,6	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN}] · 3 Toluol ( <b>13</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,64	6,7	–	–	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN}] · 3 Toluol ( <b>13</b> )	D8-THF	0,28	6,0	-41,3	-3,1	diese Arbeit
Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> }] · 2Et <sub>2</sub> O · CH <sub>3</sub> CN ( <b>14</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,64	6,0	-22,6	-1,7	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO}] ( <b>15</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0,59	6,0	-22,3	-1,6	diese Arbeit

### UV/VIS-Spektroskopie

Von den salzartigen Plumbaniden **10-15** konnten UV/VIS-Spektren aufgenommen werden. Die den Absorptionsbanden zugrunde liegenden elektronischen Vorgänge entsprechen jenen der Verbindungen **3** und **4** und wurden bereits im Abschnitt B.1.11 besprochen.

Im Vergleich zu den literaturbekannten Addukten **II** und **III** sind die Absorptionsbanden A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> stark in den hypsochromen Bereich verschoben, was auf eine starke Adduktbildung zwischen dem Plumbylen PbHyp<sub>2</sub>(**I**) und den entsprechenden ambidenten Salzen hindeutet.

Besonders stark scheint diese nach den Ergebnissen der UV/VIS-Spektroskopie im Falle der KCN-Addukte **10** und **11** zu sein. Die Absorptionsbanden A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> dieser Verbindungen erfahren die stärkste Verschiebung in den kurzwelligen Bereich (**10**: A<sub>2</sub> = 420 nm; **11**: A<sub>1</sub> = 309 nm, A<sub>2</sub> = 417 nm). Erwartungsgemäß scheint das ambidente Cyanid-Nucleophil über sein weiches Kohlenstoffende recht stabil mit dem Bleiatom des Dihypersilylplumbandiyls verbunden zu sein. Eine ebenfalls stark hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zeigt das Addukt des PbHyp<sub>2</sub> (**I**) mit KNO<sub>2</sub>. Hier bindet im Gegensatz zu den anderen salzartigen Plumbaniden **10-14** das harte Reaktionszentrum des ambidenten Nucleophils an das Tetrelatom. Die Absorptionsbande A<sub>2</sub> des entsprechenden Adduktes stimmt weitestgehend mit jener der Verbindung **3** überein und lässt ebenfalls auf eine starke Bindung

zwischen dem Bleiatom und dem Nucleophil schließen, die in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei Verbindung **3** liegen dürfte.

**Tabelle 36. Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum der Verbindungen 10-15 im Vergleich mit ausgewählten literaturbekannten Verbindungen;  $\lambda(\epsilon)$  [nm(M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)].**

Verbindung	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	Referenz
[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN] ( <b>10</b> )	—	420 (2,6 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN] · 5 THF ( <b>11</b> ) <sup>(i)</sup>	309 (2,3 · 10 <sup>4</sup> )	417 (3,2 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCO] · THF ( <b>12</b> )	312 (7,7 · 10 <sup>3</sup> )	475 (1,3 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN] · 3 Toluol ( <b>13</b> ) <sup>(ii)</sup>	364 (3,2 · 10 <sup>3</sup> )	520 (1,0 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ] · 2Et <sub>2</sub> O · CH <sub>3</sub> CN ( <b>14</b> ) <sup>(iii)</sup>	358 (5,5 · 10 <sup>3</sup> )	520 (1,1 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO] ( <b>15</b> )	310 (1,9 · 10 <sup>4</sup> ) sh	490 (1,3 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
K[DB-18-K-6] [PbHyp <sub>2</sub> ·OPh <sup>t</sup> Pr] · 6 THF ( <b>3</b> ) <sup>(iv)</sup>	—	468 (1,2 · 10 <sup>3</sup> )	—	diese Arbeit
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ][CN <sup>t</sup> Bu] ( <b>4</b> )	355 (4,5 · 10 <sup>3</sup> )	523(1,1 · 10 <sup>3</sup> )	937 (375)	diese Arbeit
Hyp <sub>2</sub> Pb·THF ( <b>II</b> )	364(4,5 · 10 <sup>3</sup> )	605(1,0 · 10 <sup>3</sup> )	—	[12]
Hyp <sub>2</sub> Pb·NH <sub>3</sub> ( <b>III</b> )	358(4,6 · 10 <sup>3</sup> )	547(1,1 · 10 <sup>3</sup> )	—	[12]
PbHyp <sub>2</sub> ( <b>I</b> )	356(3,5 · 10 <sup>3</sup> )	578(620)	1056(370)	[17]

<sup>i</sup> Bezogen auf K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN] · THF

<sup>ii</sup> Bezogen auf K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCN] · Toluol

<sup>iii</sup> Bezogen auf Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] · CH<sub>3</sub>CN

<sup>iv</sup> Bezogen auf K[DB-18-K-6] [PbHyp<sub>2</sub>·OPh<sup>t</sup>Pr] · 3 THF

**IR-Spektroskopie**

Die Liganden der salzartigen Plumbanide **10-14** sollten in einem Wellenlängenbereich um etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  starke Absorptionsbanden aufweisen. In **Tabelle 37** sind die beobachteten Schwingungsfrequenzen der Verbindungen mit entsprechender Zuordnung der Banden aufgeführt und mit jenen literaturbekannter Verbindungen verglichen. Die im Falle der bei etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu erwartenden charakteristischen Absorptionsbande des Nitrit-Adduktes **15** (asymmetrische N=O-Valenzschwingung) konnte wegen der Überlagerung mit Schwingungsbanden des verwendeten Kronenethers nicht beobachtet werden.

Die Schwingungsbanden der Verbindungen **10-14** liegen im erwarteten Bereich und sind durch starke bis sehr starke Intensitäten gekennzeichnet. Die bei dem SCN<sup>-</sup>-Addukt **13** zu beobachtende asymmetrische SCN-Valenzschwingung beträgt  $2084\text{ cm}^{-1}$  und entspricht somit weitgehend den Werten  $\kappa S$ - gebundener Blei(II)thiocyanate. Bei  $\kappa N$ - Koordination dieses ambidenten Liganden sind die entsprechenden Schwingungsbanden im allgemeinen bei etwas niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten (**Tabelle 37**) [76].

**Tabelle 37. Charakteristische Schwingungsbanden im IR-Spektrum der Verbindungen 10-15 im Vergleich mit ausgewählten literaturbekannten Verbindungen.**

Verbindung	Schwingung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bemerkung	Referenz
<b>Blei(II)cyanide, Blei(IV)cyanide</b>			
$[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{CN}]$ ( <b>10</b> )	2098 (s)	asymmetrische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung	diese Arbeit
$\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{CN}] \cdot \text{THF}$ ( <b>11</b> )	2102 (s)	asymmetrische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung	diese Arbeit
$\text{Ph}_3\text{PbCN}$	2090	asymmetrische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung	[48]
$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{CN})_2$	2152	asymmetrische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung	[47]
<b>Blei(II)isocyanate, Blei(IV)isocyanate</b>			
$\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{NCO}] \cdot \text{THF}$ ( <b>12</b> )	2154 (vs)	asymmetrische NCO-Valenzschwingung	diese Arbeit
$\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{NCO})_2$	2180	asymmetrische NCO-Valenzschwingung	[77]
<b>Blei(II)thiocyanate</b>			
$\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{SCN}] \cdot \text{Toluol}$ ( <b>13</b> )	2084 (vs), 2052 (s)	asymmetrische SCN-Valenzschwingung, S-gebunden	diese Arbeit

Asymmetrische SCN-Valenzschwingung literaturbekannter Blei(II)(iso)thiocyanate			
[Pb(bpe)(SCN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> <sup>(i)</sup>	2062 (vs), 2029 (vs)		[78]
[Pb(DABTZ)(μ-SCN)(μ-NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>(ii)</sup>	2035 (s)		[79]
[Pb(μ-bpp)(μ-SCN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> <sup>(iii)</sup>	2050 (vs)		[80]
[Pb(DmImH)(SCN) <sub>2</sub> ] <sup>(iv)</sup>	2020 (vs)		[81]
[Pb(4,4'-bipy)(NO <sub>3</sub> )(SCN)] <sup>(v)</sup>	2040 (s)		[58], [82]
[Pb <sub>2</sub> (4,4'-bipy)(SCN) <sub>4</sub> ]	2025 (vs)		[58]
[Pb(dmbpy)(SCN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> <sup>(vi)</sup>	2045 (vs)		[83]
Pb(phen)(SCN)(NO <sub>3</sub> ) <sup>(vii)</sup>	2040 (vs)		[56]
Pb(phen) <sub>2</sub> (SCN)(ClO <sub>4</sub> )	2045 (vs)		[56]
[Pb(8-Quin)(SCN)] <sub>n</sub> <sup>(viii)</sup>	2076 (vs)		[84]
[Pb(μ-SCN) <sub>2</sub> (μ-ebp) <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>	2025 (vs) (CN-Valenzschwingung), 814 (vs) (CS-Valenzschwingung); 536 (s) SCN-Deformationsschwingung		[57]
[Pb(18-Krone-6)(NCS)(SCN)]	2091 C≡N ( <i>S</i> -gebunden); 2020 C≡N ( <i>N</i> -gebunden)		[85]
[Pb( <i>cis-anti-cis</i> -dicyclohexan-18-krone-6)(SCN) <sub>2</sub> ]	2078 C≡N ( <i>S</i> -gebunden)		[85]
[Pb( <i>cis-syn-cis</i> -dicyclohexan-18-krone-6)(NCS) <sub>2</sub> ]	2045, 2060 C≡N ( <i>N</i> -gebunden)		[85]
Pb <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (NCS) <sub>4</sub> ( <b>XIX</b> ) <sup>(ix)</sup>	2084 (s) (freies Thiocyanat-Ion), 2041 (s) C≡N ( <i>S</i> -gebunden), 2019 (s) C≡N ( <i>S</i> -gebunden)		[53]
[NiLPb(SCN) <sub>2</sub> (DMF)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> <sup>(x)</sup>	2044, 2082; terminale und verbrückende SCN-Gruppen		[86]
{[HB(3,5-Me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ]Pb(μ-NCS)} <sub>2</sub> <sup>(xi)</sup>	2060, 2020		[54]
{[HB(pz) <sub>3</sub> ]Pb(μ-NCS)} <sub>n</sub>	2084, 2045, 2030, 2004		[54]
Blei(II)azide			
Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> } · CH <sub>3</sub> CN] ( <b>14</b> )	2044 (vs)	asymmetrische NN-Valenzschwingung	diese Arbeit
	2180 (m)	C≡N-Valenzschwingung des kokristallisierten Acetonitrils	

<sup>i</sup> bpe = *trans*-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen

<sup>ii</sup> DABTZ = 2,2'-diamino-4,4'-bithiazol

<sup>iii</sup> bpp = 1,3-di(4-pyridyl)propan

<sup>iv</sup> DmImH = 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazol)

<sup>v</sup> bipy = bipyridin

<sup>vi</sup> dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin

<sup>vii</sup> phen = 1,10-Phenanthrolin

<sup>viii</sup> 8-HQuin = 8-hydroxychinolin

<sup>ix</sup> L<sup>1</sup> = 8,14,22,28-tetramethyl-9,13,23,27-dinitrilo-1,7,15,21-tetra-aza-cyclo-octacos-7,9,11,14,21,23,25,28-octaen

<sup>x</sup> LH<sub>2</sub> = *N, N'*-bis(salicyliden)-1,3-diaminopropan

<sup>xi</sup> pz = pyrazol

Asymmetrische NN-Valenzschwingungen literaturbekannter Blei(II)azide		
Blei (II)-2,6-diacetylpyridindihydrason	2023 (vs)	[65]
[Pb <sub>2</sub> (pbap)(N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>(i)</sup> ( <b>XXV</b> )	2019, 2000 (vs)	[69]
[Pb(μ-4-pyc)(μ-N <sub>3</sub> )(μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>(ii)</sup>	1997 (vs)	[87]
[Pb(3-pyc)(N <sub>3</sub> )H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	2020 (vs)	[88]
[Pb(phen)(μ-N <sub>3</sub> )(μ-NO <sub>3</sub> )] <sub>n</sub>	2063-2075 (d) (vs)	[66]
[Pb(dmp)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> <sup>(iii)</sup>	2045-2055 (d) (vs)	[67]

---

<sup>i</sup> pbap = *N*-((1-pyridin-2-yl)benzylidene)-*N*'-[2-(4-{2-[(1-pyridin-2-yl)benzyliden)amino]ethyl}piperazin-1-yl)ethyl]amin]

<sup>ii</sup> 4-Hpyc = 4-Pyridincarbonsäure

<sup>iii</sup> dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin

**B.3.13 Quantenmechanische Berechnungen zu den Verbindungen 10-15**

Ausgehend von den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten wurden die Addukte **10-15** mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen eingehender untersucht.

Die aus der Frequenzanalyse erhaltenen Schwingungsbanden wurden infolge bekannter systematischer Ungenauigkeiten der verwendeten Rechenmethode mit Hilfe eines Skalierungsfaktors <sup>(i)</sup> korrigiert [29].

**Tabelle 38. Vergleich berechneter Schwingungsbanden mit den experimentell erhaltenen Werten der Verbindungen 10-15.**

Verbindung	Experimentell [cm <sup>-1</sup> ]	Berechnet [cm <sup>-1</sup> ]	Korrigierter Berechnungswert [cm <sup>-1</sup> ] (Faktor: 0,9613)	Zuordnung
[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN}] ( <b>10</b> )	2098	2204	2118	asymmetrische C≡N- Valenzschwingung
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN}]·THF ( <b>11</b> )	2102	2207	2121	asymmetrische C≡N- Valenzschwingung
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCO}]·THF ( <b>12</b> )	2154	2310	2221	asymmetrische NCO- Valenzschwingung
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN}]·3 Toluol ( <b>13</b> )	2084, 2052	2178	2094	asymmetrische SCN- Valenzschwingung, S-gebunden
Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> }]·CH <sub>3</sub> CN ( <b>14</b> )	2044	2190	2106	asymmetrische NN- Valenzschwingung
	2180	2384	2292	C≡N- Valenzschwingung des kokristallisierten Acetonitrils
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO}] ( <b>15</b> )	-	1474	1417	asymmetrische N=O- Valenzschwingung

<sup>i</sup> Skalierungsfaktor: 0,9613

Die charakteristische asymmetrische CN-Valenzschwingung der Plumbanide **10-13** liegen etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  über den experimentell ermittelten Werten, die berechnete asymmetrische NN-Valenzschwingung ist etwa  $60\text{ cm}^{-1}$  höher als die aus dem IR-Spektrum erhaltene Wellenzahl.

Die Dissoziationsenergien der Bindungen zwischen dem Bleiatom und dem jeweiligen Lewis-basischen Zentrum des ambidenten Liganden sind in **Tabelle 39** aufgelistet.

Die Addukte des Plumbylens mit Cyanid weisen mit  $125\text{ kJ/mol}$  bzw.  $134\text{ kJ/mol}$  die höchsten Dissoziationsenergien auf. Dieser Befund steht in engem Zusammenhang mit den aus der Spektroskopie erhaltenen Daten, die eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum bzw. zu hohem Feld verschobene  $^{29}\text{Si}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Signale der Addukte **10** und **11** zeigen. Offensichtlich führt die Addition des ambidenten Liganden zur recht starken Übertragung von Elektronendichte des Liganden auf das PbHyp<sub>2</sub>-Grundgerüst unter Bildung stabiler Addukte.

Der Zusammenhang zwischen Basizität des ambidenten Liganden und Pb-L-Dissoziationsenergie zeigt der Vergleich des Plumbanids **13** mit dem Addukt **9**. Die aus der Reaktion des stärker basischen SCN<sup>-</sup>-Liganden mit PbHyp<sub>2</sub> hervorgegangene Pb-S-Bindung ist wesentlich stärker als bei Verbindung **9** (**13**:  $68,87\text{ kJ/mol}$ , **9**:  $15,17\text{ kJ/mol}$ ).

In Übereinstimmung mit früheren Berechnungen von *Klinkhammer* zeigen im Vergleich zu **13** höheren Dissoziationsenergien in den Verbindungen **14** und **15**, dass die härteren Basen N<sub>3</sub><sup>-</sup> und insbesondere NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fester an das Tetrelatom binden als die weichere SCN<sup>-</sup>-Lewis-Base (**13**:  $68,87\text{ kJ/mol}$ ; **14**:  $95,37\text{ kJ/mol}$ ; **15**:  $78,62\text{ kJ/mol}$ ).

Tabelle 39. Dissoziationsenergien der Verbindungen **9**, **10-15**.

Verbindung	Energien			
	Summe der elektronischen und Nullpunktsenergie	Korrigierter Energiewert (Faktor: 0,9804)	Dissoziationsenergie Pb-L	
			[Hartree/Particle]	[kJ/mol]
Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	-3037,375183	-2977,842629		
[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][CN]	-1626,894952	-1595,007811		
[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN] ( <b>10</b> )	-4664,318681		0,047594	<b>125,05</b>
K[DB-18-K-6][CN]	-2152,56019	-2110,37001		
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN]·THF ( <b>11</b> )	-5189,987316	-5088,263565	0,050925	<b>133,80</b>
K[DB-18-K-6] [NCO]	-1995,483496	-1956,372019		
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCO]·THF ( <b>12</b> )	-5032,894688	-4934,249952	0,035303	<b>92,76</b>
K[DB-18-K-6][SCN]	-2589,897798	-2539,135801		
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN]·Toluol ( <b>13</b> )	-5627,299719	-5517,004645	0,026214	<b>68,87</b>
EtNCS	-570,183012	-559,007425		
[Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ][SCNEt] ( <b>9</b> )	-3607,564083	-3536,855827	0,005773	<b>15,17</b>
Na[DB-18-K-6][N <sub>3</sub> ]·CH <sub>3</sub> CN	-1686,700064	-1653,640743		
Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ]·CH <sub>3</sub> CN ( <b>14</b> )	-4724,112272	-4631,519671	0,036299	<b>95,37</b>
K[DB-18-K-6][ONO]	-2032,519222	-1992,681845		
K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO] ( <b>15</b> )	-5069,924925	-4970,554396	0,029922	<b>78,62</b>

Die berechneten Strukturparameter der Verbindungen **10-15** sind in **Tabelle 40** aufgeführt. Tendenziell sind die berechneten Bindungslänge länger als die experimentell ermittelten Werte. So weichen beispielsweise die berechneten Pb-Si-Bindungen um bis zu 10 pm von den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Werten ab. Die berechneten Pb-S-Bindungen in den Addukten **9** und **13** sind 26 pm bzw. 10 pm länger als die experimentell ermittelten Werte. Diese Unterschiede sind auf die verwendete Rechenmethode B3LYP und die Basissätze zurückzuführen. Die auf der Dichtefunktionaltheorie beruhende Rechenmethode B3LYP berücksichtigt keine intramolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen, was insbesondere bei schwereren, leicht polarisierbaren Atomen zu längeren Bindungen führt. Ferner werden Polarisierungseffekte durch den verwendeten Basissatz 6-31G\* nur schlecht erfasst. Bessere Rechenergebnisse unter Verwendung von Basissätzen, die

Polarisationseffekte weitergehend berücksichtigen, könnten aufgrund der Größe des zu optimierenden Systems nur mit einem erheblich höheren Rechenaufwand erzielt werden.

**Tabelle 40.** Berechnete Strukturparameter [pm, °] der Addukte **9**, **10-15** im Vergleich mit Daten der Röntgenstrukturanalyse.

$[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{CN}\}]$ ( <b>10</b> )	<b>Pb-C</b>	<b>C-N</b>		<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-C</b>	<b>N-K</b>
berechnet	2,428	1,173		2,858; 2,858	115,4	94,0; 92,4	2,706
experimentell	2,336	1,169		2,744; 2,751	114,3	90,7; 92,9	2,774
$\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{CN}\}]$ THF ( <b>11</b> )	<b>Pb-C</b>	<b>C-N</b>		<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-C</b>	<b>N-K</b>
berechnet	2,410	1,173		2,847; 2,848	115,3	91,0; 94,0	2,762
experimentell	2,472	1,064		2,744; 2,776	113,7	92,4; 92,9	2,778
$\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{NCO}\}]$ THF ( <b>12</b> )	<b>Pb-N</b>	<b>N-C</b>	<b>C-O</b>	<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-N</b>	<b>O-K</b>
berechnet	2,420	1,188	1,222	2,860; 2,861	114,3	91,9; 92,8	2,580
experimentell	2,347	1,137	1,206	2,744; 2,767	112,0	89,6; 95,2	2,664
$\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SCN}\}]$ Toluol ( <b>13</b> )	<b>Pb-S</b>	<b>S-C</b>	<b>C-N</b>	<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-S</b>	<b>N-K</b>
berechnet	2,914	1,667	1,178	2,838; 2,848	116,0	91,2; 95,1	2,779
experimentell	2,819	1,649	1,170	2,733; 2,774	114,0	91,8; 93,5	2,759
$[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2][\text{SCN}^-\text{Et}]$ ( <b>9</b> )	<b>Pb-S</b>	<b>S-C</b>	<b>C-N</b>	<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-S</b>	
berechnet	3,192	1,615	1,177	2,819; 2,826	115,80	90,75; 96,40	
experimentell	2,935	1,591	1,152	2,727; 2,730	113,67	85,75; 95,01	
$\text{Na}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{N}_3\}]$ $\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>14</b> )	<b>Pb-N</b>	<b>(Pb)N-N</b>	<b>N-N(Na)</b>	<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-N</b>	<b>N-Na</b>

## C Experimenteller Teil

---

berechnet	2,504	1,188	1,178	2,834; 2,855	115,1	90,4; 92,8	2,335
experimentell	2,429	1,197	1,138	2,751; 2,754	114,0	90,0; 91,3	2,370
K[DB-18-K- 6][Pb{Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO] (15)	<b>Pb-O</b>	<b>(Pb)O- N</b>	<b>N-O(K)</b>	<b>Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-Si</b>	<b>Si-Pb-O</b>	<b>O-K</b>
berechnet	2,496	1,296	2,725	2,845; 2,855	114,9	95,4; 95,5	2,725
experimentell	2,437	1,272	1,240	2,729; 2,752	111,4	96,3; 96,5	2,848

## C. Experimenteller Teil

### C.1 Allgemeines

Alle Versuche wurden in Schlenk-Gefäßen unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Bleihaltige Reaktionsansätze wurden zusätzlich mit Alufolie abgedeckt, um einen lichtinduzierten Zerfall der Verbindungen zu vermeiden. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in üblicher Weise getrocknet und unter Argon destilliert.

Als Untersuchungsmethoden dienten Röntgenstrukturanalysen, NMR-spektroskopische Methoden, sowie fotometrische Analysen im IR- bzw. UV/VIS-Wellenbereich.

#### Röntgenstrukturanalysen

Alle Kristalle erwiesen sich als äußerst temperatur-empfindlich. Die Präparation der Kristalle gelang mithilfe der Tieftemperatureinheit X-Temp 2 [89] unter Verwendung von Polyfluoropolyalkylether (Firma ABCR, Viskosität 7 cStokes), welches auf eine Temperatur von -20°C bis -40°C gekühlt wurde.

Einkristalle wurden bei einer Tieftemperatur von -70°C mit einem Bruker SMART CCD Drei-Kreis-Diffraktometer vermessen, welcher mit einem CCD Detektor des Typs Bruker SMART CCD 1K bzw. Bruker APEX II ausgerüstet war. Zur Messung wurden Mo-K $\alpha$ -Strahlen verwendet ( $\lambda = 71,073$  nm). Die Programmpakete SMART [90] und SAINT 6.1 [91] (CCD 1K) bzw. APEX II [92] dienten zur Sammlung und Auswertung der Messdaten. Nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Kristallstrukturen mit Direkten Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Analyse gelöst. Hierzu wurde, wie auch zur Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen  $F_0^2$ , das Programmpaket SHELXTL [93] verwendet. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULABS verrichtet.

Die in der Arbeit verwendeten Zuverlässigkeits- und Gütefaktoren errechnen sich wie folgt:

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_C\|}{\sum \|F_0\|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum (w \cdot (F_0^2)^2)}} \quad \text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_C^2)^2}{N_0 - N_p}}$$

mit  $F_0$ : beobachteter Strukturfaktor                       $F_1$ : berechneter Strukturfaktor

$N_0$ : Anzahl, der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe

$N_p$ : Anzahl der Parameter

Die Verfeinerung der Schweratome erfolgte anisotrop, die der Wasserstoffatome isotrop.

Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*))$ . Der in den Tabellen angegebene äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit der Fourier-Transformations-Methode am Spektrometer DRX 400 der Firma Biospin vorgenommen.

Als Standard-Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen diente deuteriertes Benzol ( $C_6D_6$ ). Zur Untersuchung deutlich polarer, salzartiger Plumbanide oder zur Durchführung der Spektroskopie bei tiefen Temperaturen wurde auf deuteriertes THF (D8-THF) zurückgegriffen. Sofern nichts anderes erwähnt wird, wurden die Spektren in  $C_6D_6$  bei einer Temperatur von 300 K und mit den folgenden Frequenzen aufgenommen:  $^1H$  400,13 MHz,  $^{13}C$  100,61 MHz,  $^{29}Si$  79,50 MHz.

Folgende Signale dieser Lösungsmittel dienten als Referenzwerte der  $^1H$ - und  $^{13}C$ - NMR-Spektren:

$C_6D_6$ :  $\delta = 7,15$  ppm ( $^1H$ ) bzw.  $\delta = 128,02$  ppm ( $^{13}C$ )

D8-THF:  $\delta = 1,73$  ppm ( $^1H$ ) bzw.  $\delta = 25,2$  ppm ( $^{13}C$ ).

Alle Signale beziehen sich auf die übliche Referenzverbindung Tetramethylsilan (TMS mit  $\delta = 0$  ppm). Positive  $\delta$ -Werte bezeichnen eine Tieffeldverschiebung (hohe Frequenz), negative Werte dagegen eine Verschiebung zu hohem Feld (niedrige Frequenz).

Die Referenzierung der  $^{29}Si$ -Spektren geschah mit üblichen Referenzverbindungen als externe Standardsubstanzen. Bei der Beschreibung der Feinstruktur der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Duplett, tr = Triplett, q = Quartett, hept = Heptett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die Maßeinheit der Kopplungskonstanten  $^nJ_{X,Y}$  ist Hz.

### IR-Spektroskopie

Verbindungen mit charakteristischen Banden im IR-Bereich wurden mit einem FT-IR-Fotometer 1760X der Firma Perkin Elmer untersucht. Dazu wurden die Substanzen in Nujol verrieben und zwischen CsI-Platten aufgetragen. Bereiche, die mit Schwingungen des

verwendeten Paraffinöls überlagert sind, werden nicht angegeben ( $1300$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $2600$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). Zur Charakterisierung der Intensitäten der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter, br = breite Bande.

### **UV-/VIS-Spektroskopie**

Farbige Verbindungen wurden mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrometers der Firma Jasco untersucht (Modell V-530). Die Messungen erfolgten bei  $25^\circ\text{C}$  unter Verwendung von Quarzküvetten der Schichtdicke  $1,000\text{ cm}$ . Zur Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: max = Maximum, sh = Schulter.

## C.2 Synthesen, spektroskopische und kristallographische Daten

### C.2.1 Synthesen der Ausgangsverbindungen

Die Synthese silylhaltiger Ausgangsprodukte erfolgte entsprechend bekannter Literaturvorschriften ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  [94],  $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [95],  $\text{KSi}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$  [96],  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$  [97],[17],  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$  [12]). Kalium-(4-isopropyl)phenolat wurde durch Umsetzung von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  mit 4-Isopropylphenol in THF und anschließender Entfernung des flüchtigen Beiprodukts *tert*-Butanol im Vakuum als weißer, pulverförmiger Stoff erhalten. Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden über den üblichen Chemikalienhandel in p.a.-Qualität bezogen.

### C.2.2 Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit *O*-Nucleophilen

#### C.2.2.1 Darstellung von $[\text{K}(\text{THF})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{O}^t\text{Bu}]$

Lösungen von 0,277 g  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (2,47 mmol) in 15 ml THF und 1,737 g  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$  (2,47 mmol) in 25 ml THF werden für eine Stunde bei  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe der Salzlösung zur Lösung des Plumbylens wird der sich sofort intensiv rot färbende Ansatz für 15 Minuten im Kühlbad bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt. Der Ansatz wird im Vakuum eingengt bis ein feuchter Feststoffbrei mit einem geringen Restvolumen von 1-2 ml THF entsteht. Der dunkelrote Feststoff wird mit 25 ml kaltem *n*-Pentan ( $-25^\circ\text{C}$ ) vollständig gelöst und filtriert. Im Vakuum reduziert man das Lösungsvolumen auf 10 ml. Die Kristallisation bei  $-60^\circ\text{C}$  ergibt über Nacht rote bis rotbraune Blättchen. Die spektroskopischen Daten beziehen sich auf den reinen, im Hochvakuum getrockneten, Feststoff, mit einem niedrigeren THF-Gehalt als in der Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Formel:  $[\text{K}(\text{THF})_4][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3\}_2\text{O}^t\text{Bu}]$  ( $M = 1103,15 \text{ g mol}^{-1}$ );

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,45 \text{ ppm}$  [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 118,8 \text{ Hz}$ ],  $1,20 \text{ ppm}$  [s, 9H],  $1,38 \text{ ppm}$  [m, 4H, THF],  $3,48 \text{ ppm}$  [m, 4H, THF];

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = 6,42 \text{ ppm}$  [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ],  $25,69 \text{ ppm}$  [THF],  $34,98 \text{ ppm}$  [ $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ],  $67,88 \text{ ppm}$  [THF];

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = -2,49 \text{ ppm}$  [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ].

**C.2.2.2 Darstellung von  $[K_3Pb(O^tBu)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu] \cdot 3 Toluol$** 

In Analogie zur zuvor beschriebenen Synthese wird eine Lösung von 0,508 g  $KO^tBu$  (4,53 mmol) in 25 ml THF zu einer Lösung von 3,185 g  $Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2$  (4,53 mmol) in 25 ml THF gegeben und für 20 Minuten bei  $-30^\circ C$  gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bis auf einen Rest von ca. 2ml, Zugabe von 25 ml *n*-Pentan und Filtration der tiefroten Lösung wird der Ansatz zur Kristallbildung bei  $-20^\circ C$  über Nacht gelagert. Nach Abheben der Lösung wird diese bei  $-60^\circ C$  über Nacht gelagert, entstandener Feststoff mit wenigen ml  $C_6H_6$  gelöst und für einige Wochen bei  $5^\circ C$  gelagert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der erhaltene rote, ölige Rückstand wird in 5 ml Toluol gelöst und über Nacht bei  $-60^\circ C$  gelagert. Es werden wenige rote, blättchenförmige Kristalle erhalten. Wegen Nebenprodukt-Beimengungen unbekannter Zusammensetzung liegen nur wenige gesicherte NMR-spektroskopische Daten vor.

Formel:  $[K_3Pb(O^tBu)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2O^tBu] \cdot 3 Toluol$ ; ( $M = 1668,98 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$^1H$ -NMR (D8-THF, 300 K):  $\delta = 0,23 \text{ ppm [s, 54H]}$ ,  $1,26 \text{ ppm [br, 45H]}$ ;

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = -4,37 \text{ ppm [Si(CH}_3)_3]$ .

**C.2.2.3 Darstellung von  $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2OPh^iPr] \cdot 6 THF$** 

Eine Suspension von 0,549 g Dibenzo-18-krone-6 (1,523 mmol) und 0,285 g (1,635 mmol)  $KOC_6H_4^iPr$  in 50 ml Diethylether wird über Nacht gerührt. Zu dieser wird über einen Zeitraum von 0,5 h tropfenweise eine auf  $-30^\circ C$  vorgekühlte Lösung von 1,07 g  $Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2$  (1,523 mmol) in 25 ml Diethylether gegeben. Der Reaktionsansatz wird dabei im Kühlbad bei einer Temperatur von  $-25^\circ C$  gerührt und färbt sich innerhalb kurzer Zeit deutlich rotbraun. Nach einer einstündigen Inkubation auf Eis/Wasser wird der Ansatz auf  $-60^\circ C$  abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit 15 ml kaltem ( $-30^\circ C$ ) *n*-Pentan gewaschen. Die erhaltene violettfarbene Lösung, die nicht abreagiertes  $Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2$  anzeigt, wird vorsichtig vom orangefarbenen Bodenkörper abdekantiert. Der zurückbleibende Feststoff kann in 4 ml THF gelöst werden. Abschließend wird der Ansatz in ein Ethanol/Stickstoff-Bad ( $-25^\circ C$ ) überführt und im Tiefkühlschrank bei  $-60^\circ C$  langsam zur Kristallisation gebracht. Über Nacht scheiden sich gelbe, blättchenförmige Kristalle ab.

Formel:  $[K^+Dibenzo-18-krone-6]^- [Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2OC_6H_4^iPr]^- \cdot 6 THF$ ; ( $M = 1669,82 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 0,55$  ppm [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 120,1$  Hz], 1,24 ppm [d, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$  Hz], 1,41 ppm [12H, THF], 2,79 ppm [hept, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$  Hz], 3,40 ppm [12H, THF], 3,56 ppm [br, 16H, Dibenzo-18-krone-6], 6,50 ppm [m, 4H, Dibenzo-18-krone-6], 6,71 ppm [br, 2H], 6,83 ppm [m, 4 H, Dibenzo-18-krone-6], 6,95 ppm [d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$  Hz];

**$^1\text{H-NMR}$**  (D8-THF, 230 K):  $\delta = 0,15$  ppm [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 118,3$  Hz], 1,04 ppm [d, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz], 2,56 ppm [hept, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz], 6,27 ppm [d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$  Hz], 6,61 ppm [d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$  Hz];

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (D8-THF, 230 K):  $\delta = 5,6$  ppm [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{Si,C}} = 42,3$  Hz], 24,26 ppm [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 34,21 ppm [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 67,95 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 70,03 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 111,83 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 117,13 ppm [ $\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{H})_2(\text{CH})_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 121,95 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 127,08 ppm [ $\text{OC}(\text{CH})_2(\underline{\text{C}}\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 147,68 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (D8-THF, 230 K):  $\delta = -2,96$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{Si,C}} = 42,3$  Hz].

**UV/VIS** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 468 nm ( $1,2 \cdot 10^3$  l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ).

#### C.2.2.4 Darstellung von $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu}\}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$

Zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 0,57 g  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$  (0,725 mmol) in 10 ml *n*-Pentan wird unter starkem Rühren  $^t\text{BuNC}$  im Überschuss (etwa 1 ml) zugegeben. Der Ansatz wird jeweils für 0,5 h bei  $-60^\circ\text{C}$  und anschließend bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach zwei kurzen Inkubationsphasen von jeweils 15 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  (auf Eis/Wasser) und bei Raumtemperatur erwärmt man die rote Lösung im Ölbad auf  $30^\circ\text{C}$  und rührt über eine Zeitspanne von 0,5 h. Das Lösungsmittel und überschüssiges  $^t\text{BuNC}$  werden im Vakuum entfernt, der zurückbleibende dunkelrot gefärbte Feststoff kann in 5 ml *n*-Pentan gelöst werden. Die Lösung wird anschließend auf die Hälfte ihres Volumens im Vakuum eingengt. Die Kristallisation bei  $-60^\circ\text{C}$  über Nacht ergibt dunkelrote blättchenförmige Kristalle.

Formel:  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2 \cdot \text{CN}^t\text{Bu}$ ; ( $M = 869,81$  g mol $^{-1}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$** :  $\delta = 0,47$  ppm [s, 12H], 0,55 ppm [s, 36H], 0,91 ppm [s, 9H], 1,07 ppm [s, 18H];

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**:  $\delta = 2,42$  ppm [br,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 6,64 ppm [br,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ]; 28,83 ppm; [br,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ]; 29,62 ppm [ $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ];

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR**:  $\delta = 15,69$  ppm [br,  $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2,55 ppm [br,  $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ].

**UV/VIS** (*n*-Pentan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 355 nm ( $4,5 \cdot 10^3$  l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ );  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 523 nm ( $1,1 \cdot 10^3$  l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ );  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 937 nm ( $3,8 \cdot 10^2$  l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ );

**IR:** 2163 cm<sup>-1</sup> (CN-Valenzschwingung)

### C.2.3 Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, organischen Nucleophilen

#### C.2.3.1 Darstellung von $[PbSi(SiMe_3)_3][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N^tBu]$

Zu einer -30°C kühlen Lösung aus 1,85 g  $Pb(Si(SiMe_3)_3)_2$  (2,63 mmol) in 15 ml *n*-Pentan wird <sup>t</sup>BuNCO im Überschuss (1 ml) zugegeben. Der Ansatz wird zunächst für 15 min bei -35°C, anschließend für 0,5 h im Eis/Wasserbad bei 0°C gerührt. Die Farbe des Reaktionsansatzes ändert sich in dieser Zeit nicht beobachtbar. Eine längere Inkubationsphase über 4 h bei Raumtemperatur führt zu einer violettroten Lösung. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges <sup>t</sup>BuNCO werden im Hochvakuum entfernt, wobei letzte Flüssigkeitsreste durch vorsichtiges Erwärmen mit Hilfe eines Föns beseitigt werden. Nach Zugabe von 10 ml *n*-Pentan erhält man eine violettrote Lösung, die bei -60°C über Nacht gelagert wird. Nach Filtration dieser Lösung und Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der zurückbleibende dunkelviolettfarbene Feststoff in 3 ml Toluol gelöst. Über Nacht scheiden sich bei -60°C rotviolette, pyrophore, stäbchenförmige Kristalle ab.

Formel:  $[PbSi(Si(CH_3)_3)_3][OC\{Si(Si(CH_3)_3)_3\}N^tBu]$ ; M = 801,65 g mol<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,39 ppm [s, 27H, CSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0,43 ppm [s, 27H, PbSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1,15 ppm [s, 9H];

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 2,90 ppm [CSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6,26 ppm [PbSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31,39 ppm [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = -10,77 ppm [CSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], -59,81 ppm [CSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0,24 ppm [PbSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 56,12 ppm [PbSi(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

#### C.2.3.2 Darstellung von $[Pb][OC\{Si(SiMe_3)_3\}N(C_6H_4Me)]_2$

Eine Lösung von 1,077 g  $Pb(Si(SiMe_3)_3)_2$  (1,533 mmol) in 15 ml *n*-Pentan wird auf -30°C gekühlt und unter Rühren mit einem Überschuss  $MeC_6H_4NCO$  (etwa 1 ml) versetzt. Der sich sofort intensiv violett färbende Ansatz wird zunächst bei -25°C und dann bei 0°C (Eis/Wasser) für jeweils 0,5 h gerührt. Nach einer Inkubationsphase von 1,5 h bei Raumtemperatur werden das Lösungsmittel und nicht abreagiertes  $MeC_6H_4NCO$  im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende violettfarbene Feststoff wird in 15 ml *n*-Pentan suspendiert und über Nacht bei -60°C gelagert. Dabei bildet sich eine farblose Lösung über einem amorphen weißen Bodenkörper. Der von der Lösung abgetrennte Feststoff wird in 10 ml Diethylether

suspendiert. Nach einigen Wochen Lagerung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  sind große, wasserklare quaderförmige Kristalle erkennbar.

Formel:  $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_2$ ; ( $M = 968,80 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,31 \text{ ppm}$  [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 120,1 \text{ Hz}$ ],  $2,22 \text{ ppm}$  [s, 6H,  $^1J_{\text{C,H}} = 125,4 \text{ Hz}$ ],  $6,82 \text{ ppm}$  [d, 4H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,1 \text{ Hz}$ ],  $7,05 \text{ ppm}$  [d, 4H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,8 \text{ Hz}$ ];

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = 2,17 \text{ ppm}$  [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ],  $20,67 \text{ ppm}$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ],  $125,69 \text{ ppm}$  [ $\text{CH}_3\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H})_2(\underline{\text{C}}\text{H})_2\text{C}$ ],  $129,57 \text{ ppm}$  [ $\text{CH}_3\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H})_2(\text{CH})_2\text{C}$ ];

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = -11,11 \text{ ppm}$  [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ],  $-69,27 \text{ ppm}$  [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ].

### C.2.3.3 Darstellung von $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]_2 \cdot \text{Toluol}$

In Analogie zur zuvor beschriebenen Umsetzung werden  $1,189 \text{ g}$   $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)$  ( $1,692 \text{ mmol}$ ) in  $15 \text{ ml}$  *n*-Pentan auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit einem Überschuss  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NCO}$  (etwa  $1 \text{ ml}$ ) versetzt. In Abweichung zum zuvor beschriebenen Versuchsablauf wird der Ansatz nach jeweils halbstündigen Inkubationsphasen bei  $-25^{\circ}\text{C}$  bzw.  $0^{\circ}\text{C}$  nur  $0,5 \text{ h}$  bei Raumtemperatur gerührt. Die weitere Verarbeitung folgt dem im Vorabschnitt Beschriebenen. Nach Lagerung des Ansatzes über Nacht bei  $-60^{\circ}\text{C}$  erhält man eine violettfarbene Lösung über einem gleich gefärbten Feststoffbrei. Mit Hilfe einer Pipette wird die Lösung in ein neues Schlenk-Gefäß überführt und der Ansatz bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Abschließend wird  $1 \text{ ml}$  Toluol zugefügt und der Feststoffbrei bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach einigen Tagen scheiden sich aus dem nach wie vor violett gefärbten Feststoffbrei einzelne wasserklare, quaderförmige Kristalle ab.

Formel:  $[\text{Pb}][\text{OC}\{\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3\}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_2 \cdot \text{Toluol}$ ;  $M = 1060,94 \text{ g mol}^{-1}$ .

### C.2.3.4 Darstellung von $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}] \cdot \text{THF}$

Zu einer auf  $-40^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von  $1,165 \text{ g}$   $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)$  ( $1,658 \text{ mmol}$ ) in  $20 \text{ ml}$  *n*-Pentan wird unter starkem Rühren ein großer Überschuss  $\text{EtNCS}$  (etwa  $0,5 \text{ ml}$ ) zugegeben. Der Ansatz, der sich sofort intensiv grün färbt, wird in einem Temperaturgradienten (von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ ) über einen Zeitraum von  $1,5 \text{ h}$  gerührt. Es folgt eine 50-minütige Inkubation der Lösung bei  $0^{\circ}\text{C}$  auf Eis/Wasser, in der sich diese über braun nach rot verfärbt. Anschließend rührt man den Versuchsansatz für  $10 \text{ Minuten}$  bei Raumtemperatur und entfernt danach das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{EtNCS}$  im Vakuum. Der Rückstand wird in  $15 \text{ ml}$  *n*-Pentan gelöst und filtriert, die Lösung im Vakuum auf ein Volumen von  $3 \text{ ml}$  eingengt.

Aus dieser scheidet sich über Nacht bei  $-60^{\circ}\text{C}$  eine große Feststoffmenge in Form winziger roter Nadeln ab, die für eine Kristallstrukturanalyse nicht geeignet sind. Die Lösung wird danach vorsichtig abdekantiert, Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt und der zurückbleibende rote Feststoff in 2 ml THF gelöst. Über Nacht erhält man bei  $-60^{\circ}\text{C}$  kleine, gelbe stäbchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.  
Formel:  $[\text{PbSi}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3][\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3\}] \cdot \text{THF}$ ;  $M = 893,8 \text{ g mol}^{-1}$ .

### *C.2.3.5 Darstellung von $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2][\text{SCNEt}]$*

Zu einer Lösung aus 0,877 g  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$  (1,248 mmol) in 10 ml *n*-Pentan wird eine Lösung bestehend aus 1,1 ml einer 1:10 in *n*-Pentan verdünnten EtNCS-Lösung (1,256 mmol) und 4 ml *n*-Pentan gegeben. Der Ansatz wird eine Stunde bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gerührt und über Nacht bei der gleichen Temperatur gelagert. Dabei scheiden sich zahlreiche dunkelgrün gefärbte, plättchenförmige Kristalle ab.

Formel:  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2 \cdot \text{SCNCH}_2\text{CH}_3$ ;  $M = 789,65 \text{ g mol}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (D8-THF, 223K):  $\delta = 0,32 \text{ ppm}$  [s, 54H];

## C.2.4 Reaktionen des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten, anorganischen Nucleophilen

### C.2.4.1 Darstellung von $[K(Et_2O)_4][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}CN]$

Eine Lösung von 0,079 g KCN (1,213 mmol) in 15 ml Diethylether werden unter starkem Rühren zu 0,852 g  $Pb(Si(SiMe_3)_3)_2$  (1,213 mmol), welches in 10 ml Diethylether gelöst ist, gegeben. Der violettfarbene Ansatz wird zunächst jeweils 0,5 h bei  $-30^\circ\text{C}$  bzw.  $0^\circ\text{C}$  (auf Eis/Wasser) gerührt, bevor er für 1 h bei Raumtemperatur inkubiert wird. Dabei ist eine allmählich zunehmende Grünfärbung der Lösung zu erkennen. Die Lösung wird anschließend im Vakuum auf ein Endvolumen von ca. 5 ml eingengt und über Nacht bei  $-60^\circ\text{C}$  gelagert. Es bilden sich große gelbe Kristalle, die bei Raumtemperatur sehr schnell zu einem Pulver verwittern.

Formel:  $[K((CH_3CH_2)_2O)_4][Pb\{Si(Si(CH_3)_3)_2\}CN]$ ;  $M = 1064,11 \text{ g mol}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (D8-THF, 300K):  $\delta = 0,256 \text{ ppm}$  [s, 54H,  $^1J_{C,H} = 119,045 \text{ Hz}$ ],  $1,12 \text{ ppm}$  [ $Et_2O$ ],  $3,39 \text{ ppm}$  [ $Et_2O$ ];

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D8-THF, 300K):  $\delta = 4,99 \text{ ppm}$  [ $\underline{Si}(CH_3)_3$ ,  $^1J_{Si,C} = 42,02 \text{ Hz}$ ];

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D8-THF, 300K):  $\delta = -4,0 \text{ ppm}$ , [ $\underline{Si}(CH_3)_3$ ],  $-96,1 \text{ ppm}$  [ $\underline{Si}(Si(CH_3)_3)_2$ ].

UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 420 \text{ nm}$  ( $2,6 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

IR:  $2098 \text{ cm}^{-1}$  (CN-Valenzschwingung).

### C.2.4.2 Darstellung von $K[DB-18-K-6][Pb\{Si(SiMe_3)_2\}CN] \cdot 5THF$

Eine Suspension aus 0,073 g KCN (1,12 mmol) und 0,389 g (1,08 mol) Dibenzo-18-krone-6 in 30 ml Diethylether wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension gibt man unter Rühren tropfenweise eine gekühlte Lösung ( $-30^\circ\text{C}$ ) von 0,742 g  $Pb(Si(SiMe_3)_3)_2$  (1,06 mmol) in 25 ml Diethylether und rührt anschließend bei  $-30^\circ\text{C}$  weiter. Die Lösung färbt sich dabei intensiv grün. Nach einer 30-minütigen Inkubation bei  $0^\circ\text{C}$  auf Eis/Wasser wird dieser über denselben Zeitraum bei Raumtemperatur gerührt. Dabei scheidet sich ein gelber Feststoff aus der Lösung ab. Man lässt den Ansatz ohne zu rühren auf  $-60^\circ\text{C}$  abkühlen. Die blau gefärbte Lösung, die nicht verbrauchtes  $Pb(Si(SiMe_3)_3)_2$  anzeigt, wird mit Hilfe einer Pipette abgehoben und verworfen. Der gelbe Bodenkörper wird einmal mit 20 ml Diethylether gewaschen und dann in 10 ml THF vollständig gelöst. Man erhält eine gelbe Lösung, aus der sich über Nacht bei  $-60^\circ\text{C}$  gelbe, stäbchenförmige Kristalle abscheiden.

Formel:  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2) \cdot \text{KCN} \cdot \text{Dibenzo-18-krone-6} \cdot 5\text{THF}$ ;  $M = 1488,56 \text{ g mol}^{-1}$ .

Ausbeute:  $m = 0,4 \text{ g}$  (0,33 mmol; 32 %),  $M = 1200,12 \text{ g mol}^{-1}$  ( $\text{Pb}(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2) \cdot \text{KCN} \cdot \text{Dibenzo-18-krone-6} \cdot \text{THF}$ ; gelbes, pyrophores Pulver).

$^1\text{H-NMR}$  (D8-THF, 300K):  $\delta = 0,23 \text{ ppm}$  [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 119,1 \text{ Hz}$ ], 4,10 ppm [br, 8H], 4,17 ppm [br, 8H], 6,90 ppm [m, 4H], 6,93 ppm [m, 4H];

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D8-THF, 300K):  $\delta = 4,96 \text{ ppm}$  [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{Si,C}} = 41,839 \text{ Hz}$ ], 67,99 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 69,94 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 111,66 [Dibenzo-18-krone-6], 121,72 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 148,16 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D8-THF, 300K):  $\delta = -4,7 \text{ ppm}$  [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ], -99,2 ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ].

UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 309 \text{ nm}$  ( $2,3 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 417 nm ( $3,2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

IR: 2102 (CN-Valenzschwingung).

#### C.2.4.3 Darstellung von $\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{NCO}] \cdot \text{THF}$

Zu einer Suspension von 0,666 g Dibenzo-18-krone-6 (1,848 mmol) und einem Überschuss KOCN (zwei Spatelspitzen) in 80 ml Diethylether wird eine auf  $-30^\circ\text{C}$  vorgekühlte Lösung von 1,291 g  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)$  (1,838 mmol) in 30 ml Diethylether unter starkem Rühren schnell zugegeben. Nach kurzen Inkubationszeiten bei  $-20^\circ\text{C}$  (für 10 Minuten) und auf Eis/Wasser (für 15 Minuten) wird der immer noch violett gefärbte Ansatz 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt. In diesem Zeitraum ist eine zunehmende Rotfärbung des Ansatzes zu beobachten. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den erhaltenen Feststoff einmal mit 20 ml *n*-Pentan. Die violett gefärbte Waschlösung, die nicht umgesetztes  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)$  anzeigt, wird verworfen. Der Rückstand wird mit 10 ml THF aufgenommen, zurückbleibende unlösliche Bestandteile trennt man durch Filtration von der orangefarbenen Lösung ab. Kristallisationsversuche bei  $-60^\circ\text{C}$  führen zur Bildung eines Kristallbreis, mit sehr kleinen und verwachsenen Kristallen, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse nicht eignen. Die Zugabe von 15 ml Diethylether und 10 ml *n*-Pentan zur Lösung, gefolgt von einer Filtration des Ansatzes und Kristallisation bei  $-60^\circ\text{C}$  führt über Nacht zur Bildung von zahlreichen gelborangefarbenen Kristallen, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Formel:  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2) \cdot \text{KOCN} \cdot \text{Dibenzo-18-krone-6} \cdot \text{THF}$ ;  $M = 1216,13 \text{ g mol}^{-1}$ .

Ausbeute: 0,249 g (0,20 mmol; 11 %); pyrophores, gelborange gefärbtes Pulver.

**$^1\text{H-NMR}$**  (D8-THF, 230K):  $\delta = 0,25$  ppm [s, 54H], 4,01 ppm [br, 8H], 4,10 ppm [br, 8H ], 6,90 ppm [br, 4H], 6,94 ppm [br, 4H];

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (D8-THF, 230K):  $\delta = 5,45$  ppm [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ], 68,23 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 69,98 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 111,88 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 121,65 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (D8-THF, 230K):  $\delta = -2,6$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ],  $-57,1$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ].

**UV/VIS (THF):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 312 nm ( $7,7 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 475 nm ( $1,3 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**IR:** 2154 nm (CN-Valenzschwingung).

#### ***C.2.4.4 Darstellung von $K[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2 \text{SCN}] \cdot 3\text{Toluol}$***

Eine Suspension von 0,128 g KSCN (1,317 mmol) und 0,364 g Dibenzo-18-krone-6 (1,010 mmol) in 50 ml Diethylether wird zunächst für 45 Minuten bei Raumtemperatur, und anschließend in einem  $-30^\circ\text{C}$  Kühlbad für eine weitere Stunde gerührt. Zu dieser Suspension wird unter starkem Rühren eine auf  $-30^\circ\text{C}$  vorgekühlte Lösung von 0,710 g  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)$  (1,011 mmol) in 25 ml Diethylether schnell zugegeben. Der Reaktionsansatz, der sich bereits nach wenigen Minuten intensiv rotviolett färbt, wird zunächst 30 Minuten bei  $-15^\circ\text{C}$  und anschließend für weitere 20 Minuten im Eis/Wasserbad gerührt, bis sich die dessen Farbe nicht weiter beobachtbar verändert. Man kühlt den Ansatz auf  $-60^\circ\text{C}$  ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende, rotviolett gefärbte, Rückstand wird mit 10 ml THF aufgenommen, zurückbleibende unlösliche Bestandteile werden mittels Filtration bei Raumtemperatur von der rotviolett gefärbten Lösung abgetrennt. Die Lösung kühlt man anschließend auf  $-30^\circ\text{C}$  ab und engt den Ansatz im Vakuum zur Trockne ein. Der Feststoff wird mit 5 ml Toluol vollständig in Lösung gebracht. Über Nacht scheiden sich bei  $-60^\circ\text{C}$  aus der violetten Lösung zahlreiche rotviolettfarbene stäbchen- bis nadelförmige Kristalle ab. Formel:  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2) \cdot \text{KSCN} \cdot \text{Dibenzo-18-krone-6}$ ;  $M = 1436,51 \text{ g mol}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300K):  $\delta = 0,64$  ppm [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 119,576 \text{ Hz}$ ], 2,10 ppm [s, H,  $^1J_{\text{C,H}} = 126,178 \text{ Hz}$ ], 3,37 ppm [br, 8H], 3,52 ppm [br, 8H], 6,36 ppm [m, 8H], 6,81 ppm [m, 8H], ;

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300K):  $\delta = 6,28$  ppm [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ], 21,38 ppm [Toluol], 66,68 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 68,87 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 110,98 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 121,46 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 125,65 ppm [Toluol], 129,29 ppm [Toluol], 137,85 ppm [Toluol], 147,14 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

**$^1\text{H-NMR}$**  (D8-THF, 300K):  $\delta = 0,28$  ppm [s, 54H,  $^1J_{\text{C,H}} = 119,3$  Hz,  $^1J_{\text{Si,C}} = 46,2$  Hz], 2,31 ppm [s, H], 4,07 ppm [br, 8H], 4,21 ppm [br, 8H], 6,92 ppm [br, 4H], 6,97 ppm [br, 4H], 7,14 ppm [m, H];

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (D8-THF, 300K):  $\delta = 5,95$  ppm [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ], 21,37 ppm [Toluol], 67,99 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 70,04 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 111,75 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 121,89 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 125,91 ppm [Toluol], 128,78 ppm [Toluol], 129,55 ppm [Toluol], 138,31 ppm [Toluol], 148,00 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (D8-THF, 300K):  $\delta = -3,1$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ],  $-41,3$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ].

**UV/VIS (THF):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 364 nm ( $3,2 \cdot 10^3$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ), 520 nm ( $1,0 \cdot 10^3$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ).

**IR:** 2084 nm, 2052 nm (CN-Valenzschwingung).

#### C.2.4.5 Darstellung von $\text{Na}[\text{DB-18-K-6}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{N}_3] \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Zu einer Lösung von 0,115 g  $\text{NaN}_3$  (1,769 mmol) und 0,572 g Dibenzo-18-krone-6 (1,587 mmol) in ca. 75 ml Acetonitril wird eine Lösung aus 1,102 g  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$  (1,569 mmol) in 25 ml *n*-Pentan zugegeben. Man rührt den Ansatz über einen Zeitraum von 3 Stunden intensiv und lässt ihn dabei von  $-30^\circ\text{C}$  auf eine Endtemperatur von  $0^\circ\text{C}$  erwärmen. In dieser Zeit färbt sich die stark polare Acetonitril-Phase zunehmend dunkelrot, die zunächst dunkelviolette unpolare *n*-Pentan-Phase hellt sich sichtbar auf. Die Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und im Vakuum bis zur Trockne über einen Zeitraum von mehreren Tagen eingengt. Der Feststoff wird mit *n*-Pentan gewaschen, der tiefrote, feste Rückstand kann mit 10 ml Diethylether vollständig gelöst werden. Anschließendes Einengen im Vakuum auf die Hälfte des Volumens und Lagerung bei  $-60^\circ\text{C}$  führt über Nacht zur Bildung zahlreicher tiefroter, würfelförmiger Kristalle.

Formel:  $\text{Pb}(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2 \cdot \text{NaN}_3 \cdot \text{Dibenzo-18-krone-6} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ;  $M = 1317,21$  g mol $^{-1}$ ;  
Ausbeute: 1,267 g (1,084 mmol, 69 %),  $M = 1168,97$  g mol $^{-1}$  (Diethylether-freies, rotes, pyrophores Pulver)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300K):  $\delta = 0,64$  ppm [s, 54 H,  $^1J_{\text{C,H}} = 119,3$  Hz], 1,10 ppm [t, 6H,  $^3J_{\text{C,H}} = 7,016$  Hz], 3,25 ppm [q, 4H, 7,016 Hz], 3,46 ppm [br, 8H], 3,63 ppm [br, 8H], 6,42 ppm [br, 4H], 6,79 ppm [m, 4H];

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300K):  $\delta = 5,97$  ppm [ $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ],  $^1J_{\text{Si,C}} = 42,57$  Hz], 15,55 ppm [ $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ], 65,86 ppm [ $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ], 121,37 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300K):  $\delta = -1,7$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ],  $-22,6$  ppm [ $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ].

