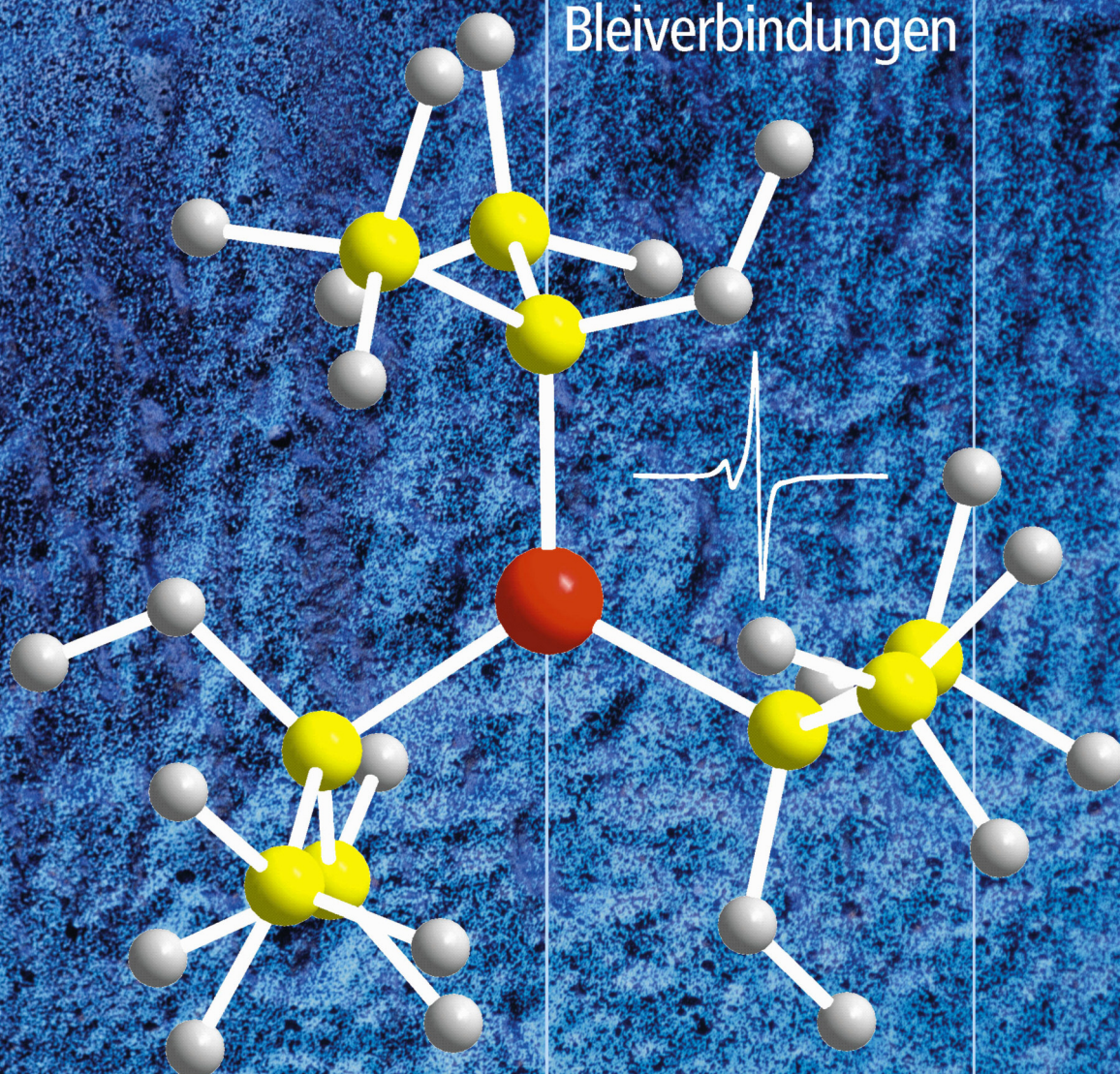


Silylsubstituierte
Tetrylene
in der Synthese
niedervalenter
Zinn- und
Bleiverbindungen



Dissertation
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Christoph Förster

Silylsubstituierte Tetrylene
in der Synthese niedervalenter
Zinn- und Bleiverbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Christoph Förster
geb. in Bad Kreuznach

Mainz, 2007

Inhalt

A Einleitung	1
B Gang der Untersuchungen	12
B.1 Silylsubstituierte Stannylene und Plumbylene	12
B.1.1 Einführung.....	12
B.1.2 Synthese von silylsubstituierten Tetrylenen	
E[Si(SiMe ₂) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ , E[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ [E = Sn, Pb] (1–4).....	21
B.1.3 Kristallstruktur von Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (1).....	22
B.1.4 Kristallstruktur von Pb[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (2).....	24
B.1.5 Kristallstruktur von Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ (3)	25
B.1.6 Kristallstruktur von Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ (4)	29
B.1.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen von 1 bis 4	31
B.1.8 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen von 1 bis 4	32
B.1.9 Untersuchung der thermischen Stabilität von 1 bis 4.....	33
B.2 Zinn(IV)-Aluminium-Verbindungen	35
B.2.1 Einführung / Synthesen von 5 bis 8	35
B.2.2 Einkristallstrukturanalyse von Sn[Si(SiMe ₃) ₃] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (5)	37
B.2.3 Einkristallstrukturanalyse von Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (6)	39
B.2.4 Einkristallstrukturanalyse von Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (7).....	42
B.2.5 Einkristallstrukturanalyse von [Li(THF) ₄][Sn{Si(SiMe ₃) ₂ } ₂ H(AlH ₃)] (8).....	43
B.2.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen von 5 bis 8	45
B.3 Silylsubstituierte Aluminiumverbindungen	46
B.3.1 Einführung.....	46
B.3.2 Synthese von AlH ₂ [Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu]NMe ₃ (9).....	47
B.3.3 Einkristallstrukturanalyse von AlH ₂ [Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu]NMe ₃ (9)	48
B.3.4 Synthese von [LiAlH ₃ {Si(SiMe ₃) ₃ }] ₃ (MeOt-Bu) ₃ THF (10).....	49
B.3.5 Einkristallstrukturanalyse von [LiAlH ₃ {Si(SiMe ₃) ₃ }] ₃ (MeOt-Bu) ₃ THF (10)	50
B.3.6 Einkristallstrukturanalyse von [Li(MeOt-Bu) ₂ AlH ₄] ₂ (11).....	53
B.3.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen von 9 und 10.....	54
B.4 Einkernige Zinn(III)- und Blei(III)-Radikale.....	56
B.4.1 Einführung.....	56
B.4.2 Synthese von Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (12)	59
B.4.3 Einkristallstrukturanalyse von Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (12)	60
B.4.4 EPR-spektroskopische Untersuchungen von Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (12).....	62

B.4.5 Untersuchung der thermischen Stabilität von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (12)	64
B.4.6 Synthese von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (14)	66
B.4.7 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (14)	66
B.4.8 EPR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (14)	68
B.4.9 Synthese von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (15)	70
B.4.10 EPR-spektroskopische Untersuchung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (15)	72
B.4.11 Quantenmechanische Berechnungen zu einkernigen tetrelzentrierten Radikalen	75
B.5 Kaliumplumbanide	80
B.5.1 Einführung	80
B.5.2 Synthese von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (13)	82
B.5.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (13)	83
B.5.4 Synthese von $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (19)	85
B.5.5 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (19)	86
B.5.6 Synthese von $[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ (20)	89
B.5.7 Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ (20)	90
B.5.8. NMR-spektroskopische Untersuchungen von 13, 19 und 20	94
B.6 Tetrasilylsubstituierte Plumbane	96
B.6.1 Einführung	96
B.6.2 Synthese von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (21)	96
B.6.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (21)	97
B.6.4 Synthese von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (16)	99
B.6.5 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (16)	100
B.6.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen von 16 und 21	102
B.7 Lewis-Base-Addukte von Dihypersilylplumbylen	104
B.7.1 Einführung	104
B.7.2 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (17)	105
B.7.3 Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (17)	106
B.7.4 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (18)	107
B.7.5 Einkristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (18)	108
B.7.6 Vergleich der Strukturparameter neutraler Lewis-Base-Addukte von Plumbylenen	112
B.7.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen von 17 und 18	113
B.7.8 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen von 17 und 18	113

B.8 Zusammenfassende Übersicht.....	115
C Experimenteller Teil	121
C.1 Allgemeines	121
C.2 Synthesen und spektroskopische Daten	125
C.2.1 Synthese von silylsubstituierten Stannylenen und Plumbylenen	125
C.2.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der silylsubstituierten Tetrylene 1–4	125
C.2.1.2 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (1).....	125
C.2.1.3 $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (2).....	125
C.2.1.4 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ (3)	126
C.2.1.5 $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ (4)	126
C.2.2 Synthese von Zinn(IV)-Aluminium-Verbindungen	127
C.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alanylbis(silyl)hydridostannane 5–7	127
C.2.2.2 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (5).....	127
C.2.2.3 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (6).....	127
C.2.2.4 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (7).....	128
C.2.2.5 Darstellung von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{H}(\text{AlH}_3)]$ (8).....	128
C.2.3 Synthese von silylsubstituierten Aluminiumverbindungen.....	129
C.2.3.1 Darstellung von $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (9)	129
C.2.3.3 Darstellung von $[\text{LiAlH}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_3(t\text{-BuOMe})_3\text{THF}$ (10).....	130
C.2.4 Synthese von einkernigen Zinn(III)- und Blei(III)-Radikalen.....	130
C.2.4.1 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (12)	130
C.2.4.2 Darstellung von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (14).....	131
C.2.5 Synthese von Kaliumplumbaniden	131
C.2.5.1 Darstellung von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (13)	131
C.2.5.2 Darstellung von $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (19).....	132
C.2.5.3 Darstellung von $[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3\text{I}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{I}]_2$ (20)	133
C.2.6 Synthese von tetrasilylsubstituierten Plumbanen.....	134
C.2.6.1 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (16)	134
C.2.6.2 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (21).....	134
C.2.7 Synthese von Dihypersilylplumbylen-Lewis-Base-Addukten.....	135
C.2.7.1 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (17).....	135
C.2.7.2 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (18).....	135