**UV/VIS (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):**  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 358 \text{ nm} (5,5 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ ,  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 520 \text{ nm} (1,1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ .

**IR:** 2044 nm (NN-Valenzschwingung), 2180 nm (CN-Valenzschwingung).

#### ***C.2.4.6 Darstellung von K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ONO]***

Zu einer Lösung aus 0,221 g KNO<sub>2</sub> (2,597 mmol) und 0,888 g Dibenzo-18-krone-6 (2,464 mmol) in ca. 120 ml Acetonitril wird eine Lösung von 1,747 g Pb(Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2,487 mmol) in 25 ml *n*-Pentan zugegeben. Der Ansatz wird über einen Zeitraum von 4 Stunden intensiv gerührt, die Temperatur des Kühlbades beträgt zu Beginn -30°C, am Ende 0°C. Während dieses Zeitraumes verfärbt sich die polare Acetonitril-Phase zunehmend hellrot. Über einen Zeitraum von mehreren Tagen werden bei -30°C die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende hellrot gefärbte Feststoff wird mehrmals mit je 30 ml *n*-Pentan gewaschen und durch Zugabe von etwa 3 ml Diethylether und 15 ml THF gelöst. Die Kristallisation bei -30°C ergibt bereits nach wenigen Stunden hellrot gefärbte Plättchen, die größtenteils verwachsen vorliegen. Die Kristallstrukturanalyse gelingt mit kleinen nicht verwachsenen Exemplaren.

Formel: Pb(Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · KNO<sub>2</sub> · Dibenzo-18-krone-6; M = 1148,01 g mol<sup>-1</sup>.

Ausbeute: m = 0,78 g (0,68 mmol; 27 %; hellroter, pyrophorer Feststoff).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K):  $\delta = 0,59 \text{ ppm [s, 54H, } ^1J_{\text{C,H}} = 119,5 \text{ Hz}]$ , 3,44 ppm [br, 8H], 3,65 ppm [br, 8H], 6,40 ppm [m, 4H], 6,79 ppm [m, 4H];

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K):  $\delta = 5,96 \text{ ppm [Si(CH}_3)_3, ^1J_{\text{Si,C}} = \text{Hz}]$ , 66,92 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 68,80 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 111,10 ppm [Dibenzo-18-krone-6], 147,25 ppm [Dibenzo-18-krone-6];

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K):  $\delta = -1,6 \text{ ppm [Si(CH}_3)_3]$ , -22,3 ppm [Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**UV/VIS (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):**  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 310 \text{ nm} (1,4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ , 490 nm (1,3 · 10<sup>3</sup> l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

### C.3 Quantenmechanische Berechnungen

Quantenmechanische Untersuchungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN03 [98] durchgeführt, unter Anwendung der Dichtefunktionalmethode B3LYP. In den Berechnungen wurden für H-, C-, Si- und eventuell vorhandene N-, O- und S-Atome der 6-31G\*-Basissatz verwendet, während für das Schweratom Blei ein quasirelativistisches Pseudopotential (*Preuss et al.* [99]) benutzt wurde.

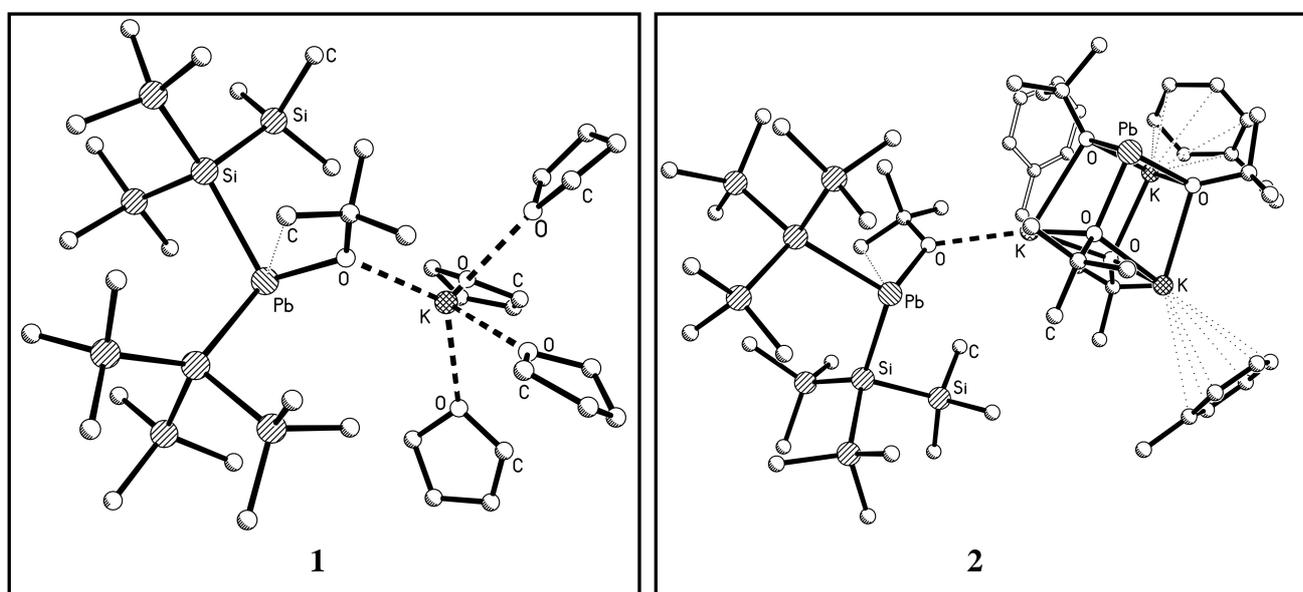
Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten dienten – sofern vorhanden – zur Festlegung der Startgeometrie. Die C-H- Bindungslängen wurden einheitlich auf den Wert 1.095 Å gesetzt. Die stationären Punkte der Energiehyperfläche wurden durch Geometrieoptimierungen (Konvergenzkriterium: OPT = VERYTIGHT) erhalten und konnten mittels Frequenzanalysen als Energieminima identifiziert werden (Ausschluss potentieller Sattelpunkte).

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse wurden NAO- und NBO-Analysen durchgeführt. Mit Hilfe des Programmes *Chemcraft* in der Version 1.6 (*G. A. Zhurko*) konnten die berechnete Daten visualisiert werden.

## D. Zusammenfassung und Ausblick

Die Umsetzungen des Dihypersilylplumbylens PbHyp<sub>2</sub> (**1**) mit den *O*-Nucleophilen KO<sup>t</sup>Bu bzw. KOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>i</sup>Pr liefern im Zuge von Lewis-Säure-Base Reaktionen Addukte durch Bindungsbildung zwischen dem Tetrelatom und dem Sauerstoffatom der verwendeten Lewis-Base. Die Pb-O-Bindungslänge ist erwartungsgemäß signifikant kürzer als in Addukten des Plumbylens mit neutralen, schwächer basischen *O*-Nucleophilen wie beispielsweise THF.

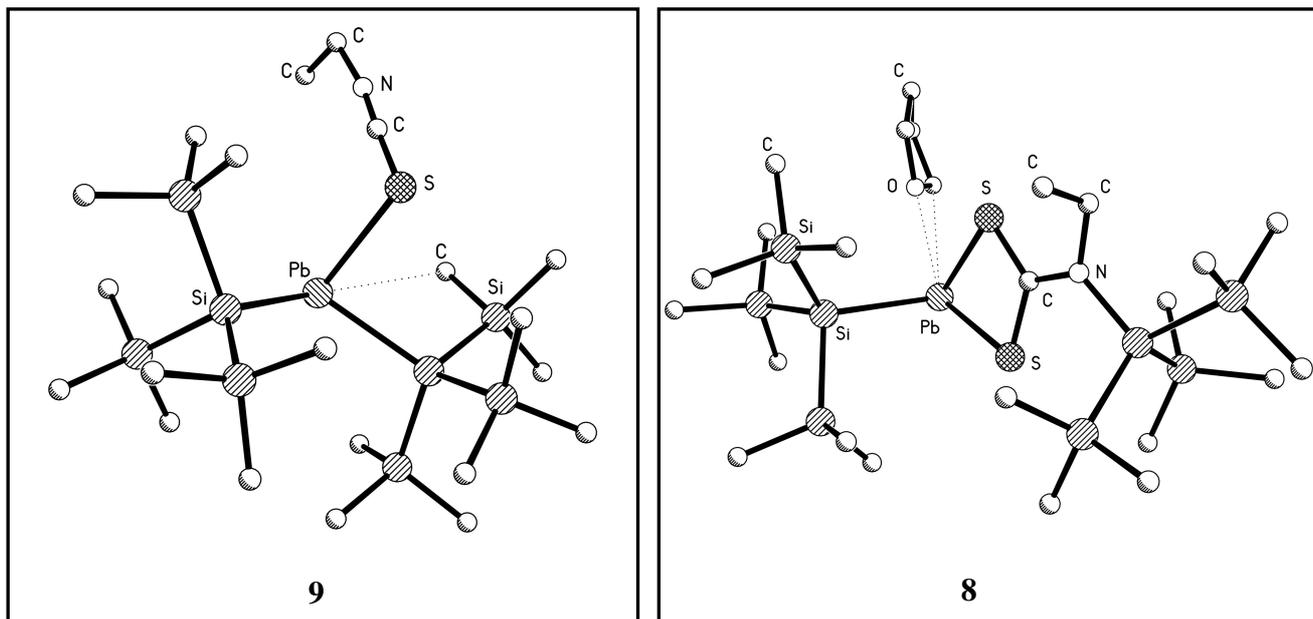
Die im Vergleich zum unkoordinierten Plumbylen stark verlängerten Pb-Si-Bindungslängen sowie erheblich aufgeweitete O-Pb-Si-Bindungswinkel zeigen insbesondere bei den Addukten **1** und **2** die sterische Überfrachtung dieser rot gefärbten Verbindungen.



Diese könnte Ursache für die beobachtete thermische Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte sein, die laut ersten spektroskopischen Befunden möglicherweise zur Bildung von umgelagerten Folgeprodukten führt.

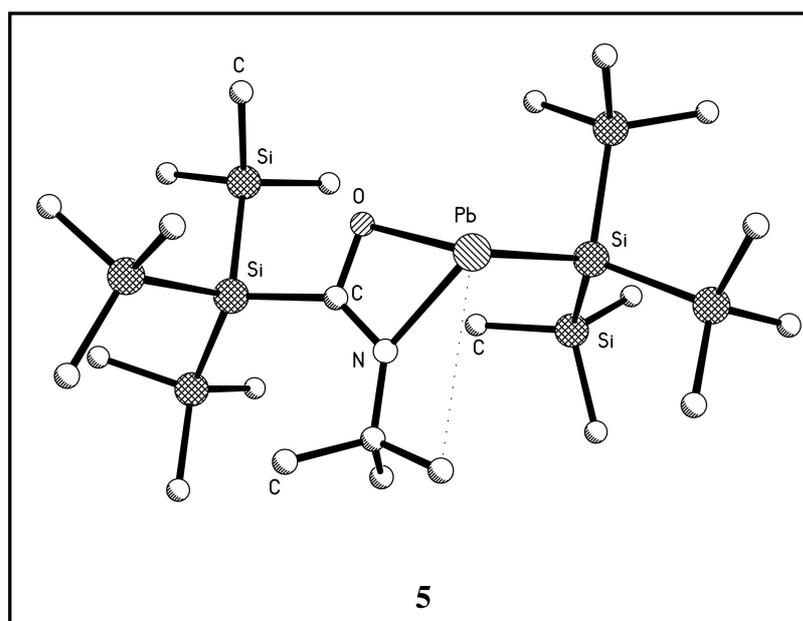
Bei der Umsetzung des Dihypersilylplumbylens mit ambidenten organischen Nucleophilen ist der Abbau sterischer Spannung unter Bruch der schwachen Pb-Si-Bindung die Triebkraft zur Bildung heteroleptischer Plumbylene. Primär kommt es auch hier offensichtlich zur Adduktbildung zwischen dem Plumbylen und dem verwendeten Nucleophil. Im Falle der Umsetzung des PbHyp<sub>2</sub> mit EtNCS konnte bei Reaktionsführung bei -60°C die Bildung eines homoleptischen Primäradduktes (Hyp<sub>2</sub>Pb · SCNEt, **9**) kristallographisch nachgewiesen werden. Führt man den analogen Versuchsansatz bei erhöhten Temperaturen durch (Erwärmung bis auf Raumtemperatur), so lassen sich nach Kristallisation gelbe, stäbchenförmige Kristalle des heteroleptischen Plumbylens **8** isolieren.

Die Migration einer voluminösen Hypersilyleinheit führt zur Bildung eines heteroleptischen, sterisch weniger überfrachteten Plumbylens.

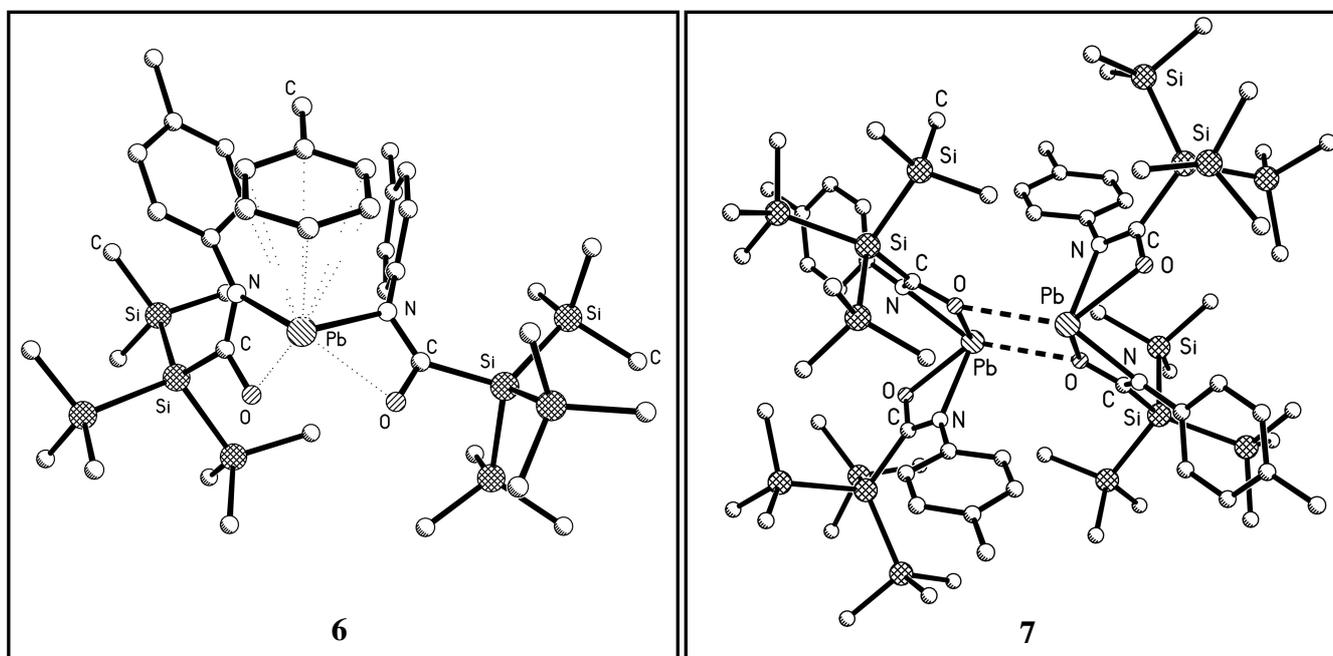


Verbindung **8** weist zwei signifikant unterschiedliche Pb-S-Bindungsängen auf. Dies ist den Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen zufolge auf die Hyperkonjugation eines freien Elektronenpaares des koordinierenden THF-Moleküls mit dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der längeren Pb-S-Bindung zurückzuführen.

Die Umsetzung von  $\text{PbHyp}_2$  mit *tert*-Butylisocyanat führt in analoger Weise zur Bildung der heteroleptischen Verbindung **5** ( $[\text{PbSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{OC}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{N}^t\text{Bu}]$ ).



Die Umlagerung beider Hypersilylgruppen des Ausgangsproduktes Dihypersilylplumbandiyl wurde bei der Reaktion mit *p*-Tolylisocyanat beobachtet. Die erhaltenen homoleptischen Plumbylene **6** und **7** kristallisieren in Form von farblosen, wasserklaren quaderförmigen Kristallen. Die Strukturdaten der Röntgenstrukturanalyse zeigen den weiter gehenden Abbau der sterischen Überfrachtung des Bleiatoms in Folge der Substitution beider Hypersilylreste durch die weniger voluminösen Reste des *p*-Tolylisocyanats am Tetrelatom. Bei den Verbindungen **6** und **7** liegen intermolekulare Wechselwirkungen mit einem kokristallisierten Lösungsmittelmolekül Toluol (**6**) bzw. zwischen den Plumbyleneinheiten (**7**) vor. Nach quantenmechanischen Berechnungen beträgt die Bindungsenergie zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des koordinierenden Toluols und dem freien *p*-ähnlichen Orbital des Bleiatoms ( $\eta^6$ -Koordination) bei Verbindung **6** 8,6 kJ/mol.

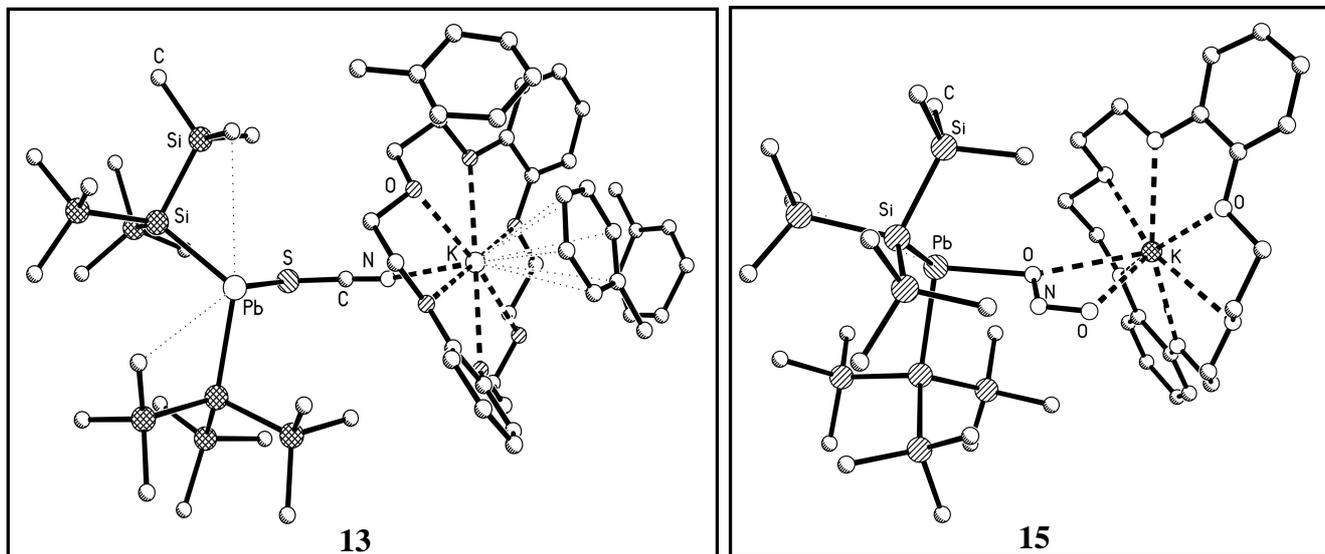


Die Reaktion des Dihypersilylplumbandiyls mit den ambidenten anorganischen Salz-Anionen  $\text{Nu}^-$  ( $\text{Nu}^- = \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{NCO}^-, \text{N}_3^-$  bzw.  $\text{NO}_2^-$ ) führen in Anwesenheit von Dibenzo-18-krone-6 zu salzartigen Plumbaniden. Die Verbindungen liegen als Kontaktionenpaar vor, in welchen die ambidenten Ionen eine negativ geladene  $[\text{PbHyp}_2 \cdot \text{Nu}]^-$  - Einheit mit von Dibenzo-18-krone-6 komplexierten  $\text{K}^+$  - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen verbrücken. Dabei sind die ambidenten Nucleophile über ihr härteres Reaktionszentrum mit den vergleichsweise härteren  $\text{K}^+$  bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen verbunden, während das weiche Ende der ambidenten Basen mit dem weicheren Bleiatom kovalent verknüpft sind.

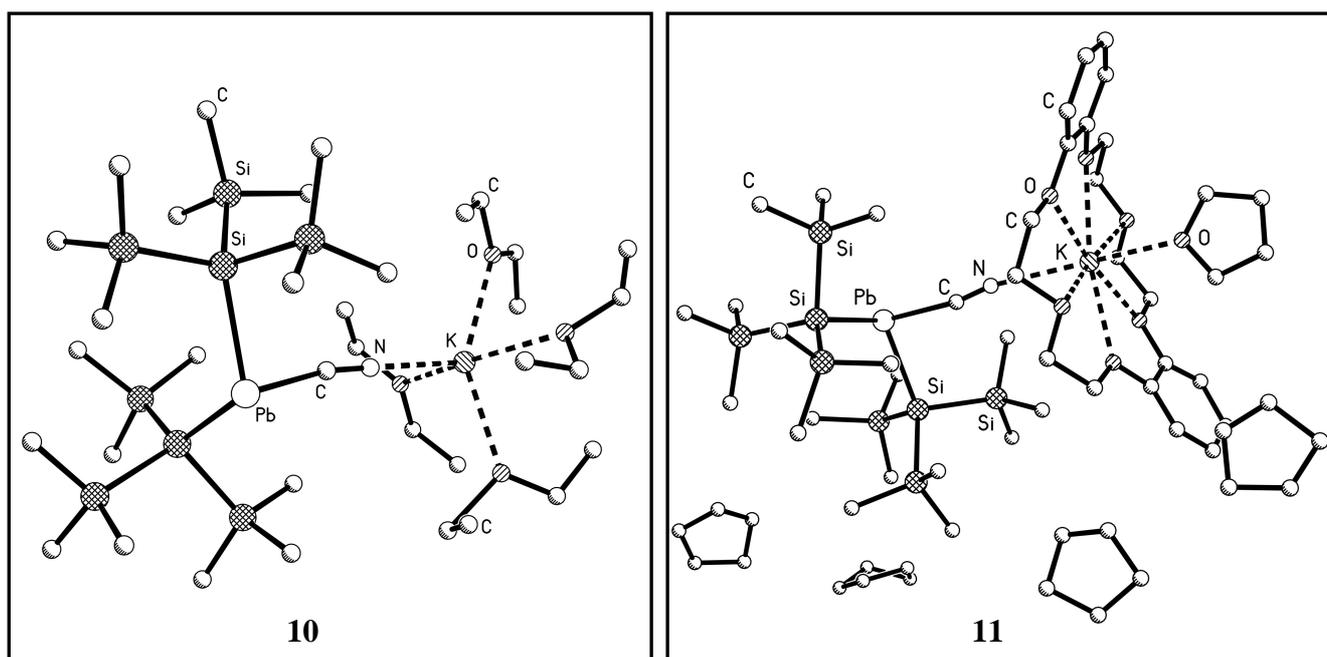
Lediglich in Verbindung **15** ist das ambidente Ion über die beiden harten Sauerstoffatome des Nitrit-Ions an das Blei- bzw. Kalium-Ion koordiniert, während das weichere Stickstoffatom

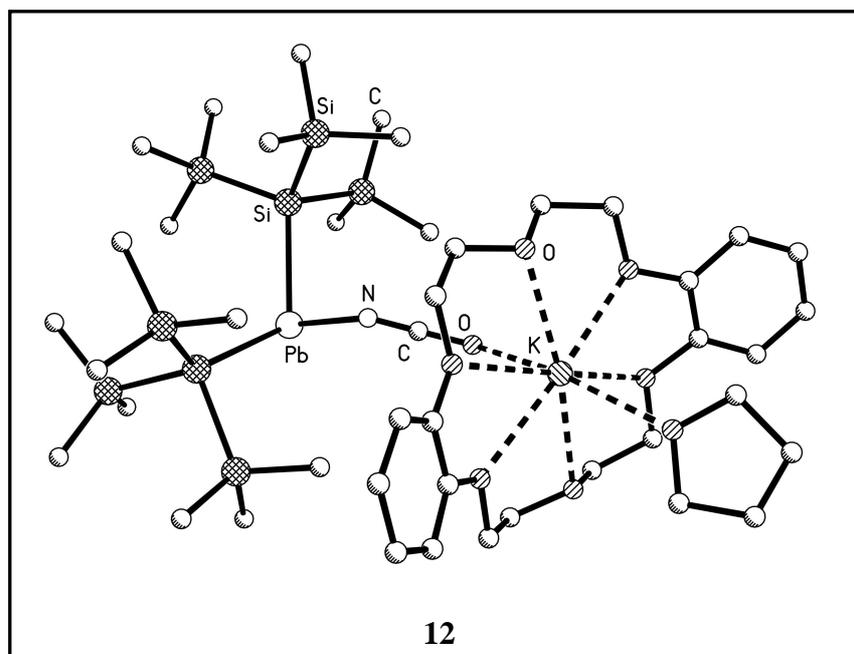
nicht koordinierend wirkt. Die in Form von hellroten Plättchen kristallisierende Verbindung **15** weist den bislang kürzesten Abstand eines  $\kappa O$ -koordinierten Nitrito-Liganden zu einem Bleiatom auf.

Die Hypersilylreste sind wie auch bei Verbindung **13** ekliptisch angeordnet, während in den weiteren salzartigen Plumbanide diese gestaffelt vorliegen.



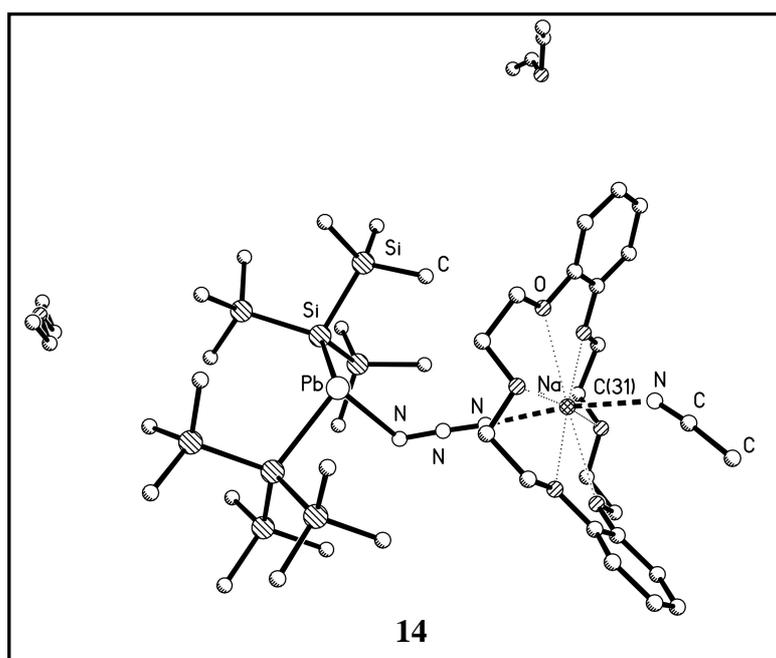
Erstmals gelang die gezielte Synthese eines Blei(II)cyanids (Verbindungen **10** und **11**) bzw. Blei(II)isocyanats (**12**). Die beiden gelb gefärbten Cyanide unterscheiden sich in der Art der Komplexierung des Kalium-Ions. Während in Verbindung **10** Lösungsmittelmoleküle (Diethylether) an das Ion koordiniert vorliegen, wird dieses bei **11** von Dibenzo-18-krone-6 komplexiert.





Als besonders günstig erwies es sich, die Synthese der salzartigen Plumbanide durch Grenzflächenreaktion des im unpolaren *n*-Pentan gelösten PbHyp<sub>2</sub> mit der im polaren Solvens (Acetonitril) vorliegenden Kronenether-Salz-Lösung durchzuführen. Auf diese Weise konnte die Reaktionsführung durch die sich in den unterschiedlichen Phasen verändernden Verfärbungen kontrolliert werden und hohe Reaktionsausbeuten erzielt werden.

In dem auf diese Art hergestellten Plumbanid **14** sind die Bindungsabstände innerhalb des verbrückenden Azido-Liganden signifikant unterschiedlich (PbN-N<sub>2</sub>: 1,20 Å, PbN<sub>2</sub>-N: 1,14 Å).



### *Ausblick*

In den bisher durchgeführten Versuchen wurden die salzartigen Plumbanide **10-15** durch Umsetzungen äquimolarer Mengen des Plumbylens und des vom Kronenether komplexierten Salzes. Dabei wurde einer der beiden reaktiven Zentren des ambidenten Nucleophils mit dem Bleiatom kovalent verknüpft. Möglicherweise lässt sich durch Umsetzungen des Plumbylens mit anorganische Salzen im Verhältnis 2:1 eine weitere Dihypersilylplumbandiyl-Einheit kovalent mit der zweiten Reaktionsstelle des ambidenten Ions verknüpfen. Dieser gelang in ähnlicher Weise *S. Yao* bei der Reaktion von  $\text{LiPH}_2$  mit  $\text{PbHyp}_2$ . In Abhängigkeit von den gewählten stöchiometrischen Verhältnissen wurden  $\text{Li}[\text{Hyp}_2\text{Pb} \cdot \text{PH}_2]$  bzw.  $\text{Li}[(\text{Hyp}_2\text{Pb})_2 \cdot \text{PH}_2]$  erhalten [100].

Ferner lässt sich bei Verbindung **14** möglicherweise eine gezielte Bindungsdissoziation der längeren  $\text{PbN-N}_2$ -Bindung herbeiführen. Die  $\text{N}_2$ -Abspaltung würde zu einer der Stoffklasse der Ketimine analogen Verbindungsklasse (Bleiimide) führen.

Erste Versuche diese Bindung durch Zufuhr thermischer Energie oder durch photochemische Bestrahlung gezielt zu spalten, liesen zwar keine  $\text{N}_2$ -Entwicklung erkennen. Eine eindeutige Farbänderung des Reaktionsansatzes und Veränderungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen allerdings auf eine ablaufende Folgereaktion schließen.

## E. Anhang

### E.1 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1 [K(THF)<sub>4</sub>] [Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu]
  - 2 [K<sub>3</sub>Pb(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu] · 3Toluol
  - 3 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OPh<sup>t</sup>Pr}] · 6THF
  - 4 [Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu}<sub>2</sub>][CN<sup>t</sup>Bu]
  - 5 [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}N<sup>t</sup>Bu]
  - 6 [Pb][OC{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] · Toluol
  - 7 [Pb][OC{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>]
  - 8 [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][S<sub>2</sub>CN(Et){Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}] · THF
  - 9 [Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>][SCNEt]
  - 10 [K(Et<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN}]
  - 11 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN}] · 5THF
  - 12 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCO}] · THF
  - 13 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCN}] · 3Toluol
  - 14 Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>}] · 2Et<sub>2</sub>O · CH<sub>3</sub>CN
  - 15 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ONO}]
- 
- I [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Pb
  - II [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Pb·THF
  - III [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Pb·NH<sub>3</sub>
  - IV 2,4,6-(F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>S]<sub>2</sub>Pb·THF
  - V Pb[Mo(η-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>){CO}<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·THF
  - VI [Pb<sub>3</sub>-(μ-O<sup>t</sup>Bu)<sub>6</sub>]
  - VII (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pb(μ<sub>2</sub>-O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Sn(O<sup>t</sup>Bu)
  - VIII Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>CN<sup>t</sup>Bu
  - IX Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu}<sub>2</sub>
  - X [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][N<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>)Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]
  - XI Pb[S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
  - XII Pb[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
  - XIII [Pb{S<sub>2</sub>CN(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]

<b>XIV</b>	$\text{Pb}(\text{ptdc})_2^{(i)}$
<b>XV</b>	$\text{K}_2[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>XVI</b>	$\text{Pb}\{\text{S}_2\text{NCC}=\text{CCN}\}_2$
<b>XVII</b>	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CN})][\text{Et}_4\text{N}]$
<b>XVIII</b>	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NCO}$
<b>XIX</b>	$\text{Pb}_2\text{L}^1(\text{NCS})_4^{(ii)}$
<b>XX</b>	$[\text{Pb}(\text{phen})(\text{O}_2\text{N})(\text{NCS})]_2$
<b>XXI</b>	$[\text{Pb}(\text{phen})(\text{NO}_2)(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_n$
<b>XXII</b>	$[\text{Pb}_2(\text{phen})_2(\text{N}_3)_3(\text{NO}_2)]_n$
<b>XXIII</b>	$[\text{Pb}_2(\text{trz})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{NO}_2)]_n$
<b>XXIV</b>	$[\text{Pb}(\mu\text{-NO}_2)(\mu\text{-pyc})(\text{H}_2\text{O})]_n^{(iii)}$
<b>XXV</b>	$[\text{Pb}_2(\text{pbap})(\text{N}_3)_4]^{(iv)}$

---

<sup>i</sup> pdtc = pyrrolidincarbodithiolat

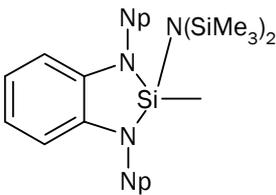
<sup>ii</sup>  $\text{L}^1$  = 8,14,22,28-tetramethyl-9,13,23,27-dinitrilo-1,7,15,21-tetra-aza-cyclo-octacos-7,9,11,14,21,23,25,28-octaen

<sup>iii</sup> 4-Hpyc = 4-Pyridincabonsäure

<sup>iv</sup> pbap = *N*-((1-pyridin-2-yl)benzylidene)-*N'*-[2-(4-{2-[(1-pyridin-2-yl)benzyliden]amino}ethyl)piperazin-1-yl)ethyl]amin]

## E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen

Ar	Aryl
Ar <sup>F</sup>	2,4,6-(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
Ar <sup>Pa</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6- <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )
Ar <sup>Pb</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Ar <sup>Pc</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>i</sup> -Pr <sub>3</sub> -2',4',6') <sub>2</sub> -2,6
Bipy	2,2'-Bipyridin
Bpe	<i>trans</i> -1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen
Bpp	1,3-Di(4-pyridyl)propan
Bpt	2,6-Bis-[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]-phenyl
DABTZ	2,2'-Diamino-4,4'-bithiazol
DB-18-K-6	Dibenzo-18-Krone-6
Dmp	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
Dmbpy	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
DmImH	2,2'-Bis(4,5-dimethylimidazol)
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
[H <sub>4</sub> daps]	2,6-Bis-(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridin
Hpyc	Pyridincarbonsäure
8-HQuin	8-Hydroxychinolin
Hyp	Hypersilyl, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
L <sup>1</sup>	8,14,22,28-Tetramethyl-9,13,23,27-dinitrilo-1,7,15,21-tetra-aza-cyclo-octacosa-7,9,11,14,21,23,25,28-octaen
LH <sub>2</sub>	<i>N, N'</i> -Bis(salicyliden)-1,3-diaminopropan
Me	Methyl
Np	<i>Neo</i> -Pentyl
Pbap	<i>N</i> -((1-Pyridin-2-yl)benzylidene)- <i>N'</i> -[2-(4-{2-[(1-pyridin-2-yl)benzyliden)amino]ethyl}piperazin-1-yl)ethyl]amin]
Pdte	Pyrrolidincarbodithiolat
Phen	1,10-Phenanthrolin
Pip	Piperidin
Py	Pyridin

Pz	Pyrazol
R <sup>La</sup>	
R <sup>Ra</sup>	SC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6
RT	Raumtemperatur
sh	Schulter
Tbt	2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Trz	1,2,4-Triazol

## E.3 Daten zur Strukturanalyse

### E.3.1 [K(THF)<sub>4</sub>] [Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>O'Bu] (1)

Tabelle E.1.1. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>95</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>5</sub> KPb
Molmasse	1103,15 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 13,4605(13) Å, $\alpha$ = 70,131(6)° b = 14,0056(13) Å, $\beta$ = 75,356(6)° c = 19,1710(19) Å, $\gamma$ = 63,093(4)°
Zellvolumen	3009,9(5) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,217 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,063 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1152
Messbereich	1,86° < $\theta$ < 28,93° -18 ≤ h ≤ 18, -17 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	29032 / 15131 [R(int) = 0,1593]
Vollständigkeit bis $\theta$ = 28,93°	95,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	15131 / 894 / 662
GOF	1,048
Gütefaktoren [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0900, wR2 = 0,1575
(alle Daten)	R1 = 0,2374, wR2 = 0,1924
max./min. Differenzelektronendichte	4,459, -2,740 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 1 mit 4 THF, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	-26(1)	-28(1)	2134(1)	44(1)	54(1)	44(1)	35(1)	-8(1)	0(1)	-24(1)	
Si(1)	268(3)	-2264(3)	2515(2)	56(1)	79(3)	55(2)	42(2)	-9(2)	-1(2)	-39(2)	
Si(11)	-1561(4)	-2098(5)	2494(2)	91(2)	99(3)	138(4)	67(3)	-12(3)	-3(2)	-86(3)	
C(112)	-1546(16)	-3018(17)	1946(8)	135(8)	171(19)	210(20)	78(11)	-7(13)	-28(12)	-137(18)	
C(111)	-2339(14)	-2492(15)	3467(8)	111(6)	155(16)	137(16)	88(11)	-19(11)	5(11)	-114(14)	
C(113)	-2517(16)	-680(20)	2042(11)	213(14)	102(16)	360(40)	147(19)	50(20)	-19(14)	-140(20)	
Si(12)	1278(4)	-2754(3)	1417(2)	80(1)	121(4)	70(3)	53(2)	-21(2)	20(2)	-52(3)	
C(122)	1455(17)	-4101(16)	1305(8)	133(7)	200(20)	148(18)	70(11)	-34(11)	6(12)	-99(16)	
C(121)	2818(15)	-3019(15)	1397(10)	134(7)	190(20)	113(16)	140(16)	-58(13)	12(14)	-88(15)	
C(123)	617(12)	-1629(13)	576(7)	95(5)	78(11)	116(14)	66(9)	-34(9)	-11(8)	-11(10)	
Si(13)	1044(4)	-3857(3)	3487(2)	74(1)	97(3)	68(3)	59(2)	-7(2)	-13(2)	-41(3)	
C(131)	824(15)	-5086(13)	3434(8)	113(6)	160(16)	96(13)	93(12)	-27(10)	16(11)	-74(13)	
C(133)	432(14)	-3719(13)	4451(7)	105(6)	178(17)	87(12)	55(9)	-14(8)	8(10)	-72(12)	
C(132)	2607(14)	-4330(16)	3435(10)	141(7)	108(15)	123(17)	129(16)	6(13)	-15(12)	-21(13)	
Si(2)	1968(3)	164(3)	2173(2)	56(1)	61(2)	60(2)	52(2)	-12(2)	4(2)	-37(2)	
Si(21)	1403(3)	1755(3)	2586(2)	66(1)	87(3)	70(3)	59(2)	-20(2)	3(2)	-51(2)	
C(211)	2331(14)	2575(13)	2139(9)	114(6)	149(15)	104(13)	139(14)	-63(11)	43(12)	-102(13)	
C(213)	1379(13)	1469(13)	3612(7)	92(5)	127(13)	109(13)	79(10)	-37(9)	21(9)	-88(12)	
C(212)	-24(16)	2743(15)	2424(8)	128(7)	220(20)	150(18)	84(12)	-25(11)	-9(13)	-141(18)	
Si(22)	2518(4)	788(4)	885(2)	81(1)	106(3)	96(3)	59(2)	-18(2)	20(2)	-73(3)	
C(221)	2799(14)	-227(14)	340(8)	103(6)	142(15)	123(14)	88(11)	-30(10)	20(10)	-107(13)	
C(223)	3853(14)	1002(15)	665(7)	109(6)	169(16)	149(16)	64(9)	-30(10)	14(10)	-123(15)	

## E Anhang

C(222)	1339(15)	2117(14)	483(8)	119(6)	174(18)	131(16)	67(10)	-30(10)	35(11)	-94(15)	
Si(23)	3606(3)	-1084(4)	2727(2)	74(1)	64(3)	78(3)	73(3)	-21(2)	-10(2)	-21(2)	
C(231)	3291(12)	-1872(14)	3717(7)	106(6)	83(11)	112(14)	77(11)	12(9)	-18(9)	-23(10)	
C(232)	4490(16)	-2171(15)	2242(8)	129(7)	183(19)	147(18)	64(11)	-20(11)	-13(11)	-78(16)	
C(233)	4435(14)	-376(15)	2857(11)	143(8)	117(15)	99(14)	240(20)	-2(14)	-96(15)	-55(12)	
O(1)	-1072(7)	561(7)	3159(4)	69(2)	79(6)	91(7)	17(4)	-17(4)	23(4)	-30(5)	
C(1)	-1038(11)	-27(11)	3922(7)	76(4)	65(10)	57(9)	56(9)	-11(7)	25(7)	-2(8)	
C(13)	177(9)	-750(10)	4074(6)	57(3)	54(8)	71(9)	32(6)	11(6)	-15(6)	-26(7)	
C(12)	-1771(11)	-670(12)	4132(7)	74(4)	82(10)	84(11)	59(8)	-19(7)	1(7)	-41(9)	
C(11)	-1463(13)	824(12)	4388(7)	96(5)	130(13)	98(12)	80(10)	-58(9)	42(9)	-67(11)	
K(4)	-2788(2)	2463(3)	2717(2)	70(1)	81(2)	76(2)	51(2)	-7(2)	-5(2)	-38(2)	
<b>kokristallisiertes THF</b>											
C(21)	-4050(30)	2208(17)	1205(13)	118(7)	125(16)	110(13)	124(14)	-48(9)	-17(12)	-37(10)	0,77484
C(22)	-4730(30)	3140(20)	643(12)	132(8)	170(20)	137(17)	88(12)	-30(10)	-17(12)	-55(14)	0,77484
C(23)	-5457(19)	3950(20)	996(13)	119(7)	123(14)	109(14)	134(15)	-26(12)	-49(11)	-40(10)	0,77484
C(24)	-5100(20)	3725(19)	1689(12)	108(7)	110(14)	102(13)	131(13)	-49(11)	-40(11)	-33(9)	0,77484
O(2)	-4160(20)	2700(30)	1807(11)	114(6)	117(11)	109(10)	114(9)	-45(8)	-31(8)	-23(8)	0,77484
C(21A)	-3500(50)	2590(80)	1080(50)	131(13)	138(16)	110(20)	133(18)	-53(19)	-24(14)	-20(20)	0,22516
C(22A)	-4270(70)	2910(100)	540(30)	134(14)	150(20)	120(20)	113(15)	-42(18)	-25(16)	-30(20)	0,22516
C(23A)	-5360(60)	3430(100)	860(40)	130(14)	148(18)	120(20)	106(18)	-40(20)	-36(16)	-20(20)	0,22516
C(24A)	-5320(50)	3410(80)	1600(40)	113(13)	124(16)	110(20)	119(17)	-50(17)	-36(15)	-34(17)	0,22516
O(2A)	-4230(70)	2680(80)	1800(40)	115(12)	125(17)	105(18)	124(14)	-54(16)	-34(13)	-28(16)	0,22516
C(31)	-2410(30)	3760(20)	4089(19)	128(8)	122(14)	130(17)	133(18)	-43(14)	-47(12)	-30(12)	0,66768
C(32)	-3010(20)	4840(30)	4270(20)	139(9)	129(17)	131(18)	155(18)	-48(14)	-59(13)	-22(14)	0,66768
C(33)	-3810(20)	5506(19)	3790(20)	122(8)	107(15)	122(15)	140(20)	-38(15)	-41(13)	-35(11)	0,66768
C(34)	-4080(20)	4790(20)	3570(20)	119(8)	108(14)	112(16)	132(17)	-45(16)	-35(13)	-19(10)	0,66768
O(3)	-3090(20)	3810(20)	3575(17)	109(6)	92(11)	122(15)	112(12)	-39(12)	-26(9)	-29(10)	0,66768
C(31A)	-2280(40)	4090(60)	3800(30)	130(11)	106(14)	120(20)	149(19)	-28(17)	-32(15)	-30(16)	0,33232
C(32A)	-2840(40)	4390(60)	4510(30)	140(11)	121(18)	130(20)	150(20)	-37(18)	-51(16)	-20(18)	0,33232
C(33A)	-3940(40)	5080(60)	4380(40)	128(11)	108(17)	130(20)	140(20)	-43(17)	-34(18)	-29(17)	0,33232
C(34A)	-4200(40)	4630(60)	3930(40)	122(10)	100(13)	115(19)	139(19)	-42(17)	-30(14)	-17(15)	0,33232
O(3A)	-3200(50)	4110(50)	3490(30)	122(10)	101(15)	120(20)	135(16)	-38(15)	-22(13)	-27(16)	0,33232
C(41)	-5090(50)	2630(50)	4440(30)	138(9)	178(18)	240(20)	59(14)	-41(14)	-1(13)	-147(15)	0,42217
C(42)	-5630(60)	1880(50)	4920(20)	157(11)	190(20)	250(20)	58(15)	-27(16)	27(15)	-140(18)	0,42217
C(43)	-5790(60)	1400(60)	4450(30)	147(10)	180(20)	230(20)	75(19)	-1(18)	17(16)	-162(18)	0,42217
C(44)	-5200(50)	1640(60)	3740(20)	127(9)	165(18)	230(20)	59(15)	-25(15)	3(15)	-165(16)	0,42217
O(4)	-4560(50)	2190(70)	3780(30)	124(8)	168(15)	228(18)	56(12)	-35(13)	15(11)	-165(13)	0,42217
C(41A)	-4900(30)	2190(40)	4536(17)	136(8)	189(15)	230(20)	63(11)	-33(15)	9(12)	-164(16)	0,57783
C(42A)	-6070(30)	2310(40)	4660(20)	145(9)	174(16)	240(20)	57(14)	-15(15)	10(12)	-143(17)	0,57783
C(43A)	-6210(30)	1950(50)	4110(20)	144(9)	168(18)	240(20)	80(19)	-16(17)	2(14)	-156(18)	0,57783
C(44A)	-5360(40)	2030(50)	3511(19)	140(9)	172(17)	250(20)	59(14)	-29(16)	-3(12)	-149(17)	0,57783
O(4A)	-4590(40)	2260(60)	3730(20)	131(7)	171(13)	226(16)	64(10)	-38(12)	17(10)	-154(13)	0,57783
C(51)	-2100(40)	4210(20)	756(18)	102(7)	158(18)	112(15)	73(13)	-12(13)	-28(12)	-87(16)	0,59199
C(52)	-2120(30)	5310(20)	425(13)	110(8)	180(20)	106(17)	70(13)	-13(12)	-16(13)	-87(16)	0,59199
C(53)	-2890(30)	6000(20)	862(12)	103(8)	160(20)	114(14)	70(13)	-12(11)	-31(14)	-84(15)	0,59199
C(54)	-3200(30)	5330(20)	1542(14)	133(10)	180(20)	110(14)	94(13)	-9(11)	4(15)	-66(17)	0,59199
O(5)	-2830(40)	4240(30)	1480(19)	117(8)	158(18)	113(11)	90(12)	-1(10)	-13(12)	-80(13)	0,59199
C(51A)	-1960(60)	3830(40)	870(30)	109(9)	150(20)	122(19)	78(17)	2(15)	-27(15)	-92(17)	0,40801
C(52A)	-1450(40)	4630(40)	511(18)	106(10)	160(20)	100(20)	72(14)	16(15)	-31(15)	-82(17)	0,40801
C(53A)	-1780(50)	5340(40)	950(20)	126(10)	180(20)	105(19)	99(17)	1(14)	-17(18)	-88(17)	0,40801
C(54A)	-2250(50)	4880(40)	1653(19)	127(10)	180(20)	113(19)	94(14)	-12(14)	-7(17)	-83(17)	0,40801
O(5A)	-2630(50)	4140(40)	1560(30)	117(9)	161(19)	116(15)	82(14)	7(12)	-19(13)	-83(14)	0,40801

Tabelle E.1.3. Bindungslängen [Å] von Verbindung 1 mit 4 THF.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-O(1)	2,275(6)	O(1)-C(1)	1,415(13)	C(32)-C(33)	1,379(18)
Pb(1)-Si(1)	2,823(3)	O(1)-K(4)	2,652(9)	C(33)-C(34)	1,410(17)
Pb(1)-Si(2)	2,837(3)	C(1)-C(12)	1,517(17)	O(3A)-C(34A)	1,417(19)
Pb(1)-K(4)	4,007(3)	C(1)-C(13)	1,525(16)	O(3A)-C(31A)	1,481(18)
Si(1)-Si(12)	2,333(5)	C(1)-C(11)	1,548(16)	C(31A)-C(32A)	1,48(2)
Si(1)-Si(13)	2,364(5)	K(4)-O(5A)	2,67(4)	C(32A)-C(33A)	1,39(2)
Si(1)-Si(11)	2,374(5)	K(4)-O(2)	2,70(2)	C(33A)-C(34A)	1,414(18)
Si(11)-C(113)	1,86(3)	K(4)-O(3)	2,74(2)	O(4)-C(44)	1,415(18)
Si(11)-C(112)	1,911(17)	K(4)-O(4A)	2,76(2)	O(4)-C(41)	1,477(19)
Si(11)-C(111)	1,928(13)	K(4)-O(5)	2,79(3)	C(41)-C(42)	1,47(2)
Si(12)-C(122)	1,872(17)	K(4)-O(4)	2,80(3)	C(42)-C(43)	1,391(19)
Si(12)-C(123)	1,898(14)	K(4)-O(2A)	2,79(7)	C(43)-C(44)	1,413(17)
Si(12)-C(121)	1,926(18)	K(4)-O(3A)	2,93(5)	O(4A)-C(44A)	1,410(17)
Si(13)-C(133)	1,860(12)	K(4)-C(21A)	3,43(8)	O(4A)-C(41A)	1,473(18)
Si(13)-C(132)	1,884(17)	K(4)-C(24)	3,53(2)	C(41A)-C(42A)	1,47(2)
Si(13)-C(131)	1,912(15)	O(2)-C(24)	1,412(17)	C(42A)-C(43A)	1,396(18)
Si(2)-Si(23)	2,341(5)	O(2)-C(21)	1,476(18)	C(43A)-C(44A)	1,415(17)
Si(2)-Si(21)	2,352(5)	C(21)-C(22)	1,468(19)	O(5)-C(54)	1,413(18)
Si(2)-Si(22)	2,368(5)	C(22)-C(23)	1,380(18)	O(5)-C(51)	1,483(16)
Si(21)-C(212)	1,82(2)	C(23)-C(24)	1,410(16)	C(51)-C(52)	1,445(18)
Si(21)-C(213)	1,864(13)	O(2A)-C(24A)	1,414(19)	C(52)-C(53)	1,379(19)
Si(21)-C(211)	1,923(12)	O(2A)-C(21A)	1,48(2)	C(53)-C(54)	1,413(16)
Si(22)-C(223)	1,874(14)	C(21A)-C(22A)	1,46(2)	O(5A)-C(54A)	1,419(19)
Si(22)-C(222)	1,883(18)	C(22A)-C(23A)	1,38(2)	O(5A)-C(51A)	1,482(17)
Si(22)-C(221)	1,892(14)	C(23A)-C(24A)	1,416(19)	C(51A)-C(52A)	1,464(19)
Si(23)-C(232)	1,833(17)	O(3)-C(34)	1,414(17)	C(52A)-C(53A)	1,37(2)
Si(23)-C(231)	1,895(13)	O(3)-C(31)	1,475(16)	C(53A)-C(54A)	1,408(18)
Si(23)-C(233)	1,898(14)	C(31)-C(32)	1,469(19)		

Tabelle E.1.4. Bindungswinkel [°] von Verbindung 1 mit 4 THF.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
O(1)-Pb(1)-Si(1)	103,6(2)	O(1)-K(4)-O(5A)	124,4(13)	O(3A)-K(4)-Pb(1)	133,6(12)
O(1)-Pb(1)-Si(2)	99,5(2)	O(1)-K(4)-O(2)	122,0(6)	C(21A)-K(4)-Pb(1)	81,2(11)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	111,95(10)	O(5A)-K(4)-O(2)	77,2(15)	C(24)-K(4)-Pb(1)	119,4(3)
O(1)-Pb(1)-K(4)	38,9(2)	O(1)-K(4)-O(3)	107,5(5)	C(24)-O(2)-C(21)	106,1(12)
Si(1)-Pb(1)-K(4)	125,58(8)	O(5A)-K(4)-O(3)	84,9(13)	C(24)-O(2)-K(4)	114,7(18)
Si(2)-Pb(1)-K(4)	112,16(8)	O(2)-K(4)-O(3)	129,1(8)	C(21)-O(2)-K(4)	135,9(17)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	104,9(2)	O(1)-K(4)-O(4A)	104,2(15)	C(22)-C(21)-O(2)	104,8(15)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	104,4(2)	O(5A)-K(4)-O(4A)	131,4(19)	C(23)-C(22)-C(21)	107,0(14)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,2(2)	O(2)-K(4)-O(4A)	79,0(11)	C(22)-C(23)-C(24)	109,6(15)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	100,55(14)	O(3)-K(4)-O(4A)	78,3(12)	O(2)-C(24)-C(23)	109,0(13)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	135,05(16)	O(1)-K(4)-O(5)	128,8(9)	O(2)-C(24)-K(4)	44,0(13)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	102,41(19)	O(5A)-K(4)-O(5)	6(2)	C(23)-C(24)-K(4)	145,7(14)
C(113)-Si(11)-C(112)	104,8(10)	O(2)-K(4)-O(5)	71,8(12)	C(24A)-O(2A)-C(21A)	105,2(19)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,2(8)	O(3)-K(4)-O(5)	86,9(10)	C(24A)-O(2A)-K(4)	138(5)
C(112)-Si(11)-C(111)	105,7(7)	O(4A)-K(4)-O(5)	126,9(18)	C(21A)-O(2A)-K(4)	102(5)
C(113)-Si(11)-Si(1)	113,7(6)	O(1)-K(4)-O(4)	102,2(19)	C(22A)-C(21A)-O(2A)	104(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,3(6)	O(5A)-K(4)-O(4)	133(2)	C(22A)-C(21A)-K(4)	155(4)
C(111)-Si(11)-Si(1)	114,3(5)	O(2)-K(4)-O(4)	80,3(14)	O(2A)-C(21A)-K(4)	53(4)
C(122)-Si(12)-C(123)	107,0(7)	O(3)-K(4)-O(4)	78,5(15)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	108,6(19)
C(122)-Si(12)-C(121)	100,7(8)	O(4A)-K(4)-O(4)	2(3)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	108,5(18)

## E Anhang

---

C(123)-Si(12)-C(121)	112,4(7)	O(5)-K(4)-O(4)	128,9(19)	O(2A)-C(24A)-C(23A)	108,7(19)
C(122)-Si(12)-Si(1)	117,7(5)	O(1)-K(4)-O(2A)	121,7(19)	C(34)-O(3)-C(31)	105,9(13)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,0(5)	O(5A)-K(4)-O(2A)	78(3)	C(34)-O(3)-K(4)	120,4(15)
C(121)-Si(12)-Si(1)	108,7(5)	O(2)-K(4)-O(2A)	1(3)	C(31)-O(3)-K(4)	133,7(15)
C(133)-Si(13)-C(132)	107,1(8)	O(3)-K(4)-O(2A)	129,1(18)	C(32)-C(31)-O(3)	104,5(14)
C(133)-Si(13)-C(131)	104,1(6)	O(4A)-K(4)-O(2A)	78(2)	C(33)-C(32)-C(31)	107,2(15)
C(132)-Si(13)-C(131)	105,9(9)	O(5)-K(4)-O(2A)	73(2)	C(32)-C(33)-C(34)	106,7(17)
C(133)-Si(13)-Si(1)	115,5(5)	O(4)-K(4)-O(2A)	79(2)	C(33)-C(34)-O(3)	106,6(15)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,1(6)	O(1)-K(4)-O(3A)	112,8(12)	C(34A)-O(3A)-C(31A)	105,8(15)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111,4(6)	O(5A)-K(4)-O(3A)	79,1(18)	C(34A)-O(3A)-K(4)	127(4)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	104,04(19)	O(2)-K(4)-O(3A)	124,6(13)	C(31A)-O(3A)-K(4)	121(3)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,0(2)	O(3)-K(4)-O(3A)	6,3(18)	C(32A)-C(31A)-O(3A)	103,2(19)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	101,76(19)	O(4A)-K(4)-O(3A)	81(2)	C(33A)-C(32A)-C(31A)	105(2)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	132,51(17)	O(5)-K(4)-O(3A)	80,9(16)	C(32A)-C(33A)-C(34A)	105(2)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	106,44(16)	O(4)-K(4)-O(3A)	81,0(19)	C(33A)-C(34A)-O(3A)	107,7(18)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	101,36(16)	O(2A)-K(4)-O(3A)	125(2)	C(44)-O(4)-C(41)	105,8(16)
C(212)-Si(21)-C(213)	103,0(7)	O(1)-K(4)-C(21A)	110,2(13)	C(44)-O(4)-K(4)	125(3)
C(212)-Si(21)-C(211)	106,1(7)	O(5A)-K(4)-C(21A)	65(2)	C(41)-O(4)-K(4)	129(3)
C(213)-Si(21)-C(211)	104,8(6)	O(2)-K(4)-C(21A)	24,0(16)	C(42)-C(41)-O(4)	103(2)
C(212)-Si(21)-Si(2)	113,3(5)	O(3)-K(4)-C(21A)	140,7(17)	C(43)-C(42)-C(41)	107,1(17)
C(213)-Si(21)-Si(2)	114,1(5)	O(4A)-K(4)-C(21A)	102,3(16)	C(42)-C(43)-C(44)	109,4(16)
C(211)-Si(21)-Si(2)	114,4(5)	O(5)-K(4)-C(21A)	61(2)	C(43)-C(44)-O(4)	107,7(16)
C(223)-Si(22)-C(222)	109,8(7)	O(4)-K(4)-C(21A)	103,5(18)	C(44A)-O(4A)-C(41A)	106,5(13)
C(223)-Si(22)-C(221)	103,5(7)	O(2A)-K(4)-C(21A)	24,9(11)	C(44A)-O(4A)-K(4)	119(2)
C(222)-Si(22)-C(221)	107,0(8)	O(3A)-K(4)-C(21A)	135(2)	C(41A)-O(4A)-K(4)	134(2)
C(223)-Si(22)-Si(2)	114,9(5)	O(1)-K(4)-C(24)	143,2(4)	C(42A)-C(41A)-O(4A)	103,3(18)
C(222)-Si(22)-Si(2)	108,4(4)	O(5A)-K(4)-C(24)	68,7(15)	C(43A)-C(42A)-C(41A)	107,2(17)
C(221)-Si(22)-Si(2)	112,9(4)	O(2)-K(4)-C(24)	21,3(5)	C(42A)-C(43A)-C(44A)	106,9(16)
C(232)-Si(23)-C(231)	104,2(7)	O(3)-K(4)-C(24)	108,0(6)	O(4A)-C(44A)-C(43A)	109,6(14)
C(232)-Si(23)-C(233)	111,6(9)	O(4A)-K(4)-C(24)	73,9(12)	C(54)-O(5)-C(51)	105,5(13)
C(231)-Si(23)-C(233)	102,6(8)	O(5)-K(4)-C(24)	62,8(10)	C(54)-O(5)-K(4)	122,5(18)
C(232)-Si(23)-Si(2)	112,5(6)	O(4)-K(4)-C(24)	75,7(16)	C(51)-O(5)-K(4)	127,5(19)
C(231)-Si(23)-Si(2)	112,0(5)	O(2A)-K(4)-C(24)	22(2)	C(52)-C(51)-O(5)	106,2(14)
C(233)-Si(23)-Si(2)	113,1(6)	O(3A)-K(4)-C(24)	103,3(12)	C(53)-C(52)-C(51)	108,8(15)
C(1)-O(1)-Pb(1)	129,2(7)	C(21A)-K(4)-C(24)	39,0(11)	C(52)-C(53)-C(54)	108,3(16)
C(1)-O(1)-K(4)	120,8(6)	O(1)-K(4)-Pb(1)	32,57(14)	O(5)-C(54)-C(53)	109,7(15)
Pb(1)-O(1)-K(4)	108,6(3)	O(5A)-K(4)-Pb(1)	99,2(11)	C(54A)-O(5A)-C(51A)	104,6(17)
O(1)-C(1)-C(12)	109,5(12)	O(2)-K(4)-Pb(1)	99,4(5)	C(54A)-O(5A)-K(4)	120(3)
O(1)-C(1)-C(13)	109,7(9)	O(3)-K(4)-Pb(1)	130,6(5)	C(51A)-O(5A)-K(4)	116(3)
C(12)-C(1)-C(13)	113,7(11)	O(4A)-K(4)-Pb(1)	126,2(15)	C(52A)-C(51A)-O(5A)	105,5(15)
O(1)-C(1)-C(11)	108,1(11)	O(5)-K(4)-Pb(1)	102,0(7)	C(53A)-C(52A)-C(51A)	108,0(16)
C(12)-C(1)-C(11)	110,9(10)	O(4)-K(4)-Pb(1)	124,6(18)	C(52A)-C(53A)-C(54A)	108,6(18)
C(13)-C(1)-C(11)	104,7(12)	O(2A)-K(4)-Pb(1)	99,6(16)	C(53A)-C(54A)-O(5A)	107,9(17)

**E.3.2 [K<sub>3</sub>Pb(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu] · 3 Toluol (2)**

Tabelle E.1.5. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 2

Summenformel	C <sub>59</sub> H <sub>123</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>5</sub> K <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>
Molmasse	1668,97 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Metrik	a = 13,3514(3) Å, α = 90° b = 24,8721(7) Å, β = 105,8490(10)° c = 26,5871(8) Å, γ = 90°
Zellvolumen	8493,3(4) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,305 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,255 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3400
Messbereich	2,27° < θ < 28,44° -17 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 33, -34 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	21098 / 21098 [R(int) = 0,0000]
Vollständigkeit bis θ = 28,44°	98,6 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	21098 / 171 / 760
GOF	0,973
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0517, wR2 = 0,1220
(alle Daten)	R1 = 0,1196, wR2 = 0,1489
max./min. Differenzelektronendichte	3,396, -1,715 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.6. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 2 mit 3 Toluol, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	3638(1)	4193(1)	2558(1)	35(1)	36(1)	29(1)	38(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)	
Si(1)	5717(2)	4235(1)	3215(1)	40(1)	36(1)	33(1)	42(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)	
Si(11)	6035(2)	3302(1)	3283(1)	48(1)	45(1)	35(1)	59(2)	4(1)	6(1)	4(1)	
C(111)	5072(8)	2953(4)	3571(4)	65(3)	84(7)	45(5)	66(6)	8(5)	18(5)	-2(5)	
C(112)	7362(8)	3109(4)	3710(5)	89(4)	61(7)	57(6)	128(10)	15(6)	-8(6)	21(5)	
C(113)	5862(9)	2990(4)	2618(4)	68(3)	104(8)	35(5)	72(7)	-7(5)	34(6)	-7(5)	
Si(12)	7300(2)	4618(1)	3156(1)	51(1)	40(1)	45(1)	59(2)	1(1)	-2(1)	-7(1)	
C(121)	7178(7)	5330(4)	2949(4)	73(3)	53(6)	66(6)	96(8)	18(6)	13(5)	-13(5)	
C(122)	7923(8)	4238(5)	2698(5)	87(4)	45(6)	108(9)	115(10)	-29(7)	36(6)	-15(6)	
C(123)	8292(7)	4623(5)	3807(4)	85(4)	47(6)	98(8)	86(8)	18(6)	-21(5)	-19(5)	
Si(13)	5594(2)	4464(1)	4052(1)	56(1)	63(2)	55(2)	40(1)	-5(1)	0(1)	4(1)	
C(131)	4285(8)	4239(4)	4135(4)	73(3)	84(8)	77(7)	63(7)	-7(5)	29(6)	7(6)	
C(132)	5719(9)	5215(4)	4156(4)	80(3)	107(9)	55(6)	69(7)	-11(5)	12(6)	-5(6)	
C(133)	6592(9)	4147(5)	4614(4)	93(4)	95(9)	125(11)	42(6)	0(6)	-10(5)	18(7)	
Si(2)	2653(2)	5207(1)	2535(1)	38(1)	39(1)	32(1)	41(1)	-4(1)	7(1)	2(1)	
Si(21)	1196(2)	5129(1)	1809(1)	46(1)	42(1)	41(1)	51(1)	-2(1)	4(1)	4(1)	
C(211)	1602(7)	5046(4)	1197(3)	60(2)	63(6)	51(5)	61(6)	2(4)	10(5)	10(4)	
C(212)	328(7)	5739(3)	1705(4)	61(3)	62(6)	56(6)	61(6)	4(4)	8(5)	19(5)	
C(213)	383(8)	4525(4)	1871(4)	72(3)	62(6)	75(7)	78(7)	-10(6)	15(5)	-20(5)	
Si(22)	3293(2)	6077(1)	2461(1)	48(1)	47(1)	32(1)	60(2)	-7(1)	7(1)	-2(1)	
C(221)	3152(9)	6297(4)	1776(4)	70(3)	93(8)	43(5)	77(7)	4(5)	28(6)	-5(5)	
C(222)	4702(7)	6139(4)	2793(5)	80(3)	49(6)	46(6)	124(9)	-10(6)	-13(6)	1(4)	
C(223)	2597(9)	6601(4)	2747(4)	75(3)	97(8)	42(5)	91(8)	-10(5)	34(6)	6(5)	
Si(23)	1856(2)	5230(1)	3225(1)	54(1)	59(2)	55(2)	49(2)	-1(1)	16(1)	13(1)	

## E Anhang

C(231)	1448(8)	4533(4)	3378(4)	72(3)	70(7)	75(7)	72(7)	10(6)	20(5)	9(5)
C(232)	609(8)	5631(4)	3092(4)	74(3)	78(7)	79(7)	76(7)	6(6)	38(6)	26(6)
C(233)	2715(9)	5524(5)	3838(4)	80(3)	108(9)	78(8)	52(6)	-18(5)	16(6)	16(6)
O(1)	3767(4)	4139(2)	1737(2)	42(1)	57(3)	33(3)	37(3)	-6(2)	12(2)	-8(2)
C(1)	4488(6)	4423(3)	1524(3)	43(2)	44(4)	32(4)	54(5)	-5(4)	17(4)	-8(3)
C(11)	5542(7)	4129(4)	1676(4)	68(3)	49(5)	77(7)	88(8)	19(6)	36(5)	10(5)
C(12)	4075(8)	4430(4)	923(3)	65(3)	74(6)	81(7)	42(5)	-2(5)	18(5)	-20(5)
C(13)	4630(8)	5002(3)	1718(4)	62(3)	73(6)	46(5)	68(6)	-7(4)	22(5)	-17(5)
Pb(2)	2613(1)	1777(1)	1142(1)	42(1)	41(1)	39(1)	40(1)	6(1)	4(1)	-1(1)
K(1)	2605(1)	3354(1)	1167(1)	44(1)	44(1)	40(1)	44(1)	-6(1)	8(1)	-12(1)
K(2)	1714(2)	2569(1)	-126(1)	46(1)	52(1)	54(1)	34(1)	0(1)	15(1)	0(1)
K(3)	84(1)	2577(1)	793(1)	47(1)	36(1)	63(1)	45(1)	0(1)	15(1)	-14(1)
O(3)	1896(4)	2418(2)	1501(2)	41(1)	48(3)	43(3)	34(3)	3(2)	15(2)	-4(2)
C(3)	1832(7)	2362(4)	2023(3)	49(2)	61(5)	58(5)	32(4)	-2(4)	18(4)	-12(4)
C(31)	1322(9)	2864(4)	2160(4)	71(3)	94(8)	71(7)	59(6)	-15(5)	38(6)	-7(6)
C(32)	1213(9)	1881(4)	2087(4)	77(3)	108(9)	79(7)	56(6)	1(5)	44(6)	-34(6)
C(33)	2945(7)	2322(5)	2390(4)	74(3)	52(6)	113(9)	41(5)	7(5)	-15(4)	-5(6)
O(4)	3243(4)	2415(2)	740(2)	41(1)	35(3)	43(3)	44(3)	7(2)	11(2)	0(2)
C(4)	4287(7)	2372(3)	699(4)	50(2)	41(5)	48(5)	62(6)	-1(4)	16(4)	3(4)
C(41)	4456(7)	2836(4)	353(4)	66(3)	51(5)	77(7)	78(7)	2(6)	30(5)	-13(5)
C(42)	4467(9)	1840(4)	460(6)	102(5)	84(8)	64(7)	186(14)	-15(8)	83(9)	-4(6)
C(43)	5048(8)	2431(5)	1231(5)	93(4)	46(6)	140(11)	83(8)	30(7)	3(6)	-16(6)
O(5)	1197(4)	1818(2)	472(2)	41(1)	39(3)	38(3)	39(3)	-2(2)	0(2)	-8(2)
C(5)	681(7)	1336(4)	236(3)	56(2)	56(5)	53(5)	52(5)	-12(4)	-1(4)	-21(4)
C(51)	1405(10)	1005(5)	36(5)	92(4)	113(10)	68(7)	96(9)	-31(7)	29(7)	-10(7)
C(52)	271(9)	1035(4)	625(5)	87(4)	96(9)	58(6)	101(9)	7(6)	17(7)	-32(6)
C(53)	-222(9)	1532(5)	-220(4)	99(4)	84(8)	94(9)	86(8)	-15(7)	-34(6)	-20(7)
O(6)	940(4)	3288(2)	351(2)	45(1)	45(3)	45(3)	44(3)	8(2)	8(2)	0(2)
C(6)	342(6)	3701(3)	51(3)	39(2)	38(4)	34(4)	39(4)	-2(3)	1(3)	-2(3)
C(61)	1051(7)	4091(4)	-133(4)	68(3)	56(6)	74(7)	71(7)	22(5)	11(5)	-10(5)
C(62)	-263(8)	3998(4)	376(4)	73(3)	73(7)	63(6)	88(8)	-10(6)	31(6)	2(5)
C(63)	-437(8)	3459(4)	-430(4)	77(3)	61(6)	91(8)	59(6)	4(6)	-17(5)	0(6)
<b>kokristallisiertes Toluol</b>										
C(021)	-2118(10)	2955(7)	1126(7)	114(6)	65(9)	137(15)	157(16)	-84(13)	61(10)	-25(9)
C(027)	-1969(15)	3357(12)	1528(12)	310(20)	106(16)	430(40)	420(40)	-250(40)	130(20)	-100(20)
C(022)	-1921(13)	2434(10)	1240(8)	146(9)	100(12)	179(19)	210(20)	100(18)	121(15)	50(14)
C(023)	-2074(18)	2072(9)	885(15)	214(19)	140(20)	94(13)	480(60)	-40(30)	210(30)	-38(14)
C(024)	-2461(19)	2263(12)	397(9)	250(30)	120(30)	440(70)	210(40)	-220(50)	110(30)	-180(40)
C(025)	-2647(19)	2776(16)	233(12)	240(30)	43(9)	530(80)	150(20)	50(40)	29(13)	-40(30)
C(026)	-2480(13)	3102(9)	625(10)	142(9)	60(10)	186(19)	180(20)	94(19)	40(13)	9(11)
C(011)	602(11)	2467(7)	-1518(5)	85(4)	90(10)	118(12)	54(7)	3(7)	31(6)	11(8)
C(017)	-505(14)	2479(8)	-1762(7)	185(10)	131(17)	310(30)	115(15)	3(15)	38(13)	16(16)
C(012)	1240(14)	2926(5)	-1408(5)	93(4)	168(14)	65(8)	61(8)	23(6)	60(9)	36(9)
C(013)	2282(15)	2863(7)	-1188(5)	111(5)	145(15)	136(15)	79(10)	-5(9)	77(11)	-44(12)
C(014)	2690(12)	2373(11)	-1086(6)	132(8)	101(12)	230(20)	75(10)	-11(14)	47(9)	65(15)
C(015)	2040(20)	1941(7)	-1208(6)	125(7)	230(20)	78(10)	86(12)	-5(8)	76(14)	57(14)
C(016)	1013(17)	1989(6)	-1410(6)	116(6)	200(20)	82(11)	91(11)	-5(9)	78(13)	11(12)
C(31A)	3490(40)	4530(20)	-720(20)	210(11)	230(20)	178(18)	270(30)	30(20)	150(20)	-77(17) 0,41260
C(37A)	3120(50)	4974(19)	-470(30)	204(13)	220(30)	180(20)	260(30)	20(20)	150(20)	-60(20) 0,41260
C(32A)	4400(50)	4240(30)	-500(20)	212(12)	230(20)	180(19)	270(30)	30(20)	150(20)	-77(18) 0,41260
C(33A)	4740(50)	3870(30)	-790(30)	212(13)	230(20)	180(20)	270(30)	30(20)	150(20)	-80(18) 0,41260
C(34A)	4220(50)	3790(20)	-1290(30)	210(13)	230(20)	180(20)	270(30)	30(20)	150(20)	-83(18) 0,41260
C(35A)	3380(50)	4120(30)	-1500(20)	211(12)	230(20)	179(19)	270(30)	30(20)	150(20)	-83(18) 0,41260
C(36A)	3010(60)	4470(30)	-1220(20)	210(11)	230(20)	178(18)	270(30)	30(20)	150(20)	-78(17) 0,41260
C(31B)	3120(30)	4543(19)	-991(13)	209(11)	230(20)	177(18)	270(30)	30(20)	150(20)	-77(16) 0,58740

C(37B)	2510(30)	4996(13)	-904(18)	203(12)	210(30)	170(20)	280(30)	30(20)	150(20)	-66(19)	0,58740
C(32B)	4010(30)	4346(18)	-622(11)	180(20)	90(30)	240(50)	210(50)	140(40)	10(20)	-10(30)	0,58740
C(33B)	4600(30)	3970(20)	-774(14)	320(50)	300(70)	400(90)	180(40)	180(50)	-70(40)	-280(70)	0,58740
C(34B)	4260(30)	3734(16)	-1240(20)	590(110)	90(30)	110(30)	1500(300)	220(80)	180(70)	0(30)	0,58740
C(35B)	3410(30)	3952(16)	-1591(13)	250(30)	430(80)	190(40)	210(40)	-110(30)	220(50)	-250(50)	0,58740
C(36B)	2860(20)	4354(15)	-1469(10)	135(14)	170(30)	170(30)	61(17)	4(17)	27(17)	-110(30)	0,58740

Tabelle E.1.7. Bindungslängen [Å] von Verbindung 2 mit 3 Toluol.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
Pb(1)-O(1)	2,241(5)	Si(23)-C(231)	1,893(10)	C(011)-C(017)	1,443(18)
Pb(1)-Si(2)	2,839(2)	O(1)-C(1)	1,431(9)	C(012)-C(013)	1,364(19)
Pb(1)-Si(1)	2,849(2)	C(1)-C(13)	1,526(11)	C(013)-C(014)	1,33(2)
Si(1)-Si(13)	2,346(3)	C(1)-C(11)	1,538(11)	C(014)-C(015)	1,37(2)
Si(1)-Si(11)	2,356(3)	C(1)-C(12)	1,542(11)	C(015)-C(016)	1,33(2)
Si(1)-Si(12)	2,362(3)	Pb(2)-O(4)	2,202(5)	C(021)-C(026)	1,338(17)
Si(11)-C(111)	1,878(10)	Pb(2)-O(3)	2,208(5)	C(021)-C(022)	1,341(17)
Si(11)-C(113)	1,887(9)	Pb(2)-O(5)	2,217(5)	C(021)-C(027)	1,44(2)
Si(11)-C(112)	1,887(9)	O(3)-C(3)	1,420(9)	C(022)-C(023)	1,28(2)
Si(12)-C(121)	1,848(9)	C(3)-C(32)	1,490(12)	C(023)-C(024)	1,35(3)
Si(12)-C(123)	1,871(9)	C(3)-C(31)	1,514(13)	C(024)-C(025)	1,35(3)
Si(12)-C(122)	1,900(11)	C(3)-C(33)	1,543(12)	C(025)-C(026)	1,29(3)
Si(13)-C(133)	1,882(10)	O(4)-C(4)	1,432(10)	C(31A)-C(36A)	1,310(17)
Si(13)-C(132)	1,891(10)	C(4)-C(43)	1,507(13)	C(31A)-C(32A)	1,408(18)
Si(13)-C(131)	1,904(11)	C(4)-C(42)	1,516(13)	C(31A)-C(37A)	1,444(19)
Si(2)-Si(21)	2,346(3)	C(4)-C(41)	1,528(12)	C(32A)-C(33A)	1,361(19)
Si(2)-Si(22)	2,355(3)	O(5)-C(5)	1,437(9)	C(33A)-C(34A)	1,33(2)
Si(2)-Si(23)	2,360(3)	C(5)-C(51)	1,475(14)	C(34A)-C(35A)	1,37(2)
Si(21)-C(211)	1,861(9)	C(5)-C(52)	1,495(13)	C(35A)-C(36A)	1,33(2)
Si(21)-C(212)	1,884(8)	C(5)-C(53)	1,538(13)	C(31B)-C(36B)	1,309(17)
Si(21)-C(213)	1,887(10)	O(6)-C(6)	1,407(8)	C(31B)-C(32B)	1,406(18)
Si(22)-C(222)	1,854(9)	C(6)-C(62)	1,525(12)	C(31B)-C(37B)	1,443(19)
Si(22)-C(221)	1,861(10)	C(6)-C(61)	1,527(11)	C(32B)-C(33B)	1,363(19)
Si(22)-C(223)	1,878(10)	C(6)-C(63)	1,535(11)	C(33B)-C(34B)	1,33(2)
Si(23)-C(233)	1,867(10)	C(011)-C(016)	1,309(17)	C(34B)-C(35B)	1,37(2)
Si(23)-C(232)	1,889(9)	C(011)-C(012)	1,406(17)	C(35B)-C(36B)	1,33(2)

Tabelle E.1.8. Bindungswinkel [°] von Verbindung 2 mit 3 Toluol.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
O(1)-Pb(1)-Si(2)	101,00(13)	C(222)-Si(22)-C(223)	107,4(5)	C(51)-C(5)-C(53)	110,0(9)
O(1)-Pb(1)-Si(1)	106,12(15)	C(221)-Si(22)-C(223)	105,3(5)	C(52)-C(5)-C(53)	110,3(9)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	110,41(6)	C(222)-Si(22)-Si(2)	112,3(3)	O(6)-C(6)-C(62)	109,8(7)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	102,88(12)	C(221)-Si(22)-Si(2)	114,3(3)	O(6)-C(6)-C(61)	109,9(6)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,14(12)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,8(4)	C(62)-C(6)-C(61)	110,2(7)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,90(12)	C(233)-Si(23)-C(232)	104,9(5)	O(6)-C(6)-C(63)	109,7(6)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	106,31(10)	C(233)-Si(23)-C(231)	108,4(5)	C(62)-C(6)-C(63)	108,6(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	97,81(9)	C(232)-Si(23)-C(231)	103,5(5)	C(61)-C(6)-C(63)	108,6(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	135,55(11)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,8(4)	C(016)-C(011)-C(012)	119,9(14)
C(111)-Si(11)-C(113)	105,6(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	115,3(3)	C(016)-C(011)-C(017)	115,7(18)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,8(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,2(3)	C(012)-C(011)-C(017)	124,4(15)
C(113)-Si(11)-C(112)	108,2(5)	C(1)-O(1)-Pb(1)	126,6(4)	C(013)-C(012)-C(011)	119,0(12)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,0(3)	O(1)-C(1)-C(13)	111,5(7)	C(014)-C(013)-C(012)	120,4(15)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,0(3)	O(1)-C(1)-C(11)	109,1(6)	C(013)-C(014)-C(015)	118,2(16)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,7(3)	C(13)-C(1)-C(11)	109,9(7)	C(016)-C(015)-C(014)	122,9(16)

## E Anhang

---

C(121)-Si(12)-C(123)	104,5(5)	O(1)-C(1)-C(12)	109,1(6)	C(011)-C(016)-C(015)	119,6(16)
C(121)-Si(12)-C(122)	107,8(5)	C(13)-C(1)-C(12)	108,5(7)	C(026)-C(021)-C(022)	119,0(18)
C(123)-Si(12)-C(122)	105,8(5)	C(11)-C(1)-C(12)	108,7(8)	C(026)-C(021)-C(027)	119,4(18)
C(121)-Si(12)-Si(1)	113,5(3)	O(4)-Pb(2)-O(3)	87,57(18)	C(022)-C(021)-C(027)	121,7(18)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,2(4)	O(4)-Pb(2)-O(5)	86,12(18)	C(023)-C(022)-C(021)	122(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,4(3)	O(3)-Pb(2)-O(5)	86,54(19)	C(022)-C(023)-C(024)	114(3)
C(133)-Si(13)-C(132)	106,3(5)	C(3)-O(3)-Pb(2)	120,0(5)	C(023)-C(024)-C(025)	129(3)
C(133)-Si(13)-C(131)	104,9(5)	O(3)-C(3)-C(32)	112,0(7)	C(026)-C(025)-C(024)	111(3)
C(132)-Si(13)-C(131)	108,7(5)	O(3)-C(3)-C(31)	107,7(7)	C(025)-C(026)-C(021)	125(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	115,8(4)	C(32)-C(3)-C(31)	109,7(8)	C(36A)-C(31A)-C(32A)	120,0(16)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110,7(4)	O(3)-C(3)-C(33)	108,6(7)	C(36A)-C(31A)-C(37A)	115,2(19)
C(131)-Si(13)-Si(1)	110,1(3)	C(32)-C(3)-C(33)	110,2(8)	C(32A)-C(31A)-C(37A)	124,0(18)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	104,19(11)	C(31)-C(3)-C(33)	108,6(8)	C(33A)-C(32A)-C(31A)	119,0(14)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	101,15(12)	C(4)-O(4)-Pb(2)	119,6(4)	C(34A)-C(33A)-C(32A)	120,2(17)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	107,15(12)	O(4)-C(4)-C(43)	109,9(8)	C(33A)-C(34A)-C(35A)	118,2(18)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	102,66(9)	O(4)-C(4)-C(42)	111,4(7)	C(36A)-C(35A)-C(34A)	123,0(18)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	129,96(11)	C(43)-C(4)-C(42)	109,6(9)	C(31A)-C(36A)-C(35A)	119,3(17)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	108,01(10)	O(4)-C(4)-C(41)	107,3(7)	C(36B)-C(31B)-C(32B)	120,1(15)
C(211)-Si(21)-C(212)	106,0(4)	C(43)-C(4)-C(41)	108,5(8)	C(36B)-C(31B)-C(37B)	115,2(19)
C(211)-Si(21)-C(213)	107,5(4)	C(42)-C(4)-C(41)	109,9(9)	C(32B)-C(31B)-C(37B)	124,3(17)
C(212)-Si(21)-C(213)	108,0(5)	C(5)-O(5)-Pb(2)	120,9(5)	C(33B)-C(32B)-C(31B)	118,8(14)
C(211)-Si(21)-Si(2)	110,8(3)	O(5)-C(5)-C(51)	109,9(8)	C(34B)-C(33B)-C(32B)	119,9(17)
C(212)-Si(21)-Si(2)	113,1(3)	O(5)-C(5)-C(52)	109,8(7)	C(33B)-C(34B)-C(35B)	118,0(17)
C(213)-Si(21)-Si(2)	111,2(3)	C(51)-C(5)-C(52)	111,7(9)	C(36B)-C(35B)-C(34B)	122,8(17)
C(222)-Si(22)-C(221)	105,1(5)	O(5)-C(5)-C(53)	105,0(7)	C(31B)-C(36B)-C(35B)	119,4(17)

---

**E.3.3 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OPh<sup>i</sup>Pr}] · 6THF (3)**

Tabelle E.1.9. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 3

Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>90</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>4</sub> KPb
Molmasse	1094,12 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Metrik	a = 14,168(3) Å, α = 90° b = 32,822(7) Å, β = 102,767(5)° c = 20,121(4) Å, γ = 90°
Zellvolumen	9126(3) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1,593 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,038 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4552
Messbereich	2,26° < θ < 21,06° -14 ≤ h ≤ 14, -33 ≤ k ≤ 33, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	48018 / 9754 [R(int) = 0,1039]
Vollständigkeit bis θ = 21,06°	98,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	9754 / 140 / 685
GOF	1,521
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0724, wR2 = 0,1831
(alle Daten)	R1 = 0,1142, wR2 = 0,2044
max./min. Differenzelektronendichte	1,404, -0,618 eÅ <sup>-3</sup>
3 der 6 kokristallisierten THF-Moleküle wurden als Cyclopentan isotrop verfeinert.	

Tabelle E.1.10. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 3 mit 3 THF und 3 Cyclopentan, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	-12858(1)	8400(1)	7870(1)	39(1)	33(1)	48(1)	36(1)	-1(1)	6(1)	-5(1)	0,77158
Pb(2)	-11464(1)	8369(1)	7904(1)	48(1)	36(1)	53(2)	54(2)	7(1)	8(1)	-1(1)	0,22842
K(1)	-17145(1)	7128(1)	7938(1)	44(1)	31(1)	64(2)	35(2)	0(1)	3(1)	0(1)	
Si(1)	-12688(2)	8795(1)	6700(2)	53(1)	62(2)	53(2)	43(2)	9(2)	12(2)	-7(2)	
Si(11)	-14137(3)	9173(1)	6334(2)	76(1)	80(3)	65(3)	83(3)	8(2)	17(2)	12(2)	
C(111)	-14147(11)	9485(5)	5579(8)	102(5)	108(12)	88(11)	102(13)	35(10)	4(10)	11(10)	
C(112)	-15177(9)	8815(5)	6147(9)	102(6)	57(8)	102(12)	152(17)	9(12)	32(10)	11(8)	
C(113)	-14438(14)	9526(6)	7002(9)	139(8)	134(16)	142(17)	139(18)	-29(14)	28(14)	56(14)	
Si(12)	-12923(2)	8251(1)	5927(2)	48(1)	46(2)	57(2)	36(2)	3(2)	3(2)	-5(2)	
C(121)	-13492(8)	8412(4)	5035(6)	69(4)	55(7)	92(10)	57(9)	5(8)	9(6)	-2(7)	
C(122)	-13720(8)	7850(4)	6184(6)	63(4)	58(7)	63(8)	59(9)	13(7)	-11(6)	-21(7)	
C(123)	-11739(8)	8007(4)	5891(7)	74(4)	69(8)	94(11)	58(9)	8(8)	14(7)	12(8)	
Si(13)	-11359(3)	9149(1)	6459(2)	72(1)	75(2)	80(3)	58(3)	10(2)	6(2)	-29(2)	
C(131)	-11417(10)	9162(5)	5530(6)	88(5)	91(10)	109(12)	67(10)	20(9)	23(8)	-35(9)	
C(132)	-10194(9)	8877(5)	6865(9)	115(6)	73(10)	153(17)	107(14)	8(12)	-4(9)	-29(11)	
C(133)	-11312(13)	9696(4)	6747(9)	120(7)	143(15)	102(13)	107(15)	27(11)	10(12)	-59(12)	
Si(2)	-11695(2)	8786(1)	9011(2)	49(1)	52(2)	48(2)	46(2)	-9(2)	7(2)	-6(2)	
Si(21)	-12744(4)	8705(2)	9747(3)	91(2)	96(4)	89(4)	103(5)	-6(4)	51(4)	-4(3)	0,77158
C(211)	-13132(15)	8175(5)	9790(12)	88(7)							0,77158
C(212)	-13780(15)	9043(7)	9472(14)	144(10)							0,77158
C(213)	-12234(17)	8861(8)	10660(10)	129(9)							0,77158
Si(22)	-10251(4)	8495(2)	9514(3)	90(2)	56(3)	99(5)	102(5)	-19(4)	-8(3)	5(3)	0,77158
C(221)	-9424(13)	8449(6)	8913(10)	103(7)							0,77158
C(222)	-10379(13)	7957(5)	9826(10)	87(6)							0,77158

## E Anhang

C(223)	-9557(16)	8812(7)	10233(10)	109(8)							0,77158
Si(23)	-11400(4)	9494(2)	8963(3)	76(2)	83(4)	68(3)	75(4)	-9(3)	15(3)	-9(3)	0,77158
C(231)	-12401(12)	9751(6)	8369(9)	91(6)							0,77158
C(232)	-11335(15)	9737(6)	9831(9)	97(7)							0,77158
C(233)	-10256(12)	9601(6)	8676(10)	95(6)							0,77158
Si(24)	-11732(14)	8346(5)	9973(7)	93(8)	141(17)	96(14)	23(8)	14(9)	-22(9)	-101(14)	0,22842
C(241)	-12830(30)	8032(16)	9870(30)	70(20)							0,22842
C(242)	-11660(50)	8690(19)	10710(30)	100(30)							0,22842
C(243)	-10710(40)	7976(18)	10290(50)	170(40)							0,22842
Si(25)	-9968(11)	8916(6)	9272(9)	89(7)	60(10)	146(18)	57(12)	14(12)	2(9)	-62(11)	0,22842
C(251)	-9410(110)	8450(20)	9000(50)	2000(1900)							0,22842
C(252)	-9310(60)	9020(20)	10177(17)	120(30)							0,22842
C(253)	-9690(50)	9334(18)	8710(30)	120(30)							0,22842
Si(26)	-12389(15)	9390(6)	9130(11)	104(7)	108(15)	119(18)	82(15)	-32(13)	14(12)	45(14)	0,22842
C(261)	-12150(110)	9630(50)	8360(30)	2000(1700)							0,22842
C(262)	-11980(60)	9760(30)	9860(40)	150(40)							0,22842
C(263)	-13730(30)	9300(40)	8970(60)	190(50)							0,22842
O(1)	-18621(4)	7342(2)	8618(4)	51(2)	29(4)	78(6)	43(5)	12(5)	2(3)	7(4)	
O(2)	-16903(4)	7249(2)	9348(3)	42(2)	28(4)	63(5)	35(4)	6(4)	6(3)	1(4)	
O(4)	-15594(5)	7256(3)	7301(4)	55(2)	38(4)	81(6)	49(6)	-9(5)	14(4)	-6(4)	
O(5)	-17309(5)	7307(2)	6551(4)	53(2)	59(5)	63(5)	37(5)	-11(4)	11(4)	-8(4)	
O(3)	-15283(5)	7251(2)	8749(4)	46(2)	36(4)	60(5)	43(5)	-3(4)	10(4)	1(4)	
C(308)	-16645(9)	7108(4)	6274(6)	51(3)	59(8)	64(8)	40(8)	-9(7)	33(7)	-19(7)	
C(301)	-18558(7)	7119(3)	9204(6)	45(3)	40(7)	51(7)	46(8)	7(6)	13(6)	15(6)	
C(302)	-17628(8)	7064(3)	9593(6)	46(3)	49(7)	54(8)	31(7)	-9(6)	3(6)	10(6)	
C(303)	-15933(7)	7222(4)	9739(6)	48(3)	37(6)	61(8)	40(7)	-8(6)	-9(6)	6(6)	
C(310)	-18854(8)	7588(4)	6547(6)	53(3)	56(7)	56(8)	44(8)	13(7)	2(6)	7(6)	
C(314)	-18278(9)	6659(4)	10388(6)	55(3)	73(9)	66(9)	33(7)	1(6)	25(7)	-5(7)	
C(306)	-14654(8)	7231(4)	7746(7)	62(4)	40(7)	81(10)	67(10)	-7(8)	18(7)	-5(6)	
C(315)	-19194(9)	6712(4)	9995(7)	63(4)	54(8)	87(10)	56(9)	-5(8)	28(7)	-14(7)	
C(305)	-14663(7)	7454(4)	8388(6)	62(4)	29(6)	93(10)	63(9)	-15(8)	10(6)	-15(6)	
C(309)	-18292(8)	7333(4)	6160(6)	57(3)	63(8)	60(8)	41(8)	14(6)	-3(7)	-7(7)	
C(322)	-14990(10)	6887(4)	6421(7)	71(4)	83(9)	81(10)	61(10)	-5(8)	44(8)	-5(8)	
C(323)	-15245(13)	6713(4)	5768(9)	88(5)	142(15)	55(9)	101(13)	-2(9)	99(12)	10(9)	
C(316)	-19334(8)	6944(4)	9401(7)	57(3)	40(7)	82(9)	52(9)	6(8)	20(6)	1(7)	
C(313)	-17490(9)	6829(4)	10195(6)	53(3)	61(8)	61(8)	39(8)	5(7)	16(6)	15(7)	
C(307)	-15717(9)	7082(3)	6668(7)	52(3)	71(9)	45(7)	50(9)	-2(7)	33(8)	-9(7)	
C(304)	-15304(8)	7450(4)	9376(6)	51(3)	41(6)	61(8)	46(8)	-1(7)	-1(6)	-10(6)	
C(312)	-19567(8)	7378(5)	8169(6)	67(4)	36(7)	110(11)	58(9)	17(8)	13(6)	24(7)	
C(311)	-19439(8)	7622(4)	7558(6)	53(3)	35(6)	81(9)	42(8)	17(7)	6(6)	12(6)	
C(325)	-16879(10)	6935(4)	5618(7)	67(4)	91(9)	69(9)	41(9)	-2(7)	16(7)	-2(8)	
O(6)	-18948(5)	7383(2)	7160(4)	53(2)	44(4)	66(5)	43(5)	11(4)	-1(4)	0(4)	
C(324)	-16148(12)	6731(5)	5393(9)	83(4)							
O(8)	-11795(7)	7915(3)	7622(6)	90(3)	76(6)	93(8)	102(8)	-10(6)	27(6)	6(6)	
C(83)	-11970(10)	6823(5)	7505(9)	85(4)							
C(85)	-12118(11)	6987(5)	8579(10)	102(5)							
C(84)	-12067(10)	6693(5)	8101(8)	83(4)							
C(82)	-11927(9)	7226(4)	7358(8)	74(4)							
C(81)	-11965(10)	7508(5)	7817(8)	74(4)							
C(86)	-12087(9)	7394(4)	8435(8)	77(4)							
C(842)	-11243(16)	6024(7)	8564(12)	153(8)							
C(843)	-13054(17)	6062(7)	8075(13)	160(9)							
C(841)	-12130(20)	6222(9)	8246(16)	191(11)							

---

### kokristallisiertes THF

O(9)	-18452(11)	6449(4)	7723(9)	160(6)	142(11)	90(9)	221(18)	50(10)	-17(11)	-23(8)	
------	------------	---------	---------	--------	---------	-------	---------	--------	---------	--------	--

## E Anhang

C(91)	-18570(20)	6187(9)	8224(12)	204(12)						
C(92)	-18970(20)	5799(6)	7857(16)	219(13)						
C(93)	-19301(17)	5907(7)	7179(12)	172(10)						
C(94)	-19133(18)	6363(7)	7149(12)	173(10)						
O(71)	-16913(6)	7994(3)	7861(4)	71(2)	82(6)	70(6)	63(6)	-4(5)	19(5)	-8(5)
C(71)	-17089(10)	8268(4)	8373(7)	86(5)						
C(72)	-16310(20)	8563(9)	8409(15)	243(16)						
C(73)	-16970(30)	8627(9)	7414(16)	284(19)						
C(74)	-16539(10)	8228(4)	7377(7)	81(4)						
O(10)	-16087(14)	6364(6)	8077(12)	185(7)						
C(102)	-15612(19)	5764(8)	8543(15)	171(9)						
C(101)	-15800(20)	6228(9)	8594(17)	194(12)						
C(104)	-16130(20)	6099(10)	7482(18)	218(13)						
C(103)	-15780(30)	5685(13)	7880(20)	283(19)						
<b>kokristallisiertes Cyclopentan</b>										
C(051)	-12650(30)	4595(11)	7380(20)	380(30)						
C(052)	-11810(20)	4856(14)	7310(20)	370(30)						
C(053)	-12060(20)	5191(11)	6800(20)	293(19)						
C(054)	-13130(30)	5197(11)	6616(18)	300(20)						
C(055)	-13440(20)	4872(12)	7040(20)	279(18)						
C(065)	-18794(17)	5457(9)	9864(14)	194(11)						
C(064)	-18760(20)	5328(11)	10581(16)	238(15)						
C(063)	-17830(30)	5158(14)	10930(17)	360(30)						
C(062)	-17157(17)	5332(11)	10559(17)	252(16)						
C(061)	-17732(18)	5472(10)	9893(14)	209(12)						
C(041)	-17000(20)	5741(10)	4894(14)	242(16)						
C(042)	-16100(30)	5513(12)	4855(16)	290(20)						
C(043)	-15450(20)	5411(14)	5520(20)	370(30)						
C(044)	-15910(20)	5605(12)	6038(12)	300(20)						
C(045)	-16890(18)	5722(9)	5648(14)	194(11)						

Tabelle E.1.11. Bindungslängen [Å] von Verbindung 3 mit 3 THF und 3 Cyclopentan.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-O(8)	2,321(9)	Si(23)-C(231)	1,844(15)	O(71)-C(71)	1,431(12)
Pb(1)-Si(1)	2,744(3)	Si(23)-C(232)	1,903(15)	C(71)-C(72)	1,46(3)
Pb(1)-Si(2)	2,814(3)	Si(24)-C(242)	1,85(2)	C(72)-C(73)	2,02(5)
Pb(2)-O(8)	1,626(10)	Si(24)-C(241)	1,84(2)	C(73)-C(74)	1,45(3)
Pb(2)-Si(2)	2,695(4)	Si(24)-C(243)	1,89(2)	O(9)-C(94)	1,362(19)
Pb(2)-Si(1)	2,996(4)	Si(25)-C(251)	1,87(2)	O(9)-C(91)	1,365(19)
K(1)-O(3)	2,808(7)	Si(25)-C(252)	1,88(2)	C(91)-C(92)	1,52(2)
K(1)-O(2)	2,810(7)	Si(25)-C(253)	1,87(2)	C(92)-C(93)	1,39(3)
K(1)-O(6)	2,814(7)	Si(26)-C(263)	1,87(2)	C(93)-C(94)	1,52(2)
K(1)-O(4)	2,809(7)	Si(26)-C(261)	1,85(2)	O(8)-C(81)	1,426(17)
K(1)-O(5)	2,811(8)	Si(26)-C(262)	1,90(2)	C(83)-C(84)	1,31(2)
K(1)-O(1)	2,829(7)	O(1)-C(301)	1,374(13)	C(83)-C(82)	1,358(19)
K(1)-O(9)	2,867(13)	O(1)-C(312)	1,447(13)	C(85)-C(86)	1,37(2)
K(1)-O(71)	2,870(9)	O(2)-C(302)	1,376(13)	C(85)-C(84)	1,37(2)
K(1)-O(10)	2,90(2)	O(2)-C(303)	1,427(11)	C(84)-C(841)	1,58(3)
Si(1)-Si(13)	2,352(5)	O(4)-C(307)	1,371(14)	C(82)-C(81)	1,319(18)
Si(1)-Si(12)	2,342(5)	O(4)-C(306)	1,433(13)	C(81)-C(86)	1,347(19)
Si(1)-Si(11)	2,372(5)	O(5)-C(308)	1,361(13)	C(842)-C(841)	1,43(3)
Si(11)-C(111)	1,831(13)	O(5)-C(309)	1,443(13)	C(843)-C(841)	1,39(3)
Si(11)-C(112)	1,855(14)	O(3)-C(304)	1,426(13)	O(10)-C(101)	1,12(3)
Si(11)-C(113)	1,895(15)	O(3)-C(305)	1,423(13)	O(10)-C(104)	1,47(3)

Si(12)-C(121)	1,873(11)	C(308)-C(307)	1,379(17)	C(102)-C(103)	1,32(4)
Si(12)-C(123)	1,875(11)	C(308)-C(325)	1,408(17)	C(102)-C(101)	1,56(3)
Si(12)-C(122)	1,880(11)	C(301)-C(316)	1,374(15)	C(104)-C(103)	1,60(4)
Si(13)-C(133)	1,882(15)	C(301)-C(302)	1,388(15)	C(041)-C(042)	1,495(8)
Si(13)-C(131)	1,853(13)	C(302)-C(313)	1,413(16)	C(041)-C(045)	1,493(7)
Si(13)-C(132)	1,895(14)	C(303)-C(304)	1,474(15)	C(042)-C(043)	1,485(8)
Si(2)-Si(26)	2,249(18)	C(310)-O(6)	1,438(13)	C(043)-C(044)	1,484(10)
Si(2)-Si(22)	2,281(6)	C(310)-C(309)	1,488(16)	C(044)-C(045)	1,488(7)
Si(2)-Si(21)	2,333(6)	C(314)-C(313)	1,378(16)	C(051)-C(055)	1,491(8)
Si(2)-Si(23)	2,368(6)	C(314)-C(315)	1,374(17)	C(051)-C(052)	1,491(8)
Si(2)-Si(24)	2,424(14)	C(306)-C(305)	1,486(17)	C(052)-C(053)	1,482(8)
Si(2)-Si(25)	2,424(14)	C(315)-C(316)	1,395(17)	C(053)-C(054)	1,480(11)
Si(21)-C(212)	1,827(17)	C(322)-C(323)	1,41(2)	C(054)-C(055)	1,482(8)
Si(21)-C(211)	1,832(15)	C(322)-C(307)	1,395(17)	C(065)-C(061)	1,494(16)
Si(21)-C(213)	1,890(18)	C(323)-C(324)	1,33(2)	C(065)-C(064)	1,495(16)
Si(22)-C(221)	1,868(16)	C(312)-C(311)	1,512(16)	C(064)-C(063)	1,466(17)
Si(22)-C(222)	1,897(15)	C(311)-O(6)	1,409(13)	C(063)-C(062)	1,45(2)
Si(22)-C(223)	1,873(16)	C(325)-C(324)	1,390(19)	C(062)-C(061)	1,479(16)
Si(23)-C(233)	1,870(16)	O(71)-C(74)	1,432(12)		

Tabelle E.1.12. Bindungswinkel [°] von Verbindung 3 mit 3 THF und 3 Cyclopentan.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
O(8)-Pb(1)-Si(1)	87,5(3)	Si(21)-Si(2)-Si(24)	45,2(6)	O(2)-C(302)-C(313)	125,2(10)
O(8)-Pb(1)-Si(2)	101,1(3)	Si(23)-Si(2)-Si(24)	130,7(4)	O(2)-C(302)-C(301)	115,6(10)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	109,96(10)	Si(26)-Si(2)-Si(25)	105,4(8)	C(313)-C(302)-C(301)	119,2(11)
O(8)-Pb(2)-Si(2)	132,5(4)	Si(22)-Si(2)-Si(25)	38,2(5)	O(2)-C(303)-C(304)	108,0(9)
O(8)-Pb(2)-Si(1)	94,3(4)	Si(21)-Si(2)-Si(25)	129,5(5)	O(6)-C(310)-C(309)	110,3(9)
Si(2)-Pb(2)-Si(1)	106,10(12)	Si(23)-Si(2)-Si(25)	70,0(5)	C(313)-C(314)-C(315)	120,5(11)
O(3)-K(1)-O(2)	60,2(2)	Si(24)-Si(2)-Si(25)	97,5(6)	C(305)-C(306)-O(4)	109,3(9)
O(3)-K(1)-O(6)	154,3(2)	Si(26)-Si(2)-Pb(2)	132,2(6)	C(316)-C(315)-C(314)	120,0(11)
O(2)-K(1)-O(6)	114,3(2)	Si(22)-Si(2)-Pb(2)	83,91(19)	C(306)-C(305)-O(3)	109,9(10)
O(3)-K(1)-O(4)	61,0(2)	Si(21)-Si(2)-Pb(2)	132,6(2)	O(5)-C(309)-C(310)	108,2(9)
O(2)-K(1)-O(4)	120,4(2)	Si(23)-Si(2)-Pb(2)	114,22(19)	C(323)-C(322)-C(307)	117,5(14)
O(6)-K(1)-O(4)	114,0(2)	Si(24)-Si(2)-Pb(2)	112,7(5)	C(324)-C(323)-C(322)	121,8(14)
O(3)-K(1)-O(5)	114,1(2)	Si(25)-Si(2)-Pb(2)	88,2(5)	C(315)-C(316)-C(301)	120,3(11)
O(2)-K(1)-O(5)	159,6(2)	Si(26)-Si(2)-Pb(1)	107,0(5)	C(314)-C(313)-C(302)	119,8(11)
O(6)-K(1)-O(5)	61,3(2)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	118,70(19)	O(4)-C(307)-C(308)	114,7(10)
O(4)-K(1)-O(5)	54,3(2)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	97,24(19)	O(4)-C(307)-C(322)	124,7(12)
O(3)-K(1)-O(1)	112,5(2)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	119,01(18)	C(308)-C(307)-C(322)	120,6(12)
O(2)-K(1)-O(1)	54,18(19)	Si(24)-Si(2)-Pb(1)	105,8(3)	O(3)-C(304)-C(303)	109,8(9)
O(6)-K(1)-O(1)	61,1(2)	Si(25)-Si(2)-Pb(1)	129,6(5)	O(1)-C(312)-C(311)	106,8(9)
O(4)-K(1)-O(1)	156,9(3)	Pb(2)-Si(2)-Pb(1)	41,69(6)	O(6)-C(311)-C(312)	109,2(10)
O(5)-K(1)-O(1)	121,3(2)	C(212)-Si(21)-C(211)	111,2(11)	C(308)-C(325)-C(324)	117,5(13)
O(3)-K(1)-O(9)	133,8(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	103,8(11)	C(311)-O(6)-C(310)	112,2(8)
O(2)-K(1)-O(9)	101,1(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	105,5(10)	C(311)-O(6)-K(1)	110,6(6)
O(6)-K(1)-O(9)	70,8(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	108,7(9)	C(310)-O(6)-K(1)	111,8(6)
O(4)-K(1)-O(9)	126,3(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,3(8)	C(74)-O(71)-C(71)	107,5(10)
O(5)-K(1)-O(9)	96,0(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	115,2(8)	C(74)-O(71)-K(1)	129,3(8)
O(1)-K(1)-O(9)	75,1(4)	C(221)-Si(22)-C(222)	104,9(9)	C(71)-O(71)-K(1)	122,9(8)
O(3)-K(1)-O(71)	77,6(2)	C(221)-Si(22)-C(223)	104,3(10)	O(71)-C(71)-C(72)	101,9(14)
O(2)-K(1)-O(71)	85,6(2)	C(222)-Si(22)-C(223)	109,5(10)	C(71)-C(72)-C(73)	80,9(13)
O(6)-K(1)-O(71)	77,0(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,1(7)	C(74)-C(73)-C(72)	81,6(13)
O(4)-K(1)-O(71)	73,5(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	113,2(6)	O(71)-C(74)-C(73)	103,1(14)
O(5)-K(1)-O(71)	74,0(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	112,2(8)	C(94)-O(9)-C(91)	108(2)
O(1)-K(1)-O(71)	83,4(2)	C(233)-Si(23)-C(231)	108,0(9)	C(94)-O(9)-K(1)	127,1(14)

## E Anhang

---

O(9)-K(1)-O(71)	147,0(3)	C(233)-Si(23)-C(232)	109,6(9)	C(91)-O(9)-K(1)	124,2(15)
O(3)-K(1)-O(10)	70,7(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,2(9)	O(9)-C(91)-C(92)	105,3(17)
O(2)-K(1)-O(10)	94,6(5)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,6(7)	C(93)-C(92)-C(91)	105,8(11)
O(6)-K(1)-O(10)	134,2(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,9(6)	C(92)-C(93)-C(94)	105,6(11)
O(4)-K(1)-O(10)	74,6(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,3(7)	O(9)-C(94)-C(93)	105,1(17)
O(5)-K(1)-O(10)	101,8(5)	C(242)-Si(24)-C(241)	109(2)	C(323)-C(324)-C(325)	121,8(15)
O(1)-K(1)-O(10)	126,1(5)	C(242)-Si(24)-C(243)	102,9(19)	C(81)-O(8)-Pb(2)	144,5(10)
O(9)-K(1)-O(10)	69,3(5)	C(241)-Si(24)-C(243)	104,2(19)	C(81)-O(8)-Pb(1)	115,2(8)
O(71)-K(1)-O(10)	142,9(4)	C(242)-Si(24)-Si(2)	106(3)	Pb(2)-O(8)-Pb(1)	56,4(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	104,07(19)	C(241)-Si(24)-Si(2)	114(2)	C(84)-C(83)-C(82)	122,5(16)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	110,82(19)	C(243)-Si(24)-Si(2)	120(3)	C(86)-C(85)-C(84)	121,9(17)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	101,85(18)	C(251)-Si(25)-C(252)	106(2)	C(83)-C(84)-C(85)	116,4(16)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	129,49(16)	C(251)-Si(25)-C(253)	105(2)	C(83)-C(84)-C(841)	120,6(18)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	100,56(14)	C(252)-Si(25)-C(253)	109(2)	C(85)-C(84)-C(841)	123,0(18)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	106,18(16)	C(251)-Si(25)-Si(2)	105(5)	C(83)-C(82)-C(81)	121,3(16)
Si(13)-Si(1)-Pb(2)	92,91(14)	C(252)-Si(25)-Si(2)	120(3)	C(86)-C(81)-C(82)	119,0(15)
Si(12)-Si(1)-Pb(2)	98,81(14)	C(253)-Si(25)-Si(2)	109(2)	C(86)-C(81)-O(8)	125,4(14)
Si(11)-Si(1)-Pb(2)	143,27(18)	C(263)-Si(26)-C(261)	107(2)	C(82)-C(81)-O(8)	115,4(14)
Pb(1)-Si(1)-Pb(2)	39,70(6)	C(263)-Si(26)-C(262)	111(2)	C(85)-C(86)-C(81)	118,9(16)
C(111)-Si(11)-C(112)	109,1(8)	C(261)-Si(26)-C(262)	107(2)	C(842)-C(841)-C(843)	129(3)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,5(8)	C(263)-Si(26)-Si(2)	107(4)	C(842)-C(841)-C(84)	117(2)
C(112)-Si(11)-C(113)	103,7(8)	C(261)-Si(26)-Si(2)	97(6)	C(843)-C(841)-C(84)	114(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	113,4(5)	C(262)-Si(26)-Si(2)	126(3)	C(101)-O(10)-C(104)	118(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	109,1(5)	C(301)-O(1)-C(312)	117,0(8)	C(101)-O(10)-K(1)	120(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	114,5(6)	C(301)-O(1)-K(1)	111,6(6)	C(104)-O(10)-K(1)	120,3(19)
C(121)-Si(12)-C(123)	106,4(6)	C(312)-O(1)-K(1)	113,7(6)	C(103)-C(102)-C(101)	105(3)
C(121)-Si(12)-C(122)	107,6(5)	C(302)-O(2)-C(303)	118,7(8)	O(10)-C(101)-C(102)	111(3)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,9(6)	C(302)-O(2)-K(1)	111,4(6)	O(10)-C(104)-C(103)	98(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	112,9(5)	C(303)-O(2)-K(1)	115,8(6)	C(102)-C(103)-C(104)	108(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,8(5)	C(307)-O(4)-C(306)	117,9(9)	C(042)-C(041)-C(045)	97,8(17)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,0(4)	C(307)-O(4)-K(1)	114,2(6)	C(043)-C(042)-C(041)	115,4(15)
C(133)-Si(13)-C(131)	106,2(7)	C(306)-O(4)-K(1)	114,8(7)	C(044)-C(043)-C(042)	104,9(8)
C(133)-Si(13)-C(132)	110,4(8)	C(308)-O(5)-C(309)	118,4(9)	C(043)-C(044)-C(045)	104,1(8)
C(131)-Si(13)-C(132)	106,6(8)	C(308)-O(5)-K(1)	113,1(7)	C(044)-C(045)-C(041)	114,8(15)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,6(6)	C(309)-O(5)-K(1)	114,3(6)	C(055)-C(051)-C(052)	97,6(18)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111,1(5)	C(304)-O(3)-C(305)	112,0(8)	C(053)-C(052)-C(051)	115,0(15)
C(132)-Si(13)-Si(1)	109,8(5)	C(304)-O(3)-K(1)	112,3(5)	C(054)-C(053)-C(052)	105,0(7)
Si(26)-Si(2)-Si(22)	133,8(6)	C(305)-O(3)-K(1)	112,1(6)	C(053)-C(054)-C(055)	104,8(7)
Si(26)-Si(2)-Si(21)	71,3(6)	C(307)-C(308)-O(5)	116,8(10)	C(054)-C(055)-C(051)	115,0(16)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	107,7(3)	C(307)-C(308)-C(325)	120,7(12)	C(061)-C(065)-C(064)	99,1(19)
Si(26)-Si(2)-Si(23)	39,1(6)	O(5)-C(308)-C(325)	122,5(12)	C(063)-C(064)-C(065)	113,6(19)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	106,2(2)	C(316)-C(301)-O(1)	124,5(10)	C(064)-C(063)-C(062)	103,3(16)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	106,3(2)	C(316)-C(301)-C(302)	120,3(11)	C(061)-C(062)-C(063)	107,2(15)
Si(26)-Si(2)-Si(24)	110,7(7)	O(1)-C(301)-C(302)	115,2(10)	C(062)-C(061)-C(065)	111,9(17)
Si(22)-Si(2)-Si(24)	64,7(5)				

---

**E.3.4 [Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu]<sub>2</sub>[CN<sup>t</sup>Bu] (4)**Tabelle E.1.13. **Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 4**

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>75</sub> Si <sub>8</sub> NPb
Molmasse	869,81 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Metrik	a = 14,9636(5) Å, α = 90° b = 13,3000(5) Å, β = 93,372(2)° c = 23,4495(7) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4658,7(3) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,240 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,845 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1800
Kristallgröße	0,45 x 0,4 x 0,3 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,32° < θ < 27,82° -19 ≤ h ≤ 18, -17 ≤ k ≤ 15, -30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe / symmetrieeunabhängige	37259 / 10919 [R(int) = 0,0794]
Vollständigkeit bis θ = 27,82°	98,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	10919 / 0 / 402
GOF	0,873
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0344, wR2 = 0,0646
(alle Daten)	R1 = 0,0645, wR2 = 0,0708
max./min. Differenzelektronendichte	1,508, -1,307 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.14. **Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 4.**