D Zusammenfassung und Ausblick	138
E Anhang.....	146
E.1 Liste der nummerierten Verbindungen	146
E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen.....	148
E.3 Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikation.....	151
E.4 Daten zur Einkristallstrukturanalyse	152
E.4.1 Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (1).....	152
E.4.2 Pb[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (2).....	155
E.4.3 Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ (3)	157
E.4.4 Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ (4)	159
E.4.5 Sn[Si(SiMe ₃) ₃]H(AlH ₂ NMe ₃) (5).....	162
E.4.6 Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (6).....	165
E.4.7 Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (7).....	168
E.4.8 [Li(THF) ₄][Sn{Si(SiMe ₃) ₃ } ₂ H(AlH ₃)] (8)	171
E.4.9 AlH ₂ [Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu]NMe ₃ (9).....	175
E.4.10. [LiAlH ₃ {Si(SiMe ₃) ₃ }] ₃ (t-BuOMe) ₃ THF (10).....	177
E.4.11 [Li(MeOt-Bu) ₂ AlH ₄] ₂ (11).....	183
E.4.12 Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (12).....	185
E.4.13 K(Et ₂ O) ₂ Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (13).....	190
E.4.14 Sn[Si(SiMe ₃) ₃] ₃ (14).....	193
E.4.15 Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₄ (16).....	197
E.4.16 [(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ Pb·THF (17).....	200
E.4.17 [(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ Pb·NH ₃ ·THF (18-THF).....	203
E.4.18 [(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ Pb·NH ₃ ·Toluol·H ₃ N·Pb[Si(SiMe ₃) ₃] ₂ (18-Toluol).....	205
E.4.19 [K(THF) ₇][Pb{Si(SiMe ₃) ₃ } ₂ N(SiMe ₃) ₂] (19).....	208
E.4.20 [(K[DB-18-K-6]{THF}) ₃][Pb{Si(SiMe ₃) ₃ } ₂] (20).....	212
E.4.21 Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (SiMe ₃) (21).....	217
F Literatur	220

A Einleitung

Eine Vielzahl organylsubstituierter und elementorganisch substituierter Zinn- und Bleiverbindungen ist mittlerweile bekannt.ⁱ Um dem Leser einen Einblick in die Strukturvielfalt dieser Verbindungen zu geben, bedarf es zunächst einer Klassifizierung der Verbindungen. Eine Einteilung nach der Koordinationszahl oder der Oxidationsstufe des Tetrelatoms [Sn, Pb] ist möglich, jedoch erscheint eine Einteilung nach Stoffklassen sinnvoller, da zum Einen wegen ähnlicher Elektronegativitäten der Tetrele die Bestimmung der Oxidationsstufe bei den schweren Elementen nicht immer eindeutig istⁱⁱ und zum Anderen bei der formalen Vorgehensweise nach der Koordinationszahl Verbindungen in Gruppen zusammengefasst werden, die zum Teil sehr unterschiedliche Stoffeigenschaften besitzen. Zunächst werden die Stoffklassen am Beispiel ausgewählter strukturell wohl charakterisierter Vertreter vorgestellt und im Anschluss die chemischen und formalen Zusammenhänge zwischen ihnen herausgestellt.

Tetrane

Die Verbindungen dieser Gruppe kann man als alkanhomologe Vertreter bezeichnen. Neben dem über Elektronenbeugung untersuchten Tetramethylstannan^[1] und -plumban^[2] sind die einfachsten mittels Röntgendiffraktometrie charakterisierten Vertreter Tetraphenylstannan^[3] und -plumban^[4, 5]. Desweiteren sind vorwiegend symmetrisch substituierte Aryltetrane sowie Stannane mit chelatisierenden Substituenten untersucht worden.^[5, 6, 7] Während bei den symmetrisch substituierten Tetranen die R-E-R-Winkel nur geringfügig (mit Ausnahme von Chelatsubstituenten, bei denen durch das starre Gerüst „Vorgaben“ gemacht werden) um den Tetraederwinkel schwanken, treten bei unsymmetrischen Tetranen mit stark unterschiedlichem sterischen Anspruch der Substituenten mitunter deutliche Abweichungen vom tetraedrischen Bau auf. Als Beispiel wäre das von *Geanangel et al.* vorgestellte $\text{PbPh}_2\text{Hge}_2$ [$\text{Hge} = \text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$] anzuführen.^[8] Bei dieser Verbindung zeigt sich ein extrem aufgeweiteter Ge-Pb-Ge-Bindungswinkel ($135,0^\circ$) und

ⁱ Um die unüberschaubare Zahl von Zinn- und Bleiorganylen etwas einzuschränken wird sich im Folgenden primär nur noch auf durch Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisierte Verbindungen bezogen.