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	5918(1)	2981(1)	7572(1)	27(1)	22(1)	31(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
Si(2)	5270(1)	2558(1)	8624(1)	25(1)	26(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
Si(13)	4397(1)	1142(1)	6331(1)	32(1)	30(1)	30(1)	34(1)	-5(1)	-6(1)	0(1)
Si(22)	3810(1)	3124(1)	8767(1)	31(1)	26(1)	29(1)	37(1)	2(1)	1(1)	3(1)
Si(1)	4753(1)	2808(1)	6610(1)	26(1)	24(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	-3(1)	2(1)
Si(12)	3363(1)	3656(1)	6464(1)	37(1)	33(1)	40(1)	38(1)	-3(1)	-10(1)	11(1)
Si(11)	5695(1)	3589(1)	5967(1)	40(1)	44(1)	44(1)	31(1)	5(1)	3(1)	-6(1)
Si(21)	5575(1)	836(1)	8743(1)	38(1)	44(1)	27(1)	42(1)	6(1)	-3(1)	7(1)
Si(23)	6386(1)	3349(1)	9220(1)	39(1)	32(1)	47(1)	38(1)	-10(1)	-10(1)	-1(1)
C(137)	5885(3)	577(4)	5704(2)	52(1)	40(3)	55(3)	62(3)	-19(3)	7(2)	8(2)
C(223)	3255(3)	2685(4)	9438(2)	42(1)	33(2)	50(3)	41(2)	-1(2)	7(2)	1(2)
C(122)	2348(3)	2886(4)	6611(2)	52(1)	29(2)	67(4)	59(3)	-4(3)	-8(2)	4(2)
C(233)	6219(3)	3271(5)	10008(2)	70(2)	50(3)	123(6)	37(3)	-25(3)	-9(2)	-12(3)
C(121)	3332(3)	4817(4)	6915(2)	56(2)	52(3)	51(4)	62(3)	-12(3)	-12(2)	15(3)
C(232)	7506(3)	2774(4)	9114(2)	49(1)	32(2)	55(4)	58(3)	1(3)	-7(2)	-1(2)
C(131)	3703(3)	1171(4)	5635(2)	49(1)	36(2)	51(3)	57(3)	-16(3)	-18(2)	5(2)
C(228)	3058(4)	1564(4)	9407(2)	59(2)	72(4)	55(4)	52(3)	12(3)	16(3)	-4(3)
C(222)	3074(3)	2712(4)	8131(2)	52(1)	38(3)	73(4)	43(3)	6(3)	-7(2)	-2(2)
C(132)	5381(3)	257(3)	6232(2)	39(1)	38(2)	35(3)	44(2)	-4(2)	-7(2)	8(2)
C(231)	6485(3)	4721(4)	9041(3)	71(2)	59(3)	44(4)	106(5)	-22(3)	-32(3)	-7(3)
C(136)	5031(3)	-823(4)	6121(2)	64(2)	69(4)	37(3)	84(4)	-11(3)	-4(3)	7(3)
C(111)	5384(3)	3343(4)	5191(2)	55(2)	61(3)	73(4)	30(2)	10(2)	3(2)	-2(3)
C(31)	5512(3)	6762(3)	7724(2)	50(1)	55(3)	21(3)	74(3)	-5(2)	3(3)	-2(2)
C(112)	5674(4)	4990(4)	6076(2)	65(2)	85(4)	52(4)	59(3)	9(3)	6(3)	-18(3)
C(221)	3854(3)	4538(4)	8774(2)	56(2)	47(3)	38(3)	83(4)	0(3)	20(3)	8(2)

C(113)	6899(3)	3224(4)	6102(2)	56(2)	44(3)	78(4)	46(3)	-4(3)	10(2)	-18(3)
C(211)	6566(3)	486(4)	8333(2)	59(2)	72(4)	44(3)	62(3)	1(3)	1(3)	18(3)
C(133)	3699(3)	569(4)	6889(2)	59(2)	61(3)	45(3)	70(3)	6(3)	8(3)	-13(3)
C(123)	3166(3)	4051(4)	5696(2)	57(2)	61(3)	57(4)	51(3)	3(3)	-19(2)	22(3)
C(138)	6022(3)	263(4)	6763(2)	64(2)	55(3)	69(4)	65(3)	-7(3)	-25(3)	26(3)
C(229)	3856(4)	2868(5)	9981(2)	78(2)	67(4)	130(6)	40(3)	-15(3)	17(3)	-19(4)
C(212)	4610(3)	21(4)	8488(3)	72(2)	81(4)	30(3)	102(5)	-9(3)	-16(3)	-1(3)
C(22A)	2377(4)	3256(5)	9484(3)	81(2)	55(3)	92(5)	101(5)	21(4)	43(3)	23(3)
C(213)	5868(4)	505(4)	9509(2)	66(2)	79(4)	62(4)	54(3)	34(3)	-2(3)	8(3)
C(311)	6318(6)	7141(5)	7454(5)	147(5)	124(7)	50(5)	277(13)	-14(6)	94(8)	-35(5)
C(312)	5507(7)	7027(5)	8348(3)	136(4)	272(12)	39(4)	93(5)	-27(4)	-24(6)	26(6)
C(313)	4647(5)	7151(5)	7418(3)	102(3)	104(6)	50(4)	149(7)	0(4)	-17(5)	17(4)
N(3)	5520(2)	5662(3)	7679(2)	41(1)	43(2)	33(3)	46(2)	2(2)	-1(2)	-4(2)
C(3)	5554(3)	4807(4)	7647(2)	38(1)	39(2)	30(3)	44(3)	5(2)	-2(2)	-7(2)

Tabelle E.1.15. Bindungslängen [Å] von Verbindung 4.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
Pb(1)-C(3)	2,497(5)	Si(1)-Si(11)	2,3650(15)	Si(23)-C(233)	1,882(5)
Pb(1)-Si(2)	2,7612(10)	Si(1)-Si(12)	2,3738(15)	C(137)-C(132)	1,547(6)
Pb(1)-Si(1)	2,7791(10)	Si(12)-C(121)	1,873(5)	C(223)-C(228)	1,520(7)
Si(2)-Si(21)	2,3482(16)	Si(12)-C(122)	1,880(5)	C(223)-C(22A)	1,526(6)
Si(2)-Si(22)	2,3538(15)	Si(12)-C(123)	1,883(5)	C(223)-C(229)	1,534(7)
Si(2)-Si(23)	2,3610(15)	Si(11)-C(113)	1,876(5)	C(132)-C(138)	1,526(6)
Si(13)-C(131)	1,882(4)	Si(11)-C(111)	1,880(4)	C(132)-C(136)	1,546(7)
Si(13)-C(133)	1,883(5)	Si(11)-C(112)	1,881(6)	C(31)-N(3)	1,467(6)
Si(13)-C(132)	1,911(4)	Si(21)-C(211)	1,873(5)	C(31)-C(311)	1,482(8)
Si(13)-Si(1)	2,3620(16)	Si(21)-C(212)	1,875(5)	C(31)-C(312)	1,506(8)
Si(22)-C(222)	1,882(5)	Si(21)-C(213)	1,877(5)	C(31)-C(313)	1,533(8)
Si(22)-C(221)	1,883(5)	Si(23)-C(232)	1,871(4)	N(3)-C(3)	1,141(5)
Si(22)-C(223)	1,914(4)	Si(23)-C(231)	1,880(6)		

Tabelle E.1.16. Bindungswinkel [°] von Verbindung 4.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
C(3)-Pb(1)-Si(2)	92,64(10)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	115,05(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,30(16)
C(3)-Pb(1)-Si(1)	90,50(10)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	96,45(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,24(17)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	118,16(3)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	125,49(5)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115,24(17)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	118,02(6)	C(121)-Si(12)-C(122)	107,4(2)	C(228)-C(223)-C(22A)	109,1(4)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	103,82(6)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,6(2)	C(228)-C(223)-C(229)	107,4(4)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	113,80(6)	C(122)-Si(12)-C(123)	104,2(2)	C(22A)-C(223)-C(229)	109,1(4)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	103,25(5)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,15(15)	C(228)-C(223)-Si(22)	110,6(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	116,09(5)	C(122)-Si(12)-Si(1)	115,10(16)	C(22A)-C(223)-Si(22)	108,8(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	99,48(5)	C(123)-Si(12)-Si(1)	110,90(15)	C(229)-C(223)-Si(22)	111,8(3)
C(131)-Si(13)-C(133)	108,2(2)	C(113)-Si(11)-C(111)	107,4(2)	C(138)-C(132)-C(136)	109,5(4)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,31(19)	C(113)-Si(11)-C(112)	104,9(2)	C(138)-C(132)-C(137)	109,9(4)
C(133)-Si(13)-C(132)	107,3(2)	C(111)-Si(11)-C(112)	107,5(2)	C(136)-C(132)-C(137)	107,3(4)
C(131)-Si(13)-Si(1)	108,94(16)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,40(16)	C(138)-C(132)-Si(13)	110,5(3)
C(133)-Si(13)-Si(1)	108,18(17)	C(111)-Si(11)-Si(1)	114,70(16)	C(136)-C(132)-Si(13)	109,7(3)
C(132)-Si(13)-Si(1)	116,64(14)	C(112)-Si(11)-Si(1)	109,46(16)	C(137)-C(132)-Si(13)	110,0(3)
C(222)-Si(22)-C(221)	108,4(2)	C(211)-Si(21)-C(212)	108,1(3)	N(3)-C(31)-C(311)	107,4(4)
C(222)-Si(22)-C(223)	107,5(2)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,6(2)	N(3)-C(31)-C(312)	107,6(4)
C(221)-Si(22)-C(223)	108,3(2)	C(212)-Si(21)-C(213)	107,6(3)	C(311)-C(31)-C(312)	112,7(6)
C(222)-Si(22)-Si(2)	107,38(15)	C(211)-Si(21)-Si(2)	109,61(17)	N(3)-C(31)-C(313)	108,3(4)
C(221)-Si(22)-Si(2)	106,77(15)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,67(17)	C(311)-C(31)-C(313)	111,9(6)

## E Anhang

---

C(223)-Si(22)-Si(2)	118,12(15)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112,04(19)	C(312)-C(31)-C(313)	108,8(6)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	111,64(6)	C(232)-Si(23)-C(231)	106,5(2)	C(3)-N(3)-C(31)	177,9(5)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	102,98(6)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,2(2)	N(3)-C(3)-Pb(1)	169,9(4)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,41(6)	C(231)-Si(23)-C(233)	106,8(3)		

---

E.3.5 [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}N<sup>t</sup>Bu] (5)

Tabelle E.1.17. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 5

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>63</sub> Si <sub>8</sub> NOPb
Molmasse	801,65 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Metrik	a = 14,8812(15) Å, α = 90° b = 17,4183(18) Å, β = 105,329(5)° c = 16,6615(15) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4165,1(7) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,278 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,296 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1640
Messbereich	2,34° < θ < 28,29° -19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	30960 / 10229 [R(int) = 0,2031]
Vollständigkeit bis θ = 28,29°	98,8 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	10229 / 0 / 308
GOF	0,806
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0673, wR2 = 0,1204
(alle Daten)	R1 = 0,1883, wR2 = 0,1536
max./min. Differenzelektronendichte	2,157, -1,995 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.18. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 5.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	6425(1)	172(1)	8303(1)	46(1)	51(1)	45(1)	45(1)	5(1)	18(1)	3(1)
Si(11)	8553(2)	244(2)	7235(2)	55(1)	50(2)	55(2)	63(2)	-12(2)	22(2)	3(2)
Si(1)	7596(2)	1099(2)	7713(2)	42(1)	46(2)	45(2)	38(2)	-3(1)	15(1)	1(1)
Si(12)	7010(2)	2008(2)	6673(2)	52(1)	67(2)	53(2)	39(2)	5(1)	20(2)	-2(2)
Si(13)	8513(2)	1681(2)	8926(2)	53(1)	62(2)	55(2)	43(2)	-4(2)	13(2)	-4(2)
Si(2)	3573(2)	1443(2)	8012(2)	43(1)	48(2)	47(2)	32(1)	0(1)	7(1)	-6(1)
Si(21)	4207(2)	2411(2)	8997(2)	46(1)	51(2)	50(2)	39(2)	-5(1)	15(1)	3(1)
Si(22)	2824(2)	541(2)	8680(2)	46(1)	47(2)	49(2)	44(2)	9(1)	14(1)	2(1)
Si(23)	2454(2)	2003(2)	6892(2)	55(1)	66(2)	58(2)	38(2)	7(2)	9(2)	3(2)
C(131)	7879(10)	2524(6)	9211(6)	88(5)	146(13)	65(9)	46(7)	2(6)	14(8)	41(9)
O(1)	5399(4)	1104(4)	8580(4)	43(2)	41(4)	53(5)	33(3)	-2(3)	8(3)	1(3)
N(1)	5017(6)	458(5)	7384(5)	51(2)	62(6)	50(6)	38(5)	-4(4)	8(4)	-12(4)
C(3)	4461(7)	134(6)	6601(6)	53(3)	55(6)	59(7)	51(6)	-14(6)	23(5)	-3(6)
C(31)	3540(9)	-231(7)	6692(7)	85(4)	87(9)	99(10)	67(7)	-37(8)	15(7)	-20(9)
C(231)	1860(7)	1355(7)	6006(6)	67(3)	42(7)	110(10)	43(6)	2(6)	3(5)	10(6)
C(121)	6716(8)	1527(7)	5622(6)	69(3)	77(9)	96(10)	37(6)	5(6)	21(6)	9(7)
C(221)	1832(7)	23(6)	7937(6)	63(3)	59(7)	61(9)	69(7)	9(6)	15(6)	-15(6)
C(1)	4739(7)	937(6)	7904(7)	54(3)	49(7)	46(7)	67(7)	9(6)	16(6)	-10(5)
C(211)	4763(7)	1997(6)	10052(5)	59(3)	56(7)	76(9)	44(6)	-10(6)	13(5)	-12(6)
C(212)	5072(7)	3014(6)	8663(6)	61(3)	66(8)	59(8)	54(6)	-4(6)	13(6)	-17(6)
C(232)	1523(8)	2379(7)	7364(7)	74(4)	64(8)	87(10)	69(8)	6(7)	11(6)	15(7)
C(222)	3710(8)	-168(6)	9246(6)	70(3)	84(8)	61(8)	57(6)	13(6)	6(6)	-3(7)
C(111)	9313(8)	757(8)	6675(7)	77(4)	51(7)	124(12)	63(7)	0(7)	25(6)	13(7)
C(213)	3282(8)	3098(6)	9138(7)	73(4)	85(9)	60(8)	79(8)	-16(6)	29(7)	6(7)
C(132)	8750(9)	988(6)	9825(6)	73(4)	86(9)	76(9)	55(7)	1(6)	15(7)	3(7)
C(112)	9302(8)	-323(6)	8132(7)	70(3)	80(8)	40(8)	92(8)	0(6)	28(7)	11(6)

## E Anhang

C(122)	7898(9)	2769(6)	6680(7)	74(4)	107(11)	60(9)	65(7)	6(6)	38(7)	-8(7)
C(113)	7849(9)	-466(7)	6510(8)	88(4)	91(10)	71(9)	110(10)	-34(8)	41(8)	-1(7)
C(123)	5950(8)	2476(6)	6810(6)	68(3)	74(8)	66(9)	69(7)	30(6)	26(6)	18(6)
C(223)	2307(8)	1080(6)	9431(6)	66(3)	65(8)	74(9)	66(7)	15(6)	30(6)	16(6)
C(233)	2966(10)	2852(7)	6472(7)	83(4)	123(12)	73(10)	54(7)	9(6)	26(7)	11(8)
C(32)	4231(9)	767(7)	5919(6)	84(4)	107(11)	97(11)	43(6)	18(7)	11(7)	-24(8)
C(133)	9676(9)	1999(8)	8818(8)	96(5)	77(10)	119(13)	90(9)	-15(9)	16(8)	-43(8)
C(33)	5052(9)	-469(8)	6369(7)	101(5)	71(9)	153(14)	73(8)	-77(9)	5(7)	-3(9)

Tabelle E.1.19. Bindungslängen [Å] von Verbindung 5.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-N(1)	2,299(8)	Si(12)-C(121)	1,885(10)	Si(22)-C(223)	1,884(11)
Pb(1)-O(1)	2,356(6)	Si(13)-C(133)	1,870(13)	Si(22)-C(221)	1,886(9)
Pb(1)-Si(1)	2,740(3)	Si(13)-C(131)	1,875(11)	Si(23)-C(233)	1,882(13)
Pb(1)-C(1)	2,762(11)	Si(13)-C(132)	1,882(10)	Si(23)-C(231)	1,882(10)
Si(11)-C(113)	1,848(12)	Si(2)-C(1)	1,996(12)	Si(23)-C(232)	1,882(12)
Si(11)-C(111)	1,873(12)	Si(2)-Si(23)	2,359(4)	O(1)-C(1)	1,316(11)
Si(11)-C(112)	1,890(10)	Si(2)-Si(22)	2,368(4)	N(1)-C(1)	1,345(13)
Si(11)-Si(1)	2,342(4)	Si(2)-Si(21)	2,369(4)	N(1)-C(3)	1,461(11)
Si(1)-Si(12)	2,340(4)	Si(21)-C(212)	1,858(11)	C(3)-C(33)	1,485(15)
Si(1)-Si(13)	2,349(4)	Si(21)-C(211)	1,878(9)	C(3)-C(31)	1,554(15)
Si(12)-C(123)	1,842(11)	Si(21)-C(213)	1,885(11)	C(3)-C(32)	1,556(14)
Si(12)-C(122)	1,868(12)	Si(22)-C(222)	1,869(10)		

Tabelle E.1.20. Bindungswinkel [°] von Verbindung 5.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
N(1)-Pb(1)-O(1)	57,2(3)	C(133)-Si(13)-C(131)	109,4(7)	C(221)-Si(22)-Si(2)	113,1(3)
N(1)-Pb(1)-Si(1)	100,8(2)	C(133)-Si(13)-C(132)	106,5(6)	C(233)-Si(23)-C(231)	109,4(5)
O(1)-Pb(1)-Si(1)	99,84(17)	C(131)-Si(13)-C(132)	107,6(5)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,2(6)
N(1)-Pb(1)-C(1)	29,0(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,8(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,0(5)
O(1)-Pb(1)-C(1)	28,4(3)	C(131)-Si(13)-Si(1)	109,8(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,4(4)
Si(1)-Pb(1)-C(1)	104,7(2)	C(132)-Si(13)-Si(1)	110,6(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	117,3(4)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,8(5)	C(1)-Si(2)-Si(23)	124,1(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	104,9(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	106,4(6)	C(1)-Si(2)-Si(22)	106,1(3)	C(1)-O(1)-Pb(1)	93,2(6)
C(111)-Si(11)-C(112)	109,6(5)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,92(15)	C(1)-N(1)-C(3)	128,1(9)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,9(4)	C(1)-Si(2)-Si(21)	100,4(3)	C(1)-N(1)-Pb(1)	95,0(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,6(4)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	108,81(15)	C(3)-N(1)-Pb(1)	135,4(7)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,3(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	107,30(14)	N(1)-C(3)-C(33)	105,7(8)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	108,61(15)	C(212)-Si(21)-C(211)	109,2(5)	N(1)-C(3)-C(31)	112,2(8)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	111,29(16)	C(212)-Si(21)-C(213)	105,4(5)	C(33)-C(3)-C(31)	109,6(10)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	107,46(15)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,4(5)	N(1)-C(3)-C(32)	109,9(9)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	121,11(13)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,0(3)	C(33)-C(3)-C(32)	110,0(10)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	104,41(13)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,8(4)	C(31)-C(3)-C(32)	109,4(9)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	103,07(12)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,6(4)	O(1)-C(1)-N(1)	113,6(9)
C(123)-Si(12)-C(122)	108,2(6)	C(222)-Si(22)-C(223)	110,6(5)	O(1)-C(1)-Si(2)	107,2(8)
C(123)-Si(12)-C(121)	108,4(5)	C(222)-Si(22)-C(221)	109,9(5)	N(1)-C(1)-Si(2)	139,0(8)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,1(5)	C(223)-Si(22)-C(221)	106,8(5)	O(1)-C(1)-Pb(1)	58,4(5)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,8(4)	C(222)-Si(22)-Si(2)	108,5(4)	N(1)-C(1)-Pb(1)	56,0(5)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,6(4)	C(223)-Si(22)-Si(2)	107,9(4)	Si(2)-C(1)-Pb(1)	161,3(5)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,7(4)				

**E.3.6 [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)] · Toluol (6)**

Tabelle E.1.21. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 6 mit 1 Toluol

Summenformel	C <sub>20,5</sub> H <sub>38</sub> Si <sub>4</sub> NO <b>Pb</b> <sub>0,50</sub>
Molmasse	530,47 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Metrik	a = 15,561(13) Å, α = 90° b = 31,26(3) Å, β = 112,35(4)° c = 12,133(10) Å, γ = 90°
Zellvolumen	5458(8) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1,291 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,298 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2184
Messbereich	2,41° < θ < 27,50° -19 ≤ h ≤ 20, -40 ≤ k ≤ 38, -13 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	35457 / 12195 [R(int) = 0,1315]
Vollständigkeit bis θ = 27,50°	97,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	12195 / 0 / 487
GOF	0,989
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0491, wR2 = 0,0677
(alle Daten)	R1 = 0,1328, wR2 = 0,0869
max./min. Differenzelektronendichte	3,383, -4,018 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.22. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 6 mit 1 Toluol.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	3631(1)	6848(1)	715(1)	34(1)	33(1)	36(1)	33(1)	2(1)	12(1)	-1(1)
C(1)	4996(4)	6445(2)	2672(5)	30(2)	21(4)	45(5)	22(4)	0(3)	6(3)	-4(3)
O(1)	4895(3)	6857(2)	2655(3)	40(1)	41(3)	29(3)	43(3)	2(2)	10(2)	1(2)
N(1)	4404(3)	6233(2)	1776(5)	32(1)	17(3)	31(3)	38(3)	0(3)	0(3)	-1(2)
C(11)	4231(4)	5785(2)	1671(6)	32(2)	31(4)	30(4)	36(4)	2(3)	14(3)	0(3)
C(12)	3831(4)	5577(2)	2368(6)	45(2)	48(5)	52(5)	36(4)	-1(4)	15(4)	-2(4)
C(13)	3534(4)	5147(2)	2132(6)	45(2)	44(5)	43(5)	46(5)	15(4)	15(4)	3(4)
C(14)	3619(4)	4914(2)	1210(6)	41(2)	27(4)	43(5)	42(5)	1(4)	0(4)	2(3)
C(15)	4066(5)	5122(2)	563(6)	45(2)	57(5)	39(5)	43(5)	-11(4)	24(4)	-3(4)
C(16)	4366(4)	5544(2)	789(6)	44(2)	46(5)	43(5)	54(5)	-5(4)	31(4)	-14(4)
C(141)	3256(5)	4455(2)	891(6)	58(2)	51(5)	39(5)	68(6)	-1(4)	6(4)	-8(4)
Si(1)	6097(1)	6261(1)	3983(2)	34(1)	29(1)	33(1)	37(1)	2(1)	9(1)	0(1)
Si(11)	7114(1)	6763(1)	3660(2)	50(1)	33(1)	49(2)	68(2)	11(1)	18(1)	-3(1)
C(111)	6916(5)	6769(3)	2045(7)	82(3)	73(6)	106(8)	86(7)	25(6)	49(5)	2(5)
C(112)	6911(5)	7326(2)	4090(8)	72(3)	54(5)	43(5)	116(8)	0(5)	30(5)	-8(4)
C(113)	8356(4)	6616(2)	4520(7)	72(3)	32(5)	58(6)	117(8)	3(5)	18(5)	-3(4)
Si(12)	6709(1)	5560(1)	4065(2)	45(1)	38(1)	38(1)	58(2)	2(1)	16(1)	4(1)
C(121)	7723(5)	5527(3)	5494(7)	78(3)	46(5)	55(6)	110(8)	14(5)	4(5)	7(4)
C(122)	5945(4)	5098(2)	4084(7)	57(2)	48(5)	32(5)	82(6)	3(4)	17(5)	4(3)
C(123)	7106(6)	5469(3)	2809(8)	82(3)	89(7)	67(7)	107(8)	-5(6)	57(6)	8(5)
Si(13)	5836(1)	6422(1)	5718(2)	43(1)	48(1)	42(1)	35(1)	2(1)	11(1)	1(1)
C(131)	5240(5)	5946(2)	6045(6)	52(2)	55(5)	60(6)	43(5)	8(4)	21(4)	1(4)
C(132)	5090(5)	6912(2)	5530(6)	60(2)	74(5)	66(6)	50(5)	5(4)	33(4)	17(5)
C(133)	6961(5)	6518(3)	6993(6)	70(2)	75(6)	71(6)	51(5)	-5(5)	7(5)	-19(5)
C(2)	2027(4)	6587(2)	1078(6)	34(2)	30(4)	34(4)	32(4)	7(3)	6(3)	8(3)
O(2)	2633(3)	6862(1)	1753(3)	35(1)	34(2)	37(3)	29(2)	-8(2)	7(2)	-9(2)

N(2)	2230(3)	6425(2)	218(4)	35(1)	37(3)	43(4)	29(3)	-10(3)	18(3)	-13(3)
C(21)	1672(4)	6147(2)	-691(6)	31(2)	35(4)	35(4)	26(4)	0(3)	17(3)	-1(3)
C(22)	1075(4)	6299(2)	-1764(6)	38(2)	44(5)	36(4)	29(4)	0(3)	9(4)	-2(3)
C(23)	628(4)	6026(2)	-2715(6)	44(2)	33(4)	62(6)	30(4)	3(4)	3(3)	-8(4)
C(24)	798(5)	5586(3)	-2601(7)	45(2)	36(5)	53(5)	46(5)	-16(4)	16(4)	-11(4)
C(25)	1390(5)	5425(2)	-1533(7)	46(2)	43(5)	44(5)	48(5)	-9(4)	15(4)	6(4)
C(26)	1821(4)	5698(2)	-573(6)	39(2)	34(4)	41(5)	33(4)	3(3)	5(3)	1(3)
C(241)	343(5)	5289(3)	-3682(7)	75(3)	65(6)	94(8)	62(6)	-34(5)	19(5)	-14(5)
Si(2)	981(1)	6516(1)	1542(2)	33(1)	32(1)	31(1)	33(1)	-2(1)	11(1)	-3(1)
Si(21)	77(1)	5884(1)	1018(2)	45(1)	43(1)	38(1)	56(2)	-7(1)	21(1)	-10(1)
C(211)	-825(5)	5933(2)	1686(7)	63(2)	55(5)	74(6)	74(6)	-24(5)	41(5)	-25(4)
C(212)	-569(4)	5810(2)	-599(6)	58(2)	42(5)	66(6)	71(6)	-31(4)	26(4)	-29(4)
C(213)	799(5)	5397(2)	1670(7)	69(2)	74(6)	43(5)	91(7)	12(5)	32(5)	2(4)
Si(22)	38(1)	7124(1)	818(2)	41(1)	38(1)	40(1)	45(1)	2(1)	16(1)	4(1)
C(221)	750(5)	7627(2)	1178(7)	61(2)	61(5)	40(5)	81(6)	15(4)	26(5)	6(4)
C(222)	-581(6)	7088(3)	-823(6)	82(3)	99(7)	66(6)	56(6)	3(5)	0(5)	33(5)
C(223)	-822(5)	7160(3)	1534(7)	74(3)	68(6)	58(6)	109(7)	13(5)	49(5)	16(5)
Si(23)	1705(1)	6563(1)	3627(2)	39(1)	37(1)	47(1)	33(1)	-1(1)	13(1)	-1(1)
C(231)	2074(5)	7124(2)	4108(6)	57(2)	71(6)	59(6)	41(5)	-11(4)	21(4)	-20(4)
C(232)	2745(5)	6210(2)	4145(6)	59(2)	54(5)	79(7)	46(5)	3(4)	20(4)	14(4)
C(233)	914(5)	6369(2)	4371(6)	55(2)	63(5)	68(6)	37(5)	-4(4)	21(4)	-10(4)
<b>kokristallisiertes Toluol</b>										
C(31)	4939(5)	6828(3)	-1262(6)	52(2)	36(4)	75(6)	43(5)	2(5)	11(4)	-1(5)
C(32)	4585(5)	6411(2)	-1435(6)	49(2)	68(6)	39(5)	48(5)	11(4)	33(5)	14(4)
C(33)	3663(5)	6341(2)	-2083(6)	40(2)	47(5)	44(5)	30(4)	1(3)	14(4)	-3(4)
C(34)	3100(5)	6694(3)	-2504(6)	46(2)	43(5)	65(6)	28(4)	2(4)	12(4)	15(4)
C(35)	3462(6)	7111(3)	-2316(6)	51(2)	73(6)	39(5)	48(5)	2(4)	31(5)	7(4)
C(36)	4371(6)	7176(3)	-1719(6)	53(2)	72(6)	46(5)	43(5)	-3(4)	25(5)	-12(5)
C(331)	3277(5)	5882(2)	-2335(7)	64(2)	88(6)	43(5)	67(6)	-7(4)	37(5)	-14(4)

Tabelle E.1.23. Bindungslängen [Å] von Verbindung 6 mit 1 Toluol.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-O(2)	2,341(4)	Si(11)-C(111)	1,865(8)	Si(2)-Si(23)	2,351(3)
Pb(1)-N(1)	2,371(5)	Si(11)-C(113)	1,873(7)	Si(2)-Si(22)	2,357(3)
Pb(1)-N(2)	2,421(5)	Si(11)-C(112)	1,894(7)	Si(2)-Si(21)	2,369(3)
Pb(1)-O(1)	2,426(4)	Si(12)-C(121)	1,851(8)	Si(21)-C(212)	1,847(7)
Pb(1)-C(1)	2,811(6)	Si(12)-C(123)	1,871(8)	Si(21)-C(213)	1,877(7)
Pb(1)-C(2)	2,815(6)	Si(12)-C(122)	1,875(7)	Si(21)-C(211)	1,876(6)
C(1)-O(1)	1,296(7)	Si(13)-C(133)	1,869(7)	Si(22)-C(223)	1,855(7)
C(1)-N(1)	1,307(7)	Si(13)-C(131)	1,872(7)	Si(22)-C(222)	1,857(8)
C(1)-Si(1)	1,929(6)	Si(13)-C(132)	1,883(7)	Si(22)-C(221)	1,878(7)
N(1)-C(11)	1,423(7)	C(2)-N(2)	1,302(7)	Si(23)-C(232)	1,860(7)
C(11)-C(12)	1,387(8)	C(2)-O(2)	1,309(7)	Si(23)-C(231)	1,867(7)
C(11)-C(16)	1,389(8)	C(2)-Si(2)	1,926(6)	Si(23)-C(233)	1,883(7)
C(12)-C(13)	1,414(9)	N(2)-C(21)	1,414(7)	C(31)-C(36)	1,377(10)
C(13)-C(14)	1,383(9)	C(21)-C(22)	1,366(8)	C(31)-C(32)	1,399(10)
C(14)-C(15)	1,392(9)	C(21)-C(26)	1,419(8)	C(32)-C(33)	1,367(9)
C(14)-C(141)	1,535(9)	C(22)-C(23)	1,391(8)	C(33)-C(34)	1,379(9)
C(15)-C(16)	1,392(9)	C(23)-C(24)	1,397(9)	C(33)-C(331)	1,541(9)
Si(1)-Si(13)	2,345(3)	C(24)-C(25)	1,368(9)	C(34)-C(35)	1,405(9)
Si(1)-Si(11)	2,364(3)	C(24)-C(241)	1,542(9)	C(35)-C(36)	1,337(9)
Si(1)-Si(12)	2,378(3)	C(25)-C(26)	1,393(8)		

Tabelle E.1.24. Bindungswinkel [°] von Verbindung 6 mit 1 Toluol.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
O(2)-Pb(1)-N(1)	91,53(16)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	111,23(11)	C(25)-C(24)-C(23)	119,3(7)
O(2)-Pb(1)-N(2)	55,00(15)	C(1)-Si(1)-Si(12)	121,7(2)	C(25)-C(24)-C(241)	120,7(7)
N(1)-Pb(1)-N(2)	85,12(18)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	111,26(11)	C(23)-C(24)-C(241)	119,9(7)
O(2)-Pb(1)-O(1)	86,39(15)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	109,69(11)	C(24)-C(25)-C(26)	120,2(7)
N(1)-Pb(1)-O(1)	54,98(16)	C(111)-Si(11)-C(113)	108,1(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120,8(6)
N(2)-Pb(1)-O(1)	124,67(16)	C(111)-Si(11)-C(112)	107,6(4)	C(2)-Si(2)-Si(23)	101,2(2)
O(2)-Pb(1)-C(1)	89,83(16)	C(113)-Si(11)-C(112)	108,7(3)	C(2)-Si(2)-Si(22)	106,0(2)
N(1)-Pb(1)-C(1)	27,59(16)	C(111)-Si(11)-Si(1)	109,1(3)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	109,03(10)
N(2)-Pb(1)-C(1)	106,57(19)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111,0(3)	C(2)-Si(2)-Si(21)	119,9(2)
O(1)-Pb(1)-C(1)	27,42(15)	C(112)-Si(11)-Si(1)	112,3(2)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	109,48(10)
O(2)-Pb(1)-C(2)	27,51(15)	C(121)-Si(12)-C(123)	109,1(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	110,51(12)
N(1)-Pb(1)-C(2)	88,66(17)	C(121)-Si(12)-C(122)	105,4(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	110,1(4)
N(2)-Pb(1)-C(2)	27,50(17)	C(123)-Si(12)-C(122)	107,5(4)	C(212)-Si(21)-C(211)	105,9(3)
O(1)-Pb(1)-C(2)	106,95(17)	C(121)-Si(12)-Si(1)	106,0(3)	C(213)-Si(21)-C(211)	108,0(4)
C(1)-Pb(1)-C(2)	99,68(18)	C(123)-Si(12)-Si(1)	110,8(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	114,7(2)
O(1)-C(1)-N(1)	116,5(6)	C(122)-Si(12)-Si(1)	117,7(2)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,4(3)
O(1)-C(1)-Si(1)	111,9(4)	C(133)-Si(13)-C(131)	109,7(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	106,4(2)
N(1)-C(1)-Si(1)	131,2(5)	C(133)-Si(13)-C(132)	108,0(4)	C(223)-Si(22)-C(222)	109,5(4)
O(1)-C(1)-Pb(1)	59,5(3)	C(131)-Si(13)-C(132)	109,9(3)	C(223)-Si(22)-C(221)	107,9(4)
N(1)-C(1)-Pb(1)	57,1(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,5(3)	C(222)-Si(22)-C(221)	108,7(4)
Si(1)-C(1)-Pb(1)	168,2(3)	C(131)-Si(13)-Si(1)	106,8(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,5(3)
C(1)-O(1)-Pb(1)	93,0(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,0(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,3(3)
C(1)-N(1)-C(11)	128,5(6)	N(2)-C(2)-O(2)	114,8(5)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,1(2)
C(1)-N(1)-Pb(1)	95,3(4)	N(2)-C(2)-Si(2)	132,8(5)	C(232)-Si(23)-C(231)	109,1(3)
C(11)-N(1)-Pb(1)	135,2(4)	O(2)-C(2)-Si(2)	112,4(5)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	116,7(6)	N(2)-C(2)-Pb(1)	59,2(3)	C(231)-Si(23)-C(233)	109,4(3)
C(12)-C(11)-N(1)	121,4(6)	O(2)-C(2)-Pb(1)	55,7(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	109,0(2)
C(16)-C(11)-N(1)	121,6(6)	Si(2)-C(2)-Pb(1)	167,6(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,1(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120,7(6)	C(2)-O(2)-Pb(1)	96,8(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,3(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122,6(7)	C(2)-N(2)-C(21)	126,9(5)	C(36)-C(31)-C(32)	121,2(7)
C(13)-C(14)-C(15)	115,6(7)	C(2)-N(2)-Pb(1)	93,3(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120,2(7)
C(13)-C(14)-C(141)	123,8(7)	C(21)-N(2)-Pb(1)	139,3(4)	C(32)-C(33)-C(34)	117,7(7)
C(15)-C(14)-C(141)	120,6(6)	C(22)-C(21)-N(2)	121,5(6)	C(32)-C(33)-C(331)	120,6(7)
C(16)-C(15)-C(14)	122,3(6)	C(22)-C(21)-C(26)	117,9(6)	C(34)-C(33)-C(331)	121,8(7)
C(11)-C(16)-C(15)	121,8(6)	N(2)-C(21)-C(26)	120,0(6)	C(33)-C(34)-C(35)	121,6(7)
C(1)-Si(1)-Si(13)	105,9(2)	C(21)-C(22)-C(23)	121,3(7)	C(36)-C(35)-C(34)	120,2(7)
C(1)-Si(1)-Si(11)	96,1(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120,4(7)	C(35)-C(36)-C(31)	119,0(8)

**E.3.7 [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)] (7)**Tabelle E.1.25. **Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 7**

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> Si <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pb <sub>0,50</sub>
Molmasse	968,81 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Metrik	a = 12,9582(14) Å, α = 90° b = 27,037(3) Å, β = 110,191(6)° c = 15,0017(16) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4932,8(9) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,305 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,642 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1984
Kristallgröße	0,60 x 0,60 x 0,60 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,09° < θ < 35,00° -20 ≤ h ≤ 20, -41 ≤ k ≤ 42, -22 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	128391 / 20014 [R(int) = 0,0505]
Vollständigkeit bis θ = 35,00°	92,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	20014 / 21 / 506
GOF	1,017
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0302, wR2 = 0,0533
(alle Daten)	R1 = 0,0574, wR2 = 0,0603
max./min. Differenzelektronendichte	1,354, -1,739 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.26. **Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 7, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.**

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	1456(1)	70(1)	4704(1)	21(1)	21(1)	22(1)	18(1)	0(1)	4(1)	1(1)	
Si(1)	-1319(1)	1166(1)	2715(1)	21(1)	21(1)	22(1)	20(1)	3(1)	5(1)	3(1)	
Si(11)	-2983(1)	735(1)	1991(1)	28(1)	24(1)	33(1)	22(1)	3(1)	1(1)	-1(1)	
C(111)	-4071(2)	1186(1)	1301(2)	47(1)	31(1)	55(2)	43(2)	6(1)	-3(1)	6(1)	
C(112)	-2846(2)	249(1)	1149(2)	44(1)	50(2)	41(1)	34(1)	-6(1)	4(1)	-4(1)	
C(113)	-3459(2)	433(1)	2899(2)	47(1)	43(1)	58(2)	38(2)	4(1)	12(1)	-16(1)	
Si(12)	-1517(1)	1684(1)	3921(1)	29(1)	36(1)	24(1)	26(1)	0(1)	8(1)	7(1)	
C(121)	-1550(2)	1341(1)	4987(2)	33(1)	37(1)	34(1)	29(1)	-3(1)	11(1)	2(1)	
C(122)	-2840(3)	2042(1)	3470(2)	67(1)	81(2)	75(2)	43(2)	9(2)	19(2)	53(2)	
C(123)	-335(3)	2126(1)	4311(2)	63(1)	94(3)	49(2)	42(2)	-5(1)	17(2)	-32(2)	
Si(13)	-1011(1)	1679(1)	1545(1)	31(1)	31(1)	32(1)	30(1)	12(1)	10(1)	5(1)	
C(131)	-1528(2)	1402(1)	321(2)	46(1)	49(2)	62(2)	28(1)	15(1)	13(1)	13(1)	
C(132)	448(2)	1883(1)	1836(2)	46(1)	40(1)	38(1)	60(2)	17(1)	18(1)	-2(1)	
C(133)	-1860(2)	2254(1)	1459(2)	49(1)	54(2)	41(2)	54(2)	22(1)	21(1)	18(1)	
Si(2)	4041(1)	1284(1)	6435(1)	27(1)	23(1)	39(1)	20(1)	-5(1)	7(1)	-12(1)	0,8183(12)
Si(21)	4568(1)	1322(1)	8101(1)	31(1)	30(1)	42(1)	19(1)	-3(1)	5(1)	-13(1)	0,8183(12)
C(211)	5564(5)	1847(3)	8476(5)	59(2)	55(3)	73(4)	40(3)	-17(2)	5(2)	-32(2)	0,8183(12)
C(212)	3495(5)	1418(4)	8639(3)	59(2)	39(2)	123(6)	17(2)	-9(2)	11(1)	-24(2)	0,8183(12)
C(213)	5316(4)	732(1)	8613(2)	60(1)	83(3)	52(2)	31(2)	4(2)	1(2)	-2(2)	0,8183(12)
Si(22)	5513(1)	963(1)	6054(1)	35(1)	21(1)	54(1)	32(1)	-6(1)	11(1)	-4(1)	0,8183(12)
C(221)	5666(7)	290(2)	6304(5)	61(2)	55(3)	63(4)	59(3)	-8(3)	14(2)	18(3)	0,8183(12)
C(222)	6857(3)	1263(2)	6805(3)	54(1)	24(2)	91(3)	46(2)	-8(2)	11(1)	-14(2)	0,8183(12)
C(223)	5316(3)	1073(2)	4766(2)	49(1)	41(2)	77(3)	38(2)	-12(2)	24(2)	-15(2)	0,8183(12)

## E Anhang

Si(23)	3655(1)	2090(1)	5723(1)	38(1)	34(1)	34(1)	41(1)	4(1)	8(1)	-9(1)	0,8183(12)
C(231)	4976(4)	2393(2)	5797(3)	51(1)	49(2)	45(2)	60(3)	5(2)	20(2)	-21(2)	0,8183(12)
C(232)	2758(4)	2009(2)	4480(3)	64(1)	59(3)	75(3)	48(3)	15(2)	4(2)	-5(3)	0,8183(12)
C(233)	2974(4)	2528(1)	6318(4)	74(1)	76(3)	34(2)	124(4)	-3(2)	50(3)	-1(2)	0,8183(12)
Si(24)	4113(3)	1687(2)	7799(3)	35(1)	35(2)	45(2)	26(2)	-15(2)	12(2)	-18(2)	0,1818(12)
C(241)	3570(30)	1355(16)	8640(30)	85(15)							0,1818(12)
C(242)	5569(12)	1855(7)	8526(15)	16(4)							0,1818(12)
C(243)	3369(14)	2301(6)	7467(13)	63(5)							0,1818(12)
Si(25)	4286(3)	1728(2)	5263(3)	43(1)	37(2)	60(3)	29(2)	7(2)	9(2)	-18(2)	0,1818(12)
C(251)	4888(14)	1373(6)	4474(12)	53(4)							0,1818(12)
C(252)	3006(14)	1993(9)	4314(15)	45(6)							0,1818(12)
C(253)	5257(17)	2262(7)	5765(19)	61(8)							0,1818(12)
Si(26)	5747(3)	713(2)	7034(3)	42(1)	24(2)	57(3)	36(2)	-6(2)	-2(2)	1(2)	0,1818(12)
C(261)	5910(14)	434(6)	8224(10)	59(4)							0,1818(12)
C(262)	6976(14)	1098(7)	7168(14)	54(5)							0,1818(12)
C(263)	5680(20)	207(7)	6212(16)	26(4)							0,1818(12)
O(1)	-381(1)	502(1)	4157(1)	22(1)	24(1)	24(1)	20(1)	2(1)	9(1)	1(1)	
C(1)	-201(2)	692(1)	3434(1)	20(1)	21(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)	
N(1)	736(1)	567(1)	3340(1)	24(1)	22(1)	30(1)	20(1)	5(1)	7(1)	4(1)	
O(2)	3082(1)	603(1)	5068(1)	30(1)	25(1)	45(1)	21(1)	-9(1)	10(1)	-9(1)	
C(11)	1090(2)	648(1)	2563(1)	25(1)	26(1)	28(1)	22(1)	5(1)	9(1)	6(1)	
C(12)	444(2)	525(1)	1631(2)	31(1)	33(1)	37(1)	24(1)	1(1)	9(1)	-1(1)	
C(13)	868(2)	583(1)	903(2)	41(1)	52(2)	48(2)	22(1)	-3(1)	12(1)	3(1)	
C(14)	1929(2)	755(1)	1077(2)	41(1)	46(1)	54(2)	31(1)	7(1)	23(1)	10(1)	
C(141)	2384(3)	826(2)	282(2)	67(1)	72(2)	101(3)	44(2)	7(2)	41(2)	8(2)	
C(15)	2572(2)	861(1)	2009(2)	44(1)	30(1)	68(2)	38(1)	8(1)	18(1)	4(1)	
C(16)	2167(2)	807(1)	2748(2)	34(1)	26(1)	52(2)	25(1)	4(1)	9(1)	1(1)	
C(2)	2863(2)	835(1)	5729(1)	24(1)	21(1)	32(1)	17(1)	0(1)	4(1)	-5(1)	
N(2)	1916(1)	715(1)	5825(1)	23(1)	19(1)	31(1)	19(1)	-4(1)	6(1)	-5(1)	
C(21)	1438(2)	931(1)	6444(1)	21(1)	17(1)	25(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)	
C(22)	961(2)	621(1)	6940(2)	25(1)	26(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)	
C(23)	441(2)	818(1)	7527(2)	30(1)	29(1)	37(1)	25(1)	-2(1)	13(1)	-4(1)	
C(24)	381(2)	1323(1)	7648(2)	32(1)	26(1)	39(1)	28(1)	-8(1)	8(1)	4(1)	
C(24A)	-155(2)	1535(1)	8313(2)	51(1)	49(2)	59(2)	50(2)	-14(1)	24(1)	10(1)	
C(25)	839(2)	1630(1)	7141(2)	35(1)	37(1)	25(1)	40(1)	-4(1)	10(1)	4(1)	
C(26)	1352(2)	1438(1)	6537(2)	30(1)	30(1)	28(1)	30(1)	3(1)	9(1)	-2(1)	

Tabelle E.1.27. Bindungslängen [Å] von Verbindung 7.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-N(2)	2,3507(16)	Si(2)-Si(22)	2,3402(10)	Si(26)-C(261)	1,881(13)
Pb(1)-N(1)	2,3554(16)	Si(2)-Si(21)	2,3547(10)	O(1)-C(1)	1,292(2)
Pb(1)-O(2)	2,4547(14)	Si(2)-Si(23)	2,4018(11)	C(1)-N(1)	1,314(2)
Pb(1)-O(1)	2,5210(13)	Si(2)-Si(26)	2,591(4)	N(1)-C(11)	1,409(3)
Pb(1)-C(2)	2,833(2)	Si(21)-C(212)	1,851(6)	O(2)-C(2)	1,283(2)
Si(1)-C(1)	1,9562(19)	Si(21)-C(211)	1,871(7)	C(11)-C(16)	1,394(3)
Si(1)-Si(11)	2,3608(8)	Si(21)-C(213)	1,886(4)	C(11)-C(12)	1,398(3)
Si(1)-Si(12)	2,3700(8)	Si(22)-C(221)	1,854(7)	C(12)-C(13)	1,390(3)
Si(1)-Si(13)	2,3763(8)	Si(22)-C(223)	1,883(3)	C(13)-C(14)	1,388(4)
Si(11)-C(113)	1,866(3)	Si(22)-C(222)	1,899(3)	C(14)-C(15)	1,389(4)
Si(11)-C(112)	1,873(3)	Si(23)-C(232)	1,838(5)	C(14)-C(141)	1,515(3)
Si(11)-C(111)	1,881(3)	Si(23)-C(231)	1,865(4)	C(15)-C(16)	1,387(3)
Si(12)-C(121)	1,862(2)	Si(23)-C(233)	1,876(4)	C(2)-N(2)	1,325(2)
Si(12)-C(123)	1,871(3)	Si(24)-C(241)	1,873(19)	N(2)-C(21)	1,408(2)
Si(12)-C(122)	1,880(3)	Si(24)-C(242)	1,881(16)	C(21)-C(26)	1,387(3)
Si(13)-C(132)	1,871(3)	Si(24)-C(243)	1,899(13)	C(21)-C(22)	1,399(3)

## E Anhang

Si(13)-C(131)	1,879(3)	Si(25)-C(251)	1,889(13)	C(22)-C(23)	1,387(3)
Si(13)-C(133)	1,884(3)	Si(25)-C(253)	1,892(16)	C(23)-C(24)	1,383(3)
Si(2)-C(2)	1,953(2)	Si(25)-C(252)	1,913(16)	C(24)-C(25)	1,389(3)
Si(2)-Si(25)	2,239(4)	Si(26)-C(263)	1,822(15)	C(24)-C(24A)	1,512(3)
Si(2)-Si(24)	2,290(3)	Si(26)-C(262)	1,855(14)	C(25)-C(26)	1,395(3)

Tabelle E.1.28. Bindungswinkel [°] von Verbindung 7.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
N(2)-Pb(1)-N(1)	97,19(6)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,26(4)	C(263)-Si(26)-C(261)	107,7(9)
N(2)-Pb(1)-O(2)	54,48(5)	C(2)-Si(2)-Si(23)	108,68(7)	C(262)-Si(26)-C(261)	108,2(8)
N(1)-Pb(1)-O(2)	84,86(6)	Si(25)-Si(2)-Si(23)	39,56(12)	C(263)-Si(26)-Si(2)	112,0(9)
N(2)-Pb(1)-O(1)	82,37(5)	Si(24)-Si(2)-Si(23)	84,53(11)	C(262)-Si(26)-Si(2)	107,5(7)
N(1)-Pb(1)-O(1)	53,57(5)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	106,91(4)	C(261)-Si(26)-Si(2)	111,8(6)
O(2)-Pb(1)-O(1)	116,21(5)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	111,87(4)	C(1)-O(1)-Pb(1)	91,95(11)
N(2)-Pb(1)-C(2)	27,66(5)	C(2)-Si(2)-Si(26)	103,30(11)	O(1)-C(1)-N(1)	115,41(17)
N(1)-Pb(1)-C(2)	92,48(6)	Si(25)-Si(2)-Si(26)	104,89(15)	O(1)-C(1)-Si(1)	114,13(13)
O(2)-Pb(1)-C(2)	26,89(5)	Si(24)-Si(2)-Si(26)	101,92(14)	N(1)-C(1)-Si(1)	130,23(15)
O(1)-Pb(1)-C(2)	101,37(5)	Si(22)-Si(2)-Si(26)	36,20(10)	C(1)-N(1)-C(11)	128,69(17)
C(1)-Si(1)-Si(11)	108,38(6)	Si(21)-Si(2)-Si(26)	75,96(9)	C(1)-N(1)-Pb(1)	99,05(12)
C(1)-Si(1)-Si(12)	102,78(6)	Si(23)-Si(2)-Si(26)	135,82(10)	C(11)-N(1)-Pb(1)	131,54(13)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	108,69(3)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,9(3)	C(2)-O(2)-Pb(1)	93,22(11)
C(1)-Si(1)-Si(13)	120,54(6)	C(212)-Si(21)-C(213)	107,4(3)	C(16)-C(11)-C(12)	119,00(19)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	107,92(3)	C(211)-Si(21)-C(213)	108,3(3)	C(16)-C(11)-N(1)	118,19(19)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,02(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	118,86(18)	C(12)-C(11)-N(1)	122,47(19)
C(113)-Si(11)-C(112)	108,55(13)	C(211)-Si(21)-Si(2)	105,6(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119,7(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	108,17(13)	C(213)-Si(21)-Si(2)	108,43(12)	C(14)-C(13)-C(12)	121,6(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,15(13)	C(221)-Si(22)-C(223)	109,3(3)	C(13)-C(14)-C(15)	118,0(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,06(9)	C(221)-Si(22)-C(222)	106,7(3)	C(13)-C(14)-C(141)	121,7(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,85(9)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,28(17)	C(15)-C(14)-C(141)	120,4(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	108,95(9)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110,8(2)	C(16)-C(15)-C(14)	121,5(2)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,96(12)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110,96(12)	C(15)-C(16)-C(11)	120,1(2)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,09(13)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,71(13)	O(2)-C(2)-N(2)	115,13(18)
C(123)-Si(12)-C(122)	109,25(17)	C(232)-Si(23)-C(231)	111,1(2)	O(2)-C(2)-Si(2)	112,47(14)
C(121)-Si(12)-Si(1)	113,73(8)	C(232)-Si(23)-C(233)	108,7(3)	N(2)-C(2)-Si(2)	132,36(15)
C(123)-Si(12)-Si(1)	108,87(11)	C(231)-Si(23)-C(233)	105,5(2)	O(2)-C(2)-Pb(1)	59,89(10)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,81(10)	C(232)-Si(23)-Si(2)	107,72(19)	N(2)-C(2)-Pb(1)	55,46(10)
C(132)-Si(13)-C(131)	109,64(13)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,02(17)	Si(2)-C(2)-Pb(1)	170,00(10)
C(132)-Si(13)-C(133)	106,94(13)	C(233)-Si(23)-Si(2)	114,86(15)	C(2)-N(2)-C(21)	127,20(17)
C(131)-Si(13)-C(133)	105,06(13)	C(241)-Si(24)-C(242)	105,2(13)	C(2)-N(2)-Pb(1)	96,88(12)
C(132)-Si(13)-Si(1)	114,42(9)	C(241)-Si(24)-C(243)	108,6(15)	C(21)-N(2)-Pb(1)	135,91(12)
C(131)-Si(13)-Si(1)	113,30(9)	C(242)-Si(24)-C(243)	104,8(8)	C(26)-C(21)-C(22)	118,18(18)
C(133)-Si(13)-Si(1)	106,81(9)	C(241)-Si(24)-Si(2)	117,8(15)	C(26)-C(21)-N(2)	123,09(18)
C(2)-Si(2)-Si(25)	101,77(12)	C(242)-Si(24)-Si(2)	110,9(7)	C(22)-C(21)-N(2)	118,58(18)
C(2)-Si(2)-Si(24)	124,27(11)	C(243)-Si(24)-Si(2)	108,7(6)	C(23)-C(22)-C(21)	120,56(19)
Si(25)-Si(2)-Si(24)	118,29(15)	C(251)-Si(25)-C(253)	106,0(9)	C(24)-C(23)-C(22)	121,6(2)
C(2)-Si(2)-Si(22)	100,73(7)	C(251)-Si(25)-C(252)	99,4(8)	C(23)-C(24)-C(25)	117,6(2)
Si(25)-Si(2)-Si(22)	70,08(12)	C(253)-Si(25)-C(252)	107,3(11)	C(23)-C(24)-C(24A)	121,3(2)
Si(24)-Si(2)-Si(22)	127,57(10)	C(251)-Si(25)-Si(2)	114,9(6)	C(25)-C(24)-C(24A)	121,0(2)
C(2)-Si(2)-Si(21)	119,22(7)	C(253)-Si(25)-Si(2)	110,5(9)	C(24)-C(25)-C(26)	121,5(2)
Si(25)-Si(2)-Si(21)	137,94(11)	C(252)-Si(25)-Si(2)	117,6(7)	C(21)-C(26)-C(25)	120,5(2)
Si(24)-Si(2)-Si(21)	28,82(11)	C(263)-Si(26)-C(262)	109,6(10)		

**E.3.8 [PbSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][S<sub>2</sub>CN(Et){Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]} · THF (8)**

Tabelle E.1.29. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 8

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>67</sub> Si <sub>8</sub> NOS <sub>2</sub> Pb
Molmasse	893,83 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 9,6648(3) Å, $\alpha$ = 109,612(3)° b = 14,6788(17) Å, $\beta$ = 97,223(3)° c = 17,488(2) Å, $\gamma$ = 96,439(4)°
Zellvolumen	2286,6(5) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,298 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,008 mm <sup>-1</sup>
F(000)	916
Messbereich	2,27° < $\theta$ < 28,57° -12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	26146 / 11070 [R(int) = 0,1847]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,57^\circ$	94,8 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	26146 / 0 / 344
GOF	0,908
Gütefaktoren [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0691, wR2 = 0,1346
(alle Daten)	R1 = 0,1720, wR2 = 0,1694
Extinktionskoeffizient	0,0044(4)
max./min. Differenzelektronendichte	1,966, -1,801 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.30. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) der Verbindung 8 mit THF.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	13584(1)	4044(1)	3602(1)	38(1)	35(1)	42(1)	35(1)	12(1)	2(1)	5(1)
Si(2)	11304(3)	14(2)	2637(2)	32(1)	31(2)	33(2)	31(1)	11(1)	5(1)	5(1)
Si(1)	13966(3)	4401(2)	2195(2)	34(1)	29(2)	36(2)	36(2)	10(1)	6(1)	3(1)
Si(23)	12541(4)	374(2)	3983(2)	43(1)	47(2)	48(2)	31(2)	13(1)	0(1)	9(2)
Si(11)	15651(4)	3438(2)	1671(2)	46(1)	39(2)	48(2)	52(2)	16(2)	14(2)	12(2)
Si(12)	12032(3)	4138(2)	1165(2)	45(1)	40(2)	51(2)	40(2)	16(2)	-1(2)	5(2)
Si(13)	15107(4)	6050(2)	2650(2)	49(1)	46(2)	36(2)	56(2)	10(2)	9(2)	-5(2)
Si(21)	12570(3)	-550(2)	1539(2)	43(1)	44(2)	50(2)	34(2)	9(2)	9(1)	13(2)
Si(22)	9290(3)	-1209(2)	2417(2)	41(1)	42(2)	35(2)	45(2)	13(1)	10(2)	2(1)
S(1)	13255(3)	1981(2)	2876(2)	41(1)	33(2)	41(2)	52(2)	17(1)	11(1)	9(1)
S(2)	10887(3)	3110(2)	3088(2)	40(1)	36(2)	34(2)	53(2)	15(1)	13(1)	10(1)
N(1)	10609(9)	1140(6)	2649(5)	34(2)	29(5)	35(5)	36(5)	13(4)	3(4)	-2(4)
C(12)	8515(13)	1043(9)	1605(6)	51(3)	45(7)	61(8)	39(6)	12(6)	-6(5)	9(6)
C(1)	11495(11)	2006(7)	2847(5)	31(2)	40(6)	33(6)	24(5)	19(4)	-3(4)	-2(5)
C(11)	9062(11)	1155(8)	2486(6)	38(3)	34(6)	35(6)	49(6)	17(5)	6(5)	13(5)
C(112)	16813(15)	3303(10)	2508(9)	68(4)	63(9)	66(9)	81(10)	29(8)	13(8)	22(7)
C(223)	9937(14)	-2354(9)	2450(9)	67(4)	56(9)	59(9)	88(10)	26(8)	12(8)	14(7)
C(211)	12295(15)	-1922(9)	1131(8)	70(4)	75(10)	67(9)	61(8)	7(7)	21(8)	29(8)
C(232)	12039(15)	-667(9)	4369(7)	61(4)	75(10)	72(9)	49(7)	34(7)	11(7)	21(8)
C(111)	14846(14)	2186(9)	935(8)	62(4)	60(9)	73(9)	59(8)	29(7)	8(7)	18(7)
C(222)	8140(12)	-851(9)	3230(7)	51(3)	44(7)	61(8)	56(7)	26(6)	14(6)	14(6)
C(231)	11931(19)	1460(9)	4672(7)	81(5)	158(17)	51(8)	34(7)	12(6)	28(8)	19(9)
C(221)	8149(13)	-1542(9)	1381(7)	54(3)	53(8)	51(7)	48(7)	11(6)	-1(6)	0(6)
C(121)	11024(15)	2886(11)	867(8)	79(5)	72(10)	100(11)	62(9)	48(9)	-12(7)	-36(9)
C(131)	15395(16)	6488(10)	1774(10)	84(5)	76(11)	59(9)	117(13)	42(9)	15(10)	-25(8)