ⁱⁱ Je nach Elementkombination kann das Vorzeichen der Oxidationszahl wechseln; die chemischen Eigenschaften sind hiervon jedoch weitgehend unbetroffen (z. B. $\text{C}(\delta^-)\text{--Si}(\delta^+)$, $\text{Ge}(\delta^-)\text{--Si}(\delta^-)$, $\text{Sn}(\delta^+)\text{--Si}(\delta^-)$).

ein gestauchter C-Pb-C-Winkel ($99,8^\circ$) (zum Vergleich PbPh_4 : $108,6$ bis $111,2^\circ$).^[5] Analog verhält es sich mit $\text{SnCl}_2\text{Hyp}_2$ (Cl-Sn-Cl: $99,1^\circ$, Si-Sn-Si: $142,5^\circ$).^{i, [9]} Die einfachsten strukturell charakterisierten Verbindungen bei den ethanhomologen Distannanen und -plumbanen sind Hexaphenyldistannan und -plumban.^[10] Eine große Anzahl weiterer Hexaaryldistannane, -plumbane und auch gemischte Arylditetrane der Form $\text{Ar}_3\text{Sn}-\text{PbAr}'_3$ (z.B. Ar, Ar' = Ph, o-Tol, p-Tol) sind bekannt.^[11, 12] Daneben sind auch alkyl- und silylsubstituierte Ditetrane untersucht worden, bei denen durch sperrige Substituenten die E-E-Elementbindung (E = Sn, Pb) stabilisiert wird: $\text{HypPh}_2\text{Pb}-\text{PbPh}_2\text{Hyp}$,^[13] $\text{TsiMe}_2\text{Pb}-\text{PbMe}_2\text{Tsi}$,^{ii, [14]} und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$.^[15] Oligostannane können sowohl Ketten als auch Ringe bilden.^[16] Hingegen ist bislang erst ein Oligoplumban, ein arylsubstituiertes Cyclotriplumban, isoliert und charakterisiert worden (*Weidenbruch et al.*).^[17] Gründe sind einerseits in der abnehmenden E-E-Bindungsstärke von Kohlenstoff bis Blei zu suchen, andererseits wird eine Dismutierung zu stabileren Organobleiverbindungen durch sehr niedrige Aktivierungsbarrieren erheblich erleichtert.^[18] Darüberhinaus können Cyclooligoplumbane als Oligomere von Plumbylenen aufgefasst werden. Wie bei der Bildung der Dimere (Diplumbene) spielt auch hier der inert-pair-Effekt eine große Rolle.

Tetrylene und Ditetrene

Stannylene und Plumbylene sind carbenhomologe Verbindungen, die im Gegensatz zu den Carbenen im elektronischen Grundzustand als Singulett vorliegen, mit einem doppelt besetzten Orbital mit hohem s-Charakter und einem leeren p-ähnlichen Orbital.^[19] Dadurch zeigen diese Verbindungen relativ große E-R-Bindungslängen und in der Regel deutlich kleinere R-E-R-Bindungswinkel als $109,5^\circ$. Beispiele für diese Vertreter sind $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (E = Sn, Pb; R-E-R = $104,7^\circ$, $103,6^\circ$)^[20] und EAr_f^2 (E = Sn, Pb, R-E-R = $98,3^\circ$, $94,5^\circ$)^{iii, [21]} Die Ditetrene könnten als alkenhomologe Verbindungen angesehen werden, was jedoch den stark abweichenden elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen im Vergleich zu den Alkenen nicht gerecht wird. Das erste Distannan $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ wurde bereits 1976 von *Lappert et al.* untersucht,^[22] wohingegen die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten Diplumbens $[\text{PbHypAr}_f]_2$ erst 1998 durch *Klinkhammer et al.* gelang.^[23] Diese Verbindungen

ⁱ Hypersilyl ist der von *N. Wiberg* vorgeschlagene Kurzname für Tris(trimethylsilyl)silyl = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ = Hyp.

ⁱⁱ Tsi = Trisyl = Tris(trimethylsilyl)methyl = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$.

ⁱⁱⁱ Ar_f = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$ -2,4,6.

dissoziieren mit nur wenigen Ausnahmen in Lösung und in der Gasphase zu den entsprechenden Tetrylenen. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu den Alkenen, bei denen eine Dissoziation zu den Carbenen nicht ohne weiteres beobachtet werden kann. Auch ist das $R_2E=ER_2$ -Gerüst der Ditetrene nicht planar, sondern weist in der Regel eine *trans*-abgewinkelte Struktur auf. (s. B.1.)

Ditetrine

Ditetrine könnten als alkinhomologe Verbindungen angesehen werden. Die vier von Power et al. untersuchten Verbindungen REER [E = Sn: R = Ar^{Pb},ⁱ, ii Ar^{Pc},ⁱⁱⁱ Ar^{Pd},^{iv} Pb: R = Ar^{Pc}] zeigen ein stark *trans*-abgewinkeltes planares Grundgerüst.^[24] Die Analyse der Pb-Pb-Bindungsabstände (3,188 Å) zeigt, dass sie größer sind als in Hexaaryldiplumbanen (2,839 bis 2,895 Å).^[24d, 11c] Zusammen mit der starken *trans*-Abwinklung der Substituenten (Pb-Pb-C: 94,3°) spricht dies für eine Einfachbindung zwischen den Bleiatomen mit zwei freien Elektronenpaaren [Abbildung 1].