C(233)	14544(17)	599(14)	4084(9)	96(6)	87(12)	144(15)	62(9)	55(10)	-17(9)	11(11)
C(212)	11872(14)	-126(10)	700(7)	65(4)	62(9)	81(10)	45(7)	15(7)	13(7)	7(7)
C(213)	14551(12)	-175(9)	1806(8)	57(3)	45(8)	61(8)	63(8)	16(7)	15(6)	9(6)
C(132)	16863(14)	6207(10)	3310(9)	77(4)	58(9)	63(9)	84(10)	5(8)	-10(8)	-6(7)
C(122)	12626(19)	4253(11)	220(8)	91(5)	120(15)	84(11)	48(8)	14(8)	-10(9)	-11(10)
C(133)	14055(18)	6934(10)	3263(11)	94(6)	98(13)	44(9)	139(15)	23(9)	53(12)	9(8)
C(123)	10831(16)	5059(13)	1527(10)	105(6)	69(11)	119(14)	101(12)	7(11)	-30(9)	60(10)
C(113)	16792(15)	3998(10)	1092(9)	76(5)	79(11)	58(9)	99(11)	21(8)	53(9)	18(8)
<b>kokristallisiertes THF</b>										
O(3)	12059(10)	5552(6)	4197(5)	71(3)	74(7)	58(6)	63(6)	-2(5)	-8(5)	35(5)
C(31)	10755(16)	5755(11)	3982(8)	80(5)	74(11)	91(11)	57(8)	4(8)	-9(8)	41(9)
C(32)	10355(19)	6520(14)	4632(11)	115(7)	90(14)	115(15)	95(13)	-30(11)	8(11)	53(11)
C(33)	11710(20)	6957(12)	5225(9)	93(5)	138(17)	81(11)	60(9)	18(9)	30(11)	29(11)
C(34)	12530(20)	6126(12)	5042(8)	95(6)	129(15)	89(12)	48(8)	-1(8)	-17(9)	56(11)

Tabelle E.1.31. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von Verbindung 8 mit THF.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-S(2)	2,695(3)	Si(11)-C(112)	1,809(14)	Si(22)-C(221)	1,876(11)
Pb(1)-Si(1)	2,742(3)	Si(11)-C(111)	1,865(13)	Si(22)-C(222)	1,886(11)
Pb(1)-S(1)	2,825(3)	Si(11)-C(113)	1,885(13)	S(1)-C(1)	1,700(11)
Si(2)-N(1)	1,848(9)	Si(12)-C(121)	1,851(13)	S(2)-C(1)	1,722(10)
Si(2)-Si(23)	2,360(4)	Si(12)-C(122)	1,869(15)	N(1)-C(1)	1,362(12)
Si(2)-Si(21)	2,370(4)	Si(12)-C(123)	1,882(14)	N(1)-C(11)	1,490(12)
Si(2)-Si(22)	2,392(4)	Si(13)-C(133)	1,871(14)	O(3)-C(31)	1,364(15)
Si(1)-Si(12)	2,326(4)	Si(13)-C(132)	1,873(14)	O(3)-C(34)	1,417(15)
Si(1)-Si(11)	2,347(4)	Si(13)-C(131)	1,888(15)	C(12)-C(11)	1,513(14)
Si(1)-Si(13)	2,366(4)	Si(21)-C(212)	1,858(13)	C(31)-C(32)	1,433(18)
Si(23)-C(231)	1,855(13)	Si(21)-C(211)	1,872(13)	C(33)-C(32)	1,49(2)
Si(23)-C(233)	1,903(16)	Si(21)-C(213)	1,885(12)	C(33)-C(34)	1,49(2)
Si(23)-C(232)	1,907(12)	Si(22)-C(223)	1,874(13)		

Tabelle E.1.32. Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von Verbindung 8 mit THF.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
S(2)-Pb(1)-Si(1)	97,80(9)	C(112)-Si(11)-C(113)	107,4(7)	C(213)-Si(21)-Si(2)	116,1(4)
S(2)-Pb(1)-S(1)	64,85(8)	C(111)-Si(11)-C(113)	105,8(6)	C(223)-Si(22)-C(221)	106,7(6)
Si(1)-Pb(1)-S(1)	95,60(8)	C(112)-Si(11)-Si(1)	109,9(5)	C(223)-Si(22)-C(222)	107,3(6)
N(1)-Si(2)-Si(23)	105,6(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	113,1(4)	C(221)-Si(22)-C(222)	108,2(6)
N(1)-Si(2)-Si(21)	111,6(3)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,5(4)	C(223)-Si(22)-Si(2)	108,2(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	116,96(16)	C(121)-Si(12)-C(122)	107,3(7)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,8(4)
N(1)-Si(2)-Si(22)	106,3(3)	C(121)-Si(12)-C(123)	109,2(8)	C(222)-Si(22)-Si(2)	113,3(4)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,58(15)	C(122)-Si(12)-C(123)	108,6(8)	C(1)-S(1)-Pb(1)	85,3(3)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,17(15)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110,7(5)	C(1)-S(2)-Pb(1)	89,1(4)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	110,32(16)	C(122)-Si(12)-Si(1)	110,6(5)	C(1)-N(1)-C(11)	117,2(8)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	109,87(17)	C(123)-Si(12)-Si(1)	110,4(5)	C(1)-N(1)-Si(2)	121,0(7)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	106,07(16)	C(133)-Si(13)-C(132)	107,9(8)	C(11)-N(1)-Si(2)	121,7(6)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	119,77(14)	C(133)-Si(13)-C(131)	104,0(7)	C(31)-O(3)-C(34)	106,7(10)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	104,56(13)	C(132)-Si(13)-C(131)	108,5(7)	N(1)-C(1)-S(1)	118,1(7)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,32(13)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,9(5)	N(1)-C(1)-S(2)	122,0(8)
C(231)-Si(23)-C(233)	110,5(8)	C(132)-Si(13)-Si(1)	110,2(5)	S(1)-C(1)-S(2)	119,9(6)
C(231)-Si(23)-C(232)	105,9(6)	C(131)-Si(13)-Si(1)	113,0(5)	N(1)-C(11)-C(12)	113,1(9)
C(233)-Si(23)-C(232)	107,9(7)	C(212)-Si(21)-C(211)	108,7(6)	O(3)-C(31)-C(32)	112,8(12)
C(231)-Si(23)-Si(2)	107,5(5)	C(212)-Si(21)-C(213)	109,3(6)	C(32)-C(33)-C(34)	102,6(14)
C(233)-Si(23)-Si(2)	114,4(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	104,2(6)	O(3)-C(34)-C(33)	106,2(12)

## E Anhang

---

C(232)-Si(23)-Si(2)	110,4(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	108,3(4)	C(31)-C(32)-C(33)	103,1(14)
C(112)-Si(11)-C(111)	107,9(6)	C(211)-Si(21)-Si(2)	109,9(4)		

---

**E.3.9 [Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>][SCNEt] (9)**Tabelle E.1.33. **Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 9**

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>59</sub> Si <sub>8</sub> NSPb
Molmasse	789,66 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 12,501(4) Å, $\alpha$ = 87.529(2)° b = 17.699(6)Å, $\beta$ = 74.228(3)° c = 18.973(6)Å, $\gamma$ = 86.770(2)°
Zellvolumen	4032(2) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,301 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,485 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1608
Kristallgröße	0,28 x 0,25 x 0,1 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,27° < $\theta$ < 27,96° -16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	73682 / 18905 [R(int) = 0,0545]
Vollständigkeit bis $\theta = 27,96^\circ$	97,5 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen /Parameter	18905 / 38 / 627
GOF	1,026
Gütefaktoren [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0385, wR2 = 0,0871
(alle Daten)	R1 = 0,0603, wR2 = 0,0953
max./min. Differenzelektronendichte	2,237, -0,857 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.34. **Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von 2 Molekülen der Verbindung 9, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.**

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
<b>Molekül A</b>											
Pb(1)	6601(1)	6503(1)	2890(1)	28(1)	28(1)	26(1)	33(1)	-4(1)	-12(1)	1(1)	
Si(1)	6410(1)	5379(1)	1992(1)	29(1)	26(1)	30(1)	29(1)	-5(1)	-7(1)	-4(1)	
Si(2)	8508(1)	6369(1)	3336(1)	28(1)	25(1)	32(1)	27(1)	-2(1)	-8(1)	-3(1)	
Si(11)	7935(1)	5329(1)	951(1)	35(1)	30(1)	45(1)	28(1)	-6(1)	-7(1)	-5(1)	
Si(12)	5840(1)	4157(1)	2417(1)	41(1)	36(1)	31(1)	54(1)	-7(1)	-4(1)	-8(1)	
Si(13)	4920(1)	5972(1)	1621(1)	44(1)	32(1)	62(1)	42(1)	-9(1)	-17(1)	0(1)	
Si(21)	9932(1)	5435(1)	2963(1)	36(1)	29(1)	40(1)	39(1)	-4(1)	-10(1)	4(1)	
Si(22)	9220(1)	7571(1)	2980(1)	37(1)	34(1)	35(1)	42(1)	-2(1)	-11(1)	-8(1)	
Si(23)	7957(1)	6319(1)	4623(1)	39(1)	42(1)	50(1)	26(1)	-4(1)	-11(1)	-4(1)	
C(111)	7521(5)	5143(4)	97(3)	58(2)	53(4)	90(5)	29(3)	-11(3)	-6(3)	-13(3)	
C(112)	8605(5)	6266(3)	829(3)	50(1)	46(3)	60(3)	44(3)	2(3)	-9(3)	-16(3)	
C(113)	8993(5)	4561(3)	1032(4)	53(2)	41(3)	58(3)	55(4)	-14(3)	-4(3)	6(3)	
C(121)	6180(6)	3505(3)	1620(4)	64(2)	60(4)	45(3)	78(5)	-22(3)	2(4)	-19(3)	
C(122)	4303(5)	4162(3)	2837(4)	52(2)	37(3)	46(3)	65(4)	-3(3)	0(3)	-15(2)	
C(123)	6517(6)	3739(3)	3117(4)	64(2)	66(4)	38(3)	90(5)	11(3)	-28(4)	-9(3)	
C(131)	3712(4)	6167(3)	2433(3)	49(1)	33(3)	46(3)	68(4)	-15(3)	-13(3)	8(2)	
C(132)	5356(6)	6898(4)	1143(4)	69(2)	58(4)	79(5)	70(5)	23(4)	-23(4)	9(3)	
C(133)	4380(6)	5397(5)	994(5)	89(3)	56(4)	144(7)	84(6)	-55(5)	-39(4)	-2(5)	
C(211)	10815(5)	5630(4)	2012(3)	51(1)	37(3)	72(4)	43(3)	-9(3)	-7(3)	2(3)	
C(212)	10897(5)	5369(4)	3573(4)	60(2)	39(3)	81(4)	60(4)	3(3)	-20(3)	11(3)	
C(213)	9309(6)	4487(3)	3019(4)	61(2)	64(4)	37(3)	76(5)	-6(3)	-9(4)	-2(3)	
C(221)	9329(6)	7807(3)	1993(3)	62(2)	84(5)	51(3)	47(4)	4(3)	-11(3)	-21(3)	

## E Anhang

C(222)	8295(6)	8335(3)	3515(4)	55(2)	68(4)	38(3)	58(4)	-9(3)	-15(3)	1(3)	
C(223)	10632(6)	7647(4)	3125(5)	72(2)	51(4)	64(4)	109(6)	4(4)	-34(4)	-21(3)	
C(231)	7680(5)	5315(3)	4955(3)	53(2)	57(4)	63(4)	39(3)	15(3)	-15(3)	-7(3)	
C(232)	6663(6)	6937(4)	5005(3)	60(2)	61(4)	74(4)	42(4)	-22(3)	-3(3)	1(3)	
C(233)	9046(6)	6647(4)	5033(4)	61(2)	68(4)	77(4)	47(4)	-13(3)	-28(3)	-8(3)	
S(1A)	5250(140)	5550(90)	4080(110)	54(1)	49(1)	63(3)	45(1)	4(2)	-1(1)	-10(2)	0,27560
C(1A)	4340(50)	6150(30)	4500(30)	53(4)	50(6)	66(4)	40(10)	2(6)	-6(5)	-15(4)	0,27560
N(1A)	3738(18)	6614(11)	4825(14)	63(7)							0,27560
C(11A)	2890(20)	7168(17)	5185(19)	89(10)							0,27560
C(12A)	1830(30)	7070(30)	5050(30)	123(16)							0,27560
S(1B)	5260(50)	5560(30)	4080(40)	54(1)							0,72440
C(1B)	4203(16)	6139(12)	4331(9)	53(4)	49(1)	63(3)	45(1)	4(2)	-1(1)	-10(2)	0,72440
N(1B)	3432(8)	6549(5)	4520(6)	71(3)	50(6)	66(4)	40(10)	2(6)	-6(5)	-15(4)	0,72440
C(11B)	2393(11)	6988(8)	4694(7)	83(4)	68(7)	106(8)	69(8)	-1(6)	-13(6)	15(6)	0,72440
C(12B)	2109(15)	7312(9)	5410(8)	115(6)	119(12)	119(11)	86(10)	-12(8)	-3(9)	42(9)	0,72440

### Molekül B

Pb(2)	2222(1)	9914(1)	2204(1)	29(1)	30(1)	29(1)	33(1)	0(1)	-13(1)	-2(1)	
Si(3)	1427(1)	11230(1)	1691(1)	30(1)	28(1)	32(1)	29(1)	1(1)	-8(1)	2(1)	
Si(4)	3610(1)	10123(1)	3061(1)	25(1)	25(1)	25(1)	25(1)	0(1)	-7(1)	-1(1)	
Si(31)	1969(1)	12455(1)	1804(1)	37(1)	41(1)	32(1)	39(1)	4(1)	-13(1)	-1(1)	
Si(32)	1530(1)	11079(1)	450(1)	43(1)	46(1)	55(1)	30(1)	-3(1)	-14(1)	5(1)	
Si(33)	-466(1)	11118(1)	2305(1)	38(1)	26(1)	48(1)	40(1)	3(1)	-9(1)	-1(1)	
Si(41)	4538(1)	8927(1)	3048(1)	34(1)	33(1)	28(1)	42(1)	0(1)	-12(1)	3(1)	
Si(42)	2440(1)	10256(1)	4250(1)	33(1)	33(1)	40(1)	25(1)	0(1)	-6(1)	2(1)	
Si(43)	5004(1)	10995(1)	2863(1)	33(1)	32(1)	34(1)	34(1)	4(1)	-12(1)	-9(1)	
C(311)	1602(6)	12729(3)	2784(3)	53(2)	67(4)	47(3)	47(4)	-6(3)	-16(3)	0(3)	
C(312)	1267(6)	13172(3)	1303(4)	60(2)	79(5)	40(3)	61(4)	14(3)	-25(4)	5(3)	
C(313)	3511(5)	12531(4)	1393(4)	63(2)	48(4)	68(4)	72(5)	9(3)	-14(3)	-17(3)	
C(321)	342(6)	11606(4)	179(4)	62(2)	77(5)	70(4)	49(4)	3(3)	-36(4)	12(3)	
C(322)	1483(6)	10059(4)	232(4)	67(2)	80(5)	68(4)	67(5)	-27(3)	-42(4)	18(4)	
C(323)	2837(6)	11452(5)	-148(4)	75(2)	69(5)	110(6)	37(4)	4(4)	-1(3)	1(4)	
C(331)	-1044(5)	10309(3)	1941(4)	56(2)	42(3)	64(4)	65(4)	1(3)	-18(3)	-14(3)	
C(332)	-667(5)	10899(5)	3304(4)	65(2)	37(3)	111(6)	45(4)	10(4)	-6(3)	-8(3)	
C(333)	-1324(5)	11998(4)	2228(4)	61(2)	33(3)	66(4)	79(5)	1(3)	-7(3)	9(3)	
C(411)	5903(5)	8886(3)	2328(3)	49(1)	37(3)	53(3)	50(4)	-3(3)	-1(3)	12(2)	
C(412)	4826(5)	8638(3)	3941(3)	53(2)	52(4)	50(3)	53(4)	10(3)	-16(3)	14(3)	
C(413)	3667(6)	8181(3)	2847(5)	66(2)	64(4)	35(3)	109(6)	-12(3)	-40(4)	1(3)	
C(421)	1572(5)	11163(3)	4343(3)	47(1)	42(3)	48(3)	50(3)	-8(2)	-11(3)	9(2)	
C(422)	1480(5)	9453(3)	4474(4)	58(2)	52(4)	53(3)	55(4)	6(3)	10(3)	-9(3)	
C(423)	3229(6)	10278(4)	4957(3)	60(2)	61(4)	90(5)	31(3)	-13(3)	-20(3)	21(3)	
C(431)	4430(6)	11962(3)	3161(4)	57(2)	70(4)	38(3)	65(4)	-9(3)	-19(3)	-13(3)	
C(432)	5979(5)	10718(4)	3435(4)	54(2)	42(3)	71(4)	54(4)	11(3)	-22(3)	-18(3)	
C(433)	5828(5)	11041(3)	1880(3)	49(1)	43(3)	59(3)	42(3)	12(3)	-8(3)	-14(3)	
S(2)	4254(1)	9794(1)	988(1)	58(1)	47(1)	82(1)	41(1)	-13(1)	-6(1)	6(1)	
C(2)	3939(5)	9083(4)	613(3)	53(2)	50(4)	70(4)	34(3)	-7(3)	-7(3)	21(3)	
N(2)	3750(5)	8562(4)	332(3)	72(2)	75(4)	79(4)	59(4)	-21(3)	-14(3)	13(3)	
C(21)	3337(8)	7950(5)	20(5)	88(3)	107(7)	94(6)	59(5)	-11(4)	-11(5)	-22(5)	
C(22)	2387(8)	7615(6)	540(7)	120(4)	76(6)	131(9)	154(11)	8(8)	-31(7)	-21(6)	

Tabelle E.1.35. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von Verbindung 9.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-Si(2)	2,7324(15)	Si(22)-C(222)	1,871(6)	Si(33)-C(331)	1,877(6)
Pb(1)-Si(1)	2,7358(14)	Si(22)-C(223)	1,872(7)	Si(41)-C(412)	1,871(6)
Pb(1)-S(1B)	2,93(8)	Si(23)-C(233)	1,870(6)	Si(41)-C(413)	1,872(6)
Pb(1)-S(1A)	3,0(2)	Si(23)-C(231)	1,879(6)	Si(41)-C(411)	1,873(6)

Si(1)-Si(11)	2,3438(19)	Si(23)-C(232)	1,890(6)	Si(42)-C(423)	1,871(6)
Si(1)-Si(13)	2,345(2)	Pb(2)-Si(3)	2,7265(14)	Si(42)-C(422)	1,872(6)
Si(1)-Si(12)	2,3556(19)	Pb(2)-Si(4)	2,7299(14)	Si(42)-C(421)	1,873(5)
Si(2)-Si(21)	2,3439(18)	Pb(2)-S(2)	2,9354(17)	Si(43)-C(431)	1,868(6)
Si(2)-Si(23)	2,348(2)	Si(3)-Si(31)	2,344(2)	Si(43)-C(433)	1,870(6)
Si(2)-Si(22)	2,3530(19)	Si(3)-Si(32)	2,349(2)	Si(43)-C(432)	1,874(6)
Si(11)-C(113)	1,874(6)	Si(3)-Si(33)	2,352(2)	S(1A)-C(1A)	1,59(2)
Si(11)-C(111)	1,876(6)	Si(4)-Si(43)	2,3353(18)	C(1A)-N(1A)	1,152(19)
Si(11)-C(112)	1,878(6)	Si(4)-Si(42)	2,3440(19)	N(1A)-C(11A)	1,446(19)
Si(12)-C(123)	1,865(7)	Si(4)-Si(41)	2,3542(17)	C(11A)-C(12A)	1,44(2)
Si(12)-C(122)	1,869(6)	Si(31)-C(311)	1,869(6)	S(1B)-C(1B)	1,60(3)
Si(12)-C(121)	1,883(6)	Si(31)-C(312)	1,872(6)	C(1B)-N(1B)	1,158(14)
Si(13)-C(131)	1,870(6)	Si(31)-C(313)	1,883(7)	N(1B)-C(11B)	1,441(15)
Si(13)-C(132)	1,874(7)	Si(32)-C(323)	1,856(7)	C(11B)-C(12B)	1,442(19)
Si(13)-C(133)	1,877(7)	Si(32)-C(322)	1,877(7)	S(2)-C(2)	1,591(8)
Si(21)-C(211)	1,871(6)	Si(32)-C(321)	1,885(6)	C(2)-N(2)	1,152(8)
Si(21)-C(213)	1,876(6)	Si(33)-C(333)	1,865(6)	N(2)-C(21)	1,440(10)
Si(21)-C(212)	1,881(6)	Si(33)-C(332)	1,870(7)	C(21)-C(22)	1,459(12)
Si(22)-C(221)	1,869(7)				

Tabelle E.1.36. Bindungswinkel [°] von Verbindung 9.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	113,81(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,9(2)	C(323)-Si(32)-Si(3)	110,8(3)
Si(2)-Pb(1)-S(1B)	96,6(17)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,4(2)	C(322)-Si(32)-Si(3)	111,9(2)
Si(1)-Pb(1)-S(1B)	85,4(14)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,9(2)	C(321)-Si(32)-Si(3)	111,8(2)
Si(2)-Pb(1)-S(1A)	97(4)	C(221)-Si(22)-C(222)	106,2(3)	C(333)-Si(33)-C(332)	107,0(3)
Si(1)-Pb(1)-S(1A)	85(4)	C(221)-Si(22)-C(223)	107,8(4)	C(333)-Si(33)-C(331)	109,0(3)
S(1B)-Pb(1)-S(1A)	0(4)	C(222)-Si(22)-C(223)	107,1(3)	C(332)-Si(33)-C(331)	106,0(3)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	106,73(8)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,1(2)	C(333)-Si(33)-Si(3)	112,8(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	111,32(7)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,4(2)	C(332)-Si(33)-Si(3)	111,4(2)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,71(8)	C(223)-Si(22)-Si(2)	112,0(2)	C(331)-Si(33)-Si(3)	110,4(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	111,00(6)	C(233)-Si(23)-C(231)	107,3(3)	C(412)-Si(41)-C(413)	106,4(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	95,75(6)	C(233)-Si(23)-C(232)	106,3(3)	C(412)-Si(41)-C(411)	107,2(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	123,69(7)	C(231)-Si(23)-C(232)	109,0(3)	C(413)-Si(41)-C(411)	107,6(3)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	107,00(7)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,7(2)	C(412)-Si(41)-Si(4)	113,55(19)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	109,49(7)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,4(2)	C(413)-Si(41)-Si(4)	110,0(2)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	106,78(7)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,9(2)	C(411)-Si(41)-Si(4)	111,86(19)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	125,15(6)	Si(3)-Pb(2)-Si(4)	113,67(4)	C(423)-Si(42)-C(422)	109,3(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	106,64(6)	Si(3)-Pb(2)-S(2)	95,01(5)	C(423)-Si(42)-C(421)	105,5(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	100,51(6)	Si(4)-Pb(2)-S(2)	85,75(5)	C(422)-Si(42)-C(421)	108,1(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	106,2(3)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	107,34(7)	C(423)-Si(42)-Si(4)	112,7(2)
C(113)-Si(11)-C(112)	109,0(3)	Si(31)-Si(3)-Si(33)	110,14(7)	C(422)-Si(42)-Si(4)	109,2(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,5(3)	Si(32)-Si(3)-Si(33)	104,67(8)	C(421)-Si(42)-Si(4)	111,9(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	112,3(2)	Si(31)-Si(3)-Pb(2)	126,81(7)	C(431)-Si(43)-C(433)	109,6(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,5(2)	Si(32)-Si(3)-Pb(2)	107,74(6)	C(431)-Si(43)-C(432)	105,1(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	108,1(2)	Si(33)-Si(3)-Pb(2)	97,99(6)	C(433)-Si(43)-C(432)	108,3(3)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,2(3)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	108,93(7)	C(431)-Si(43)-Si(4)	112,0(2)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,9(3)	Si(43)-Si(4)-Si(41)	105,20(7)	C(433)-Si(43)-Si(4)	111,6(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	107,6(3)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	106,29(7)	C(432)-Si(43)-Si(4)	109,9(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	113,8(2)	Si(43)-Si(4)-Pb(2)	127,31(6)	C(1A)-S(1A)-Pb(1)	101(9)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,96(19)	Si(42)-Si(4)-Pb(2)	105,21(6)	N(1A)-C(1A)-S(1A)	175(10)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,1(2)	Si(41)-Si(4)-Pb(2)	102,17(6)	C(1A)-N(1A)-C(11A)	173(4)
C(131)-Si(13)-C(132)	108,1(3)	C(311)-Si(31)-C(312)	107,4(3)	N(1A)-C(11A)-C(12A)	113(3)
C(131)-Si(13)-C(133)	106,1(3)	C(311)-Si(31)-C(313)	109,2(3)	C(1B)-S(1B)-Pb(1)	98(3)
C(132)-Si(13)-C(133)	108,3(4)	C(312)-Si(31)-C(313)	106,6(3)	N(1B)-C(1B)-S(1B)	179(4)

## E Anhang

---

C(131)-Si(13)-Si(1)	110,5(2)	C(311)-Si(31)-Si(3)	111,4(2)	C(1B)-N(1B)-C(11B)	171,2(14)
C(132)-Si(13)-Si(1)	109,5(2)	C(312)-Si(31)-Si(3)	111,3(2)	C(12B)-C(11B)-N(1B)	113,8(12)
C(133)-Si(13)-Si(1)	114,2(3)	C(313)-Si(31)-Si(3)	110,8(2)	C(2)-S(2)-Pb(2)	97,6(2)
C(211)-Si(21)-C(213)	110,1(3)	C(323)-Si(32)-C(322)	108,0(4)	N(2)-C(2)-S(2)	177,6(6)
C(211)-Si(21)-C(212)	106,4(3)	C(323)-Si(32)-C(321)	107,1(3)	C(2)-N(2)-C(21)	171,2(7)
C(213)-Si(21)-C(212)	106,9(3)	C(322)-Si(32)-C(321)	107,1(3)	N(2)-C(21)-C(22)	111,8(7)

---

**E.3.10 [K(Et<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN] (10)**Tabelle E.1.37. **Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 10**

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>99</sub> Si <sub>8</sub> NO <sub>4,50</sub> KPb
Molmasse	1101,18 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Metrik	a = 23,1854(11) Å, α = 90° b = 40,8941(18) Å, β = 101,882(3)° c = 20,5131(9) Å, γ = 90°
Zellvolumen	19032,4(15) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	12, 1,153 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,906 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6924
Kristallgröße	0,35 x 0,20 x 0,15 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,27° < θ < 25,00° -16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	164376 / 33501 [R(int) = 0,2627]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,9 %
Max., min. Transmission	0,6697, 0,4295
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen /Parameter	33501 / 99 / 1424
GOF	0,845
Gütefaktoren [I>2σ(I)]	R1 = 0,0687, wR2 = 0,1421
(alle Daten)	R1 = 0,2017, wR2 = 0,1836
max./min. Differenzelektronendichte	1,1911, -1,089 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.38. **Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von 3 Molekülen der Verbindung 10 mit 13,5 Molekülen Diethylether, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.**

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
<b>Molekül A</b>											
Pb(1)	2511(1)	3209(1)	1566(1)	50(1)	47(1)	42(1)	62(1)	4(1)	12(1)	1(1)	
Si(8)	3453(2)	2807(1)	2033(2)	52(1)	46(2)	42(2)	70(2)	-1(2)	14(2)	8(2)	
Si(81)	4206(2)	3176(1)	2001(3)	89(2)	47(3)	60(3)	156(5)	6(3)	15(3)	-2(2)	
Si(82)	3682(2)	2559(1)	3093(2)	88(1)	65(3)	103(4)	93(3)	31(3)	12(2)	12(3)	
Si(83)	3509(2)	2402(1)	1253(2)	89(1)	89(3)	79(3)	97(3)	-24(3)	17(3)	14(3)	
C(811)	4972(5)	3030(3)	2330(7)	81(4)	50(9)	87(12)	105(11)	6(9)	10(8)	-11(8)	
C(812)	4107(7)	3567(4)	2388(10)	144(8)	67(11)	105(15)	260(20)	-98(15)	37(13)	-55(11)	
C(813)	4187(8)	3276(5)	1045(9)	146(8)	114(15)	172(19)	168(18)	106(16)	67(13)	7(14)	
C(821)	4363(7)	2289(4)	3209(8)	122(7)	92(13)	103(14)	173(17)	57(13)	32(12)	49(11)	
C(822)	3067(9)	2309(5)	3268(9)	172(10)	170(20)	210(20)	135(17)	71(17)	36(15)	-78(19)	
C(823)	3843(9)	2901(5)	3751(8)	174(10)	230(30)	160(20)	103(15)	-58(14)	-26(15)	81(19)	
C(831)	3083(9)	2021(3)	1450(10)	146(8)	180(20)	45(11)	230(20)	-43(13)	80(17)	-28(12)	
C(832)	3185(8)	2549(4)	394(6)	111(6)	179(19)	91(13)	70(11)	5(10)	44(11)	6(13)	
C(833)	4289(7)	2266(4)	1235(9)	142(8)	100(14)	131(17)	200(20)	-66(15)	49(14)	39(13)	
Si(9)	1437(2)	2951(1)	1668(2)	51(1)	43(2)	41(2)	69(2)	-2(2)	7(2)	-2(2)	
Si(91)	901(2)	3427(1)	1810(2)	69(1)	49(2)	64(3)	93(3)	-11(2)	16(2)	8(2)	
Si(92)	1067(2)	2767(1)	575(2)	79(1)	64(3)	78(3)	86(3)	-28(3)	-5(2)	5(2)	
Si(93)	1212(2)	2569(1)	2415(3)	97(2)	77(3)	89(4)	123(4)	44(3)	17(3)	-5(3)	
C(911)	1144(6)	3783(3)	1348(7)	87(5)	113(13)	45(9)	115(12)	24(9)	51(10)	34(9)	
C(912)	86(6)	3382(4)	1478(8)	114(6)	44(9)	110(15)	170(17)	-29(12)	-19(9)	9(9)	
C(913)	1027(6)	3544(3)	2726(7)	82(5)	80(10)	57(10)	115(12)	-36(9)	32(9)	-13(8)	
C(921)	1180(9)	3081(4)	-31(7)	143(8)	210(20)	124(17)	77(12)	20(12)	-25(12)	-26(16)	

## E Anhang

C(922)	267(7)	2661(5)	387(9)	163(9)	83(13)	190(20)	210(20)	-124(18)	5(13)	-23(14)	
C(923)	1431(7)	2385(4)	386(8)	118(7)	93(13)	120(15)	131(15)	-57(12)	-3(11)	23(12)	
C(931)	377(8)	2532(5)	2326(12)	197(12)	108(16)	180(20)	330(30)	120(20)	96(19)	-23(16)	
C(932)	1557(8)	2679(4)	3310(7)	141(8)	200(20)	150(18)	87(13)	48(13)	53(13)	41(16)	
C(933)	1478(8)	2155(4)	2262(9)	138(7)	164(19)	80(14)	148(17)	28(12)	-15(14)	-25(13)	
C(1)	2636(6)	3467(4)	2601(7)	75(5)	53(9)	90(12)	88(11)	51(11)	30(8)	31(10)	
N(1)	2684(5)	3647(3)	3053(6)	81(4)	74(8)	96(11)	88(9)	-25(8)	48(7)	-11(8)	
K(4)	2748(1)	4056(1)	4145(1)	59(1)	62(2)	45(2)	71(2)	-3(2)	19(2)	-5(2)	
<b>kokristallisierter Diethylether</b>											
C(221)	1886(12)	3409(4)	4780(13)	175(12)	260(30)	35(13)	270(30)	-7(15)	140(30)	-66(16)	
C(222)	2365(9)	3271(4)	4578(9)	110(6)	159(19)	54(12)	111(15)	23(10)	16(13)	-9(12)	
C(223)	1301(10)	3942(7)	4699(15)	236(16)	150(20)	220(30)	410(40)	-20(30)	210(30)	20(20)	
C(224)	1268(11)	4286(6)	4543(19)	300(20)	140(20)	79(18)	710(70)	-60(30)	130(30)	1(18)	
O(42)	1834(5)	3757(3)	4603(6)	119(4)	116(10)	108(10)	142(10)	-5(8)	47(8)	-32(8)	
C(211)	4097(14)	3683(9)	5282(18)	230(20)	140(20)	190(30)	340(50)	100(40)	-40(30)	70(20)	
C(212)	4137(17)	3669(10)	4644(15)	260(20)	250(40)	290(40)	220(40)	-40(40)	-10(30)	100(30)	
C(213)	3423(14)	3968(7)	6035(14)	200(16)	280(40)	150(30)	130(20)	30(20)	-50(30)	-140(30)	
C(214)	2864(12)	4131(6)	5941(10)	172(12)	230(30)	220(30)	73(15)	4(16)	35(17)	20(20)	
O(41)	3556(8)	3881(3)	5345(8)	156(6)	204(17)	105(11)	127(12)	-17(9)	-40(11)	-19(11)	
C(441)	4086(16)	4645(5)	4777(17)	229(16)	320(50)	62(15)	280(40)	10(20)	0(30)	-60(20)	
C(442)	4485(16)	4547(11)	5103(16)	370(30)	290(50)	610(90)	150(30)	20(40)	-70(30)	160(50)	
C(443)	3707(19)	4635(7)	3400(20)	380(40)	570(70)	120(30)	630(80)	-90(40)	520(70)	-110(30)	
C(444)	3651(8)	4369(6)	3067(9)	150(9)	106(15)	240(30)	111(15)	-54(18)	42(12)	-48(18)	
O(44)	3699(7)	4473(4)	4078(9)	167(6)	187(15)	134(13)	200(16)	-48(12)	82(13)	-60(11)	
C(231)	1530(20)	4442(10)	2710(30)	360(40)	470(90)	160(30)	370(50)	-20(30)	-120(60)	-180(50)	
C(232)	1887(13)	4526(8)	2460(30)	360(50)	130(30)	140(30)	670(100)	-220(50)	-220(40)	50(30)	
C(233)	2049(12)	4878(5)	3690(13)	175(11)	220(30)	52(15)	280(30)	6(18)	110(30)	17(16)	
C(234)	2454(10)	4932(5)	4350(10)	143(9)	180(20)	95(16)	140(19)	-42(14)	11(16)	-19(16)	
O(43)	2096(6)	4544(3)	3444(7)	142(5)	153(12)	88(10)	176(13)	5(9)	15(10)	40(9)	
<b>Molekül B</b>											
Pb(2A)	2549(1)	5144(1)	6604(1)	51(1)	50(1)	43(1)	59(1)	-7(1)	8(1)	-1(1)	0,94147
Pb(2B)	2485(2)	5559(2)	7690(3)	51(3)	32(5)	62(6)	62(6)	3(5)	16(4)	-7(4)	0,05853
Si(5)	1474(1)	5407(1)	6711(2)	62(1)	47(2)	53(3)	84(3)	9(2)	8(2)	3(2)	
Si(51)	1092(2)	5524(1)	5565(2)	99(2)	69(3)	116(4)	99(4)	34(3)	-10(3)	-3(3)	
Si(52)	942(2)	4946(1)	6932(2)	82(1)	66(3)	65(3)	112(4)	17(3)	10(2)	-14(2)	
Si(53)	1238(2)	5836(1)	7310(3)	102(2)	91(4)	69(3)	140(5)	-27(3)	12(3)	14(3)	
Si(6)	3504(1)	5533(1)	7149(2)	48(1)	49(2)	44(2)	49(2)	1(2)	7(2)	-4(2)	
Si(61)	4251(2)	5135(1)	7468(2)	61(1)	54(2)	60(3)	70(3)	5(2)	16(2)	1(2)	
Si(62)	3610(2)	5894(1)	8029(2)	78(1)	85(3)	67(3)	83(3)	-16(2)	18(2)	-4(3)	
Si(63)	3735(2)	5804(1)	6233(2)	73(1)	72(3)	73(3)	72(3)	16(2)	11(2)	-13(2)	
C(511)	1057(9)	5136(5)	5054(8)	161(9)	200(20)	210(20)	73(13)	-17(14)	15(13)	44(18)	
C(512)	311(7)	5684(4)	5402(8)	132(7)	90(13)	154(18)	132(15)	59(13)	-20(11)	19(13)	
C(513)	1557(8)	5821(6)	5224(10)	209(13)	128(18)	280(30)	190(20)	160(20)	-27(15)	-90(20)	
C(521)	1061(7)	4881(4)	7874(7)	104(6)	85(12)	104(14)	128(15)	21(11)	30(10)	0(10)	
C(522)	1185(7)	4564(4)	6538(8)	123(6)	126(16)	65(12)	170(17)	-29(12)	14(13)	-37(11)	
C(523)	133(7)	4987(4)	6612(9)	151(8)	69(12)	125(16)	240(20)	54(16)	-11(13)	-42(12)	
C(531)	438(9)	5848(5)	7309(10)	188(10)	180(20)	200(20)	200(20)	-40(19)	82(19)	60(20)	
C(532)	1608(9)	5791(5)	8217(8)	156(9)	200(20)	150(20)	112(15)	-62(14)	35(15)	8(17)	
C(533)	1440(9)	6231(4)	6964(10)	169(9)	200(20)	41(12)	250(30)	-15(14)	16(19)	32(14)	
C(611)	5020(6)	5284(4)	7401(7)	89(5)	80(11)	92(12)	105(12)	22(10)	45(9)	10(9)	
C(612)	4091(7)	4752(3)	6940(7)	98(5)	97(13)	73(11)	124(13)	-34(10)	19(10)	-1(10)	
C(613)	4307(7)	5007(4)	8358(6)	96(5)	105(13)	96(12)	87(11)	51(10)	21(9)	19(11)	
C(621)	3353(7)	5709(4)	8760(7)	109(6)	145(16)	93(13)	103(13)	-4(11)	57(12)	-12(12)	
C(622)	3178(8)	6293(4)	7760(9)	138(7)	170(20)	65(12)	182(19)	-23(12)	46(15)	28(13)	
C(623)	4359(7)	6027(4)	8324(8)	121(6)	127(16)	116(15)	112(13)	-47(12)	2(11)	-33(13)	

## E Anhang

C(631)	3126(7)	6085(4)	5863(9)	122(7)	88(13)	107(15)	176(18)	54(13)	40(12)	3(11)	
C(632)	4406(6)	6069(3)	6417(7)	99(5)	103(13)	70(11)	122(13)	34(10)	22(10)	-38(10)	
C(633)	3848(8)	5488(4)	5594(6)	111(6)	166(17)	114(15)	60(10)	12(10)	42(10)	-42(13)	
C(2)	2636(6)	4870(5)	7612(8)	101(6)	59(10)	160(19)	103(13)	-32(13)	58(10)	-26(11)	
N(2)	2739(5)	4707(3)	8151(6)	83(4)	65(8)	113(11)	73(8)	16(8)	17(7)	8(8)	
K(1)	2846(1)	4325(1)	9223(1)	66(1)	70(2)	57(2)	73(2)	11(2)	17(2)	1(2)	
<b>kokristallisierter Diethylether</b>											
C(121)	1882(9)	4932(5)	9831(10)	127(7)	113(17)	85(16)	190(20)	-44(15)	37(15)	-1(13)	
C(122)	2350(9)	5105(4)	9680(9)	124(7)	138(18)	71(14)	148(17)	-57(12)	-5(14)	-13(13)	
C(123)	1337(10)	4398(6)	9753(13)	174(10)	130(20)	180(30)	240(30)	10(20)	86(19)	-20(20)	
C(124)	1366(9)	4056(5)	9555(10)	159(9)	150(20)	140(20)	190(20)	-24(18)	35(16)	-86(18)	
O(12)	1871(5)	4590(3)	9657(6)	111(4)	101(9)	102(10)	142(10)	-9(8)	47(8)	6(8)	
C(141)	4053(9)	4710(5)	10589(11)	152(9)	97(16)	117(19)	220(30)	-21(17)	-21(16)	-41(14)	
C(142)	4084(10)	4885(5)	10008(9)	177(12)	230(30)	180(20)	121(17)	69(17)	18(17)	-100(20)	
C(143)	3409(11)	4349(6)	11138(9)	163(10)	220(30)	180(20)	95(16)	50(17)	38(18)	50(20)	
C(144)	2889(10)	4160(5)	10968(9)	175(12)	210(30)	180(20)	114(17)	34(15)	-19(15)	-130(20)	
O(14)	3540(5)	4496(3)	10517(5)	109(4)	125(10)	109(10)	91(8)	7(7)	21(7)	12(8)	
C(111)	3793(14)	4025(8)	8168(18)	200(15)	140(20)	240(40)	250(40)	100(30)	110(20)	70(30)	
C(112)	3854(18)	3756(8)	8270(20)	290(30)	290(40)	280(50)	380(60)	160(50)	230(40)	150(40)	
C(113)	4343(11)	3908(8)	9750(17)	244(17)	100(20)	270(40)	360(50)	130(30)	30(30)	60(20)	
C(114)	4867(11)	4039(8)	9767(12)	229(16)	150(20)	390(50)	140(20)	10(20)	20(19)	130(30)	
O(11)	3884(6)	4020(3)	9075(7)	139(5)	145(12)	155(12)	124(11)	-4(10)	44(9)	23(10)	
C(131)	2243(9)	3475(4)	8738(10)	129(7)	162(19)	62(13)	170(20)	-25(14)	48(16)	-1(14)	
C(132)	2692(9)	3437(4)	9400(8)	135(8)	200(20)	103(15)	92(13)	53(12)	17(14)	20(16)	
C(133)	1781(12)	3892(6)	7905(11)	157(10)	230(30)	130(20)	103(18)	18(16)	16(19)	29(19)	
C(134)	2048(12)	3792(7)	7386(13)	226(14)	210(30)	240(40)	200(30)	50(30)	-30(20)	30(30)	
O(13)	2256(6)	3815(3)	8545(6)	111(4)	144(11)	74(9)	114(10)	-3(7)	27(8)	-30(8)	
<b>Molekül C</b>											
Pb(3A)	2463(1)	6549(1)	2422(1)	49(1)	53(1)	41(1)	56(1)	-5(1)	15(1)	-1(1)	0,92084
Pb(3B)	2435(2)	6177(3)	1333(3)	88(6)							0,04778
Pb(3C)	2495(2)	6526(2)	1657(4)	23(4)							0,03141
Si(4)	3421(1)	6152(1)	2362(2)	50(1)	55(2)	40(2)	54(2)	0(2)	8(2)	3(2)	
Si(41)	4185(2)	6525(1)	2367(2)	63(1)	51(2)	56(2)	83(3)	0(2)	17(2)	5(2)	
Si(42)	3487(2)	5761(1)	1555(2)	85(1)	90(3)	69(3)	91(3)	-18(3)	9(3)	14(3)	
Si(43)	3624(2)	5907(1)	3399(2)	87(1)	94(4)	77(3)	86(3)	26(3)	16(3)	5(3)	
Si(3)	1389(1)	6294(1)	1780(2)	58(1)	45(2)	53(3)	78(3)	3(2)	17(2)	-6(2)	
Si(31)	792(2)	6736(2)	1987(3)	92(2)	68(4)	91(5)	121(5)	-15(4)	27(4)	-1(3)	0,79698
Si(32)	1114(2)	6194(2)	633(2)	80(2)	51(3)	123(6)	65(3)	-1(4)	13(3)	1(3)	0,79698
Si(33)	1055(3)	5857(2)	2330(3)	100(2)	77(4)	109(6)	107(5)	40(4)	2(3)	-33(4)	0,79698
Si(34)	904(9)	6787(4)	1508(11)	85							0,20302
Si(35)	1154(10)	5950(5)	873(9)	85							0,20302
Si(36)	1031(9)	6082(5)	2669(9)	85							0,20302
C(411)	4927(6)	6371(4)	2789(7)	85(5)	69(10)	90(12)	91(11)	7(9)	9(8)	-1(9)	
C(412)	4238(7)	6634(4)	1471(7)	103(6)	136(15)	93(13)	99(12)	23(10)	67(11)	-11(11)	
C(413)	4062(7)	6927(3)	2769(7)	98(5)	106(13)	61(11)	129(14)	-35(10)	31(11)	-25(10)	
C(421)	4274(7)	5603(4)	1654(8)	110(6)	115(14)	100(13)	120(14)	-21(11)	35(11)	45(12)	
C(422)	3254(9)	5925(5)	678(7)	145(8)	200(20)	170(20)	62(11)	-25(12)	16(12)	47(17)	
C(423)	3010(8)	5385(4)	1661(8)	133(7)	140(17)	84(13)	165(18)	-54(13)	6(13)	-17(13)	
C(431)	4232(7)	5603(4)	3511(8)	122(7)	134(16)	90(13)	124(14)	50(11)	-15(11)	44(12)	
C(432)	3844(9)	6226(4)	4043(7)	137(8)	230(20)	101(15)	87(13)	-18(11)	61(14)	40(15)	
C(433)	2985(9)	5709(6)	3609(9)	194(12)	170(20)	260(30)	134(17)	91(19)	10(15)	-110(20)	
C(311)	-7(8)	6693(5)	1671(10)	120(9)							0,79698
C(312)	1066(12)	7132(6)	1668(13)	190(13)							0,79698
C(313)	881(12)	6795(6)	2917(12)	174(12)							0,79698
C(321)	315(7)	6093(5)	359(9)	111(8)							0,79698

## E Anhang

C(322)	1211(11)	6576(6)	158(11)	148(10)						0,79698
C(323)	1549(11)	5849(6)	383(12)	153(10)						0,79698
C(331)	227(9)	5791(6)	2114(11)	147(10)						0,79698
C(332)	1248(11)	5912(6)	3254(11)	163(11)						0,79698
C(333)	1357(11)	5480(6)	2114(12)	152(10)						0,79698
C(341)	94(13)	6783(13)	1430(30)	111						0,20302
C(342)	1230(30)	7122(10)	2130(30)	111						0,20302
C(343)	1000(30)	6932(13)	660(20)	111						0,20302
C(351)	343(14)	5924(15)	510(30)	111						0,20302
C(352)	1490(30)	6102(15)	170(20)	111						0,20302
C(353)	1390(30)	5523(8)	1090(30)	111						0,20302
C(361)	204(14)	5991(15)	2470(30)	111						0,20302
C(362)	1380(20)	5678(10)	2940(30)	111						0,20302
C(363)	1130(30)	6351(13)	3360(20)	111						0,20302
C(3)	2591(6)	6823(4)	1464(7)	74(4)						
N(3)	2668(5)	6983(3)	1018(5)	83(4)	87(9)	87(10)	71(8)	3(7)	8(7)	-7(8)
K(5)	2835(1)	7354(1)	-65(1)	67(1)	66(2)	59(2)	76(2)	8(2)	16(2)	-4(2)

### kokristallisierter Diethylether

C(011)	2058(11)	6694(5)	-1151(11)	153(10)	240(30)	72(15)	160(20)	-58(15)	60(20)	-52(17)
C(012)	2603(10)	6562(4)	-644(9)	138(8)	210(20)	88(15)	126(16)	37(13)	62(16)	40(16)
C(013)	1403(10)	7175(6)	-1338(13)	152(9)	84(16)	150(20)	200(30)	20(20)	-16(16)	-45(17)
C(014)	1316(13)	7455(8)	-1016(17)	300(20)	190(30)	220(40)	390(50)	-50(40)	-150(30)	-10(30)
O(51)	1957(6)	7028(4)	-968(6)	122(4)	106(10)	140(13)	123(10)	-27(9)	28(8)	-27(9)
C(0A1)	3406(10)	7297(4)	-1688(9)	121(7)	190(20)	73(13)	106(15)	8(11)	47(15)	-12(14)
C(0A2)	2865(9)	7484(5)	-1800(9)	131(7)	152(19)	103(16)	139(17)	33(13)	33(14)	33(15)
C(0A3)	4195(8)	7022(6)	-761(12)	156(9)	77(14)	180(20)	220(30)	-40(20)	48(16)	21(15)
C(0A4)	4221(11)	6932(6)	-91(9)	196(13)	270(30)	240(30)	92(15)	83(18)	76(18)	130(20)
O(52)	3603(6)	7187(3)	-950(6)	113(4)	132(11)	108(10)	111(9)	1(8)	53(8)	-10(8)
C(0C1)	3847(13)	7922(6)	1125(14)	253(19)	310(40)	140(20)	220(30)	70(20)	-150(30)	-130(30)
C(0C2)	3718(8)	7651(5)	1446(9)	131(7)	104(15)	133(19)	157(19)	-14(15)	28(13)	-43(14)
C(0C3)	4029(11)	7965(6)	-11(14)	191(12)	160(30)	120(20)	300(40)	-10(20)	100(30)	-48(19)
C(0C4)	4625(11)	7929(7)	-32(12)	219(14)	140(20)	330(40)	210(30)	50(30)	80(20)	-20(20)
O(53)	3782(5)	7750(3)	442(7)	115(4)	115(10)	106(10)	123(10)	16(8)	26(8)	-24(8)
C(0B1)	2013(9)	8176(4)	18(10)	126(7)	148(19)	75(14)	159(19)	11(13)	39(15)	17(13)
C(0B2)	2413(9)	8244(5)	-461(9)	148(8)	160(20)	180(20)	116(16)	-12(15)	71(15)	16(17)
C(0B3)	1823(9)	7740(6)	756(13)	161(10)	108(17)	140(20)	240(30)	80(20)	60(20)	11(16)
C(0B4)	1932(14)	7925(6)	1374(13)	217(15)	330(40)	160(30)	200(30)	30(20)	150(30)	40(30)
O(54)	2186(5)	7866(3)	304(6)	108(4)	116(10)	86(9)	131(10)	19(8)	48(8)	8(8)

### kokristallisierter Diethylether

C(105)	350(20)	4824(14)	11144(18)	220(30)						0,50000
C(104)	-66(18)	4884(13)	10550(18)	190(20)						0,50000
C(102)	-266(17)	5159(13)	9550(18)	180(20)						0,50000
C(101)	-50(20)	5293(12)	9013(17)	150(18)						0,50000
O(103)	139(14)	5048(9)	10072(12)	140(10)						0,50000
C(11)	251(9)	6787(5)	5465(12)	146(9)	120(20)	98(17)	210(30)	8(17)	3(19)	-7(15)
C(12)	27(10)	6853(6)	6060(11)	177(11)	150(20)	230(30)	170(20)	30(20)	75(18)	40(20)
C(13)	18(9)	6579(6)	4392(12)	155(9)	120(20)	150(20)	180(30)	60(20)	0(19)	-26(17)
C(14)	-442(11)	6432(6)	3900(10)	194(11)	210(30)	240(30)	150(20)	40(20)	60(20)	30(30)
O(1)	-158(6)	6632(4)	4981(8)	135(5)	125(12)	158(14)	136(13)	46(11)	57(10)	17(10)

Tabelle E.1.39. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von Verbindung 10 mit 13,5 Diethylether.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-C(1)	2,336(15)	Si(62)-C(621)	1,882(14)	K(1)-O(13)	2,714(11)
Pb(1)-Si(8)	2,744(3)	Si(62)-C(622)	1,934(16)	K(1)-O(11)	2,783(14)

Pb(1)-Si(9)	2,751(3)	Si(42)-C(422)	1,891(15)	K(1)-O(12)	2,812(11)
Pb(2A)-C(2)	2,325(19)	Si(42)-C(421)	1,906(14)	K(1)-O(14)	2,893(11)
Pb(2A)-Si(5)	2,765(3)	Si(42)-C(423)	1,932(17)	N(2)-C(2)	1,270(18)
Pb(2A)-Si(6)	2,767(3)	Si(93)-C(933)	1,851(17)	O(12)-C(121)	1,440(19)
Pb(2B)-C(532)	2,668(19)	Si(93)-C(932)	1,900(17)	O(12)-C(123)	1,52(2)
Pb(2B)-C(621)	2,726(17)	Si(93)-C(931)	1,913(17)	O(41)-C(211)	1,52(3)
Pb(2B)-Si(6)	2,812(4)	Si(83)-C(832)	1,868(14)	O(41)-C(213)	1,55(3)
Pb(2B)-Si(5)	2,823(4)	Si(83)-C(833)	1,899(15)	O(42)-C(221)	1,469(19)
Pb(2B)-C(2)	2,85(2)	Si(83)-C(831)	1,931(16)	O(42)-C(223)	1,50(2)
Pb(2B)-Si(62)	2,903(6)	Si(43)-C(433)	1,817(17)	O(11)-C(113)	1,63(3)
Pb(2B)-Si(53)	3,051(7)	Si(43)-C(432)	1,850(15)	O(11)-C(111)	1,83(4)
Pb(3A)-C(3)	2,335(14)	Si(43)-C(431)	1,859(15)	N(3)-C(3)	1,168(11)
Pb(3A)-Si(3)	2,768(3)	K(4)-O(43)	2,729(12)	O(51)-C(011)	1,447(19)
Pb(3A)-Si(4)	2,774(3)	K(4)-O(42)	2,772(11)	O(51)-C(013)	1,48(2)
Pb(3B)-C(3)	2,67(2)	K(4)-N(1)	2,774(12)	O(53)-C(0C3)	1,48(2)
Pb(3B)-C(422)	2,742(18)	K(4)-O(44)	2,814(15)	O(53)-C(0C1)	1,55(3)
Pb(3B)-Si(4)	2,776(4)	K(4)-O(41)	2,861(14)	O(14)-C(141)	1,461(19)
Pb(3B)-Si(3)	2,806(4)	K(4)-C(222)	3,493(16)	O(14)-C(143)	1,494(19)
Pb(3B)-Si(42)	2,931(9)	K(5)-O(53)	2,756(13)	O(52)-C(0A3)	1,507(19)
Pb(3C)-C(3)	1,314(15)	K(5)-O(54)	2,775(12)	O(52)-C(0A1)	1,555(18)
Pb(3C)-N(3)	2,367(13)	K(5)-N(3)	2,781(12)	C(012)-C(011)	1,56(3)
Pb(3C)-Si(4)	2,785(4)	K(5)-O(51)	2,793(12)	O(43)-C(233)	1,47(2)
Pb(3C)-Si(3)	2,793(4)	K(5)-O(52)	2,876(11)	O(43)-C(231)	1,84(4)
Si(6)-Si(62)	2,306(5)	K(5)-C(012)	3,454(19)	O(54)-C(0B1)	1,416(17)
Si(6)-Si(63)	2,338(5)	K(5)-C(0B3)	3,53(3)	O(54)-C(0B3)	1,47(2)
Si(6)-Si(61)	2,367(5)	Si(63)-C(631)	1,858(15)	O(13)-C(131)	1,447(18)
Si(8)-Si(81)	2,319(5)	Si(63)-C(632)	1,869(13)	O(13)-C(133)	1,56(2)
Si(8)-Si(83)	2,327(5)	Si(63)-C(633)	1,896(15)	O(44)-C(443)	1,55(4)
Si(8)-Si(82)	2,358(6)	Si(52)-C(523)	1,863(15)	O(44)-C(441)	1,68(3)
Si(4)-Si(43)	2,311(5)	Si(52)-C(522)	1,898(15)	C(131)-C(132)	1,54(2)
Si(4)-Si(42)	2,330(5)	Si(52)-C(521)	1,914(14)	C(221)-C(222)	1,38(2)
Si(4)-Si(41)	2,338(5)	Si(53)-C(531)	1,85(2)	C(121)-C(122)	1,38(2)
Si(9)-Si(93)	2,319(6)	Si(53)-C(533)	1,864(18)	C(141)-C(142)	1,40(2)
Si(9)-Si(92)	2,352(5)	Si(53)-C(532)	1,891(17)	C(0A2)-C(0A1)	1,45(2)
Si(9)-Si(91)	2,361(5)	Si(31)-C(311)	1,840(19)	C(0B1)-C(0B2)	1,51(2)
Si(41)-C(411)	1,867(13)	Si(31)-C(313)	1,89(2)	C(014)-C(013)	1,36(3)
Si(41)-C(413)	1,889(13)	Si(31)-C(312)	1,90(2)	C(124)-C(123)	1,46(2)
Si(41)-C(412)	1,919(13)	Si(31)-Si(3)	2,367(7)	C(0B3)-C(0B4)	1,45(3)
Si(61)-C(613)	1,879(12)	Si(32)-C(321)	1,869(17)	C(0A3)-C(0A4)	1,41(2)
Si(61)-C(612)	1,894(13)	Si(32)-C(323)	1,87(2)	C(231)-C(232)	1,11(8)
Si(61)-C(611)	1,916(13)	Si(32)-C(322)	1,88(2)	O(1)-C(13)	1,369(18)
Si(91)-C(912)	1,881(13)	Si(32)-Si(3)	2,343(6)	O(1)-C(11)	1,379(17)
Si(91)-C(911)	1,884(13)	Si(33)-C(333)	1,78(2)	C(11)-C(12)	1,447(18)
Si(91)-C(913)	1,903(13)	Si(33)-C(332)	1,87(2)	C(234)-C(233)	1,50(3)
Si(5)-Si(53)	2,270(6)	Si(33)-C(331)	1,90(2)	C(144)-C(143)	1,42(2)
Si(5)-Si(52)	2,350(5)	Si(33)-Si(3)	2,331(6)	C(13)-C(14)	1,441(19)
Si(5)-Si(51)	2,382(6)	Si(3)-Si(35)	2,307(14)	C(212)-C(211)	1,33(4)
Si(92)-C(921)	1,843(16)	Si(3)-Si(34)	2,320(15)	C(112)-C(111)	1,12(3)
Si(92)-C(923)	1,852(14)	Si(3)-Si(36)	2,321(15)	C(133)-C(134)	1,40(3)
Si(92)-C(922)	1,866(16)	Si(34)-C(341)	1,85(2)	C(214)-C(213)	1,44(3)
Si(51)-C(513)	1,854(16)	Si(34)-C(343)	1,89(3)	C(0C2)-C(0C1)	1,35(2)
Si(51)-C(512)	1,889(16)	Si(34)-C(342)	1,91(3)	C(223)-C(224)	1,44(3)
Si(51)-C(511)	1,894(18)	Si(35)-C(353)	1,86(3)	C(0C3)-C(0C4)	1,40(3)
Si(81)-C(812)	1,820(15)	Si(35)-C(351)	1,88(2)	C(442)-C(441)	1,10(4)
Si(81)-C(811)	1,861(13)	Si(35)-C(352)	1,89(3)	C(113)-C(114)	1,32(3)
Si(81)-C(813)	1,996(16)	Si(36)-C(363)	1,77(3)	C(444)-C(443)	1,27(3)