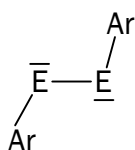


Abbildung 1.

Die Strukturparameter der homologen Zinnverbindung deuten eine höhere Bindungsordnung von 1,5 bis 2,0 an.^[24b] Durch Einführung einer elektropositiven Trimethylsilylgruppe (vgl. Ar^{Pc}, Ar^{Pd}) werden die Sn-Sn-Bindungsabstände vergrößert und Sn-Sn-C-Bindungswinkel verkleinert (Sn-Sn: 2,668 Å (Ar^{Pc}), 3,066 Å (Ar^{Pd}); Sn-Sn-C: 125,2° (Ar^{Pc}), 99,3° (Ar^{Pd})), was einen kleineren Sn-Sn-Mehrfachbindungsanteil andeutet.^[24c] Analog zu den Ditetrenen scheinen sowohl elektronische als auch sterische Faktoren die Tendenz zur Bildung von Mehrfachbindungen zu beeinflussen.

ⁱ Ar^{Pb} = C₆H₃(C₆H₃-*i*-Pr₂-2',6')₂-2,6.

ⁱⁱ nicht strukturell charakterisiert.

ⁱⁱⁱ Ar^{Pc} = C₆H₃(C₆H₂-*i*-Pr₃-2',4',6')₂-2,6.

^{iv} Ar^{Pd} = C₆H₂(C₆H₃-*i*-Pr₂-2',6')₂-2,6SiMe₃-4.

Tetranide

Tetranide sind Verbindungen mit formal dreifach koordinierten Elementanionen, wenn man die Koordination durch das Gegenion außer Acht lässt ($M-ER_3$, $M = \text{Gegenkation}$, $E = \text{Sn, Pb}$). Diese Anionen zeichnen sich in der Regel durch kleine R-E-R-Winkel nahe 90° aus, so dass für das tetrelzentrierte Orbital des „freien“ Elektronenpaares ein sehr hoher s-Charakter postuliert werden kann und somit die negative Ladung stabilisiert wird. Eine deutliche Aufweitung der Winkel können Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten erfahren. Erste strukturell charakterisierte Verbindungen dieser Art sind $\text{Li}(\text{Diox})_4[\text{Sn}(\text{Furyl})_3\text{Li}(\text{Furyl})_3\text{Sn}]^i$ (Veith et al.),^[25] $\text{Li}(\text{PMDETA})\text{EPH}_3$ ⁱⁱ ($E = \text{Sn, Pb}$) (Stalke, Wright et al.),^[26] $\text{K}(\text{Toluol})_3\text{SnNp}_3$ ⁱⁱⁱ (Lappert et al.)^[27] und $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Sn}[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{NSiMe}_2]_3\text{CH}$ (Gade et al.).^[28] Auch Stannylstannanid- und Plumbylplumbanidionen sind bekannt, wie Tris(triphenylstannyl)stannanid und die homologe Bleiverbindung: $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]-[\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_3]$,^[29] $[\text{BrMg}(\text{THF})_5][\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_3]$.^[30] Neben zwei weiteren Verbindungen mit Stannyl- und Plumbylsubstituenten sind auch silylsubstituierte Tetranide strukturell untersucht worden.^[31] Das einfachste Ion dieser Art ist $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3^-$, das Salze mit unterschiedlichen Kationen bildet. Untersuchungen von Cardin, Uhlig und Mochida et al. zeigen, dass durch Variation des Kations und dessen Koordination das Stannanid sowohl monomer als auch dimer vorliegen kann. So liegen $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Na}(\text{15-K-5})\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ als Monomer und $\text{Li}(\text{THF})_{0,5}\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ [Abbildung 2] als Lithium verbrücktes Dimer vor.^[32] Größere Anionen findet man im Natriumtrihypersilylstannanid $[\text{Na}(\text{Toluol})\text{SnHyp}_3]$ und im entsprechenden Kaliumplumbanid $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbHyp}_3]$ (Klinkhammer et al.).^[33, 34, 35] Diese beiden Tetranide sowie die heteroleptischen Hypersilyltetranide $M(\text{Solv.})\text{EHyp}_2\text{R}$ [$M(\text{Solv.}) = \text{Li}(\text{THF})_3$; $E = \text{Sn}$, $R = \text{Cl}$;^[36] $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$; $E = \text{Sn, Pb}$; $R = n\text{-Bu, H}$]^[35] liegen monomer vor. Das von Sekiguchi et al. untersuchte Stannanid $\text{Sn}(\text{SiMe}_2\text{-Bu}_2)_3^-$ liegt mit $\text{Li}(\text{THF})_2^+$ oder $\text{Li}(\text{Benzol})^+$ als Kontaktionenpaar, mit $\text{K}([\text{2.2.2}]\text{cryptand})^+$ in Form getrennter Ionenpaare und mit dem unsolvatisierten verbrückenden Lithiumion als Dimer vor.^[37] Das Cäsium-dihypersilylbenzylstannanid ist mit $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Doppelsalz im Kristall vorzufinden.^[33, 34] Strukturelle Unterschiede lassen sich an den R-E-R-Bindungswinkeln erkennen. Während bei den Alkyl-, Aryl-, Stannyl- und Plumbyltetraniden die Winkel nahe 90° liegen [EPH_3^- ; $E = \text{Sn}$: 96° ,

ⁱ Furyl = α -Furyl.