Si(82)-C(822)	1,848(16)	Si(36)-C(362)	1,87(3)	C(105)-C(104)	1,41(2)
Si(82)-C(821)	1,901(14)	Si(36)-C(361)	1,91(3)	C(104)-O(103)	1,35(2)
Si(82)-C(823)	1,926(16)	N(1)-C(1)	1,169(11)	O(103)-C(102)	1,35(2)
Si(62)-C(623)	1,802(15)	K(1)-N(2)	2,668(12)	C(102)-C(101)	1,41(2)

Tabelle E.1.40. Bindungswinkel [°] von Verbindung 10 mit 13,5 Diethylether.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(1)-Pb(1)-Si(8)	90,7(3)	C(823)-Si(82)-Si(8)	107,9(6)	Si(32)-Si(3)-Pb(3A)	125,10(18)
C(1)-Pb(1)-Si(9)	92,9(3)	C(623)-Si(62)-C(621)	107,2(8)	Si(31)-Si(3)-Pb(3A)	97,47(18)
Si(8)-Pb(1)-Si(9)	114,30(10)	C(623)-Si(62)-C(622)	104,3(8)	Si(35)-Si(3)-Pb(3C)	101,7(6)
C(2)-Pb(2A)-Si(5)	91,8(4)	C(621)-Si(62)-C(622)	109,6(8)	Si(34)-Si(3)-Pb(3C)	95,3(6)
C(2)-Pb(2A)-Si(6)	90,1(4)	C(623)-Si(62)-Si(6)	113,4(5)	Si(36)-Si(3)-Pb(3C)	132,9(6)
Si(5)-Pb(2A)-Si(6)	113,83(10)	C(621)-Si(62)-Si(6)	111,4(5)	Si(33)-Si(3)-Pb(3C)	134,9(2)
C(532)-Pb(2B)-C(621)	95,2(5)	C(622)-Si(62)-Si(6)	110,7(6)	Si(32)-Si(3)-Pb(3C)	91,9(3)
C(532)-Pb(2B)-Si(6)	161,1(6)	C(623)-Si(62)-Pb(2B)	168,5(6)	Si(31)-Si(3)-Pb(3C)	109,9(3)
C(621)-Pb(2B)-Si(6)	77,5(3)	C(621)-Si(62)-Pb(2B)	65,5(5)	Pb(3A)-Si(3)-Pb(3C)	33,2(2)
C(532)-Pb(2B)-Si(5)	77,1(4)	C(622)-Si(62)-Pb(2B)	86,8(6)	Si(35)-Si(3)-Pb(3B)	73,0(6)
C(621)-Pb(2B)-Si(5)	171,7(4)	Si(6)-Si(62)-Pb(2B)	64,13(16)	Si(34)-Si(3)-Pb(3B)	118,6(6)
Si(6)-Pb(2B)-Si(5)	110,69(18)	C(422)-Si(42)-C(421)	107,6(8)	Si(36)-Si(3)-Pb(3B)	131,7(6)
C(532)-Pb(2B)-C(2)	119,3(6)	C(422)-Si(42)-C(423)	109,4(8)	Si(33)-Si(3)-Pb(3B)	115,0(4)
C(621)-Pb(2B)-C(2)	100,9(5)	C(421)-Si(42)-C(423)	106,0(8)	Si(32)-Si(3)-Pb(3B)	73,50(18)
Si(6)-Pb(2B)-C(2)	79,4(3)	C(422)-Si(42)-Si(4)	112,6(6)	Si(31)-Si(3)-Pb(3B)	140,0(4)
Si(5)-Pb(2B)-C(2)	80,6(4)	C(421)-Si(42)-Si(4)	111,0(5)	Pb(3A)-Si(3)-Pb(3B)	57,76(19)
C(532)-Pb(2B)-Si(62)	117,2(5)	C(423)-Si(42)-Si(4)	110,0(5)	Pb(3C)-Si(3)-Pb(3B)	32,5(3)
C(621)-Pb(2B)-Si(62)	38,9(3)	C(422)-Si(42)-Pb(3B)	65,2(6)	C(341)-Si(34)-C(343)	103(2)
Si(6)-Pb(2B)-Si(62)	47,57(12)	C(421)-Si(42)-Pb(3B)	163,8(6)	C(341)-Si(34)-C(342)	109(2)
Si(5)-Pb(2B)-Si(62)	148,0(3)	C(423)-Si(42)-Pb(3B)	90,1(6)	C(343)-Si(34)-C(342)	106(2)
C(2)-Pb(2B)-Si(62)	111,5(4)	Si(4)-Si(42)-Pb(3B)	62,45(19)	C(341)-Si(34)-Si(3)	116,4(17)
C(532)-Pb(2B)-Si(53)	37,9(4)	C(933)-Si(93)-C(932)	106,9(8)	C(343)-Si(34)-Si(3)	110,5(17)
C(621)-Pb(2B)-Si(53)	128,7(4)	C(933)-Si(93)-C(931)	106,0(9)	C(342)-Si(34)-Si(3)	110,9(16)
Si(6)-Pb(2B)-Si(53)	137,9(3)	C(932)-Si(93)-C(931)	109,2(9)	C(353)-Si(35)-C(351)	106(2)
Si(5)-Pb(2B)-Si(53)	45,27(14)	C(933)-Si(93)-Si(9)	112,0(6)	C(353)-Si(35)-C(352)	110(2)
C(2)-Pb(2B)-Si(53)	118,3(4)	C(932)-Si(93)-Si(9)	111,8(6)	C(351)-Si(35)-C(352)	105(2)
Si(62)-Pb(2B)-Si(53)	130,0(3)	C(931)-Si(93)-Si(9)	110,6(6)	C(353)-Si(35)-Si(3)	111,6(17)
C(3)-Pb(3A)-Si(3)	92,2(4)	C(832)-Si(83)-C(833)	106,0(8)	C(351)-Si(35)-Si(3)	113,6(16)
C(3)-Pb(3A)-Si(4)	90,2(4)	C(832)-Si(83)-C(831)	109,5(8)	C(352)-Si(35)-Si(3)	110,6(17)
Si(3)-Pb(3A)-Si(4)	114,15(10)	C(833)-Si(83)-C(831)	107,4(8)	C(363)-Si(36)-C(362)	110(2)
C(3)-Pb(3B)-C(422)	109,2(6)	C(832)-Si(83)-Si(8)	110,4(5)	C(363)-Si(36)-C(361)	104(2)
C(3)-Pb(3B)-Si(4)	83,5(4)	C(833)-Si(83)-Si(8)	114,2(6)	C(362)-Si(36)-C(361)	103,9(19)
C(422)-Pb(3B)-Si(4)	79,3(4)	C(831)-Si(83)-Si(8)	109,1(6)	C(363)-Si(36)-Si(3)	112,8(18)
C(3)-Pb(3B)-Si(3)	84,6(4)	C(433)-Si(43)-C(432)	105,3(9)	C(362)-Si(36)-Si(3)	111,6(16)
C(422)-Pb(3B)-Si(3)	163,1(6)	C(433)-Si(43)-C(431)	107,9(9)	C(361)-Si(36)-Si(3)	114,1(16)
Si(4)-Pb(3B)-Si(3)	112,9(2)	C(432)-Si(43)-C(431)	107,0(8)	C(1)-N(1)-K(4)	176,9(12)
C(3)-Pb(3B)-Si(42)	117,9(4)	C(433)-Si(43)-Si(4)	112,9(6)	N(2)-K(1)-O(13)	94,4(4)
C(422)-Pb(3B)-Si(42)	38,8(3)	C(432)-Si(43)-Si(4)	109,0(6)	N(2)-K(1)-O(11)	96,2(4)
Si(4)-Pb(3B)-Si(42)	48,10(14)	C(431)-Si(43)-Si(4)	114,1(5)	O(13)-K(1)-O(11)	87,5(4)
Si(3)-Pb(3B)-Si(42)	142,8(4)	O(43)-K(4)-O(42)	97,0(4)	N(2)-K(1)-O(12)	95,2(4)
C(3)-Pb(3C)-N(3)	16,5(7)	O(43)-K(4)-N(1)	94,9(4)	O(13)-K(1)-O(12)	96,1(4)
C(3)-Pb(3C)-Si(4)	120,3(7)	O(42)-K(4)-N(1)	95,2(4)	O(11)-K(1)-O(12)	167,8(4)
N(3)-Pb(3C)-Si(4)	121,4(3)	O(43)-K(4)-O(44)	83,4(5)	N(2)-K(1)-O(14)	123,6(4)
C(3)-Pb(3C)-Si(3)	123,8(7)	O(42)-K(4)-O(44)	160,9(4)	O(13)-K(1)-O(14)	141,5(4)
N(3)-Pb(3C)-Si(3)	125,5(3)	N(1)-K(4)-O(44)	103,9(4)	O(11)-K(1)-O(14)	83,0(4)
Si(4)-Pb(3C)-Si(3)	113,0(2)	O(43)-K(4)-O(41)	146,1(4)	O(12)-K(1)-O(14)	87,0(3)
Si(62)-Si(6)-Si(63)	108,6(2)	O(42)-K(4)-O(41)	90,5(4)	C(2)-N(2)-K(1)	173,3(11)

Si(62)-Si(6)-Si(61)	105,72(19)	N(1)-K(4)-O(41)	117,4(4)	C(121)-O(12)-C(123)	116,4(14)
Si(63)-Si(6)-Si(61)	105,79(19)	O(44)-K(4)-O(41)	79,2(5)	C(121)-O(12)-K(1)	118,6(10)
Si(62)-Si(6)-Pb(2A)	129,19(17)	O(43)-K(4)-C(222)	131,6(5)	C(123)-O(12)-K(1)	124,9(11)
Si(63)-Si(6)-Pb(2A)	104,11(15)	O(42)-K(4)-C(222)	42,0(4)	C(211)-O(41)-C(213)	121(2)
Si(61)-Si(6)-Pb(2A)	101,31(14)	N(1)-K(4)-C(222)	71,2(4)	C(211)-O(41)-K(4)	117,7(15)
Si(62)-Si(6)-Pb(2B)	68,30(18)	O(44)-K(4)-C(222)	144,4(5)	C(213)-O(41)-K(4)	120,7(15)
Si(63)-Si(6)-Pb(2B)	130,5(2)	O(41)-K(4)-C(222)	73,0(4)	C(221)-O(42)-C(223)	119,0(16)
Si(61)-Si(6)-Pb(2B)	123,0(2)	O(53)-K(5)-O(54)	83,5(4)	C(221)-O(42)-K(4)	118,8(11)
Pb(2A)-Si(6)-Pb(2B)	60,90(14)	O(53)-K(5)-N(3)	104,5(4)	C(223)-O(42)-K(4)	122,1(12)
Si(81)-Si(8)-Si(83)	107,1(2)	O(54)-K(5)-N(3)	91,2(4)	C(113)-O(11)-C(111)	141,8(17)
Si(81)-Si(8)-Si(82)	106,1(2)	O(53)-K(5)-O(51)	161,2(4)	C(113)-O(11)-K(1)	117,5(13)
Si(83)-Si(8)-Si(82)	107,1(2)	O(54)-K(5)-O(51)	100,3(4)	C(111)-O(11)-K(1)	100,7(11)
Si(81)-Si(8)-Pb(1)	98,71(16)	N(3)-K(5)-O(51)	93,9(4)	C(3)-N(3)-Pb(3C)	18,6(9)
Si(83)-Si(8)-Pb(1)	109,88(17)	O(53)-K(5)-O(52)	80,2(4)	C(3)-N(3)-K(5)	178,6(12)
Si(82)-Si(8)-Pb(1)	126,26(18)	O(54)-K(5)-O(52)	142,5(4)	Pb(3C)-N(3)-K(5)	160,2(6)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	109,0(2)	N(3)-K(5)-O(52)	125,5(4)	C(011)-O(51)-C(013)	114,9(17)
Si(43)-Si(4)-Si(41)	105,6(2)	O(51)-K(5)-O(52)	86,0(4)	C(011)-O(51)-K(5)	119,1(13)
Si(42)-Si(4)-Si(41)	106,9(2)	O(53)-K(5)-C(012)	137,5(5)	C(013)-O(51)-K(5)	125,7(12)
Si(43)-Si(4)-Pb(3A)	103,06(16)	O(54)-K(5)-C(012)	138,4(5)	C(0C3)-O(53)-C(0C1)	108,9(17)
Si(42)-Si(4)-Pb(3A)	127,12(17)	N(3)-K(5)-C(012)	74,2(4)	C(0C3)-O(53)-K(5)	119,7(13)
Si(41)-Si(4)-Pb(3A)	103,38(14)	O(51)-K(5)-C(012)	44,3(4)	C(0C1)-O(53)-K(5)	121,9(13)
Si(43)-Si(4)-Pb(3B)	134,1(3)	O(52)-K(5)-C(012)	68,4(4)	C(141)-O(14)-C(143)	117,3(16)
Si(42)-Si(4)-Pb(3B)	69,4(2)	O(53)-K(5)-C(0B3)	96,5(5)	C(141)-O(14)-K(1)	121,7(11)
Si(41)-Si(4)-Pb(3B)	119,0(3)	O(54)-K(5)-C(0B3)	23,2(4)	C(143)-O(14)-K(1)	120,9(12)
Pb(3A)-Si(4)-Pb(3B)	58,05(19)	N(3)-K(5)-C(0B3)	69,4(4)	C(0A3)-O(52)-C(0A1)	116,7(15)
Si(43)-Si(4)-Pb(3C)	134,8(2)	O(51)-K(5)-C(0B3)	93,7(5)	C(0A3)-O(52)-K(5)	126,5(11)
Si(42)-Si(4)-Pb(3C)	99,4(3)	O(52)-K(5)-C(0B3)	165,1(4)	C(0A1)-O(52)-K(5)	116,7(10)
Si(41)-Si(4)-Pb(3C)	98,45(19)	C(012)-K(5)-C(0B3)	120,8(5)	C(011)-C(012)-K(5)	87,2(10)
Pb(3A)-Si(4)-Pb(3C)	33,2(2)	C(631)-Si(63)-C(632)	104,7(7)	C(233)-O(43)-C(231)	114(2)
Pb(3B)-Si(4)-Pb(3C)	32,7(3)	C(631)-Si(63)-C(633)	109,9(8)	C(233)-O(43)-K(4)	124,9(13)
Si(93)-Si(9)-Si(92)	109,1(2)	C(632)-Si(63)-C(633)	107,9(7)	C(231)-O(43)-K(4)	119,5(16)
Si(93)-Si(9)-Si(91)	106,1(2)	C(631)-Si(63)-Si(6)	110,0(5)	Si(42)-C(422)-Pb(3B)	76,0(6)
Si(92)-Si(9)-Si(91)	106,5(2)	C(632)-Si(63)-Si(6)	115,5(5)	Si(62)-C(621)-Pb(2B)	75,6(5)
Si(93)-Si(9)-Pb(1)	129,65(18)	C(633)-Si(63)-Si(6)	108,6(5)	C(0B1)-O(54)-C(0B3)	115,2(14)
Si(92)-Si(9)-Pb(1)	102,01(17)	C(523)-Si(52)-C(522)	106,9(8)	C(0B1)-O(54)-K(5)	133,2(10)
Si(91)-Si(9)-Pb(1)	101,52(15)	C(523)-Si(52)-C(521)	107,1(8)	C(0B3)-O(54)-K(5)	108,7(12)
C(411)-Si(41)-C(413)	107,4(7)	C(522)-Si(52)-C(521)	108,9(7)	C(131)-O(13)-C(133)	111,9(15)
C(411)-Si(41)-C(412)	106,7(7)	C(523)-Si(52)-Si(5)	112,9(6)	C(131)-O(13)-K(1)	129,4(11)
C(413)-Si(41)-C(412)	105,2(7)	C(522)-Si(52)-Si(5)	111,4(5)	C(133)-O(13)-K(1)	118,0(11)
C(411)-Si(41)-Si(4)	114,0(5)	C(521)-Si(52)-Si(5)	109,5(5)	C(443)-O(44)-C(441)	119(2)
C(413)-Si(41)-Si(4)	112,8(5)	C(531)-Si(53)-C(533)	107,8(10)	C(443)-O(44)-K(4)	117,2(18)
C(412)-Si(41)-Si(4)	110,2(5)	C(531)-Si(53)-C(532)	104,7(9)	C(441)-O(44)-K(4)	119,9(14)
C(613)-Si(61)-C(612)	107,0(7)	C(533)-Si(53)-C(532)	111,0(9)	O(13)-C(131)-C(132)	106,9(15)
C(613)-Si(61)-C(611)	106,1(7)	C(531)-Si(53)-Si(5)	111,8(7)	C(222)-C(221)-O(42)	110,5(15)
C(612)-Si(61)-C(611)	107,3(7)	C(533)-Si(53)-Si(5)	110,9(7)	C(122)-C(121)-O(12)	114,4(16)
C(613)-Si(61)-Si(6)	111,1(5)	C(532)-Si(53)-Si(5)	110,4(6)	C(142)-C(141)-O(14)	113,7(17)
C(612)-Si(61)-Si(6)	111,4(5)	C(531)-Si(53)-Pb(2B)	154,7(8)	O(54)-C(0B1)-C(0B2)	106,0(16)
C(611)-Si(61)-Si(6)	113,6(5)	C(533)-Si(53)-Pb(2B)	96,9(7)	C(0A2)-C(0A1)-O(52)	112,3(15)
C(912)-Si(91)-C(911)	106,1(7)	C(532)-Si(53)-Pb(2B)	60,0(6)	O(51)-C(011)-C(012)	107,9(16)
C(912)-Si(91)-C(913)	108,7(7)	Si(5)-Si(53)-Pb(2B)	62,03(17)	C(221)-C(222)-K(4)	88,0(10)
C(911)-Si(91)-C(913)	107,5(6)	C(311)-Si(31)-C(313)	105,1(11)	C(0B4)-C(0B3)-O(54)	110(2)
C(912)-Si(91)-Si(9)	112,9(5)	C(311)-Si(31)-C(312)	110,2(11)	C(0B4)-C(0B3)-K(5)	129,4(18)
C(911)-Si(91)-Si(9)	110,8(4)	C(313)-Si(31)-C(312)	105,2(11)	O(54)-C(0B3)-K(5)	48,1(9)
C(913)-Si(91)-Si(9)	110,6(5)	C(311)-Si(31)-Si(3)	116,5(7)	C(0A4)-C(0A3)-O(52)	102,7(16)
Si(53)-Si(5)-Si(52)	108,7(2)	C(313)-Si(31)-Si(3)	109,4(9)	C(232)-C(231)-O(43)	80(4)
Si(53)-Si(5)-Si(51)	107,3(2)	C(312)-Si(31)-Si(3)	109,8(9)	C(13)-O(1)-C(11)	114,9(18)

## E Anhang

---

Si(52)-Si(5)-Si(51)	104,4(2)	C(321)-Si(32)-C(323)	108,0(10)	O(1)-C(11)-C(12)	112,3(19)
Si(53)-Si(5)-Pb(2A)	131,7(2)	C(321)-Si(32)-C(322)	104,1(10)	O(1)-C(13)-C(14)	111,8(19)
Si(52)-Si(5)-Pb(2A)	102,73(17)	C(323)-Si(32)-C(322)	110,8(11)	Si(53)-C(532)-Pb(2B)	82,1(6)
Si(51)-Si(5)-Pb(2A)	99,09(17)	C(321)-Si(32)-Si(3)	112,9(6)	C(134)-C(133)-O(13)	104(2)
Si(53)-Si(5)-Pb(2B)	72,7(2)	C(323)-Si(32)-Si(3)	111,0(8)	O(43)-C(233)-C(234)	111,7(19)
Si(52)-Si(5)-Pb(2B)	115,5(2)	C(322)-Si(32)-Si(3)	109,8(8)	C(144)-C(143)-O(14)	108,7(17)
Si(51)-Si(5)-Pb(2B)	138,0(2)	C(333)-Si(33)-C(332)	109,4(11)	N(1)-C(1)-Pb(1)	168,1(13)
Pb(2A)-Si(5)-Pb(2B)	60,79(14)	C(333)-Si(33)-C(331)	104,5(11)	N(2)-C(2)-Pb(2A)	173,4(13)
C(921)-Si(92)-C(923)	108,2(9)	C(332)-Si(33)-C(331)	105,9(10)	N(2)-C(2)-Pb(2B)	118,2(12)
C(921)-Si(92)-C(922)	107,1(9)	C(333)-Si(33)-Si(3)	110,8(8)	Pb(2A)-C(2)-Pb(2B)	65,4(5)
C(923)-Si(92)-C(922)	103,7(8)	C(332)-Si(33)-Si(3)	111,3(8)	N(3)-C(3)-Pb(3C)	144,8(15)
C(921)-Si(92)-Si(9)	110,3(6)	C(331)-Si(33)-Si(3)	114,6(7)	N(3)-C(3)-Pb(3A)	174,4(13)
C(923)-Si(92)-Si(9)	112,1(5)	Si(35)-Si(3)-Si(34)	108,3(8)	Pb(3C)-C(3)-Pb(3A)	40,7(6)
C(922)-Si(92)-Si(9)	115,0(6)	Si(35)-Si(3)-Si(36)	110,0(8)	N(3)-C(3)-Pb(3B)	120,9(11)
C(513)-Si(51)-C(512)	108,5(9)	Si(34)-Si(3)-Si(36)	106,3(7)	Pb(3C)-C(3)-Pb(3B)	24,0(6)
C(513)-Si(51)-C(511)	107,6(11)	Si(35)-Si(3)-Si(33)	82,8(6)	Pb(3A)-C(3)-Pb(3B)	64,6(4)
C(512)-Si(51)-C(511)	105,1(9)	Si(34)-Si(3)-Si(33)	126,2(6)	C(014)-C(013)-O(51)	107(2)
C(513)-Si(51)-Si(5)	112,1(6)	Si(36)-Si(3)-Si(33)	28,9(5)	C(124)-C(123)-O(12)	112,1(18)
C(512)-Si(51)-Si(5)	113,1(6)	Si(35)-Si(3)-Si(32)	27,5(5)	C(224)-C(223)-O(42)	118,2(19)
C(511)-Si(51)-Si(5)	110,1(6)	Si(34)-Si(3)-Si(32)	83,9(6)	C(0C2)-C(0C1)-O(53)	94,6(19)
C(812)-Si(81)-C(811)	108,6(7)	Si(36)-Si(3)-Si(32)	131,0(6)	C(0C4)-C(0C3)-O(53)	118(2)
C(812)-Si(81)-C(813)	105,5(9)	Si(33)-Si(3)-Si(32)	107,6(3)	C(214)-C(213)-O(41)	109(2)
C(811)-Si(81)-C(813)	104,4(7)	Si(35)-Si(3)-Si(31)	124,1(6)	C(212)-C(211)-O(41)	109(3)
C(812)-Si(81)-Si(8)	113,2(5)	Si(34)-Si(3)-Si(31)	26,8(5)	C(114)-C(113)-O(11)	110(3)
C(811)-Si(81)-Si(8)	116,8(5)	Si(36)-Si(3)-Si(31)	80,1(6)	C(112)-C(111)-O(11)	79(4)
C(813)-Si(81)-Si(8)	107,3(6)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	103,5(3)	C(442)-C(441)-O(44)	127(4)
C(822)-Si(82)-C(821)	108,0(9)	Si(32)-Si(3)-Si(31)	105,4(3)	C(444)-C(443)-O(44)	96(3)
C(822)-Si(82)-C(823)	108,2(10)	Si(35)-Si(3)-Pb(3A)	130,7(6)	O(103)-C(104)-C(105)	115(3)
C(821)-Si(82)-C(823)	107,3(8)	Si(34)-Si(3)-Pb(3A)	97,6(6)	C(102)-O(103)-C(104)	117(3)
C(822)-Si(82)-Si(8)	112,4(6)	Si(36)-Si(3)-Pb(3A)	101,5(6)	O(103)-C(102)-C(101)	117(3)
C(821)-Si(82)-Si(8)	112,8(5)	Si(33)-Si(3)-Pb(3A)	114,5(2)		

**E.3.11 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN}] · 5THF (11)****Tabelle E.1.41. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 11 mit THF und 4 Cyclopentan.**

Summenformel	C <sub>63</sub> H <sub>126</sub> Si <sub>8</sub> NO <sub>7</sub> KPb
Molmasse	1480,66 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 13,267(4) Å, $\alpha$ = 79,053(9)° b = 17,157(5) Å, $\beta$ = 84,259(9)° c = 18,376(5) Å, $\gamma$ = 77,276(9)°
Zellvolumen	3999(2) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,230 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,325 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560
Messbereich	2,28° < $\theta$ < 27,80° -15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	12439 / 10180 [R(int) = 0,1071]
Vollständigkeit bis $\theta$ = 27,80°	53,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	10180 / 91 / 794
GOF	0,912
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0791, wR2 = 0,1546
(alle Daten)	R1 = 0,1941, wR2 = 0,2000
max./min. Differenzelektronendichte	0,667, -0,939 eÅ <sup>-3</sup>
Extinktionskoeffizient	0,0009(4)
4 der 5 kokristallisierten THF-Moleküle wurden als Cyclopentan isotrop verfeinert.	

**Tabelle E.1.42. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 11 mit THF und 4 Cyclopentan, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.**

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
C(1)	8068(12)	6736(11)	7777(9)	66(5)	75(12)	51(15)	61(11)	-3(10)	-10(9)	3(9)	
N(1)	8104(10)	6147(9)	8098(7)	74(4)	84(10)	53(13)	74(10)	2(8)	-1(7)	-5(8)	
K(1)	7974(2)	4562(2)	8721(2)	57(1)	48(2)	60(3)	62(2)	-11(2)	-7(2)	-6(2)	
O(6)	5896(7)	5252(6)	8984(5)	63(3)	51(6)	69(9)	66(7)	-13(6)	-3(5)	-3(5)	
O(2)	9268(7)	4293(6)	9869(5)	61(3)	58(7)	69(8)	53(6)	-12(6)	-7(5)	-3(5)	
O(3)	9971(7)	3682(6)	8532(5)	65(3)	46(6)	76(9)	72(7)	-14(6)	-8(5)	-6(5)	
O(5)	6593(7)	4523(7)	7715(5)	67(3)	43(7)	101(10)	57(7)	-16(7)	1(5)	-16(6)	
O(4)	8491(8)	3829(6)	7493(5)	67(3)	58(7)	72(9)	63(6)	-23(6)	17(5)	-1(6)	
O(1)	7383(7)	5089(6)	10058(5)	62(3)	51(7)	75(9)	58(6)	-21(6)	5(5)	-1(5)	
C(01)	7873(12)	4674(10)	10703(9)	64(5)	52(11)	74(14)	66(11)	-6(10)	-2(9)	-17(9)	
C(02)	8871(12)	4256(9)	10592(8)	55(4)	60(11)	61(13)	48(9)	-21(9)	-5(8)	-12(8)	
C(03)	10306(10)	3840(9)	9734(8)	65(5)	51(10)	64(13)	76(12)	-24(10)	-13(8)	8(8)	
C(04)	10600(11)	4036(10)	8924(8)	73(5)	53(10)	89(15)	78(12)	-19(11)	-7(9)	-10(9)	
C(05)	10168(11)	3881(11)	7755(8)	72(5)	47(10)	92(15)	70(11)	-16(11)	13(8)	-6(8)	
C(06)	9568(13)	3481(12)	7343(9)	100(7)	90(15)	150(20)	62(11)	-35(13)	-8(11)	-17(13)	
C(07)	7765(13)	3576(11)	7136(9)	64(5)	60(12)	78(16)	64(11)	-17(10)	-7(9)	-28(10)	
C(08)	6760(12)	3963(11)	7252(8)	62(5)	53(11)	80(16)	52(10)	-1(10)	-3(9)	-22(10)	
C(09)	5546(11)	4956(10)	7827(8)	71(5)	41(10)	101(16)	71(11)	-26(11)	-19(8)	-1(9)	
C(010)	5583(11)	5601(10)	8249(9)	72(5)	60(11)	71(15)	91(13)	-32(11)	-25(9)	-4(9)	
C(011)	5949(10)	5866(9)	9408(8)	66(5)	46(10)	56(14)	91(12)	-2(10)	-14(9)	-7(8)	
C(012)	6333(10)	5490(10)	10145(8)	73(5)	35(9)	130(17)	57(10)	-29(10)	6(8)	-17(9)	

## E Anhang

C(023)	7987(15)	4244(11)	12024(9)	80(5)	104(16)	83(16)	56(11)	-9(11)	1(11)	-30(12)	
C(081)	6016(13)	3725(12)	6938(8)	74(5)	83(13)	91(17)	59(10)	-28(11)	6(9)	-33(11)	
C(084)	8063(14)	3005(12)	6693(9)	86(6)	100(15)	90(19)	72(12)	-21(12)	-19(11)	-15(12)	
C(082)	6258(16)	3168(13)	6465(10)	96(7)	88(15)	120(20)	92(15)	-18(14)	-23(12)	-47(14)	
C(024)	7402(13)	4669(11)	11408(9)	80(5)	83(13)	81(15)	73(12)	-18(11)	7(11)	-15(10)	
C(021)	9415(13)	3828(10)	11191(9)	81(5)	95(14)	74(15)	70(12)	-4(11)	-28(11)	-8(10)	
C(022)	8954(16)	3832(12)	11906(10)	88(6)	102(16)	87(17)	67(13)	8(12)	-18(12)	-15(12)	
C(083)	7259(16)	2787(11)	6358(9)	87(6)	109(17)	80(17)	78(12)	-35(11)	-1(12)	-18(12)	
Pb(1)	8608(1)	7957(1)	7044(1)	54(1)	51(1)	55(1)	56(1)	-9(1)	-5(1)	-13(1)	0,80060
Pb(1A)	6678(2)	7778(2)	7006(2)	61(1)	46(2)	62(3)	73(2)	-18(2)	0(2)	-3(2)	0,19940
Si(1A)	7910(30)	7670(30)	5729(19)	55							0,19940
Si(14)	9275(18)	8326(16)	5381(14)	80							0,19940
C(141)	8870(60)	9460(20)	5100(60)	100							0,19940
C(142)	10070(50)	7920(50)	4570(30)	100							0,19940
C(143)	10180(40)	8150(40)	6140(30)	100							0,19940
Si(15)	6693(18)	8158(17)	4824(14)	80							0,19940
C(151)	7270(40)	8400(40)	3860(20)	100							0,19940
C(152)	5840(60)	9160(40)	5040(40)	100							0,19940
C(153)	5860(60)	7370(40)	4840(40)	100							0,19940
Si(16)	8600(60)	6300(20)	5710(50)	80							0,19940
C(161)	7650(100)	5710(50)	6220(100)	100							0,19940
C(162)	8950(150)	6090(60)	4730(60)	100							0,19940
C(163)	9860(80)	5960(60)	6180(100)	100							0,19940
Si(1)	7992(8)	7681(8)	5751(5)	56(2)	66(4)	55(4)	50(3)	-16(3)	-5(3)	-11(3)	0,80060
Si(11)	8655(14)	6322(6)	5715(11)	69(2)	98(5)	53(5)	49(4)	-14(3)	-3(3)	3(3)	0,80060
C(111)	7700(30)	5652(17)	6110(20)	108(11)	190(30)	45(19)	110(30)	-49(16)	7(19)	-47(16)	0,80060
C(112)	9050(40)	6151(19)	4730(17)	102(11)	140(30)	80(20)	83(16)	-46(15)	31(15)	-4(16)	0,80060
C(113)	9830(20)	5918(18)	6260(20)	106(12)	120(20)	80(20)	100(30)	3(15)	-41(19)	17(15)	0,80060
Si(12)	9006(6)	8384(5)	4859(3)	100(3)	148(7)	103(7)	56(4)	6(4)	-6(4)	-58(5)	0,80060
C(121)	8760(20)	8369(14)	3883(11)	130(10)	210(30)	90(20)	80(17)	12(16)	-2(17)	-52(19)	0,80060
C(122)	8730(30)	9503(16)	4969(18)	155(14)	270(40)	90(30)	130(30)	10(20)	-20(20)	-100(20)	0,80060
C(123)	10441(16)	7903(19)	5000(13)	146(13)	72(18)	260(40)	104(19)	0(20)	9(15)	-70(20)	0,80060
Si(13)	6314(5)	7940(5)	5356(5)	105(3)	74(5)	101(7)	150(7)	-56(6)	-36(5)	-1(4)	0,80060
C(131)	5452(19)	7561(19)	6141(17)	176(14)	90(20)	220(40)	260(40)	-130(30)	30(20)	-50(20)	0,80060
C(132)	6254(19)	7502(16)	4503(14)	141(14)	120(20)	110(20)	210(30)	-100(20)	-100(20)	50(17)	0,80060
C(133)	5820(30)	9060(20)	5060(20)	270(30)	300(40)	170(40)	320(50)	-150(30)	-270(40)	170(30)	0,80060
Si(2A)	7110(20)	8935(16)	7700(13)	70							0,19940
Si(24)	6045(16)	10145(15)	7230(12)	80							0,19940
C(241)	6430(60)	10570(40)	6240(20)	100							0,19940
C(242)	4700(30)	10070(40)	7240(40)	100							0,19940
C(243)	6000(50)	10940(30)	7770(30)	100							0,19940
Si(25)	6362(17)	8484(14)	8873(12)	80							0,19940
C(251)	7220(60)	7660(40)	9450(30)	100							0,19940
C(252)	5890(50)	9310(30)	9470(30)	100							0,19940
C(253)	5150(40)	8170(40)	8800(30)	100							0,19940
Si(26)	8644(15)	9250(14)	7949(12)	80							0,19940
C(261)	9090(50)	9910(40)	7170(30)	100							0,19940
C(262)	8390(50)	9830(40)	8790(30)	100							0,19940
C(263)	9550(40)	8360(30)	8310(40)	100							0,19940
Si(2)	7115(8)	9003(5)	7765(4)	71(2)	81(4)	70(5)	62(4)	-18(4)	-5(3)	-9(3)	0,80060
Si(21)	7327(4)	10290(4)	7236(3)	66(2)	88(4)	49(5)	59(3)	-11(3)	0(3)	-14(3)	0,80060
C(211)	6770(20)	10677(13)	6299(10)	116(11)	180(30)	70(20)	96(18)	-3(15)	-53(17)	-21(17)	0,80060
C(212)	8690(15)	10341(15)	7044(12)	111(10)	88(18)	130(30)	111(18)	32(17)	-22(14)	-60(16)	0,80060
C(213)	6837(17)	11033(12)	7838(11)	108(9)	170(20)	48(19)	102(18)	-9(15)	49(16)	-34(15)	0,80060
Si(22)	7813(5)	8666(4)	8937(3)	73(2)	84(4)	70(5)	61(4)	-4(4)	-16(3)	-8(3)	0,80060
C(221)	7470(18)	7733(11)	9496(10)	80(8)	93(18)	71(18)	65(13)	-19(13)	-2(12)	10(13)	0,80060

## E Anhang

C(222)	7381(18)	9487(13)	9532(10)	110(9)	160(20)	110(20)	66(14)	-17(16)	-25(15)	-48(18)	0,80060
C(223)	9211(15)	8530(14)	8895(11)	95(8)	103(19)	130(20)	65(14)	-43(15)	15(13)	-27(15)	0,80060
Si(23)	5352(5)	8996(4)	7994(4)	82(2)	65(4)	57(5)	115(5)	3(4)	-2(4)	-10(3)	0,80060
C(231)	5187(15)	7967(12)	8154(12)	97(8)	97(18)	80(20)	126(19)	-12(16)	-19(15)	-50(14)	0,80060
C(232)	4552(17)	9568(14)	7173(17)	161(15)	83(19)	90(20)	300(40)	60(20)	-100(20)	-28(15)	0,80060
C(233)	4824(16)	9503(15)	8759(15)	146(13)	62(17)	120(20)	220(30)	40(20)	6(18)	-9(15)	0,80060
<b>kokristallisiertes THF</b>											
O(7)	7447(13)	3179(10)	9474(11)	153(7)	178(16)	127(16)	159(15)	54(13)	-43(12)	-97(12)	
C(71)	6820(30)	2821(19)	9211(15)	220(18)	390(50)	160(30)	160(30)	40(20)	-100(30)	-170(30)	
C(72)	6780(30)	2070(20)	9703(14)	210(16)	300(40)	220(40)	140(20)	50(20)	-50(20)	-170(30)	
C(73)	7630(20)	1924(17)	10180(20)	215(17)	190(30)	100(30)	360(50)	-30(30)	-150(30)	0(20)	
C(74)	7690(20)	2728(19)	10152(15)	176(13)	290(40)	100(30)	160(30)	10(20)	-60(20)	-110(20)	
<b>kokristallisiertes Cyclopentan</b>											
C(11A)	3695(13)	5198(12)	6419(8)	87(6)	76(13)	104(18)	68(11)	5(12)	-27(10)	3(11)	
C(12A)	4066(19)	5863(15)	6020(17)	197(15)	190(30)	170(30)	250(30)	20(30)	-140(30)	-80(20)	
C(14A)	2830(20)	5584(19)	5415(16)	200(14)	110(20)	300(50)	200(30)	-80(30)	-50(20)	-10(20)	
C(15A)	3200(30)	4848(16)	5919(19)	260(20)	330(50)	130(30)	370(50)	-50(30)	-230(40)	-20(30)	
C(13A)	3110(30)	6278(19)	5650(20)	400(40)	580(90)	450(80)	290(50)	30(50)	-260(60)	-330(70)	
C(14B)	3660(40)	2020(20)	8320(30)	270(20)	330(60)	100(40)	380(70)	-20(40)	-100(50)	-50(30)	
C(12B)	3296(19)	3420(20)	7620(20)	204(19)	89(19)	300(60)	200(30)	80(30)	-27(19)	-70(30)	
C(11B)	3830(30)	3353(16)	8260(20)	123(12)	140(30)	30(20)	170(30)	-31(18)	50(20)	17(15)	
C(15B)	4240(30)	2610(40)	8559(17)	203(17)	170(30)	310(70)	140(30)	-90(40)	10(20)	-30(40)	
C(13B)	3240(40)	2560(40)	7730(30)	310(30)	370(70)	230(60)	270(60)	90(50)	-40(50)	-50(50)	
C(11C)	7900(20)	11262(17)	2359(14)	176(11)							
C(12C)	8120(30)	10950(20)	3145(17)	253(16)							
C(13C)	7520(30)	11430(20)	3690(20)	340(20)							
C(14C)	7530(30)	12210(20)	3166(18)	253(16)							
C(15C)	7700(20)	12126(18)	2375(17)	236(15)							
C(11D)	9630(30)	8420(15)	1099(18)	310(30)	630(90)	110(30)	210(40)	-80(30)	30(50)	-110(40)	
C(12D)	8980(20)	8418(17)	1784(15)	187(13)	240(30)	150(30)	130(20)	0(20)	30(20)	30(20)	
C(13D)	8460(20)	9260(20)	1770(20)	290(30)	330(50)	160(40)	320(50)	-30(40)	170(40)	0(40)	
C(14D)	8980(30)	9737(12)	1200(20)	227(17)	280(50)	190(40)	230(40)	-20(40)	-40(30)	-80(40)	
C(15D)	9980(20)	9190(20)	1040(20)	310(30)	230(40)	260(60)	530(80)	-300(60)	130(40)	-100(40)	

Tabelle E.1.43. Bindungslängen [Å] von Verbindung 11 mit THF und 4 Cyclopentan.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
C(1)-N(1)	1,064(16)	C(09)-C(010)	1,479(18)	Si(15)-C(152)	1,92(3)
C(1)-Pb(1)	2,472(18)	C(011)-C(012)	1,473(17)	Si(16)-C(161)	1,86(4)
C(1)-Pb(1A)	2,591(15)	C(023)-C(022)	1,34(2)	Si(16)-C(162)	1,88(3)
N(1)-K(1)	2,778(14)	C(023)-C(024)	1,42(2)	Si(16)-C(163)	1,89(4)
K(1)-O(7)	2,706(14)	C(081)-C(082)	1,38(2)	Si(1)-Si(11)	2,315(10)
K(1)-O(4)	2,744(10)	C(084)-C(083)	1,43(2)	Si(1)-Si(13)	2,333(10)
K(1)-O(5)	2,749(9)	C(082)-C(083)	1,36(2)	Si(1)-Si(12)	2,339(10)
K(1)-O(1)	2,759(10)	C(021)-C(022)	1,39(2)	Si(11)-C(113)	1,865(19)
K(1)-O(2)	2,761(9)	C(11A)-C(12A)	1,391(16)	Si(11)-C(112)	1,89(2)
K(1)-O(3)	2,770(10)	C(11A)-C(15A)	1,464(17)	Si(11)-C(111)	1,89(2)
K(1)-O(6)	2,784(10)	C(12A)-C(13A)	1,478(19)	Si(12)-C(121)	1,86(2)
K(1)-C(05)	3,353(16)	C(14A)-C(15A)	1,437(18)	Si(12)-C(122)	1,92(3)
K(1)-C(010)	3,387(14)	C(14A)-C(13A)	1,465(18)	Si(12)-C(123)	1,92(2)
K(1)-C(011)	3,401(16)	C(14B)-C(13B)	1,36(4)	Si(13)-C(131)	1,86(3)
K(1)-C(04)	3,441(14)	C(14B)-C(15B)	1,54(4)	Si(13)-C(132)	1,88(2)
O(6)-C(010)	1,432(15)	C(12B)-C(11B)	1,40(4)	Si(13)-C(133)	1,88(3)
O(6)-C(011)	1,441(16)	C(12B)-C(13B)	1,47(6)	Si(2A)-Si(24)	2,305(18)
O(2)-C(02)	1,375(15)	C(11B)-C(15B)	1,31(4)	Si(2A)-Si(26)	2,33(2)
O(2)-C(03)	1,448(15)	C(11C)-C(15C)	1,454(18)	Si(2A)-Si(25)	2,344(18)

O(3)-C(05)	1,417(15)	C(11C)-C(12C)	1,480(18)	Si(24)-C(243)	1,82(3)
O(3)-C(04)	1,448(16)	C(12C)-C(13C)	1,489(19)	Si(24)-C(242)	1,81(3)
O(5)-C(08)	1,370(18)	C(13C)-C(14C)	1,500(19)	Si(24)-C(241)	1,89(2)
O(5)-C(09)	1,438(16)	C(14C)-C(15C)	1,481(18)	Si(25)-C(253)	1,83(3)
O(4)-C(07)	1,402(16)	C(11D)-C(12D)	1,449(17)	Si(25)-C(251)	1,84(3)
O(4)-C(06)	1,443(18)	C(11D)-C(15D)	1,474(18)	Si(25)-C(252)	1,92(3)
O(1)-C(01)	1,402(15)	C(12D)-C(13D)	1,447(17)	Si(26)-C(261)	1,78(3)
O(1)-C(012)	1,420(15)	C(13D)-C(14D)	1,421(17)	Si(26)-C(263)	1,79(3)
O(7)-C(71)	1,31(2)	C(14D)-C(15D)	1,493(18)	Si(26)-C(262)	1,94(3)
O(7)-C(74)	1,36(2)	Pb(1)-Si(1)	2,744(9)	Si(2)-Si(21)	2,303(10)
C(71)-C(72)	1,44(3)	Pb(1)-Si(2)	2,776(9)	Si(2)-Si(23)	2,337(12)
C(72)-C(73)	1,45(3)	Pb(1A)-Si(2A)	2,74(3)	Si(2)-Si(22)	2,349(8)
C(73)-C(74)	1,39(3)	Pb(1A)-Si(1A)	2,73(4)	Si(21)-C(213)	1,82(2)
C(01)-C(024)	1,38(2)	Si(1A)-Si(14)	2,31(2)	Si(21)-C(212)	1,827(19)
C(01)-C(02)	1,38(2)	Si(1A)-Si(16)	2,33(2)	Si(21)-C(211)	1,886(17)
C(02)-C(021)	1,375(18)	Si(1A)-Si(15)	2,338(19)	Si(22)-C(223)	1,814(19)
C(03)-C(04)	1,495(18)	Si(14)-C(143)	1,87(3)	Si(22)-C(221)	1,85(2)
C(05)-C(06)	1,50(2)	Si(14)-C(141)	1,89(3)	Si(22)-C(222)	1,90(2)
C(07)-C(084)	1,36(2)	Si(14)-C(142)	1,89(3)	Si(23)-C(233)	1,80(3)
C(07)-C(08)	1,37(2)	Si(15)-C(151)	1,86(3)	Si(23)-C(231)	1,79(2)
C(08)-C(081)	1,361(19)	Si(15)-C(153)	1,92(3)	Si(23)-C(232)	1,91(2)

Tabelle E.1.44. Bindungswinkel [°] von Verbindung 11 mit THF und 4 Cyclopentan.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
N(1)-C(1)-Pb(1)	161,1(14)	C(01)-O(1)-C(012)	117,2(11)	C(151)-Si(15)-C(153)	108(2)
N(1)-C(1)-Pb(1A)	134,9(15)	C(01)-O(1)-K(1)	120,2(9)	C(151)-Si(15)-C(152)	106(2)
Pb(1)-C(1)-Pb(1A)	63,2(4)	C(012)-O(1)-K(1)	115,8(8)	C(153)-Si(15)-C(152)	110(2)
C(1)-N(1)-K(1)	168,8(16)	C(71)-O(7)-C(74)	106,0(18)	C(151)-Si(15)-Si(1A)	114,1(17)
O(7)-K(1)-O(4)	88,8(5)	C(71)-O(7)-K(1)	121,9(17)	C(153)-Si(15)-Si(1A)	109,6(19)
O(7)-K(1)-O(5)	85,8(5)	C(74)-O(7)-K(1)	132,1(16)	C(152)-Si(15)-Si(1A)	108(2)
O(4)-K(1)-O(5)	55,7(3)	O(7)-C(71)-C(72)	108(2)	C(161)-Si(16)-C(162)	112(3)
O(7)-K(1)-O(1)	82,9(5)	C(71)-C(72)-C(73)	106(2)	C(161)-Si(16)-C(163)	109(3)
O(4)-K(1)-O(1)	171,7(3)	C(74)-C(73)-C(72)	98(2)	C(162)-Si(16)-C(163)	104(2)
O(5)-K(1)-O(1)	123,3(3)	O(7)-C(74)-C(73)	111(2)	C(161)-Si(16)-Si(1A)	108(2)
O(7)-K(1)-O(2)	82,2(5)	C(024)-C(01)-C(02)	121,1(15)	C(162)-Si(16)-Si(1A)	113(2)
O(4)-K(1)-O(2)	122,8(3)	C(024)-C(01)-O(1)	123,4(15)	C(163)-Si(16)-Si(1A)	111(2)
O(5)-K(1)-O(2)	168,0(3)	C(02)-C(01)-O(1)	115,5(14)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	105,6(6)
O(1)-K(1)-O(2)	56,1(3)	C(021)-C(02)-C(01)	119,8(15)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	105,2(6)
O(7)-K(1)-O(3)	88,1(5)	C(021)-C(02)-O(2)	123,5(15)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,9(4)
O(4)-K(1)-O(3)	61,4(3)	C(01)-C(02)-O(2)	116,7(13)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	105,8(5)
O(5)-K(1)-O(3)	116,8(3)	O(2)-C(03)-C(04)	108,0(11)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	127,9(6)
O(1)-K(1)-O(3)	118,0(3)	O(3)-C(04)-C(03)	107,5(12)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	101,5(4)
O(2)-K(1)-O(3)	61,9(3)	O(3)-C(04)-K(1)	51,0(7)	C(113)-Si(11)-C(112)	107,1(11)
O(7)-K(1)-N(1)	167,1(5)	C(03)-C(04)-K(1)	84,9(8)	C(113)-Si(11)-C(111)	105,9(12)
O(4)-K(1)-N(1)	100,3(4)	O(3)-C(05)-C(06)	111,3(13)	C(112)-Si(11)-C(111)	107,2(11)
O(5)-K(1)-N(1)	91,8(4)	O(3)-C(05)-K(1)	54,0(6)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,1(9)
O(1)-K(1)-N(1)	87,9(4)	C(06)-C(05)-K(1)	89,0(10)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111,1(9)
O(2)-K(1)-N(1)	100,0(4)	O(4)-C(06)-C(05)	105,9(15)	C(111)-Si(11)-Si(1)	113,0(9)
O(3)-K(1)-N(1)	104,2(4)	C(084)-C(07)-C(08)	123,7(15)	C(121)-Si(12)-C(122)	106,6(13)
O(7)-K(1)-O(6)	84,5(5)	C(084)-C(07)-O(4)	121,3(16)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,8(11)
O(4)-K(1)-O(6)	117,2(3)	C(08)-C(07)-O(4)	114,9(17)	C(122)-Si(12)-C(123)	110,0(14)
O(5)-K(1)-O(6)	61,6(3)	O(5)-C(08)-C(081)	126,0(17)	C(121)-Si(12)-Si(1)	114,1(8)
O(1)-K(1)-O(6)	62,2(3)	O(5)-C(08)-C(07)	116,2(14)	C(122)-Si(12)-Si(1)	109,6(11)
O(2)-K(1)-O(6)	117,9(3)	C(081)-C(08)-C(07)	117,6(19)	C(123)-Si(12)-Si(1)	108,7(8)

O(3)-K(1)-O(6)	172,5(3)	O(5)-C(09)-C(010)	107,2(12)	C(131)-Si(13)-C(132)	112,3(13)
N(1)-K(1)-O(6)	83,3(4)	O(6)-C(010)-C(09)	110,3(12)	C(131)-Si(13)-C(133)	108,9(19)
O(7)-K(1)-C(05)	103,0(5)	O(6)-C(010)-K(1)	53,5(6)	C(132)-Si(13)-C(133)	103,8(14)
O(4)-K(1)-C(05)	43,9(3)	C(09)-C(010)-K(1)	87,4(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	108,7(10)
O(5)-K(1)-C(05)	98,3(4)	O(6)-C(011)-C(012)	110,6(12)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,3(8)
O(1)-K(1)-C(05)	138,4(3)	O(6)-C(011)-K(1)	53,0(6)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,7(13)
O(2)-K(1)-C(05)	83,5(3)	C(012)-C(011)-K(1)	86,0(9)	Si(24)-Si(2A)-Si(26)	106,5(12)
O(3)-K(1)-C(05)	24,5(3)	O(1)-C(012)-C(011)	109,1(12)	Si(24)-Si(2A)-Si(25)	106,5(12)
N(1)-K(1)-C(05)	89,8(4)	C(022)-C(023)-C(024)	119,7(17)	Si(26)-Si(2A)-Si(25)	104,5(11)
O(6)-K(1)-C(05)	158,3(3)	C(08)-C(081)-C(082)	122,0(18)	Si(24)-Si(2A)-Pb(1A)	106,7(12)
O(7)-K(1)-C(010)	98,5(5)	C(07)-C(084)-C(083)	116,8(18)	Si(26)-Si(2A)-Pb(1A)	133,2(13)
O(4)-K(1)-C(010)	97,5(3)	C(083)-C(082)-C(081)	119,4(16)	Si(25)-Si(2A)-Pb(1A)	96,7(11)
O(5)-K(1)-C(010)	43,5(4)	C(01)-C(024)-C(023)	118,4(16)	C(243)-Si(24)-C(242)	104(2)
O(1)-K(1)-C(010)	83,8(3)	C(02)-C(021)-C(022)	119,5(17)	C(243)-Si(24)-C(241)	106(2)
O(2)-K(1)-C(010)	139,7(4)	C(023)-C(022)-C(021)	121,4(17)	C(242)-Si(24)-C(241)	106(2)
O(3)-K(1)-C(010)	157,9(4)	C(082)-C(083)-C(084)	120(2)	C(243)-Si(24)-Si(2A)	112,9(17)
N(1)-K(1)-C(010)	71,5(4)	C(12A)-C(11A)-C(15A)	109,5(19)	C(242)-Si(24)-Si(2A)	113,2(19)
O(6)-K(1)-C(010)	24,4(3)	C(11A)-C(12A)-C(13A)	97(2)	C(241)-Si(24)-Si(2A)	113,6(19)
C(05)-K(1)-C(010)	134,2(4)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	111(2)	C(253)-Si(25)-C(251)	109(2)
O(7)-K(1)-C(011)	96,6(5)	C(14A)-C(15A)-C(11A)	97,8(19)	C(253)-Si(25)-C(252)	101(2)
O(4)-K(1)-C(011)	138,5(3)	C(14A)-C(13A)-C(12A)	100(2)	C(251)-Si(25)-C(252)	106(2)
O(5)-K(1)-C(011)	83,6(3)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	95(4)	C(253)-Si(25)-Si(2A)	111,6(18)
O(1)-K(1)-C(011)	43,4(3)	C(11B)-C(12B)-C(13B)	96(3)	C(251)-Si(25)-Si(2A)	114(2)
O(2)-K(1)-C(011)	98,7(3)	C(15B)-C(11B)-C(12B)	115(4)	C(252)-Si(25)-Si(2A)	114,3(17)
O(3)-K(1)-C(011)	159,4(3)	C(11B)-C(15B)-C(14B)	109(4)	C(261)-Si(26)-C(263)	117(2)
N(1)-K(1)-C(011)	70,6(4)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	121(6)	C(261)-Si(26)-C(262)	107(2)
O(6)-K(1)-C(011)	24,4(3)	C(15C)-C(11C)-C(12C)	99(3)	C(263)-Si(26)-C(262)	101(2)
C(05)-K(1)-C(011)	160,4(4)	C(11C)-C(12C)-C(13C)	116(3)	C(261)-Si(26)-Si(2A)	110,1(19)
C(010)-K(1)-C(011)	41,0(3)	C(12C)-C(13C)-C(14C)	92(3)	C(263)-Si(26)-Si(2A)	111,3(19)
O(7)-K(1)-C(04)	98,7(5)	C(15C)-C(14C)-C(13C)	114(3)	C(262)-Si(26)-Si(2A)	109,2(17)
O(4)-K(1)-C(04)	83,2(3)	C(11C)-C(15C)-C(14C)	107(3)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	109,6(4)
O(5)-K(1)-C(04)	138,7(4)	C(12D)-C(11D)-C(15D)	101,1(15)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,5(4)
O(1)-K(1)-C(04)	97,9(3)	C(11D)-C(12D)-C(13D)	105,0(11)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	105,6(4)
O(2)-K(1)-C(04)	43,5(3)	C(12D)-C(13D)-C(14D)	107,3(9)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	105,6(4)
O(3)-K(1)-C(04)	24,0(3)	C(13D)-C(14D)-C(15D)	104,4(12)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	128,0(4)
N(1)-K(1)-C(04)	91,4(4)	C(11D)-C(15D)-C(14D)	99,9(15)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	97,8(3)
O(6)-K(1)-C(04)	159,5(4)	C(1)-Pb(1)-Si(1)	92,4(4)	C(213)-Si(21)-C(212)	103,9(11)
C(05)-K(1)-C(04)	40,5(3)	C(1)-Pb(1)-Si(2)	92,9(4)	C(213)-Si(21)-C(211)	109,2(10)
C(010)-K(1)-C(04)	162,8(4)	Si(1)-Pb(1)-Si(2)	113,7(3)	C(212)-Si(21)-C(211)	103,2(11)
C(011)-K(1)-C(04)	135,7(4)	C(1)-Pb(1A)-Si(2A)	87,5(7)	C(213)-Si(21)-Si(2)	113,1(7)
C(010)-O(6)-C(011)	111,6(11)	C(1)-Pb(1A)-Si(1A)	91,4(8)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,1(8)
C(010)-O(6)-K(1)	102,1(8)	Si(2A)-Pb(1A)-Si(1A)	110,3(10)	C(211)-Si(21)-Si(2)	114,4(7)
C(011)-O(6)-K(1)	102,5(7)	Si(14)-Si(1A)-Si(16)	105,4(18)	C(223)-Si(22)-C(221)	107,4(10)
C(02)-O(2)-C(03)	117,9(11)	Si(14)-Si(1A)-Si(15)	107,7(12)	C(223)-Si(22)-C(222)	102,3(10)
C(02)-O(2)-K(1)	120,6(8)	Si(16)-Si(1A)-Si(15)	109,0(17)	C(221)-Si(22)-C(222)	106,1(9)
C(03)-O(2)-K(1)	115,5(8)	Si(14)-Si(1A)-Pb(1A)	124,5(19)	C(223)-Si(22)-Si(2)	113,7(7)
C(05)-O(3)-C(04)	110,6(11)	Si(16)-Si(1A)-Pb(1A)	108(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,6(7)
C(05)-O(3)-K(1)	101,5(8)	Si(15)-Si(1A)-Pb(1A)	101,6(15)	C(222)-Si(22)-Si(2)	113,9(7)
C(04)-O(3)-K(1)	105,0(9)	C(143)-Si(14)-C(141)	106(2)	C(233)-Si(23)-C(231)	112,1(11)
C(08)-O(5)-C(09)	117,2(11)	C(143)-Si(14)-C(142)	106(2)	C(233)-Si(23)-C(232)	105,3(12)
C(08)-O(5)-K(1)	123,5(8)	C(141)-Si(14)-C(142)	107(2)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,2(10)
C(09)-O(5)-K(1)	117,0(9)	C(143)-Si(14)-Si(1A)	112,1(18)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,7(8)
C(07)-O(4)-C(06)	116,8(14)	C(141)-Si(14)-Si(1A)	114(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	108,8(8)
C(07)-O(4)-K(1)	122,8(10)	C(142)-Si(14)-Si(1A)	110,1(19)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,7(8)
C(06)-O(4)-K(1)	117,9(9)				

**E.3.12 [DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCO} · THF (12)**

Tabelle E.1.45. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 12 mit THF.