ⁱⁱ PMDETA = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$.

ⁱⁱⁱ Np = neo-Pentyl.

94,3°;^[26] E(EPh₃)₃⁻: E = Sn: 96,5–98,1°;^[29] E = Pb: 87,4–99,4°^[30], nähern sich die Winkel beim Übergang von Na(15-K-5)Sn(SiMe₃) (99,2°)^[32b] zu EHyp₃⁻ [E = Sn: 109,0°;^[33, 34] Pb: 107,8°^[35]] denen eines Tetraeders an, was primär auf dem zunehmenden sterischen Anspruch der Substituenten basiert. (s. B.5)

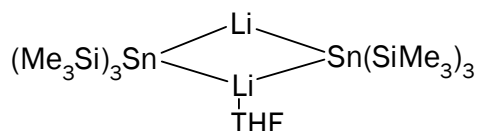


Abbildung 2.

Radikale

Bislang war neben strukturell charakterisierten einkernigen radikalischen Silicium- und Germaniumverbindungen^[38] nur ein weiterer Vertreter der schwereren Homologen bekannt, das Zinnradikal Sn[SiMet-Bu₂]₃ (Sekiguchi et al.).^[39, 46] Dieses ist wie das entsprechende Kation nahezu trigonal-planar gebaut, mit dem ungepaarten zinnzentrierten Elektron in einem p-ähnlichen Orbital (s. B.4). Auch anionische radikalische Zinnverbindungen wurden strukturell charakterisiert, darunter ein Radikal vom Typ [R₂SnSnR₂]^{•-} und einige Radikale vom Typ [RSnSnR]^{•-}. Das erstgenannte Radikal wurde durch Einelektronenreduktion des Distannens [Sn(SiMet-Bu₂)₂]₂ mit Kalium erhalten. Das Radikal weist eine starke Verdrillung (74°) der beiden SnR₂-Fragmente auf; das ungepaarte Elektron ist an einem der Zinnatome zentriert [Abbildung 3].^[40]

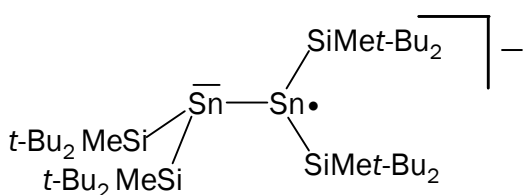


Abbildung 3.

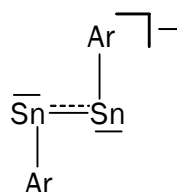


Abbildung 4.

Vier Verbindungen des zweiten Typs sind bekannt: [K(THF)₆][Ar^{Pb}SnSnAr^{Pb}], [K(THF)₆][Ar^{Pc}SnSnAr^{Pc}], Na(THF)₃[Ar^{Pc}SnSnAr^{Pc}] und [K(18-K-6)(THF)₂][Ar^{Pc}SnSnAr^{Pc}].^[41, 24b] Diese Verbindungen zeigen allesamt eine starke *trans*-Abwinklung (Sn-Sn-C: 93,6–98,0°) der Substituenten an einem planaren C-Sn-Sn-C-Gerüst; das ungepaarte Elektron ist hier über die Zinnatome delokalisiert [Abbildung 4].

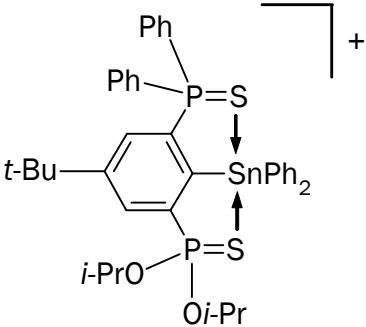
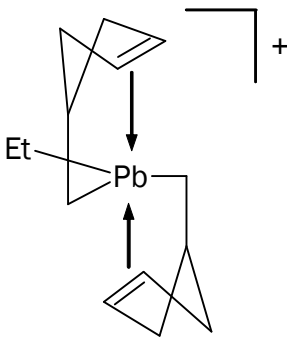
Zinndianionen (Stannandiide)

Die Reaktion von Ph_2SnCl_2 mit elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak liefert eine zweifach anionische, zweikernige Zinnverbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Ph}_2\text{SnSnPh}_2]$ (Jakobs et al.).^[42] Diese Verbindung weist eine lange Sn-Sn-Bindung auf (2,905 Å), deutlich länger als in dem verwandten Hexakis(phenyl)distannan (2,780 Å).^[10a] Einerseits kann als Grund die elektrostatische Abstoßung der beiden freien Elektronenpaare an den Zinnatomen angeführt werden, andererseits sprechen die kleinen Sn-Sn-C-Bindungswinkel (95,4°, 97,1°) für eine hohe Beteiligung der 5p-Orbitale des Zinns an den Bindungen und einen hohen 5s-Charakter des Orbitals des freien Elektronenpaares. Darüberhinaus wurden auch Dianionen der Form $\text{M}_2\text{ArSnSnAr}$ (M = Na: Ar = Ar^{Pc} ; M = K: Ar = Ar^{Pb} , Ar^{Pc}) von Power et al. vorgestellt.^[43, 24b] Diese Verbindungen fallen wie ihre verwandten Ditetrine und anionischen Radikale durch *trans*-abgewinkelte Substituenten auf.

Kationen

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um einfach geladene Kationen der Form ER_3^+ [E = Sn, Pb] oder PbR^+ . Diese Kationen bedürfen einer Stabilisierung durch große Anionen wie $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PF_6^- oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Me}^-$. Zusätzlich lässt sich die positive Ladung über intramolekulare oder intermolekulare Donorwechselwirkungen stabilisieren. Die Substituenten sind bei den dreifach koordinierten Verbindungen trigonal-planar angeordnet, was für einen nahezu ausschließlichen p-Charakter des tetrelzentrierten leeren Orbitals spricht [Tabelle 1].

Tabelle 1.

$[\text{Snn-Bu}_3]^+ \text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$	<i>Michl et al.</i>	[44]
$[\text{SnAr}^{\text{Wc}}_3]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	<i>Lambert, Müller et al.</i>	[45]
$[\text{Sn}(\text{SiMet-Bu}_2)_3]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	<i>Sekiguchi et al.</i>	[46]
	<i>Jurkschat et al.</i>	[47]
	<i>Auner, Müller et al.</i>	[48]
$[\text{Ar}^{\text{Pc}}\text{Pb}\eta^2\text{-PhMe}]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Me}^-$	<i>Power et al.</i>	[49]

Organyl- und elementorganisch substituierte Cluster

Eine Reihe von organylsubstituierten und elementorganisch substituierten Zinnclustern sowie zwei Bleicluster sind bekannt. Eine mögliche Unterteilung der Cluster kann man über die mittlere Oxidationsstufe der gerüstbildenden Tetrelatome oder alternativ über das Verhältnis von Substituenten zu clusterbildenden Atomen (V_{Sc}) erreichen. Die von *Sita et al.* untersuchten Stannapropellane [Abbildung 5] stellen mit einer mittleren Oxidationsstufe nahe II den Anfang beim Übergang von molekularen zu metalloiden Clustern dar.^[50] Unter metalloiden Clustern versteht man solche, bei denen V_{Sc} kleiner als 1 ist. Der anionische Cluster $\text{Na}(\text{THF})_2\text{Sn}_8(\text{SiMe}_3)_6$ (*Wiberg et al.*) mit einem Sn_8 -Cubangerüst kann als Derivat eines neutralen Zinnclusters mit primatischem Sn-

ⁱ $\text{Ar}^{\text{Wc}} = \text{C}_6\text{H}_2i\text{-Pr}_{3-2,4,6}$.

Grundgerüst angesehen werden.^[51] Beispiele für Cluster dieser Art sind $\text{Sn}_6(\text{Sit-Bu}_3)_6$ (trigonal-prismatisch),^[52] $\text{Sn}_8\text{Ar}^{\text{Sa}_8}$ ⁱ (kubisch)^[53] und $\text{Sn}_{10}\text{Ar}^{\text{Sa}_{10}}$ (pentagonal-prismatisch).^[54] Mehrere metalloide Zinncluster mit „nackten“ Zinnatomen sind durch Arbeiten von Power et al. bekannt.^[55] Den kleinsten Vertreter $\text{Sn}_8\text{Ar}^{\text{Pa}_4}$ ⁱⁱ kann man als tetragonales Prisma beschreiben, bei dem die Zinnatome zweier paralleler Kanten unsubstituiert sind.^[55a] Die beiden zinnreichsten Vertreter Sn_{15}R_6 ($\text{R} = \text{R}^{\text{Pb}}, \text{R}^{\text{Pc}}$)ⁱⁱⁱ sind metalloide Cluster mit einem zentrierenden Zinnatom im Kern des Clustergerüsts.^[55c] Bei den Bleiverbindungen sind lediglich zwei strukturell untersuchte Vertreter bekannt (Klinkhammer et al.).^[56] Bei den beiden Clustern handelt es sich um molekulare Bleicluster mit „nackten“ Bleiatomen. Bei dem größeren Cluster $\text{Pb}_{12}\text{Hyp}_6$ bilden die Bleiatome ein verzerrtes Ikosaeder. Der kleinere $\text{Pb}_{10}\text{Hyp}_6$ kann als *hypho*-Clusterdianion $[\text{Pb}_9\text{Hyp}_6]^{2-}$ mit Pb^{2+} als Gegenion beschrieben werden. Die vergleichsweise geringe Blei-Blei-Bindungsenergie kann möglicherweise als Grund für die geringe Anzahl an entsprechenden Bleispezies angeführt werden.

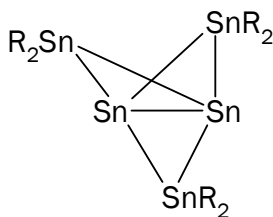


Abbildung 5.^[50a]

ⁱ $\text{Ar}^{\text{Sa}} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_{2-2,6}$.