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>78</sub> Si <sub>8</sub> NO <sub>8</sub> KPb
Molmasse	1208,07 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Metrik	a = 14,2939(8)Å, α = 90° b = 13,9452(8)Å, β = 92,072(3)° c = 35,0679(19)Å, γ = 90°
Zellvolumen	6985,6(7) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,149 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,648 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2480
Kristallgröße	0,60 x 0,50 x 0,50 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,27° < θ < 25,00° -16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 16, -41 ≤ l ≤ 41
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	52844 / 12269 [R(int) = 0,1180]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen /Parameter	12269 / 33 / 588
GOF	1,042
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0809, wR2 = 0,1913
(alle Daten)	R1 = 0,1347, wR2 = 0,2085
max./min. Differenzelektronendichte	1,416, -2,017 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.46. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 12 mit THF, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	7903(1)	8591(1)	6057(1)	49(1)	55(1)	55(1)	37(1)	1(1)	3(1)	7(1)	0,90596
Pb(1B)	7541(4)	7405(3)	6577(2)	70(2)	70(4)	55(3)	85(4)	-3(2)	9(3)	0(2)	0,09404
Si(1)	6058(2)	8548(2)	6269(1)	49(1)	53(2)	48(2)	47(1)	-9(1)	-4(1)	6(1)	
Si(14)	5423(5)	8964(6)	6858(2)	79(2)	69(5)	100(6)	68(4)	-33(4)	17(4)	-17(4)	0,47989
C(141)	6010(30)	8400(30)	7274(9)	110(20)							0,47989
C(142)	5520(20)	10288(16)	6954(9)	115(11)							0,47989
C(143)	4122(16)	8670(20)	6855(9)	109(10)							0,47989
Si(15)	5538(5)	9629(5)	5834(2)	75(2)	75(5)	63(5)	87(5)	15(4)	6(4)	12(4)	0,47989
C(151)	6260(20)	10795(19)	5833(9)	87(10)							0,47989
C(153)	4316(17)	10020(20)	5876(9)	105(10)							0,47989
C(152)	5640(20)	9220(20)	5341(7)	121(12)							0,47989
Si(16)	5411(6)	7043(5)	6102(2)	88(3)	128(7)	48(4)	84(5)	-15(4)	-35(5)	11(4)	0,47989
C(161)	5840(30)	6380(30)	5731(10)	141(18)							0,47989
C(163)	4104(15)	7130(20)	6006(8)	98(9)							0,47989
C(162)	5570(30)	6200(20)	6512(9)	142(14)							0,47989
Si(11)	5329(4)	7827(4)	5723(2)	60(2)	57(4)	74(4)	48(3)	-20(3)	-15(3)	9(3)	0,52011
C(111)	5918(19)	6677(17)	5617(7)	72(7)							0,52011
C(112)	5430(18)	8541(17)	5274(6)	85(7)							0,52011
C(113)	4037(13)	7581(16)	5803(6)	69(6)							0,52011
Si(12)	5486(4)	7765(4)	6783(2)	58(2)	52(4)	70(4)	53(3)	15(3)	-5(3)	3(3)	0,52011
C(121)	5900(30)	8260(30)	7269(8)	81(17)							0,52011
C(122)	5840(20)	6484(16)	6757(8)	105(9)							0,52011
C(123)	4232(17)	7750(20)	6845(9)	121(11)							0,52011

## E Anhang

Si(13)	5442(4)	10147(4)	6240(2)	53(2)	56(4)	47(3)	55(3)	-1(2)	-1(3)	14(3)	0,52011
C(131)	5970(20)	10910(20)	5921(8)	87(9)							0,52011
C(132)	5571(16)	10708(16)	6732(6)	76(7)							0,52011
C(133)	4173(17)	10170(20)	6117(8)	103(9)							0,52011
Si(2)	9122(2)	8782(2)	6675(1)	50(1)	53(2)	49(2)	49(2)	-5(1)	-4(1)	7(1)	
Si(21)	9338(3)	7588(3)	7129(1)	96(1)	103(3)	81(3)	102(3)	41(2)	-26(2)	-4(2)	
C(211)	10076(13)	7954(14)	7539(4)	135(7)	149(16)	184(18)	70(10)	34(10)	-26(10)	10(14)	
C(212)	9981(19)	6583(12)	6924(7)	219(15)	320(30)	88(13)	230(20)	-34(14)	-170(20)	113(17)	
C(213)	8256(17)	7210(30)	7340(10)	370(30)	140(20)	520(60)	450(50)	430(50)	-30(30)	-80(30)	
Si(22)	8948(3)	10256(3)	6981(1)	82(1)	71(2)	58(2)	117(3)	-23(2)	2(2)	-1(2)	
C(221)	10078(10)	10744(11)	7192(6)	147(8)	79(11)	100(12)	260(20)	-90(14)	-26(13)	-6(9)	
C(222)	8119(13)	10086(13)	7385(5)	138(7)	155(16)	146(16)	117(13)	-25(11)	51(11)	17(13)	
C(223)	8473(12)	11155(10)	6669(7)	148(8)	107(13)	54(9)	280(30)	-4(12)	-46(15)	9(8)	
Si(23)	10555(3)	8872(3)	6372(1)	82(1)	67(2)	108(3)	71(2)	-1(2)	4(2)	20(2)	
C(232)	11555(10)	8800(12)	6692(4)	113(5)	78(10)	152(15)	110(12)	-16(10)	25(9)	11(9)	
C(231)	10647(11)	7873(12)	6021(4)	124(6)	104(12)	155(16)	113(12)	-65(11)	0(9)	36(11)	
C(233)	10639(12)	10025(12)	6101(4)	127(6)	143(15)	139(15)	101(11)	46(11)	21(10)	-5(12)	
K(1)	8302(2)	3662(2)	5675(1)	55(1)	53(1)	58(1)	54(1)	-10(1)	3(1)	6(1)	
O(0)	8581(7)	5540(6)	5759(2)	89(3)	124(8)	48(5)	99(6)	-12(4)	51(5)	3(5)	
C(0)	8340(8)	6254(9)	5923(3)	64(3)	55(7)	74(9)	64(7)	7(6)	19(6)	12(6)	
N(0)	8113(7)	6922(8)	6080(3)	83(3)	91(8)	67(7)	92(7)	-33(6)	7(6)	20(6)	
O(1)	10149(5)	3441(5)	5897(2)	58(2)	60(5)	58(5)	56(4)	3(3)	-1(3)	9(4)	
O(2)	8736(5)	3660(5)	6446(2)	62(2)	63(5)	63(5)	60(4)	-13(4)	9(4)	-4(4)	
O(3)	6879(6)	3927(5)	6172(2)	69(2)	66(5)	72(5)	71(5)	-1(4)	14(4)	9(4)	
O(4)	6492(5)	4075(5)	5457(2)	63(2)	52(5)	67(5)	71(5)	1(4)	6(4)	5(4)	
O(5)	7898(5)	4090(5)	4906(2)	59(2)	53(5)	54(4)	68(4)	4(4)	-8(4)	12(4)	
O(6)	9764(5)	3695(5)	5186(2)	55(2)	54(4)	59(4)	53(4)	-3(3)	3(3)	14(4)	
C(1)	10323(8)	3358(7)	6305(3)	61(3)	71(8)	49(7)	62(7)	2(5)	-16(6)	-14(5)	
C(2)	9655(9)	4003(9)	6500(3)	72(3)	102(11)	76(8)	37(6)	-5(5)	5(6)	16(8)	
C(3)	8092(10)	4237(9)	6628(3)	76(4)	116(11)	80(9)	32(5)	-7(5)	0(6)	17(8)	
C(4)	7116(9)	3856(10)	6579(3)	84(4)	85(10)	115(11)	54(7)	17(6)	39(7)	15(8)	
C(5)	5963(10)	3680(9)	6062(5)	82(4)	74(10)	65(8)	110(11)	9(8)	18(8)	9(7)	
C(51)	5316(12)	3376(12)	6298(6)	135(7)	64(10)	136(15)	210(20)	79(14)	46(12)	-12(10)	
C(52)	4427(15)	3210(13)	6151(6)	130(7)	114(17)	119(14)	159(18)	44(13)	35(13)	-3(12)	
C(53)	4175(10)	3254(13)	5759(8)	140(8)	43(9)	134(15)	240(20)	74(16)	13(12)	-14(9)	
C(54)	4879(9)	3542(9)	5520(5)	94(5)	61(9)	72(9)	148(13)	34(9)	-19(9)	-14(7)	
C(6)	5759(9)	3772(7)	5674(5)	77(4)	57(8)	37(7)	136(13)	12(7)	4(8)	-5(5)	
C(7)	6292(8)	4289(9)	5063(4)	75(3)	59(8)	71(8)	93(9)	-7(7)	-12(7)	19(7)	
C(8)	7130(9)	4751(8)	4911(3)	69(3)	87(9)	55(7)	63(7)	4(5)	-20(6)	24(7)	
C(9)	8712(8)	4505(8)	4767(3)	64(3)	64(8)	83(8)	45(6)	19(5)	6(5)	9(7)	
C(10)	9493(8)	3833(9)	4792(3)	68(3)	72(8)	95(9)	38(6)	2(5)	4(5)	8(7)	
C(0A)	10517(7)	3087(7)	5279(3)	51(2)	52(7)	39(6)	61(7)	-8(5)	4(5)	3(5)	
C(0A1)	11039(8)	2642(8)	5008(3)	63(3)	58(7)	58(7)	76(7)	-6(6)	24(6)	15(6)	
C(0A2)	11782(8)	2074(9)	5129(4)	79(4)	57(8)	78(9)	101(10)	-25(7)	12(7)	2(7)	
C(0A3)	12011(8)	1967(8)	5505(4)	70(3)	62(8)	51(7)	98(10)	-5(7)	-2(7)	18(6)	
C(0A4)	11465(8)	2407(8)	5776(4)	70(3)	62(8)	52(7)	96(9)	-4(6)	-9(7)	-4(6)	
C(0B)	10718(6)	2983(6)	5654(3)	46(2)	32(5)	32(5)	74(7)	0(5)	-3(5)	4(4)	
<b>kokristallisiertes THF</b>											
C(71)	7543(11)	1692(9)	5040(4)	97(5)	126(13)	61(9)	103(11)	-3(7)	-29(9)	-26(8)	
C(72)	7789(13)	697(11)	4910(5)	117(6)	142(16)	93(12)	116(12)	-49(9)	-10(11)	15(10)	
C(73)	8776(13)	545(13)	5054(6)	129(6)	107(14)	112(14)	166(17)	-52(12)	-18(12)	29(11)	
C(74)	8829(12)	1127(11)	5428(7)	148(9)	91(12)	60(10)	290(30)	31(13)	-63(15)	-18(9)	
O(7)	8198(7)	1896(5)	5351(3)	91(3)	120(8)	37(4)	116(7)	-4(4)	-17(6)	-6(5)	

Tabelle E.1.47. Bindungslängen [Å] von Verbindung 12 mit THF.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-N(0)	2,347(11)	Si(13)-C(132)	1,896(19)	O(2)-C(2)	1,404(14)
Pb(1)-Si(2)	2,744(3)	Si(2)-Si(21)	2,318(4)	O(3)-C(5)	1,396(15)
Pb(1)-Si(1)	2,767(3)	Si(2)-Si(22)	2,336(4)	O(3)-C(4)	1,459(13)
Pb(1B)-N(0)	2,063(11)	Si(2)-Si(23)	2,345(5)	O(4)-C(6)	1,383(14)
Pb(1B)-Si(1)	2,834(6)	Si(21)-C(213)	1,81(2)	O(4)-C(7)	1,433(13)
Pb(1B)-C(213)	2,84(3)	Si(21)-C(211)	1,823(15)	O(5)-C(9)	1,403(12)
Pb(1B)-Si(2)	2,976(6)	Si(21)-C(212)	1,84(2)	O(5)-C(8)	1,434(12)
Pb(1B)-Si(21)	3,172(7)	Si(22)-C(223)	1,782(17)	O(6)-C(0A)	1,399(12)
Si(1)-Si(15)	2,252(7)	Si(22)-C(221)	1,878(14)	O(6)-C(10)	1,433(11)
Si(1)-Si(12)	2,283(6)	Si(22)-C(222)	1,896(16)	O(7)-C(74)	1,421(17)
Si(1)-Si(14)	2,358(6)	Si(23)-C(232)	1,789(16)	O(7)-C(71)	1,440(15)
Si(1)-Si(16)	2,358(7)	Si(23)-C(231)	1,867(14)	C(1)-C(2)	1,494(16)
Si(1)-Si(11)	2,370(5)	Si(23)-C(233)	1,872(15)	C(3)-C(4)	1,497(17)
Si(1)-Si(13)	2,398(6)	K(1)-O(0)	2,664(8)	C(5)-C(51)	1,333(19)
Si(14)-C(141)	1,83(3)	K(1)-O(7)	2,713(8)	C(5)-C(6)	1,387(19)
Si(14)-C(142)	1,88(2)	K(1)-O(4)	2,732(7)	C(51)-C(52)	1,37(2)
Si(14)-C(143)	1,91(2)	K(1)-O(1)	2,742(7)	C(52)-C(53)	1,41(3)
Si(15)-C(152)	1,83(3)	K(1)-O(6)	2,749(7)	C(53)-C(54)	1,39(2)
Si(15)-C(153)	1,84(2)	K(1)-O(3)	2,751(8)	C(54)-C(6)	1,389(18)
Si(15)-C(151)	1,92(3)	K(1)-O(2)	2,755(7)	C(7)-C(8)	1,476(16)
Si(16)-C(161)	1,73(3)	K(1)-O(5)	2,801(7)	C(71)-C(72)	1,51(2)
Si(16)-C(162)	1,87(3)	K(1)-C(2)	3,454(12)	C(72)-C(73)	1,50(2)
Si(16)-C(163)	1,89(2)	K(1)-C(8)	3,459(10)	C(73)-C(74)	1,54(3)
Si(11)-C(111)	1,86(2)	K(1)-C(3)	3,461(10)	C(9)-C(10)	1,458(14)
Si(11)-C(112)	1,87(2)	K(1)-C(9)	3,463(10)	C(0A)-C(0B)	1,346(13)
Si(11)-C(113)	1,91(2)	O(0)-C(0)	1,206(14)	C(0A)-C(0A1)	1,376(13)
Si(12)-C(123)	1,81(2)	C(0)-N(0)	1,137(14)	C(0A1)-C(0A2)	1,379(15)
Si(12)-C(122)	1,86(2)	O(1)-C(0B)	1,357(11)	C(0A2)-C(0A3)	1,356(16)
Si(12)-C(121)	1,91(3)	O(1)-C(1)	1,450(12)	C(0A3)-C(0A4)	1,393(16)
Si(13)-C(131)	1,74(3)	O(2)-C(3)	1,393(13)	C(0A4)-C(0B)	1,391(14)
Si(13)-C(133)	1,85(2)				

Tabelle E.1.48. Bindungswinkel [°] von Verbindung 12 mit THF.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
N(0)-Pb(1)-Si(2)	89,6(3)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	111,93(14)	O(5)-K(1)-C(3)	149,1(3)
N(0)-Pb(1)-Si(1)	95,2(3)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	100,79(13)	C(2)-K(1)-C(3)	39,2(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	111,98(8)	Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	72,41(16)	C(8)-K(1)-C(3)	126,1(3)
N(0)-Pb(1B)-Si(1)	100,2(4)	Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	121,88(17)	O(0)-K(1)-C(9)	74,8(3)
N(0)-Pb(1B)-C(213)	128,6(8)	Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	130,84(17)	O(7)-K(1)-C(9)	86,1(3)
Si(1)-Pb(1B)-C(213)	130,5(8)	Pb(1)-Si(2)-Pb(1B)	52,24(11)	O(4)-K(1)-C(9)	82,1(2)
N(0)-Pb(1B)-Si(2)	89,2(4)	C(213)-Si(21)-C(211)	103,7(13)	O(1)-K(1)-C(9)	96,1(2)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	103,64(17)	C(213)-Si(21)-C(212)	112,7(16)	O(6)-K(1)-C(9)	42,6(2)
C(213)-Pb(1B)-Si(2)	72,9(5)	C(211)-Si(21)-C(212)	103,8(9)	O(3)-K(1)-C(9)	133,7(3)
N(0)-Pb(1B)-Si(21)	101,8(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	113,1(7)	O(2)-K(1)-C(9)	149,8(3)
Si(1)-Pb(1B)-Si(21)	140,0(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113,5(6)	O(5)-K(1)-C(9)	22,9(2)
C(213)-Pb(1B)-Si(21)	34,6(5)	C(212)-Si(21)-Si(2)	109,6(8)	C(2)-K(1)-C(9)	128,0(3)
Si(2)-Pb(1B)-Si(21)	44,15(11)	C(213)-Si(21)-Pb(1B)	62,8(10)	C(8)-K(1)-C(9)	39,9(3)
Si(15)-Si(1)-Si(12)	137,4(3)	C(211)-Si(21)-Pb(1B)	159,4(7)	C(3)-K(1)-C(9)	146,4(3)
Si(15)-Si(1)-Si(14)	107,5(3)	C(212)-Si(21)-Pb(1B)	96,0(6)	C(0)-O(0)-K(1)	145,1(8)
Si(12)-Si(1)-Si(14)	42,8(3)	Si(2)-Si(21)-Pb(1B)	63,44(14)	N(0)-C(0)-O(0)	179,4(14)
Si(15)-Si(1)-Si(16)	108,1(3)	Si(21)-C(213)-Pb(1B)	82,7(10)	C(0)-N(0)-Pb(1B)	143,7(11)

Si(12)-Si(1)-Si(16)	67,8(3)	C(223)-Si(22)-C(221)	106,9(8)	C(0)-N(0)-Pb(1)	146,6(10)
Si(14)-Si(1)-Si(16)	106,0(3)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,2(9)	Pb(1B)-N(0)-Pb(1)	69,6(3)
Si(15)-Si(1)-Si(11)	67,2(3)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,6(9)	C(0B)-O(1)-C(1)	119,7(8)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	106,0(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	112,4(7)	C(0B)-O(1)-K(1)	117,9(6)
Si(14)-Si(1)-Si(11)	129,8(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	113,3(5)	C(1)-O(1)-K(1)	114,8(6)
Si(16)-Si(1)-Si(11)	42,7(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	108,2(6)	C(3)-O(2)-C(2)	111,9(9)
Si(15)-Si(1)-Si(13)	40,3(2)	C(232)-Si(23)-C(231)	107,4(7)	C(3)-O(2)-K(1)	108,6(6)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	109,7(2)	C(232)-Si(23)-C(233)	107,6(8)	C(2)-O(2)-K(1)	107,9(6)
Si(14)-Si(1)-Si(13)	69,9(3)	C(231)-Si(23)-C(233)	107,4(8)	C(5)-O(3)-C(4)	115,8(10)
Si(16)-Si(1)-Si(13)	132,6(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	113,8(5)	C(5)-O(3)-K(1)	120,0(7)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	102,2(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,0(6)	C(4)-O(3)-K(1)	117,5(7)
Si(15)-Si(1)-Pb(1)	95,6(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,4(6)	C(6)-O(4)-C(7)	117,8(10)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	126,43(18)	O(0)-K(1)-O(7)	160,8(3)	C(6)-O(4)-K(1)	120,7(7)
Si(14)-Si(1)-Pb(1)	129,1(2)	O(0)-K(1)-O(4)	87,7(3)	C(7)-O(4)-K(1)	117,8(6)
Si(16)-Si(1)-Pb(1)	108,8(2)	O(7)-K(1)-O(4)	92,2(3)	C(9)-O(5)-C(8)	112,6(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	100,81(17)	O(0)-K(1)-O(1)	86,6(3)	C(9)-O(5)-K(1)	106,1(5)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	108,72(17)	O(7)-K(1)-O(1)	93,1(3)	C(8)-O(5)-K(1)	104,9(6)
Si(15)-Si(1)-Pb(1B)	149,1(3)	O(4)-K(1)-O(1)	174,3(2)	C(0A)-O(6)-C(10)	118,9(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	73,42(19)	O(0)-K(1)-O(6)	86,5(2)	C(0A)-O(6)-K(1)	116,1(5)
Si(14)-Si(1)-Pb(1B)	96,4(2)	O(7)-K(1)-O(6)	77,7(3)	C(10)-O(6)-K(1)	114,7(6)
Si(16)-Si(1)-Pb(1B)	82,8(2)	O(4)-K(1)-O(6)	123,8(2)	C(74)-O(7)-C(71)	112,7(11)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	111,7(2)	O(1)-K(1)-O(6)	55,5(2)	C(74)-O(7)-K(1)	125,6(9)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	143,8(2)	O(0)-K(1)-O(3)	84,8(2)	C(71)-O(7)-K(1)	121,3(7)
Pb(1)-Si(1)-Pb(1B)	53,62(12)	O(7)-K(1)-O(3)	110,9(3)	O(1)-C(1)-C(2)	108,3(8)
C(141)-Si(14)-C(142)	104,3(15)	O(4)-K(1)-O(3)	55,5(2)	O(2)-C(2)-C(1)	110,2(9)
C(141)-Si(14)-C(143)	109,5(16)	O(1)-K(1)-O(3)	124,1(2)	O(2)-C(2)-K(1)	49,4(4)
C(142)-Si(14)-C(143)	106,2(13)	O(6)-K(1)-O(3)	171,2(2)	C(1)-C(2)-K(1)	83,3(6)
C(141)-Si(14)-Si(1)	114,3(14)	O(0)-K(1)-O(2)	82,2(2)	O(2)-C(3)-C(4)	111,8(10)
C(142)-Si(14)-Si(1)	111,7(10)	O(7)-K(1)-O(2)	114,6(3)	O(2)-C(3)-K(1)	49,0(4)
C(143)-Si(14)-Si(1)	110,4(9)	O(4)-K(1)-O(2)	116,8(2)	C(4)-C(3)-K(1)	85,5(6)
C(152)-Si(15)-C(153)	106,2(13)	O(1)-K(1)-O(2)	62,7(2)	O(3)-C(4)-C(3)	105,6(8)
C(152)-Si(15)-C(151)	101,3(14)	O(6)-K(1)-O(2)	117,6(2)	C(51)-C(5)-C(6)	120,9(16)
C(153)-Si(15)-C(151)	104,9(13)	O(3)-K(1)-O(2)	61,5(2)	C(51)-C(5)-O(3)	124,9(16)
C(152)-Si(15)-Si(1)	113,4(10)	O(0)-K(1)-O(5)	85,5(2)	C(6)-C(5)-O(3)	114,2(12)
C(153)-Si(15)-Si(1)	115,8(10)	O(7)-K(1)-O(5)	77,6(2)	C(5)-C(51)-C(52)	118(2)
C(151)-Si(15)-Si(1)	113,9(10)	O(4)-K(1)-O(5)	61,7(2)	C(51)-C(52)-C(53)	124,1(18)
C(161)-Si(16)-C(162)	101,6(16)	O(1)-K(1)-O(5)	117,4(2)	C(54)-C(53)-C(52)	115,7(16)
C(161)-Si(16)-C(163)	106,0(16)	O(6)-K(1)-O(5)	62,1(2)	C(6)-C(54)-C(53)	119,9(17)
C(162)-Si(16)-C(163)	105,7(14)	O(3)-K(1)-O(5)	116,7(2)	O(4)-C(6)-C(5)	115,6(12)
C(161)-Si(16)-Si(1)	121,1(14)	O(2)-K(1)-O(5)	167,7(2)	O(4)-C(6)-C(54)	123,5(14)
C(162)-Si(16)-Si(1)	109,6(11)	O(0)-K(1)-C(2)	72,3(3)	C(5)-C(6)-C(54)	120,9(14)
C(163)-Si(16)-Si(1)	111,5(9)	O(7)-K(1)-C(2)	119,7(3)	O(4)-C(7)-C(8)	107,7(9)
C(111)-Si(11)-C(112)	103,9(11)	O(4)-K(1)-C(2)	134,5(3)	O(7)-C(71)-C(72)	105,0(12)
C(111)-Si(11)-C(113)	108,8(11)	O(1)-K(1)-C(2)	43,4(2)	C(73)-C(72)-C(71)	104,8(12)
C(112)-Si(11)-C(113)	108,9(10)	O(6)-K(1)-C(2)	96,0(3)	C(72)-C(73)-C(74)	103,3(13)
C(111)-Si(11)-Si(1)	109,8(8)	O(3)-K(1)-C(2)	81,7(3)	O(7)-C(74)-C(73)	103,0(14)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,2(8)	O(2)-K(1)-C(2)	22,8(2)	O(5)-C(8)-C(7)	110,8(9)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,9(7)	O(5)-K(1)-C(2)	150,1(3)	O(5)-C(8)-K(1)	51,5(4)
C(123)-Si(12)-C(122)	105,2(13)	O(0)-K(1)-C(8)	73,8(3)	C(7)-C(8)-K(1)	84,5(6)
C(123)-Si(12)-C(121)	100,1(14)	O(7)-K(1)-C(8)	93,3(3)	O(5)-C(9)-C(10)	110,9(9)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,2(13)	O(4)-K(1)-C(8)	42,6(3)	O(5)-C(9)-K(1)	51,0(4)
C(123)-Si(12)-Si(1)	119,0(10)	O(1)-K(1)-C(8)	134,7(3)	C(10)-C(9)-K(1)	83,1(6)
C(122)-Si(12)-Si(1)	108,4(9)	O(6)-K(1)-C(8)	82,4(3)	O(6)-C(10)-C(9)	109,0(8)
C(121)-Si(12)-Si(1)	115,1(12)	O(3)-K(1)-C(8)	94,8(3)	C(0B)-C(0A)-C(0A1)	121,6(10)
C(131)-Si(13)-C(133)	106,4(13)	O(2)-K(1)-C(8)	147,9(3)	C(0B)-C(0A)-O(6)	115,3(8)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,5(12)	O(5)-K(1)-C(8)	23,6(2)	C(0A1)-C(0A)-O(6)	123,0(9)

## E Anhang

---

C(133)-Si(13)-C(132)	105,5(11)	C(2)-K(1)-C(8)	146,0(3)	C(0A)-C(0A1)-C(0A2)	118,5(11)
C(131)-Si(13)-Si(1)	115,6(11)	O(0)-K(1)-C(3)	71,5(3)	C(0A3)-C(0A2)-C(0A1)	121,2(11)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,5(9)	O(7)-K(1)-C(3)	127,5(3)	C(0A2)-C(0A3)-C(0A4)	119,5(11)
C(132)-Si(13)-Si(1)	108,8(7)	O(4)-K(1)-C(3)	96,1(3)	C(0B)-C(0A4)-C(0A3)	119,2(11)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	109,29(19)	O(1)-K(1)-C(3)	82,4(3)	C(0A)-C(0B)-O(1)	116,8(8)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	104,68(19)	O(6)-K(1)-C(3)	133,8(3)	C(0A)-C(0B)-C(0A4)	119,8(10)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	105,68(18)	O(3)-K(1)-C(3)	42,7(3)	O(1)-C(0B)-C(0A4)	123,4(10)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	122,53(15)	O(2)-K(1)-C(3)	22,4(2)		

---

**E.3.13 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCN} · 3Toluol (13)**

Tabelle E.1.49. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 13 mit 3 Toluol.

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>102</sub> Si <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> SKPb
Molmasse	1436,50 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 9,4482(4)Å, α = 67,149(2)° b = 20,1888(9)Å, β = 82,718(2)° c = 21,9620(9)Å, γ = 80,293(2)°
Zellvolumen	3796,5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,257 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,472 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1492
Kristallgröße	0,66 x 0,13 x 0,04mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,30° < θ < 28,37° -12 ≤ h ≤ 12, -25 ≤ k ≤ 26, -29 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	40209 / 18571 [R(int) = 0,2939]
Vollständigkeit bis θ = 28,37°	97,6 %
Max., min. Transmission	0,9076, 0,2922
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	18571 / 474 / 833
GOF	1,056
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0751, wR2 = 0,1287
(alle Daten)	R1 = 0,1574, wR2 = 0,1618
Extinktionskoeffizient	0,00048(17)
max./min. Differenzelektronendichte	2,868, -4,820 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.50. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 13 mit 3 Toluol, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	6631(1)	6208(1)	6971(1)	32(1)	33(1)	29(1)	36(1)	-12(1)	-8(1)	-4(1)	
K(1)	6659(2)	8882(1)	7708(1)	42(1)	44(1)	35(1)	43(1)	-11(1)	-8(1)	1(1)	
Si(2)	6457(2)	6740(1)	5629(1)	32(1)	33(1)	28(1)	36(1)	-14(1)	-4(1)	-3(1)	
Si(1)	5610(2)	4883(1)	7630(1)	36(1)	36(1)	32(1)	39(1)	-12(1)	-8(1)	-5(1)	
Si(23)	7541(3)	7797(1)	5331(1)	42(1)	50(1)	36(1)	44(1)	-19(1)	5(1)	-13(1)	
Si(22)	4365(2)	7032(1)	5064(1)	43(1)	39(1)	43(1)	44(1)	-11(1)	-12(1)	-4(1)	
Si(21)	8111(2)	5937(1)	5278(1)	43(1)	43(1)	38(1)	50(1)	-22(1)	-1(1)	2(1)	
Si(13)	7118(3)	3842(1)	7588(1)	48(1)	45(1)	34(1)	63(2)	-16(1)	-3(1)	-6(1)	
Si(12)	3245(2)	4698(1)	7577(1)	50(1)	36(1)	54(2)	57(2)	-14(1)	-7(1)	-14(1)	
Si(11)	5834(3)	4830(1)	8706(1)	57(1)	92(2)	38(2)	39(1)	-7(1)	-21(1)	-6(1)	
S(1)	3954(2)	6970(1)	7189(1)	55(1)	48(1)	44(1)	77(2)	-32(1)	3(1)	-4(1)	
O(5)	9017(6)	8337(3)	7088(3)	45(1)	40(3)	41(4)	47(3)	-11(3)	-14(3)	4(3)	
O(6)	7587(5)	9558(3)	6430(3)	42(1)	36(3)	38(3)	44(3)	-8(3)	-7(2)	2(3)	
O(4)	8075(6)	7535(3)	8405(3)	51(2)	58(4)	37(3)	56(4)	-13(3)	-14(3)	2(3)	
O(1)	4960(6)	10120(3)	6937(3)	43(1)	43(3)	43(3)	40(3)	-15(3)	-4(3)	4(3)	
O(2)	4234(6)	9385(3)	8302(3)	47(1)	53(4)	40(3)	40(3)	-11(3)	-2(3)	1(3)	
O(3)	5718(7)	8198(3)	8989(3)	56(2)	74(4)	41(4)	41(3)	-4(3)	-2(3)	-2(3)	
C(33)	4165(9)	9244(5)	8974(4)	50(2)	52(5)	53(6)	43(5)	-16(5)	-1(4)	-12(5)	
C(30)	9058(9)	9504(5)	6266(4)	43(2)	42(5)	53(6)	45(5)	-31(5)	-3(4)	-3(4)	
C(3A)	6711(9)	10193(5)	6051(4)	48(2)	52(5)	41(5)	38(5)	-5(4)	-7(4)	9(4)	
C(39)	9815(8)	8833(5)	6624(4)	42(2)	35(4)	47(5)	51(5)	-26(5)	-3(4)	-7(4)	

## E Anhang

C(1)	4539(9)	7629(5)	7314(4)	46(2)	41(5)	47(6)	42(5)	-13(4)	-4(4)	7(4)
C(391)	11293(9)	8713(6)	6494(5)	55(3)	39(5)	74(7)	68(6)	-46(6)	-11(5)	2(5)
C(38)	9785(10)	7652(5)	7485(5)	58(3)	65(6)	49(6)	60(6)	-22(5)	-21(5)	12(5)
C(31)	3509(9)	10023(5)	7213(4)	52(2)	40(5)	56(6)	51(6)	-18(5)	-5(4)	7(4)
C(32)	3359(9)	10027(5)	7897(4)	49(2)	41(5)	55(6)	43(5)	-17(5)	1(4)	7(4)
C(211)	9418(9)	5459(5)	5933(4)	52(2)	43(5)	45(5)	63(6)	-19(5)	-6(4)	6(4)
N	4917(9)	8114(5)	7388(4)	70(2)	75(6)	67(6)	85(6)	-49(5)	-15(5)	-1(5)
C(231)	6377(10)	8485(5)	5621(5)	62(3)	77(7)	53(6)	63(6)	-30(5)	18(5)	-26(5)
C(392)	12005(11)	9264(7)	6018(6)	75(4)	43(6)	116(10)	109(9)	-87(9)	22(6)	-38(7)
C(3B)	5196(9)	10104(5)	6297(4)	51(2)	49(5)	54(6)	41(5)	-13(4)	-16(4)	15(4)
C(331)	3431(10)	9689(5)	9269(5)	59(3)	72(7)	54(6)	50(6)	-21(5)	10(5)	-10(5)
C(394)	9768(10)	10037(5)	5799(4)	53(2)	55(6)	56(6)	55(6)	-26(5)	10(5)	-21(5)
C(34)	4989(10)	8576(6)	9347(5)	60(3)	51(6)	76(8)	54(6)	-24(6)	4(5)	-20(5)
C(221)	3226(10)	6285(5)	5388(5)	68(3)	57(6)	54(6)	100(8)	-23(6)	-26(6)	-19(5)
C(334)	4990(12)	8404(6)	10015(5)	71(3)	90(8)	73(8)	36(6)	2(5)	-15(5)	-17(6)
C(37)	8653(11)	7211(5)	7939(5)	61(3)	72(7)	35(5)	76(7)	-19(5)	-29(6)	3(5)
C(131)	7340(11)	3761(5)	6767(5)	70(3)	74(7)	53(6)	88(8)	-32(6)	11(6)	-17(5)
C(36)	7008(11)	7150(5)	8862(5)	61(3)	69(7)	32(5)	66(7)	-4(5)	-14(5)	3(5)
C(35)	6477(11)	7505(5)	9351(5)	69(3)	77(7)	52(7)	53(6)	9(5)	-5(5)	-10(6)
C(222)	3241(9)	7862(5)	5143(6)	68(3)	41(5)	49(6)	109(9)	-23(6)	-16(5)	-2(5)
C(212)	9199(12)	6387(5)	4480(5)	75(3)	87(8)	58(7)	70(7)	-28(6)	28(6)	5(6)
C(232)	7938(12)	8236(5)	4405(4)	70(3)	118(9)	40(6)	54(6)	-21(5)	20(6)	-25(6)
C(213)	7114(11)	5278(5)	5140(5)	69(3)	76(7)	60(7)	91(8)	-48(6)	-16(6)	-6(5)
C(132)	6416(12)	2982(5)	8164(6)	77(3)	82(8)	42(6)	91(8)	-10(6)	7(6)	-15(6)
C(111)	5726(12)	3917(5)	9373(4)	71(3)	111(9)	57(7)	34(5)	3(5)	-9(5)	-31(6)
C(121)	3151(11)	4368(6)	6896(5)	69(3)	67(7)	67(7)	87(8)	-35(6)	-18(6)	-21(6)
C(393)	11241(11)	9920(6)	5673(6)	67(3)	58(6)	68(8)	89(8)	-46(7)	18(6)	-22(6)
C(122)	2607(11)	4002(6)	8388(5)	82(3)	59(7)	89(9)	84(8)	-5(7)	-4(6)	-39(6)
C(62)	11835(13)	7028(9)	9073(6)	88(4)	58(8)	102(11)	73(9)	-2(8)	-19(6)	8(8)
C(332)	3464(14)	9476(7)	9956(6)	86(4)	111(10)	91(10)	69(8)	-48(8)	17(7)	-24(8)
C(123)	1917(10)	5539(6)	7425(6)	72(3)	46(6)	73(8)	98(9)	-37(7)	-9(5)	-1(5)
C(133)	8979(10)	3809(6)	7830(6)	76(3)	45(6)	76(8)	108(9)	-36(7)	-19(6)	3(5)
C(233)	9288(10)	7585(6)	5729(5)	75(3)	62(7)	101(9)	87(8)	-52(7)	1(6)	-36(6)
C(333)	4218(14)	8837(8)	10321(6)	91(4)	104(10)	110(11)	59(8)	-35(8)	11(7)	-16(9)
C(223)	4808(12)	7234(7)	4152(5)	92(4)	79(8)	144(12)	50(7)	-29(7)	-18(6)	-12(8)
C(61)	10926(17)	6623(9)	9532(11)	118(6)	71(10)	91(12)	158(18)	7(12)	-69(11)	-10(9)
C(63)	12226(14)	7632(9)	9108(8)	102(4)	61(8)	103(13)	111(12)	-8(10)	-23(8)	7(8)
C(64)	11637(17)	7815(8)	9643(9)	110(5)	84(11)	91(11)	122(14)	-11(10)	-12(9)	5(9)
C(112)	7607(15)	5092(7)	8769(6)	112(5)	163(13)	82(9)	97(10)	-2(7)	-81(9)	-54(9)
C(66)	10301(17)	6812(12)	10085(8)	126(7)	83(11)	150(18)	76(11)	29(11)	-18(8)	5(12)
C(113)	4397(18)	5472(8)	8921(6)	142(7)	221(18)	120(12)	61(8)	-43(8)	-31(10)	81(12)
C(65)	10739(17)	7421(11)	10059(9)	114(5)	65(10)	124(15)	126(15)	-26(12)	-5(9)	12(10)
C(611)	10507(19)	5976(12)	9520(10)	194(10)	129(15)	210(20)	180(20)	29(17)	-93(14)	-56(16)
<b>kokkristallisiertes Toluol</b>										
C(41)	7830(30)	9561(15)	8735(10)	85(7)	77(15)	110(15)	68(11)	-29(9)	15(10)	-40(11) 0,58409
C(42)	7250(30)	10233(15)	8304(14)	82(6)	86(12)	94(15)	91(13)	-53(10)	-15(10)	-24(10) 0,58409
C(43)	7850(30)	10531(10)	7707(12)	73(5)	83(13)	74(10)	82(11)	-37(8)	-36(9)	-26(8) 0,58409
C(431)	7410(40)	11243(11)	7192(14)	124(10)	170(20)	81(13)	128(18)	-20(11)	-94(18)	-18(13) 0,58409
C(44)	9100(30)	10155(15)	7499(10)	76(5)	78(15)	86(15)	82(11)	-37(9)	-12(10)	-42(10) 0,58409
C(45)	9670(20)	9493(15)	7914(16)	69(6)	63(10)	82(14)	85(17)	-49(11)	3(11)	-32(9) 0,58409
C(46)	9050(30)	9185(12)	8564(14)	75(6)	71(14)	91(12)	80(13)	-38(10)	-17(11)	-30(9) 0,58409
C(51)	8490(50)	9392(18)	8664(13)	84(8)	80(20)	110(16)	80(13)	-44(13)	-14(12)	-23(13) 0,41591
C(52)	7430(30)	9990(20)	8485(15)	74(7)	66(13)	96(17)	90(14)	-55(11)	-5(12)	-36(11) 0,41591
C(53)	7480(40)	10495(16)	7892(17)	83(8)	81(15)	89(14)	98(16)	-48(12)	-12(12)	-24(11) 0,41591
C(531)	6500(40)	11176(16)	7630(20)	131(13)	130(30)	76(18)	200(30)	-64(17)	-20(20)	-1(16) 0,41591

## E Anhang

C(54)	8620(40)	10433(18)	7428(11)	77(7)	79(18)	90(16)	79(13)	-40(12)	-14(11)	-32(11)	0,41591
C(55)	9620(30)	9830(20)	7582(18)	80(8)	73(15)	97(19)	86(15)	-42(13)	-13(13)	-27(13)	0,41591
C(56)	9570(40)	9287(17)	8220(20)	73(8)	70(15)	91(15)	81(19)	-49(12)	-23(14)	-19(13)	0,41591
C(91)	2060(20)	11655(13)	8683(10)	78(5)	80(10)	69(13)	100(11)	-44(10)	-10(8)	-14(8)	0,61861
C(92)	2840(20)	12045(11)	8194(12)	109(6)	91(12)	67(12)	165(14)	-39(13)	24(11)	-35(9)	0,61861
C(93)	2600(20)	12131(15)	7502(14)	129(9)	130(15)	75(17)	123(11)	11(13)	36(13)	-9(14)	0,61861
C(94)	1360(20)	11916(13)	7473(11)	117(6)	135(15)	102(16)	105(11)	-44(11)	3(10)	20(11)	0,61861
C(95)	540(30)	11577(16)	7950(11)	93(5)	85(11)	97(13)	121(10)	-66(12)	-18(9)	-7(9)	0,61861
C(96)	829(16)	11425(9)	8626(9)	67(4)	52(8)	52(9)	100(9)	-37(8)	1(8)	2(6)	0,61861
C(961)	-20(30)	10954(12)	9172(12)	110(8)	105(17)	50(14)	146(15)	-3(13)	-3(15)	-20(11)	0,61861
C(81)	550(40)	11490(20)	8164(14)	92(7)	93(14)	108(16)	89(12)	-50(15)	-23(13)	-3(11)	0,38139
C(82)	-100(30)	11225(17)	8741(14)	81(7)	72(14)	82(16)	105(14)	-44(14)	-21(11)	-17(12)	0,38139
C(83)	630(20)	11147(15)	9342(13)	72(7)	38(12)	75(17)	83(12)	-14(13)	-22(11)	19(10)	0,38139
C(84)	1740(30)	11527(15)	9181(13)	79(6)	71(14)	77(15)	106(11)	-54(13)	-17(12)	-3(11)	0,38139
C(85)	2260(40)	11880(20)	8610(15)	91(8)	87(16)	65(18)	131(13)	-46(14)	0(13)	-25(12)	0,38139
C(86)	1710(30)	11862(12)	8030(11)	89(6)	100(13)	69(12)	100(10)	-46(11)	15(11)	0(10)	0,38139
C(861)	2230(50)	12320(20)	7374(17)	134(14)	140(30)	70(30)	127(13)	-4(19)	40(20)	40(18)	0,38139

Tabelle E.1.51. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von Verbindung 13 mit 3 Toluol.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-Si(2)	2,733(2)	Si(12)-C(122)	1,893(10)	C(332)-C(333)	1,360(16)
Pb(1)-Si(1)	2,774(2)	Si(11)-C(113)	1,862(12)	C(61)-C(611)	1,44(2)
Pb(1)-S(1)	2,819(2)	Si(11)-C(111)	1,866(9)	C(61)-C(66)	1,44(2)
K(1)-O(6)	2,705(6)	Si(11)-C(112)	1,877(12)	C(63)-C(64)	1,388(19)
K(1)-O(3)	2,715(6)	S(1)-C(1)	1,649(10)	C(64)-C(65)	1,286(19)
K(1)-O(2)	2,733(5)	O(5)-C(39)	1,371(10)	C(66)-C(65)	1,34(2)
K(1)-O(4)	2,754(6)	O(5)-C(38)	1,443(10)	C(41)-C(46)	1,37(3)
K(1)-O(5)	2,757(6)	O(6)-C(30)	1,388(9)	C(41)-C(42)	1,38(2)
K(1)-N	2,759(9)	O(6)-C(3A)	1,417(9)	C(42)-C(43)	1,31(2)
K(1)-O(1)	2,782(5)	O(4)-C(37)	1,425(10)	C(43)-C(44)	1,41(2)
K(1)-C(46)	3,38(2)	O(4)-C(36)	1,425(11)	C(43)-C(431)	1,47(2)
K(1)-C(3B)	3,406(8)	O(1)-C(3B)	1,408(9)	C(44)-C(45)	1,36(3)
K(1)-C(51)	3,41(4)	O(1)-C(31)	1,440(10)	C(45)-C(46)	1,41(3)
K(1)-C(36)	3,420(9)	O(2)-C(33)	1,385(9)	C(51)-C(56)	1,37(3)
K(1)-C(41)	3,42(3)	O(2)-C(32)	1,443(9)	C(51)-C(52)	1,38(2)
Si(2)-Si(22)	2,336(3)	O(3)-C(34)	1,352(11)	C(52)-C(53)	1,31(2)
Si(2)-Si(21)	2,340(3)	O(3)-C(35)	1,430(11)	C(53)-C(54)	1,41(2)
Si(2)-Si(23)	2,349(3)	C(33)-C(331)	1,354(12)	C(53)-C(531)	1,47(2)
Si(1)-Si(12)	2,351(3)	C(33)-C(34)	1,431(13)	C(54)-C(55)	1,36(3)
Si(1)-Si(13)	2,358(3)	C(30)-C(394)	1,369(12)	C(55)-C(56)	1,41(3)
Si(1)-Si(11)	2,358(3)	C(30)-C(39)	1,397(11)	C(91)-C(92)	1,29(3)
Si(23)-C(233)	1,872(10)	C(3A)-C(3B)	1,479(12)	C(91)-C(96)	1,36(2)
Si(23)-C(231)	1,880(9)	C(39)-C(391)	1,388(11)	C(92)-C(93)	1,51(3)
Si(23)-C(232)	1,894(9)	C(1)-N	1,170(11)	C(93)-C(94)	1,34(3)
Si(22)-C(221)	1,859(9)	C(391)-C(392)	1,397(14)	C(94)-C(95)	1,26(3)
Si(22)-C(222)	1,883(9)	C(38)-C(37)	1,514(13)	C(95)-C(96)	1,45(3)
Si(22)-C(223)	1,887(10)	C(31)-C(32)	1,494(11)	C(96)-C(961)	1,45(3)
Si(21)-C(211)	1,870(9)	C(392)-C(393)	1,373(15)	C(81)-C(82)	1,29(3)
Si(21)-C(213)	1,886(9)	C(331)-C(332)	1,403(14)	C(81)-C(86)	1,36(2)
Si(21)-C(212)	1,892(10)	C(394)-C(393)	1,382(13)	C(82)-C(83)	1,51(3)
Si(13)-C(131)	1,855(10)	C(34)-C(334)	1,369(13)	C(83)-C(84)	1,34(3)
Si(13)-C(132)	1,878(10)	C(334)-C(333)	1,366(15)	C(84)-C(85)	1,26(3)
Si(13)-C(133)	1,884(9)	C(36)-C(35)	1,503(13)	C(85)-C(86)	1,45(3)
Si(12)-C(121)	1,874(9)	C(62)-C(61)	1,34(2)	C(86)-C(861)	1,45(3)
Si(12)-C(123)	1,876(10)	C(62)-C(63)	1,365(18)		

Tabelle E.1.52. Bindungswinkel [°] von Verbindung 13 mit 3 Toluol.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	113,99(6)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	107,79(13)	C(32)-C(31)-K(1)	84,9(5)
Si(2)-Pb(1)-S(1)	93,51(7)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	103,44(12)	O(2)-C(32)-C(31)	107,0(6)
Si(1)-Pb(1)-S(1)	91,82(7)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	123,19(11)	C(1)-N-K(1)	159,2(7)
O(6)-K(1)-O(3)	179,6(2)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	117,29(10)	C(393)-C(392)-C(391)	120,0(9)
O(6)-K(1)-O(2)	123,83(17)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	95,74(10)	O(1)-C(3B)-C(3A)	109,9(7)
O(3)-K(1)-O(2)	56,18(17)	C(233)-Si(23)-C(231)	106,7(5)	O(1)-C(3B)-K(1)	52,4(3)
O(6)-K(1)-O(4)	117,66(18)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,5(5)	C(3A)-C(3B)-K(1)	84,2(5)
O(3)-K(1)-O(4)	62,28(18)	C(231)-Si(23)-C(232)	108,3(4)	C(33)-C(331)-C(332)	118,7(10)
O(2)-K(1)-O(4)	118,14(18)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,4(4)	C(30)-C(394)-C(393)	120,5(10)
O(6)-K(1)-O(5)	56,10(16)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,4(3)	O(3)-C(34)-C(334)	127,6(10)
O(3)-K(1)-O(5)	123,86(18)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,3(3)	O(3)-C(34)-C(33)	115,3(8)
O(2)-K(1)-O(5)	176,99(18)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,4(4)	C(334)-C(34)-C(33)	117,1(9)
O(4)-K(1)-O(5)	61,64(18)	C(221)-Si(22)-C(223)	107,9(5)	C(333)-C(334)-C(34)	122,2(11)
O(6)-K(1)-N	92,8(2)	C(222)-Si(22)-C(223)	107,4(5)	O(4)-C(37)-C(38)	108,4(7)
O(3)-K(1)-N	86,8(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,0(3)	O(4)-C(37)-K(1)	49,5(4)
O(2)-K(1)-N	86,5(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,8(3)	C(38)-C(37)-K(1)	84,5(5)
O(4)-K(1)-N	84,5(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,1(4)	O(4)-C(36)-C(35)	109,8(8)
O(5)-K(1)-N	90,5(2)	C(211)-Si(21)-C(213)	111,4(4)	O(4)-C(36)-K(1)	50,9(4)
O(6)-K(1)-O(1)	62,11(15)	C(211)-Si(21)-C(212)	106,9(5)	C(35)-C(36)-K(1)	84,6(5)
O(3)-K(1)-O(1)	117,87(18)	C(213)-Si(21)-C(212)	107,1(5)	O(3)-C(35)-C(36)	106,7(8)
O(2)-K(1)-O(1)	61,81(16)	C(211)-Si(21)-Si(2)	107,8(3)	C(392)-C(393)-C(394)	120,1(10)
O(4)-K(1)-O(1)	170,59(18)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,2(3)	C(61)-C(62)-C(63)	122,1(16)
O(5)-K(1)-O(1)	117,85(16)	C(212)-Si(21)-Si(2)	114,4(3)	C(333)-C(332)-C(331)	120,8(10)
N-K(1)-O(1)	86,1(2)	C(131)-Si(13)-C(132)	104,3(5)	C(332)-C(333)-C(334)	119,9(11)
O(6)-K(1)-C(46)	103,4(5)	C(131)-Si(13)-C(133)	106,7(5)	C(62)-C(61)-C(611)	124(2)
O(3)-K(1)-C(46)	77,0(5)	C(132)-Si(13)-C(133)	107,1(5)	C(62)-C(61)-C(66)	121,2(17)
O(2)-K(1)-C(46)	96,7(5)	C(131)-Si(13)-Si(1)	114,9(3)	C(611)-C(61)-C(66)	115(2)
O(4)-K(1)-C(46)	74,6(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,1(3)	C(62)-C(63)-C(64)	117,1(15)
O(5)-K(1)-C(46)	86,2(6)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111,2(3)	C(65)-C(64)-C(63)	118,5(18)
N-K(1)-C(46)	157,8(4)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,7(5)	C(65)-C(66)-C(61)	111,3(16)
O(1)-K(1)-C(46)	114,8(4)	C(121)-Si(12)-C(122)	108,7(5)	C(64)-C(65)-C(66)	129,8(19)
O(6)-K(1)-C(3B)	43,17(18)	C(123)-Si(12)-C(122)	106,3(5)	C(46)-C(41)-C(42)	121,8(19)
O(3)-K(1)-C(3B)	136,7(2)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110,6(3)	C(46)-C(41)-K(1)	76,7(16)
O(2)-K(1)-C(3B)	82,98(18)	C(123)-Si(12)-Si(1)	113,1(3)	C(42)-C(41)-K(1)	85,7(18)
O(4)-K(1)-C(3B)	150,5(2)	C(122)-Si(12)-Si(1)	110,2(3)	C(43)-C(42)-C(41)	121,1(17)
O(5)-K(1)-C(3B)	96,14(18)	C(113)-Si(11)-C(111)	107,0(6)	C(42)-C(43)-C(44)	119,3(16)
N-K(1)-C(3B)	76,0(3)	C(113)-Si(11)-C(112)	107,2(7)	C(42)-C(43)-C(431)	128(2)
O(1)-K(1)-C(3B)	23,66(16)	C(111)-Si(11)-C(112)	105,9(5)	C(44)-C(43)-C(431)	112(2)
C(46)-K(1)-C(3B)	126,1(4)	C(113)-Si(11)-Si(1)	110,5(4)	C(45)-C(44)-C(43)	120,4(17)
O(6)-K(1)-C(51)	107,8(6)	C(111)-Si(11)-Si(1)	114,6(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120,1(19)
O(3)-K(1)-C(51)	72,6(5)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111,2(4)	C(44)-C(45)-K(1)	86,0(15)
O(2)-K(1)-C(51)	85,4(7)	C(1)-S(1)-Pb(1)	98,8(3)	C(46)-C(45)-K(1)	76,2(14)
O(4)-K(1)-C(51)	82,4(6)	C(39)-O(5)-C(38)	117,2(7)	C(41)-C(46)-C(45)	117(2)
O(5)-K(1)-C(51)	97,5(7)	C(39)-O(5)-K(1)	116,6(4)	C(41)-C(46)-K(1)	80,1(16)
N-K(1)-C(51)	159,0(5)	C(38)-O(5)-K(1)	116,5(5)	C(45)-C(46)-K(1)	79,9(14)
O(1)-K(1)-C(51)	106,8(6)	C(30)-O(6)-C(3A)	118,2(7)	C(56)-C(51)-C(52)	121,8(19)
C(46)-K(1)-C(51)	11,6(6)	C(30)-O(6)-K(1)	118,3(5)	C(56)-C(51)-K(1)	79(2)
C(3B)-K(1)-C(51)	122,0(5)	C(3A)-O(6)-K(1)	116,7(4)	C(52)-C(51)-K(1)	82(2)
O(6)-K(1)-C(36)	136,6(2)	C(37)-O(4)-C(36)	112,5(7)	C(53)-C(52)-C(51)	121,1(17)
O(3)-K(1)-C(36)	43,3(2)	C(37)-O(4)-K(1)	107,3(5)	C(53)-C(52)-K(1)	86(2)
O(2)-K(1)-C(36)	96,4(2)	C(36)-O(4)-K(1)	105,4(5)	C(51)-C(52)-K(1)	75(2)
O(4)-K(1)-C(36)	23,7(2)	C(3B)-O(1)-C(31)	113,0(6)	C(52)-C(53)-C(54)	119,2(16)
O(5)-K(1)-C(36)	82,8(2)	C(3B)-O(1)-K(1)	103,9(4)	C(52)-C(53)-C(531)	128(2)

## E Anhang

---

N-K(1)-C(36)	72,4(3)	C(31)-O(1)-K(1)	105,2(5)	C(54)-C(53)-C(531)	112(2)
O(1)-K(1)-C(36)	150,7(2)	C(33)-O(2)-C(32)	117,0(6)	C(55)-C(54)-C(53)	120,4(17)
C(46)-K(1)-C(36)	85,4(4)	C(33)-O(2)-K(1)	119,8(5)	C(54)-C(55)-C(56)	120,1(19)
C(3B)-K(1)-C(36)	148,4(2)	C(32)-O(2)-K(1)	117,7(4)	C(51)-C(56)-C(55)	117(2)
C(51)-K(1)-C(36)	89,4(5)	C(34)-O(3)-C(35)	116,7(7)	C(51)-C(56)-K(1)	78(2)
O(6)-K(1)-C(41)	112,1(3)	C(34)-O(3)-K(1)	121,1(6)	C(55)-C(56)-K(1)	84(2)
O(3)-K(1)-C(41)	68,3(3)	C(35)-O(3)-K(1)	117,4(5)	C(92)-C(91)-C(96)	125(2)
O(2)-K(1)-C(41)	74,0(4)	C(331)-C(33)-O(2)	125,0(9)	C(91)-C(92)-C(93)	119(2)
O(4)-K(1)-C(41)	89,8(5)	C(331)-C(33)-C(34)	121,3(9)	C(94)-C(93)-C(92)	112,0(19)
O(5)-K(1)-C(41)	108,9(4)	O(2)-C(33)-C(34)	113,7(7)	C(95)-C(94)-C(93)	128(2)
N-K(1)-C(41)	154,1(4)	C(394)-C(30)-O(6)	125,6(8)	C(94)-C(95)-C(96)	121(2)
O(1)-K(1)-C(41)	98,9(5)	C(394)-C(30)-C(39)	120,3(8)	C(91)-C(96)-C(95)	114,1(18)
C(46)-K(1)-C(41)	23,2(5)	O(6)-C(30)-C(39)	114,1(8)	C(91)-C(96)-C(961)	125(2)
C(3B)-K(1)-C(41)	117,1(5)	O(6)-C(3A)-C(3B)	107,8(7)	C(95)-C(96)-C(961)	119,9(18)
C(51)-K(1)-C(41)	11,6(5)	O(5)-C(39)-C(391)	124,7(8)	C(82)-C(81)-C(86)	125(2)
C(36)-K(1)-C(41)	92,7(4)	O(5)-C(39)-C(30)	116,2(7)	C(81)-C(82)-C(83)	119(2)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	109,65(11)	C(391)-C(39)-C(30)	119,1(9)	C(84)-C(83)-C(82)	112,0(19)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108,48(12)	N-C(1)-S(1)	177,5(9)	C(85)-C(84)-C(83)	128(2)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	106,17(11)	C(39)-C(391)-C(392)	120,0(10)	C(84)-C(85)-C(86)	121(2)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	126,69(10)	O(5)-C(38)-C(37)	106,0(7)	C(81)-C(86)-C(85)	114,0(18)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	104,22(10)	O(1)-C(31)-C(32)	109,7(7)	C(81)-C(86)-C(861)	125(2)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	99,80(9)	O(1)-C(31)-K(1)	51,1(4)	C(85)-C(86)-C(861)	119,9(19)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	106,51(12)				

---

**E.3.14 Na[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>} · 2 Et<sub>2</sub>O · CH<sub>3</sub>CN (14)**

Tabelle E.1.53. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 14 mit 2 Diethylether und 1 Acetonitril.

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>97</sub> Si <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> NaPb
Molmasse	1313,20 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 13,2907(4)Å, $\alpha$ = 98,052(2)° b = 14,2296(4)Å, $\beta$ = 101,872(2)° c = 20,0580(6)Å, $\gamma$ = 93,274(2)°
Zellvolumen	3661,17(19) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,191 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,483 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1364
Kristallgröße	0,35 x 0,35 x 0,20mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,35° < $\theta$ < 27,80° -17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	72888 / 17116 [R(int) = 0,0635]
Vollständigkeit bis $\theta = 27,80^\circ$	98,6 %
Max., min. Transmission	0,6366, 0,4770
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	17116 / 31 / 645
GOF	1,023
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0452, wR2 = 0,1082
(alle Daten)	R1 = 0,0806, wR2 = 0,1261
max./min. Differenzelektronendichte	1,433, -0,793 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.54. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 14 mit 2 Diethylether und 1 Acetonitril, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	k
Pb(1)	1368(1)	-415(1)	1682(1)	38(1)	33(1)	40(1)	39(1)	6(1)	7(1)	0(1)	0.91957
Pb(1A)	1795(2)	-1504(2)	2276(1)	50(1)	41(1)	72(2)	40(1)	16(1)	8(1)	2(1)	0.08043
N(1)	1559(4)	-583(3)	2890(2)	60(1)	75(3)	59(3)	45(3)	0(2)	17(2)	2(2)	
N(2)	1459(3)	128(3)	3258(2)	51(1)	51(2)	56(3)	44(2)	-2(2)	13(2)	5(2)	
N(3)	1380(5)	779(4)	3636(2)	74(2)	111(4)	62(3)	46(3)	-3(2)	15(3)	31(3)	
Si(1)	256(1)	-2167(1)	1273(1)	38(1)	38(1)	41(1)	34(1)	2(1)	8(1)	0(1)	
Si(11)	-1327(1)	-1701(1)	1496(1)	47(1)	35(1)	53(1)	52(1)	9(1)	9(1)	-2(1)	
Si(12)	44(1)	-2545(1)	78(1)	60(1)	70(1)	67(1)	36(1)	-5(1)	10(1)	-7(1)	
Si(13)	684(1)	-3475(1)	1820(1)	54(1)	62(1)	48(1)	56(1)	10(1)	18(1)	9(1)	
Si(2)	3455(1)	-510(1)	1788(1)	45(1)	33(1)	58(1)	43(1)	3(1)	12(1)	-1(1)	
Si(21)	3910(1)	1123(1)	1804(1)	59(1)	50(1)	58(1)	67(1)	3(1)	15(1)	-3(1)	
Si(22)	4082(1)	-1313(1)	878(1)	53(1)	50(1)	62(1)	52(1)	8(1)	23(1)	6(1)	
Si(23)	4405(1)	-852(1)	2828(1)	59(1)	47(1)	80(1)	50(1)	17(1)	7(1)	-6(1)	
C(111)	-2435(5)	-2650(5)	1179(4)	86(2)	57(4)	85(5)	111(6)	1(4)	22(4)	-18(3)	
C(112)	-1238(5)	-1357(4)	2439(3)	62(1)	66(4)	70(4)	62(4)	15(3)	32(3)	17(3)	
C(113)	-1665(4)	-624(4)	1078(3)	64(2)	50(3)	79(4)	68(4)	29(3)	10(3)	17(3)	
C(121)	1101(6)	-3257(5)	-149(4)	89(2)	100(5)	98(5)	68(4)	-19(4)	41(4)	-3(4)	
C(122)	-1193(6)	-3276(6)	-358(4)	100(3)	97(5)	115(6)	61(4)	-23(4)	-10(4)	-23(5)	
C(131)	801(5)	-3137(5)	2777(3)	70(2)	84(4)	76(4)	59(4)	25(3)	22(3)	27(3)	
C(132)	1920(6)	-3910(5)	1662(4)	88(2)	101(5)	100(5)	81(5)	30(4)	41(4)	52(4)	
C(133)	-312(6)	-4505(5)	1519(4)	99(2)	118(6)	60(4)	106(6)	15(4)	2(5)	-18(4)	
C(123)	81(7)	-1403(5)	-296(3)	97(2)	152(8)	100(5)	50(4)	28(4)	32(4)	18(5)	

## E Anhang

C(211)	5333(5)	1505(5)	2126(4)	83(2)	52(4)	76(4)	115(6)	1(4)	22(4)	-18(3)
C(212)	3220(5)	1891(5)	2372(5)	100(3)	75(5)	72(4)	147(7)	-32(4)	48(5)	-15(3)
C(213)	3534(7)	1423(5)	901(4)	105(3)	135(7)	78(5)	98(6)	34(4)	7(5)	3(5)
C(221)	4206(6)	-2602(4)	955(4)	80(2)	92(5)	68(4)	87(5)	9(3)	38(4)	18(3)
C(222)	5402(4)	-788(5)	866(4)	78(2)	52(3)	111(5)	82(5)	21(4)	38(3)	8(3)
C(223)	3248(5)	-1222(5)	28(3)	79(2)	88(5)	97(5)	50(4)	10(3)	17(3)	-6(4)
C(231)	4312(5)	57(5)	3589(3)	81(2)	71(4)	113(5)	52(4)	6(3)	5(3)	-17(4)
C(232)	3952(5)	-2054(5)	3003(3)	79(2)	78(4)	91(5)	70(4)	28(4)	16(3)	-8(4)
C(233)	5816(4)	-902(6)	2807(4)	87(2)	43(3)	141(6)	80(5)	45(4)	1(3)	8(4)
O(3)	2111(4)	1940(3)	5297(2)	70(1)	94(3)	50(2)	54(2)	15(2)	-9(2)	-12(2)
C(31)	3111(6)	1923(5)	5161(4)	84(2)	85(5)	79(4)	74(4)	29(4)	-22(4)	-3(4)
C(32)	1760(6)	1056(4)	5458(3)	76(2)	110(6)	57(3)	50(3)	22(3)	-15(3)	-13(3)
O(4)	2721(3)	3094(3)	4451(2)	66(1)	66(2)	58(2)	65(2)	21(2)	-9(2)	-7(2)
C(41)	2886(4)	3947(4)	4227(3)	59(1)	52(3)	50(3)	75(4)	18(3)	9(3)	1(2)
C(42)	3433(5)	2905(5)	5044(4)	82(2)	74(4)	78(4)	81(5)	29(4)	-19(3)	-11(3)
O(5)	1589(3)	3259(2)	3286(2)	50(1)	58(2)	48(2)	46(2)	17(2)	12(2)	6(2)
C(52)	2275(4)	4032(4)	3588(3)	52(1)	50(3)	48(3)	64(3)	13(2)	19(3)	10(2)
C(522)	3098(5)	5599(5)	3681(4)	83(2)	69(4)	58(4)	129(7)	44(4)	20(4)	0(3)
C(523)	3669(5)	5532(5)	4293(5)	92(2)	71(4)	55(4)	137(7)	14(4)	-2(5)	-16(3)
C(524)	3591(5)	4694(5)	4583(4)	87(2)	68(4)	67(4)	115(6)	25(4)	-7(4)	-11(3)
C(51)	950(4)	3311(4)	2631(3)	57(1)	64(3)	66(3)	46(3)	23(3)	15(3)	13(3)
O(6)	-356(3)	2311(2)	2867(2)	50(1)	59(2)	53(2)	37(2)	3(2)	14(2)	5(2)
C(62)	294(4)	2399(4)	2397(2)	56(1)	71(4)	67(3)	31(2)	9(2)	13(2)	15(3)
C(61)	-1051(4)	1468(4)	2662(3)	56(1)	62(3)	60(3)	37(3)	4(2)	-5(2)	2(3)
O(7)	-1139(3)	1430(3)	3821(2)	57(1)	63(2)	66(2)	43(2)	12(2)	13(2)	0(2)
C(71)	-1634(5)	1440(4)	4361(3)	61(1)	76(4)	52(3)	57(3)	4(3)	28(3)	-10(3)
C(711)	-2664(6)	1499(5)	4315(4)	84(2)	82(5)	80(4)	95(5)	9(4)	41(4)	-5(4)
C(712)	-3079(8)	1498(6)	4902(6)	116(3)	133(8)	96(6)	139(8)	-7(6)	95(7)	-12(5)
C(713)	-2451(9)	1467(6)	5526(5)	109(3)	154(9)	91(5)	97(6)	-14(5)	89(7)	-23(5)
C(714)	-1396(7)	1378(5)	5583(4)	90(2)	150(7)	67(4)	63(4)	-6(3)	64(5)	-25(4)
C(72)	-1756(4)	1489(4)	3162(3)	62(1)	59(3)	67(3)	55(3)	9(3)	6(3)	-5(3)
O(8)	36(3)	1297(3)	4982(2)	61(1)	87(3)	62(2)	32(2)	10(2)	10(2)	-9(2)
C(81)	720(6)	1149(4)	5613(3)	76(2)	129(6)	54(3)	36(3)	13(2)	-2(3)	-18(4)
C(82)	-975(5)	1379(4)	4995(3)	63(2)	101(5)	44(3)	46(3)	-1(2)	29(3)	-16(3)
C(521)	2388(5)	4854(4)	3312(4)	68(2)	64(4)	58(3)	87(4)	27(3)	19(3)	7(3)
Na(1)	854(2)	2234(1)	4126(1)	52(1)	68(1)	49(1)	38(1)	4(1)	12(1)	1(1)
N(0)	106(7)	3566(5)	4644(4)	120(3)	156(7)	70(4)	146(7)	-19(4)	87(6)	0(4)
C(01)	-520(11)	3791(7)	4897(8)	195(7)	241(14)	75(6)	300(17)	-73(8)	210(14)	-31(7)
C(02)	-1414(13)	4006(9)	5211(10)	274(11)	288(19)	148(11)	440(30)	-80(14)	280(20)	-12(11)
<b>kokristallisierter Diethylether</b>										
O(9)	4256(5)	-4058(4)	-1382(3)	103(2)	93(4)	98(4)	118(5)	15(3)	24(3)	9(3)
C(91)	2619(7)	-3546(7)	-1812(5)	122(3)	99(6)	140(8)	138(8)	44(7)	38(6)	13(6)
C(92)	3263(8)	-4010(8)	-1298(5)	132(4)	140(9)	170(10)	117(8)	50(7)	69(7)	61(8)
C(93)	4885(10)	-4482(9)	-910(6)	151(4)	158(11)	157(10)	133(9)	30(8)	3(8)	55(9)
C(94)	5930(8)	-4526(9)	-1041(8)	187(6)	94(8)	138(10)	320(20)	63(11)	-3(10)	6(7)
C(0A1)	6538(13)	6524(13)	2713(9)	127(2)						0,50000
C(0A2)	7188(12)	6290(12)	3043(9)	127(2)						0,50000
O(0A)	7363(10)	5681(9)	3409(7)	127(2)						0,50000
C(0A3)	8287(12)	5657(11)	3494(9)	127(2)						0,50000
C(0A4)	8870(13)	5165(13)	3553(10)	127(2)						0,50000
C(0B1)	6517(14)	5277(12)	3298(10)	127(2)						0,50000
C(0B2)	5994(13)	4784(11)	3429(8)	127(2)						0,50000
O(0B)	5333(9)	4133(10)	3225(6)	127(2)						0,50000
C(0B3)	5565(12)	3559(11)	3602(9)	127(2)						0,50000
C(0B4)	5341(14)	3053(12)	3889(9)	127(2)						0,50000

Tabelle E.1.55. Bindungslängen [Å] von Verbindung 14 mit 2 Diethylether und 1 Acetonitril.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-N(1)	2,429(4)	Si(22)-C(222)	1,874(6)	O(7)-C(72)	1,420(6)
Pb(1)-Si(2)	2,7513(13)	Si(22)-C(221)	1,876(6)	O(7)-Na(1)	2,736(4)
Pb(1)-Si(1)	2,7537(12)	Si(23)-C(232)	1,884(6)	C(71)-C(711)	1,362(9)
Pb(1A)-N(1)	1,757(5)	Si(23)-C(231)	1,886(7)	C(71)-C(82)	1,405(8)
Pb(1A)-Si(1)	2,584(3)	Si(23)-C(233)	1,890(6)	C(711)-C(712)	1,399(10)
Pb(1A)-Si(2)	2,956(3)	O(3)-C(31)	1,413(9)	C(712)-C(713)	1,363(13)
Pb(1A)-Si(13)	3,023(3)	O(3)-C(32)	1,418(7)	C(713)-C(714)	1,397(13)
N(1)-N(2)	1,197(6)	O(3)-Na(1)	2,688(4)	C(714)-C(82)	1,405(8)
N(2)-N(3)	1,138(6)	C(31)-C(42)	1,501(9)	O(8)-C(82)	1,360(7)
N(3)-Na(1)	2,370(5)	C(32)-C(81)	1,487(10)	O(8)-C(81)	1,448(7)
Si(1)-Si(13)	2,3292(19)	O(4)-C(41)	1,373(6)	O(8)-Na(1)	2,674(4)
Si(1)-Si(12)	2,3357(19)	O(4)-C(42)	1,428(7)	Na(1)-N(0)	2,397(7)
Si(1)-Si(11)	2,3514(18)	O(4)-Na(1)	2,616(4)	N(0)-C(01)	1,100(10)
Si(11)-C(112)	1,863(6)	C(41)-C(524)	1,384(8)	C(01)-C(02)	1,482(14)
Si(11)-C(113)	1,881(5)	C(41)-C(52)	1,393(8)	O(9)-C(93)	1,360(11)
Si(11)-C(111)	1,882(6)	O(5)-C(52)	1,371(6)	O(9)-C(92)	1,368(10)
Si(12)-C(121)	1,872(7)	O(5)-C(51)	1,424(6)	C(91)-C(92)	1,458(12)
Si(12)-C(122)	1,873(7)	O(5)-Na(1)	2,670(4)	C(93)-C(94)	1,468(15)
Si(12)-C(123)	1,885(7)	C(52)-C(521)	1,377(7)	C(0A1)-C(0A2)	1,073(12)
Si(13)-C(132)	1,859(6)	C(522)-C(523)	1,322(10)	C(0A2)-O(0A)	1,215(12)
Si(13)-C(133)	1,863(7)	C(522)-C(521)	1,393(9)	C(0A2)-C(0A3)	1,90(2)
Si(13)-C(131)	1,886(6)	C(523)-C(524)	1,406(9)	O(0A)-C(0A3)	1,208(12)
Si(2)-Si(23)	2,336(2)	C(51)-C(62)	1,482(8)	C(0A3)-C(0A4)	1,073(12)
Si(2)-Si(22)	2,3409(19)	O(6)-C(62)	1,417(6)	C(0B1)-C(0B2)	1,056(12)
Si(2)-Si(21)	2,361(2)	O(6)-C(61)	1,429(6)	C(0B2)-O(0B)	1,204(12)
Si(21)-C(212)	1,879(7)	O(6)-Na(1)	2,720(4)	C(0B2)-C(0B3)	1,90(2)
Si(21)-C(211)	1,891(6)	C(61)-C(72)	1,506(8)	O(0B)-C(0B3)	1,200(11)
Si(21)-C(213)	1,893(8)	O(7)-C(71)	1,378(6)	C(0B3)-C(0B4)	1,049(12)
Si(22)-C(223)	1,859(6)				

Tabelle E.1.56. Bindungswinkel [°] von Verbindung 14 mit 2 Diethylether und 1 Acetonitril.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
N(1)-Pb(1)-Si(2)	90,40(12)	C(212)-Si(21)-C(211)	106,4(3)	C(82)-O(8)-C(81)	117,5(5)
N(1)-Pb(1)-Si(1)	91,32(11)	C(212)-Si(21)-C(213)	108,0(4)	C(82)-O(8)-Na(1)	118,1(3)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	113,00(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	107,0(4)	C(81)-O(8)-Na(1)	117,2(4)
N(1)-Pb(1A)-Si(1)	116,4(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,1(2)	O(8)-C(81)-C(32)	106,9(5)
N(1)-Pb(1A)-Si(2)	99,65(19)	C(211)-Si(21)-Si(2)	114,5(2)	O(8)-C(82)-C(714)	125,0(7)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	111,73(9)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,6(3)	O(8)-C(82)-C(71)	116,1(5)
N(1)-Pb(1A)-Si(13)	128,56(19)	C(223)-Si(22)-C(222)	106,4(3)	C(714)-C(82)-C(71)	118,9(7)
Si(1)-Pb(1A)-Si(13)	48,31(6)	C(223)-Si(22)-C(221)	109,2(3)	C(52)-C(521)-C(522)	119,5(6)
Si(2)-Pb(1A)-Si(13)	131,68(9)	C(222)-Si(22)-C(221)	106,3(3)	N(3)-Na(1)-N(0)	171,5(2)
N(2)-N(1)-Pb(1A)	170,9(4)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,6(2)	N(3)-Na(1)-O(4)	93,94(19)
N(2)-N(1)-Pb(1)	114,5(4)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,2(2)	N(0)-Na(1)-O(4)	93,9(2)
Pb(1A)-N(1)-Pb(1)	58,12(15)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,9(2)	N(3)-Na(1)-O(5)	94,26(16)
N(3)-N(2)-N(1)	176,4(5)	C(232)-Si(23)-C(231)	107,5(3)	N(0)-Na(1)-O(5)	92,7(2)
N(2)-N(3)-Na(1)	162,5(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,1(3)	O(4)-Na(1)-O(5)	57,78(12)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	111,54(7)	C(231)-Si(23)-C(233)	107,9(3)	N(3)-Na(1)-O(8)	89,22(17)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	108,61(7)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,3(2)	N(0)-Na(1)-O(8)	83,7(2)

Si(12)-Si(1)-Si(11)	107,46(7)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,5(2)	O(4)-Na(1)-O(8)	123,40(14)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	75,74(8)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,2(2)	O(5)-Na(1)-O(8)	176,27(14)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	134,50(8)	C(31)-O(3)-C(32)	111,8(5)	N(3)-Na(1)-O(3)	84,92(16)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	112,31(8)	C(31)-O(3)-Na(1)	106,3(3)	N(0)-Na(1)-O(3)	95,9(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	122,24(6)	C(32)-O(3)-Na(1)	107,7(3)	O(4)-Na(1)-O(3)	61,86(13)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	107,79(6)	O(3)-C(31)-C(42)	107,4(6)	O(5)-Na(1)-O(3)	119,42(14)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	97,61(5)	O(3)-C(32)-C(81)	108,0(5)	O(8)-Na(1)-O(3)	62,21(13)
Pb(1A)-Si(1)-Pb(1)	46,59(6)	C(41)-O(4)-C(42)	117,3(4)	N(3)-Na(1)-O(6)	87,70(15)
C(112)-Si(11)-C(113)	107,3(3)	C(41)-O(4)-Na(1)	118,5(3)	N(0)-Na(1)-O(6)	91,4(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,5(3)	C(42)-O(4)-Na(1)	119,7(3)	O(4)-Na(1)-O(6)	119,21(13)
C(113)-Si(11)-C(111)	108,4(3)	O(4)-C(41)-C(524)	125,3(6)	O(5)-Na(1)-O(6)	61,49(11)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,12(19)	O(4)-C(41)-C(52)	114,9(5)	O(8)-Na(1)-O(6)	117,38(13)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109,07(19)	C(524)-C(41)-C(52)	119,8(5)	O(3)-Na(1)-O(6)	172,61(14)
C(111)-Si(11)-Si(1)	114,2(2)	O(4)-C(42)-C(31)	106,8(5)	N(3)-Na(1)-O(7)	89,38(18)
C(121)-Si(12)-C(122)	105,9(4)	C(52)-O(5)-C(51)	117,2(4)	N(0)-Na(1)-O(7)	82,8(2)
C(121)-Si(12)-C(123)	109,0(4)	C(52)-O(5)-Na(1)	117,0(3)	O(4)-Na(1)-O(7)	176,69(15)
C(122)-Si(12)-C(123)	108,4(4)	C(51)-O(5)-Na(1)	118,5(3)	O(5)-Na(1)-O(7)	122,07(13)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,9(2)	O(5)-C(52)-C(521)	125,1(5)	O(8)-Na(1)-O(7)	56,51(12)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,9(3)	O(5)-C(52)-C(41)	115,2(4)	O(3)-Na(1)-O(7)	118,49(14)
C(123)-Si(12)-Si(1)	108,6(2)	C(521)-C(52)-C(41)	119,7(5)	O(6)-Na(1)-O(7)	60,93(11)
C(132)-Si(13)-C(133)	106,5(4)	C(523)-C(522)-C(521)	121,2(6)	C(01)-N(0)-Na(1)	145,4(7)
C(132)-Si(13)-C(131)	109,0(3)	C(522)-C(523)-C(524)	120,7(6)	N(0)-C(01)-C(02)	174,6(11)
C(133)-Si(13)-C(131)	107,3(4)	C(41)-C(524)-C(523)	119,0(7)	C(93)-O(9)-C(92)	115,6(8)
C(132)-Si(13)-Si(1)	111,9(2)	O(5)-C(51)-C(62)	108,0(4)	O(9)-C(92)-C(91)	113,6(8)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,5(3)	C(62)-O(6)-C(61)	111,8(4)	O(9)-C(93)-C(94)	112,5(11)
C(131)-Si(13)-Si(1)	109,52(19)	C(62)-O(6)-Na(1)	108,3(3)	C(0A1)-C(0A2)-O(0A)	138,3(13)
C(132)-Si(13)-Pb(1A)	88,2(3)	C(61)-O(6)-Na(1)	108,9(3)	C(0A1)-C(0A2)-C(0A3)	168,8(19)
C(133)-Si(13)-Pb(1A)	164,6(3)	O(6)-C(62)-C(51)	108,0(4)	O(0A)-C(0A2)-C(0A3)	38,3(7)
C(131)-Si(13)-Pb(1A)	71,2(2)	O(6)-C(61)-C(72)	107,2(4)	C(0A3)-O(0A)-C(0A2)	103,1(14)
Si(1)-Si(13)-Pb(1A)	55,94(6)	C(71)-O(7)-C(72)	117,2(4)	C(0A4)-C(0A3)-O(0A)	141,0(14)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,88(8)	C(71)-O(7)-Na(1)	116,8(3)	C(0A4)-C(0A3)-C(0A2)	158,3(16)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	104,68(8)	C(72)-O(7)-Na(1)	117,9(3)	O(0A)-C(0A3)-C(0A2)	38,6(7)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	105,29(7)	C(711)-C(71)-O(7)	125,3(6)	C(0B1)-C(0B2)-O(0B)	146,8(17)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	116,89(6)	C(711)-C(71)-C(82)	120,7(6)	C(0B1)-C(0B2)-C(0B3)	153,4(15)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	120,53(6)	O(7)-C(71)-C(82)	113,9(5)	O(0B)-C(0B2)-C(0B3)	37,6(7)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	97,88(6)	C(71)-C(711)-C(712)	120,1(8)	C(0B3)-O(0B)-C(0B2)	104,7(15)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	80,35(7)	C(713)-C(712)-C(711)	120,3(9)	C(0B4)-C(0B3)-O(0B)	149,2(18)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	118,35(8)	C(712)-C(713)-C(714)	120,6(7)	C(0B4)-C(0B3)-C(0B2)	156,9(17)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	131,93(8)	C(713)-C(714)-C(82)	119,4(8)	O(0B)-C(0B3)-C(0B2)	37,7(7)
Pb(1)-Si(2)-Pb(1A)	43,35(5)	O(7)-C(72)-C(61)	107,4(4)		

**E.3.15 K[DB-18-K-6][Pb{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ONO} (15)**Tabelle E.1.57. **Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 15.**

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub> Si <sub>8</sub> NO <sub>8</sub> KPb
Molmasse	1148,02 g/mol
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 13,1277(16)Å, $\alpha$ = 97,416(9)° b = 13,3458(17)Å, $\beta$ = 108,554(9)° c = 17,7644(19)Å, $\gamma$ = 103,286(8)°
Zellvolumen	2801,8(6) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,361 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,298 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1180
Messbereich	2,45° < $\theta$ < 27,92° -16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	23903 / 12674 [R(int) = 0,2467]
Vollständigkeit bis $\theta = 27,92^\circ$	94,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen /Parameter	12674 / 0 / 514
GOF	0,707
Gütefaktoren [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0689, wR2 = 0,0967
(alle Daten)	R1 = 0,3014, wR2 = 0,1621
max./min, Differenzelektronendichte	1,385, -1,620 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle E.1.58. **Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 15, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.**

Atom	x	y	z	U(eq)	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pb(1)	5296(1)	7279(1)	6757(1)	33(1)	26(1)	41(1)	38(1)	10(1)	16(1)	12(1)
K(1)	6110(3)	3926(3)	7898(2)	49(1)	49(3)	66(3)	34(2)	13(2)	17(2)	14(2)
Si(1)	7018(4)	8976(4)	7758(3)	36(1)	36(3)	43(3)	28(3)	7(3)	13(2)	8(3)
Si(2)	3307(3)	7308(4)	6955(3)	32(1)	27(3)	42(3)	37(3)	17(3)	15(2)	18(2)
Si(11)	7467(4)	9762(4)	9140(3)	41(1)	42(3)	42(4)	34(3)	8(3)	10(3)	12(3)
Si(21)	2295(4)	5517(4)	6587(3)	40(1)	38(3)	43(4)	45(3)	12(3)	22(3)	13(3)
Si(22)	2406(4)	8089(4)	5931(3)	44(1)	45(3)	49(4)	40(3)	13(3)	16(3)	16(3)
Si(12)	8553(4)	8382(4)	7696(3)	43(1)	34(3)	55(4)	39(3)	9(3)	12(3)	13(3)
Si(23)	3160(4)	8047(4)	8167(3)	39(1)	45(3)	45(4)	33(3)	10(3)	16(3)	21(3)
Si(13)	6989(4)	10321(4)	7016(3)	46(1)	53(3)	40(4)	42(3)	15(3)	12(3)	12(3)
O(1)	5947(9)	3368(9)	9323(7)	39(3)	27(7)	43(9)	46(8)	7(7)	16(6)	8(6)
O(2)	4225(9)	3063(9)	6507(6)	41(3)	46(8)	37(8)	37(8)	8(6)	11(7)	17(7)
O(4)	8065(8)	3993(8)	9154(6)	42(3)	36(7)	60(9)	36(7)	24(7)	10(6)	21(7)
O(3)	4021(9)	2853(8)	7899(6)	39(3)	47(8)	35(8)	32(7)	9(6)	17(7)	0(6)
O(5)	6346(9)	3827(8)	6409(6)	39(3)	33(7)	34(8)	47(8)	1(6)	17(6)	4(6)
C(11)	4978(14)	3584(14)	9295(10)	50(5)	66(13)	50(14)	39(12)	9(10)	19(11)	24(11)
O(6)	8263(9)	4334(9)	7812(7)	44(3)	53(8)	61(9)	31(7)	18(7)	25(7)	22(7)
O(01)	5716(9)	6017(10)	7600(7)	60(4)	36(7)	66(10)	59(9)	-10(8)	9(7)	3(7)
O(02)	6077(11)	5841(10)	8794(8)	68(4)	83(10)	50(10)	62(10)	-3(8)	24(9)	13(8)
C(42)	9022(14)	3879(12)	9057(10)	36(4)	43(11)	24(11)	30(11)	7(9)	-5(10)	13(9)
C(41)	7949(13)	3835(14)	9922(9)	50(5)	50(12)	64(15)	32(11)	19(11)	14(10)	9(11)
N(01)	5834(16)	6429(13)	8321(10)	72(6)	146(18)	43(12)	37(11)	18(10)	32(12)	39(12)
C(111)	6388(14)	10415(14)	9267(11)	73(7)	92(16)	71(17)	77(16)	4(13)	48(14)	40(13)
C(112)	7597(14)	8779(13)	9808(9)	62(6)	78(15)	88(18)	21(10)	8(11)	7(11)	47(13)

C(32)	3977(12)	2752(13)	8677(10)	49(5)	18(9)	64(15)	58(14)	19(12)	13(10)	-6(9)
C(61)	9098(15)	4021(12)	8289(10)	39(5)	57(13)	25(11)	28(11)	11(9)	7(10)	11(10)
C(22)	3187(14)	2375(13)	6463(10)	36(4)	38(11)	37(12)	28(11)	8(9)	-6(9)	24(10)
C(12)	6897(13)	4119(14)	9934(9)	43(5)	44(11)	57(14)	20(10)	8(10)	5(9)	10(11)
C(231)	3235(16)	9472(14)	8239(11)	78(7)	118(19)	61(16)	80(16)	17(13)	43(15)	61(15)
C(121)	8748(12)	7335(12)	8290(9)	49(5)	30(10)	66(15)	51(12)	21(11)	15(10)	9(10)
C(232)	4288(13)	7875(12)	9034(9)	48(5)	72(13)	47(13)	49(12)	21(10)	43(11)	27(11)
C(21)	4425(15)	3072(14)	5768(10)	55(6)	70(14)	44(14)	37(12)	10(11)	6(11)	7(12)
C(421)	9885(15)	3588(12)	9562(10)	49(5)	50(12)	22(11)	46(12)	8(10)	-1(11)	-15(10)
C(233)	1762(12)	7364(13)	8228(9)	49(5)	47(11)	70(15)	44(12)	17(11)	25(10)	27(10)
C(51)	7282(16)	4719(14)	6562(10)	49(5)	83(15)	44(14)	32(12)	16(10)	37(12)	15(12)
C(424)	10053(14)	3921(13)	8125(10)	47(5)	47(12)	50(14)	45(12)	21(11)	17(11)	11(11)
C(211)	2511(13)	4778(12)	5686(9)	53(5)	72(13)	46(13)	45(12)	3(10)	23(11)	26(11)
C(122)	9940(11)	9380(12)	8093(9)	51(5)	39(11)	62(15)	61(13)	27(11)	24(10)	15(10)
C(52)	5355(14)	4025(14)	5849(11)	58(6)	49(13)	47(14)	61(14)	-7(11)	10(12)	7(11)
C(201)	2328(14)	1859(13)	5780(12)	54(6)	30(11)	36(13)	69(15)	9(11)	-10(11)	-1(10)
C(113)	8826(12)	10837(12)	9504(10)	59(6)	50(12)	49(14)	65(14)	26(11)	7(11)	3(10)
C(422)	10819(15)	3452(13)	9410(13)	60(6)	39(12)	44(14)	96(18)	34(13)	9(13)	21(10)
C(131)	8404(13)	11122(13)	7097(11)	72(7)	76(15)	67(16)	95(17)	43(14)	47(14)	23(13)
C(223)	3194(14)	9516(12)	6089(10)	60(6)	97(15)	47(14)	82(15)	38(12)	69(14)	40(12)
C(132)	6205(13)	9690(13)	5897(9)	54(5)	56(12)	59(15)	40(12)	12(11)	7(10)	19(11)
C(62)	8299(15)	4473(15)	7042(11)	65(6)	63(14)	48(15)	62(15)	-12(12)	20(13)	-6(12)
C(204)	2181(13)	1631(14)	7286(11)	53(6)	17(10)	65(15)	64(15)	17(12)	-1(10)	11(10)
C(212)	750(11)	5305(13)	6249(9)	58(6)	31(10)	73(16)	60(13)	13(12)	18(10)	-4(10)
C(202)	1370(17)	1236(16)	5821(14)	72(7)	63(16)	45(16)	80(18)	-7(14)	-17(14)	36(13)
C(213)	2748(14)	4882(13)	7478(9)	58(6)	56(13)	59(15)	49(13)	8(11)	2(11)	26(11)
C(203)	1273(16)	1086(16)	6559(15)	73(7)	28(12)	61(17)	110(20)	17(16)	0(14)	1(11)
C(31)	3122(14)	2256(14)	7252(11)	42(5)	28(11)	33(12)	51(14)	6(11)	0(10)	6(9)
C(123)	8326(13)	7818(14)	6585(9)	61(6)	61(13)	72(16)	45(12)	3(11)	28(11)	0(12)
C(423)	10883(16)	3622(15)	8694(12)	63(6)	57(14)	72(17)	70(16)	16(14)	24(14)	38(13)
C(133)	6335(16)	11281(15)	7340(11)	85(8)	100(18)	110(20)	76(16)	47(15)	27(15)	79(16)
C(221)	978(14)	8066(16)	5921(12)	106(9)	62(15)	120(20)	180(30)	70(20)	56(17)	59(15)
C(222)	2224(15)	7358(14)	4917(9)	70(6)	109(18)	68(16)	39(12)	12(12)	19(13)	45(14)

Tabelle E.1.59. Bindungslängen [Å] von Verbindung 15.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Pb(1)-O(01)	2,437(13)	Si(11)-C(113)	1,874(15)	O(3)-C(32)	1,423(15)
Pb(1)-Si(1)	2,729(5)	Si(21)-C(213)	1,886(16)	O(5)-C(51)	1,426(17)
Pb(1)-Si(2)	2,752(4)	Si(21)-C(212)	1,863(14)	O(5)-C(52)	1,467(18)
K(1)-O(5)	2,748(10)	Si(21)-C(211)	1,904(13)	C(11)-C(32)	1,504(19)
K(1)-O(2)	2,761(11)	Si(22)-C(222)	1,849(15)	O(6)-C(61)	1,344(18)
K(1)-O(4)	2,787(11)	Si(22)-C(221)	1,863(16)	O(6)-C(62)	1,418(18)
K(1)-O(3)	2,789(10)	Si(22)-C(223)	1,884(15)	O(01)-N(01)	1,272(16)
K(1)-O(1)	2,787(11)	Si(12)-C(121)	1,872(15)	O(02)-N(01)	1,240(17)
K(1)-O(6)	2,809(11)	Si(12)-C(122)	1,847(14)	C(42)-C(421)	1,37(2)
K(1)-O(02)	2,848(13)	Si(12)-C(123)	1,920(14)	C(42)-C(61)	1,433(19)
K(1)-O(01)	3,034(13)	Si(23)-C(232)	1,849(15)	C(41)-C(12)	1,52(2)
K(1)-C(11)	3,303(16)	Si(23)-C(231)	1,866(17)	C(61)-C(424)	1,40(2)
K(1)-C(51)	3,367(15)	Si(23)-C(233)	1,895(14)	C(22)-C(201)	1,33(2)
K(1)-C(12)	3,388(15)	Si(13)-C(133)	1,827(17)	C(22)-C(31)	1,46(2)
K(1)-N(01)	3,454(17)	Si(13)-C(131)	1,869(15)	C(21)-C(52)	1,50(2)
Si(1)-Si(13)	2,360(7)	Si(13)-C(132)	1,894(15)	C(421)-C(422)	1,38(2)
Si(1)-Si(12)	2,356(6)	O(1)-C(11)	1,355(17)	C(51)-C(62)	1,47(2)
Si(1)-Si(11)	2,368(6)	O(1)-C(12)	1,421(16)	C(424)-C(423)	1,40(2)

Si(2)-Si(22)	2,340(7)	O(2)-C(21)	1,419(16)	C(201)-C(202)	1,37(2)
Si(2)-Si(23)	2,334(6)	O(2)-C(22)	1,430(18)	C(422)-C(423)	1,35(2)
Si(2)-Si(21)	2,344(7)	O(4)-C(42)	1,360(17)	C(204)-C(31)	1,35(2)
Si(11)-C(112)	1,880(16)	O(4)-C(41)	1,457(16)	C(204)-C(203)	1,41(2)
Si(11)-C(111)	1,880(16)	O(3)-C(31)	1,348(18)	C(202)-C(203)	1,39(2)

Tabelle E.1.60. Bindungswinkel [°] von Verbindung 15.

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
O(01)-Pb(1)-Si(1)	96,5(3)	O(4)-K(1)-N(01)	103,5(4)	C(12)-O(1)-K(1)	102,4(8)
O(01)-Pb(1)-Si(2)	96,3(3)	O(3)-K(1)-N(01)	96,0(4)	C(21)-O(2)-C(22)	117,1(13)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	111,37(13)	O(1)-K(1)-N(01)	96,4(4)	C(21)-O(2)-K(1)	114,7(9)
O(5)-K(1)-O(2)	61,2(3)	O(6)-K(1)-N(01)	102,7(4)	C(22)-O(2)-K(1)	125,7(9)
O(5)-K(1)-O(4)	113,4(3)	O(02)-K(1)-N(01)	19,9(3)	C(42)-O(4)-C(41)	116,0(12)
O(2)-K(1)-O(4)	157,3(4)	O(01)-K(1)-N(01)	21,4(3)	C(42)-O(4)-K(1)	125,2(9)
O(5)-K(1)-O(3)	116,7(3)	C(11)-K(1)-N(01)	81,9(4)	C(41)-O(4)-K(1)	116,3(8)
O(2)-K(1)-O(3)	56,2(3)	C(51)-K(1)-N(01)	88,2(4)	C(31)-O(3)-C(32)	116,0(12)
O(4)-K(1)-O(3)	120,1(3)	C(12)-K(1)-N(01)	85,0(4)	C(31)-O(3)-K(1)	127,1(10)
O(5)-K(1)-O(1)	161,3(4)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,2(2)	C(32)-O(3)-K(1)	115,5(8)
O(2)-K(1)-O(1)	116,1(3)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	107,9(3)	C(51)-O(5)-C(52)	107,5(13)
O(4)-K(1)-O(1)	61,2(3)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	106,5(2)	C(51)-O(5)-K(1)	102,9(9)
O(3)-K(1)-O(1)	60,7(3)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	105,0(2)	C(52)-O(5)-K(1)	107,5(8)
O(5)-K(1)-O(6)	60,3(3)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	99,7(2)	O(1)-C(11)-C(32)	111,2(14)
O(2)-K(1)-O(6)	120,5(3)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	130,2(2)	O(1)-C(11)-K(1)	56,2(8)
O(4)-K(1)-O(6)	54,5(3)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	108,2(2)	C(32)-C(11)-K(1)	90,3(9)
O(3)-K(1)-O(6)	161,3(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	106,4(2)	C(61)-O(6)-C(62)	116,7(13)
O(1)-K(1)-O(6)	115,4(3)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	108,1(2)	C(61)-O(6)-K(1)	123,8(10)
O(5)-K(1)-O(02)	121,1(4)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	105,36(18)	C(62)-O(6)-K(1)	114,4(10)
O(2)-K(1)-O(02)	112,9(4)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	124,6(2)	N(01)-O(01)-Pb(1)	107,7(11)
O(4)-K(1)-O(02)	89,0(4)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	102,91(19)	N(01)-O(01)-K(1)	98,3(11)
O(3)-K(1)-O(02)	91,8(3)	C(112)-Si(11)-C(111)	109,0(8)	Pb(1)-O(01)-K(1)	154,0(5)
O(1)-K(1)-O(02)	77,5(4)	C(112)-Si(11)-C(113)	109,0(8)	N(01)-O(02)-K(1)	108,9(11)
O(6)-K(1)-O(02)	105,4(4)	C(111)-Si(11)-C(113)	106,1(8)	O(4)-C(42)-C(421)	129,7(16)
O(5)-K(1)-O(01)	81,6(3)	C(112)-Si(11)-Si(1)	112,0(5)	O(4)-C(42)-C(61)	114,5(15)
O(2)-K(1)-O(01)	84,4(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111,3(6)	C(421)-C(42)-C(61)	115,7(16)
O(4)-K(1)-O(01)	117,4(3)	C(113)-Si(11)-Si(1)	109,3(5)	O(4)-C(41)-C(12)	106,8(13)
O(3)-K(1)-O(01)	100,5(3)	C(213)-Si(21)-C(212)	109,0(8)	O(02)-N(01)-O(01)	111,6(16)
O(1)-K(1)-O(01)	117,0(3)	C(213)-Si(21)-C(211)	108,7(8)	O(02)-N(01)-K(1)	51,3(9)
O(6)-K(1)-O(01)	97,2(3)	C(212)-Si(21)-C(211)	104,6(7)	O(01)-N(01)-K(1)	60,4(9)
O(02)-K(1)-O(01)	41,2(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,5(6)	O(3)-C(32)-C(11)	106,6(12)
O(5)-K(1)-C(11)	161,0(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,6(6)	O(6)-C(61)-C(424)	125,6(15)
O(2)-K(1)-C(11)	99,9(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,2(5)	O(6)-C(61)-C(42)	114,9(15)
O(4)-K(1)-C(11)	83,0(4)	C(222)-Si(22)-C(221)	106,8(9)	C(424)-C(61)-C(42)	119,3(17)
O(3)-K(1)-C(11)	44,3(3)	C(222)-Si(22)-C(223)	109,8(8)	C(201)-C(22)-O(2)	125,4(16)
O(1)-K(1)-C(11)	23,8(3)	C(221)-Si(22)-C(223)	106,5(8)	C(201)-C(22)-C(31)	120,3(17)
O(6)-K(1)-C(11)	137,4(4)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,7(6)	O(2)-C(22)-C(31)	114,2(14)
O(02)-K(1)-C(11)	66,3(4)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,0(6)	O(1)-C(12)-C(41)	108,8(13)
O(01)-K(1)-C(11)	99,7(4)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,8(6)	O(1)-C(12)-K(1)	53,5(7)
O(5)-K(1)-C(51)	24,4(3)	C(121)-Si(12)-C(122)	104,5(7)	C(41)-C(12)-K(1)	88,4(9)
O(2)-K(1)-C(51)	82,8(4)	C(121)-Si(12)-C(123)	108,7(8)	O(2)-C(21)-C(52)	111,4(14)
O(4)-K(1)-C(51)	98,2(4)	C(122)-Si(12)-C(123)	104,9(7)	C(42)-C(421)-C(422)	126,6(18)
O(3)-K(1)-C(51)	138,9(4)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,5(5)	O(5)-C(51)-C(62)	107,8(14)
O(1)-K(1)-C(51)	159,4(4)	C(122)-Si(12)-Si(1)	116,7(6)	O(5)-C(51)-K(1)	52,7(7)
O(6)-K(1)-C(51)	44,0(4)	C(123)-Si(12)-Si(1)	110,1(6)	C(62)-C(51)-K(1)	88,3(10)
O(02)-K(1)-C(51)	103,8(4)	C(232)-Si(23)-C(231)	110,7(8)	C(423)-C(424)-C(61)	119,6(16)
O(01)-K(1)-C(51)	70,9(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	108,2(7)	O(5)-C(52)-C(21)	102,8(14)

## E Anhang

---

C(11)-K(1)-C(51)	170,0(4)	C(231)-Si(23)-C(233)	106,8(8)	O(5)-C(52)-K(1)	48,8(7)
O(5)-K(1)-C(12)	157,5(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	109,0(5)	C(21)-C(52)-K(1)	81,9(10)
O(2)-K(1)-C(12)	139,3(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,4(6)	C(22)-C(201)-C(202)	119,8(19)
O(4)-K(1)-C(12)	44,2(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,7(5)	C(423)-C(422)-C(421)	116,4(18)
O(3)-K(1)-C(12)	83,1(4)	C(133)-Si(13)-C(131)	105,0(8)	O(6)-C(62)-C(51)	110,4(14)
O(1)-K(1)-C(12)	24,2(3)	C(133)-Si(13)-C(132)	109,7(8)	C(31)-C(204)-C(203)	119,9(18)
O(6)-K(1)-C(12)	97,5(4)	C(131)-Si(13)-C(132)	105,9(7)	C(203)-C(202)-C(201)	122(2)
O(02)-K(1)-C(12)	65,2(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,8(6)	C(202)-C(203)-C(204)	118,5(19)
O(01)-K(1)-C(12)	106,3(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	114,5(6)	O(3)-C(31)-C(204)	125,5(17)
C(11)-K(1)-C(12)	40,2(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108,6(6)	O(3)-C(31)-C(22)	114,9(15)
C(51)-K(1)-C(12)	138,0(4)	C(11)-O(1)-C(12)	111,8(13)	C(204)-C(31)-C(22)	119,5(17)
O(5)-K(1)-N(01)	102,3(4)	C(11)-O(1)-K(1)	100,0(9)	C(422)-C(423)-C(424)	122,5(17)
O(2)-K(1)-N(01)	99,2(4)				

---

## Literatur

---

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korr. Nachdruck d. 1.Aufl., VCH, Basel **1990**, S. 475.
- [2] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061-1073.
- [3] T. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, 1.Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**, 166-174.
- [4] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, **2008**, 6., überarbeitete Aufl., B.G.Teubner Verlag, Wiesbaden, S. 149.
- [5] Übersichtsartikel: K. W. Klinkhammer in: The chemistry of organic germanium, tin, lead compounds, Hrsg. Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2002, 2, 283.
- [6] T. Fjeldberg, H. Hope, M.F. Lappert, P.P. Power and A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 639.
- [7] S. Brooker, J.K. Buijink, F.T. Edelman, *Organometallics*, **1991**, *10*, 25.
- [8] L.C. Willemsens and G.J.M. van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, **1970**, *21*, 123.
- [9] K. Klinkhammer, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 587.
- [10] Übersichtsartikel: Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479.
- [11] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K.W. Klinkhammer, F. Lissner, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4425.
- [12] C. Förster, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [13] K. Izod, W. McFarlane, C. Wills, W. Clegg, R.W. Harrington, *Organometallics*, **2008**, *27*, 4386.
- [14] K. Izod, C. Wills, W. Clegg, R.W. Harrington, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2211.
- [15] Y. Apeloig and M. Karni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1048.
- [16] C. Förster, K. W. Klinkhammer, Untersuchungen zur Reaktivität von Dihypersilylstannylen und Dihypersilylstannylen gegenüber cyclischen Amininen, , wissenschaftliche Prüfungsarbeit für das Lehramt an Gymnasien, Mainz **2003**.
- [17] K. W. Klinkhammer, Silylderivate der schweren Alkalimetalle in der Synthese niedervalenter Hauptgruppenverbindungen, Habilitation, Verlag U. E. Grauer, Stuttgart **1998**.
- [18] C. Stanciu, S. S. Hino, M. Stender, A. F. Richards, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2774.
- [19] N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1241.
- [20] D.Labahn, S. Brooker, G.M. Sheldrick, H.W. Roesky, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *610*, 163.
- [21] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. J. Michalcyk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2635.
- [22] S. C. Goel, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4640.
- [23] M. Veith, C. Mathur, S. Mathur, V. Huch, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1292.
- [24] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühn, *Angew. Chem.*, **1967**, *17*, 816.
- [25] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* , **2009**, *15*, 12770-12779, Figure 3.
- [26] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874.
- [27] Klinkhammer, persönliche Mitteilung.

- [28] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., de Gruyter, New York, **2003**, S. 335.
- [29] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996**, S. 64.
- [30] H. Iwasaki, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2138-2139.
- [31] H. Iwasaki, H. Hagihara, *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 507.
- [32] M. Ito, H. Iwasaki, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 443-444.
- [33] F. Caruso, M.-L. Chan, M. Rossi, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3609.
- [34] H.U. Hummel, H. Meske, *J. Chem. Soc.*, **1989**, 627-630.
- [35] H.U. Hummel, H. Meske, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, 43, 389.
- [36] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korr. Nachdruck d. 1. Aufl., VCH, Basel **1990**, S. 375.
- [37] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, **2009**, S. 121.
- [38] R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, **1997**, John Wiley & Sons, Ltd, New York.
- [39] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., de Gruyter, New York, **2003**, S. 400.
- [40] R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14126-14132.
- [41] A. A. Tishkov, H. Mayr, *Angw. Chem.*, **2005**, 117, 145-148.
- [42] A. A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, H. Mayr, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4699-4703.
- [43] H. F. Schaller, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3866-3868.
- [44] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Student Edition, J. Wiley & Sons Ltd, **2009**, S. 121-122.
- [45] L. Shimoni-Livny, J.P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1853-1867.
- [46] Y.M. Chow, D. Britton, *Acta Cryst.*, **1971**, B27, 856-857.
- [47] J. Konnert, D. Britton, Y.M. Chow, *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 180-187.
- [48] P. Raj, L. Singhal, R. Rastogi, *Polyhedron*, **1986**, 5, 677-685.
- [49] R. Pedrido, M.J. Romero, M.R. Bermejo, A.M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodriguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2006**, 5304-5314.
- [50] T.N. Tarkhova, E.V. Chuprunov, L.E. Nikolaeva, M.A. Simonov, N.V. Belov, *Kristallografiya*, **1978**, 23, 506.
- [51] B. Metz, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1974**, 9, 2094-2098.
- [52] B. Metz, R. Weiss, *Acta Cryst.*, **1973**, B29, 1088-1093.
- [53] B. P. Murphy, J. Nelson, S. M. Nelson, M. G. B. Drew, P. C. Yates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 123-137.
- [54] beispielsweise: D. L. Reger, T. D. Wright, M. D. Smith, A. L. Rheingold, S. Kassel, T. Concolino, B. Rhagitan, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1795-1807.
- [55] A. Morsali, A. R. Mahjoub, *Solid State Sciences*, **2005**, 1429-1437.
- [56] beispielsweise: A. Morsali, M. Payeghader, S. S. Monfared, M. Moradi, *J. Coord. Chem.*, **2003**, 9, 761-770.
- [57] beispielsweise: A. Morsali, V. T. Yilmaz, C. Kazak, L.-G. Zhu, *Helvetica Chimica Acta*, **2005**, 2513-2521.
- [58] A. Morsali, A. Mahjoub, *Polyhedron*, **2004**, 2427-2436.
- [59] A. Morsali, A. R. Mahjoub, H. R. Bijanzadeh, *Z. Kristallogr.*, **2003**, 218, 189-190.
- [60] A. Morsali, *J. Coord. Chem.*, **2005**, 17, 1531-1539.
- [61] G. Mohammadnezhad, A. Reza, G. Ghanbarpour, M. M. Amini, S. W. Ng, **2010**, E66, m821.

- [62] A. A. Soudi, A. Morsali, S. Moazzenchi, *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, 1259-1262.
- [63] H. Sadeghzadeh, A. Morsali, V. T. Yilmaz, O. Büyükgüngör, *Materials Letters* **64**, **2010**, 810-813.
- [64] L. M. Engelhardt, J. M. Harrowfield, H. Miyamae, J. M. Patrick, B. W. Skelton, A. A. Soudi, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1996**, *49*, 1135-1146.
- [65] C. Kazak, N. B. Arslan, S. Karabulut, A. D. Azaz, H. Namli, R. Kurtaran, *J. of Coord. Chem.*, **2009**, 2966-2973.
- [66] F. Marandi, B. Mirtamizdoust, A. A. Soudi, V. T. Yilmaz, C. Kazak, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **2006**, 2380-2382.
- [67] B. Shaabani, B. Mirtamizdoust, M. Shadman, H.-K. Fun, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **2009**, 2642-2647.
- [68] F. Marandi, B. Mirtamizdoust, S. Chantrapromma, H.-K. Fun, *Z. Anorg., Allg. Chemie*, **2007**, 1329-1332.
- [69] S. Chattopadhyay, K. Bhar, S. Khan, P. Mitra, R. J. Butcher, B. K. Ghosh, *J. of Molecular Structure*, **2010**, 102-106.
- [70] S. E. Bradforth, E.H. Kim, D.W. Arnold, D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 800-810.
- [71] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [72] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korr. Nachdruck d. 1. Aufl., VCH, Basel **1990**, S. 553.
- [73] Cambridge Structural Database System CSDS, ConQuest, Version 1.13, **2011**.
- [74] H. Nasri, K. J. Haller, Y. Wang, B. H. Huynh, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3459-3467.
- [75] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2874.
- [76] A. M. Golub, H. Kohler, V.V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, **1986**, Ch. 5, Elsevier, Amsterdam.
- [77] P. Raj, A. K. Saxena, K. Singhal, A. Ranjan, *Polyhedron*, **1985**, *2*, 251-258.
- [78] M. Du, C.-P. Li, X.-J. Zhao, *CrystEngComm*, **2006**, *8*, 552-562.
- [79] J. Abedini, A. Morsali, R. Kempe, I. Hertle, *J. of Coord. Chem.*, **2005**, 1719-1726.
- [80] S. Taheri, A. Mojidov, A. Morsali, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 1949-1951.
- [81] A. Morsali, *J. of Coord. Chem.*, **2006**, 1015-1024.
- [82] A. Morsali, A. R. Mahjoub, *Chemistry Letters*, **2004**, *1*, 64-65.
- [83] F. Marandi, M. Mottaghi, G. Meyer, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 165-170.
- [84] G. H. Shahverdizadeh, A. A. Soudi, A. Morsali, P. Retailleau, *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, *361*, 1875-1884.
- [85] A. Y. Nazarenko, E. B. Rusanov, *Polyhedron*, **1994**, *17*, 2549-2553.
- [86] R. Kurtaran, L. T. Yildirim, A. D. Azaz, H. Namli, O. Atakol, *J. of Inorg. Chem.*, **2005**, 1937-1944.
- [87] M. J. S. Fard-Jahromi, A. Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2010**, *17*, 435-440.
- [88] H. Sadeghzadeh, A. Morsali, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 370-372.
- [89] D. Stalke, Universität Würzburg, X-Temp 2.
- [90] SMART, Bruker AXS Madison, WI, USA, 2003.
- [91] SAINT V 6.45A, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2005**.
- [92] APEX II V2.1.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2006**.
- [93] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS, Madison, **1998**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [94] G. Becker, M. Gekeler, H.-M. Hartmann, O. Mundt, M. Westershausen. In: N. Auner, U. Klingebiel (eds.): *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), Vol. 2. Thieme, Stuttgart 1996, S. 186-192.
- [95] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 221-226.

[96] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1023-1030.

[97] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1448.

[98] Gaussian 03, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[99] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Physics*, **1991**, *74*, 1245.

[100] S. Yao, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2005.