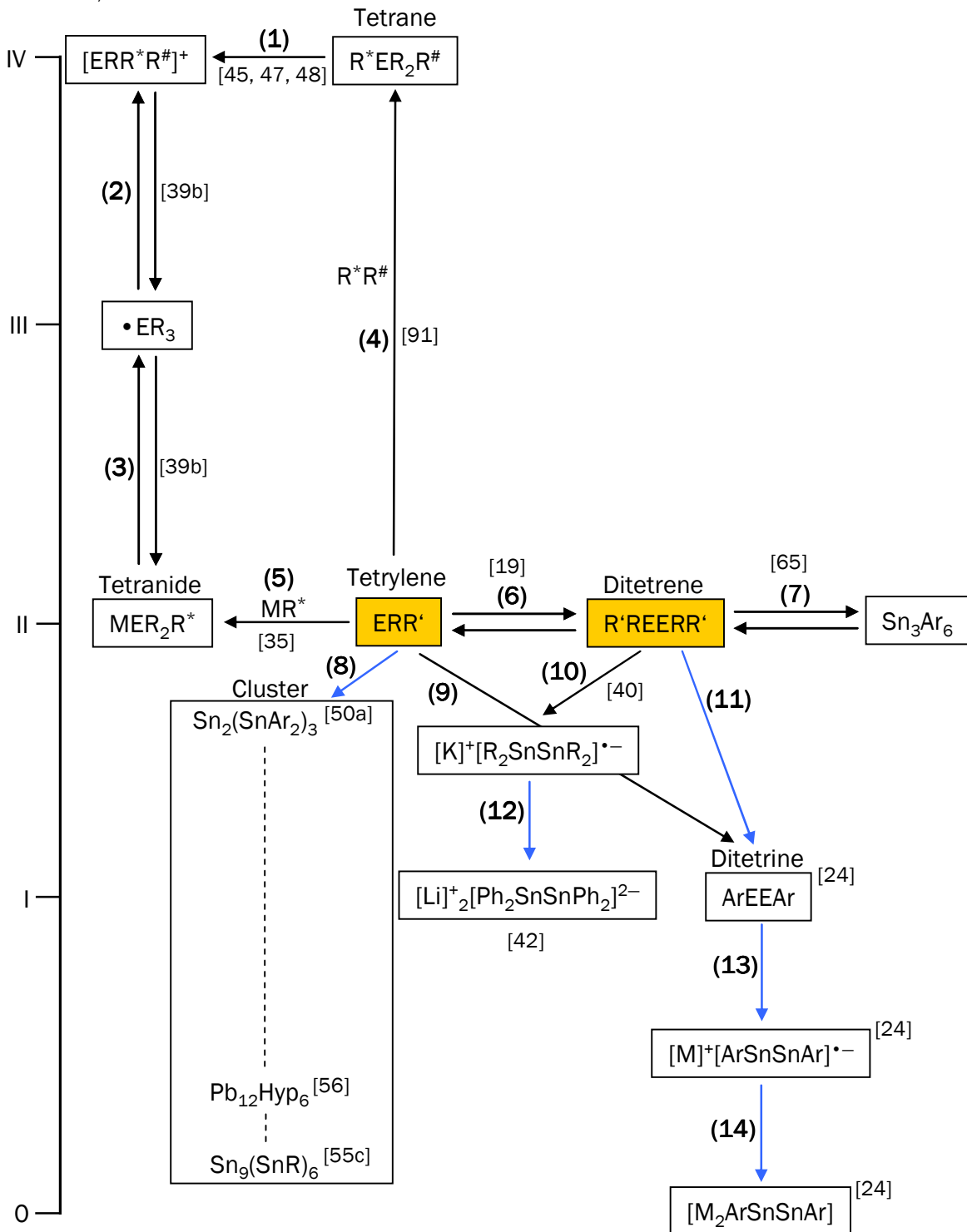
ⁱⁱ $\text{Ar}^{\text{Pa}} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6}$.

ⁱⁱⁱ $\text{R}^{\text{Pb}} = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-Pr}_{2-2,6})\text{SiMe}_3$; $\text{R}^{\text{Pc}} = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-Pr}_{2-2,6})\text{SiMe}_2\text{Ph}$.

In Schema 1 (S. 10) sind Verwandtschaften zwischen den einzelnen Stoffklassen dargestellt. In den angegebenen Literaturstellen finden sich Beispiele für die jeweiligen Transformationen beziehungsweise Verbindungen. Durch die schwarzen Pfeile werden literaturbekannte Reaktionen gekennzeichnet und durch die blauen Pfeile naheliegende, bisher nicht realisierte Reaktionswege angedeutet. Beispielsweise stellt Reaktion (12) bislang nur eine formale Beziehung dar, da die zweifach negativ geladene Verbindung auf einem anderen Weg dargestellt wurde. Weiterhin kann $R = R' = R^*$ sein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur ausgewählte Zusammenhänge herausgestellt. Eine zentrale Stellung nehmen die Tetrylene beziehungsweise Ditetrene ein, die sehr häufig eine Vorstufe der anderen aufgeführten Verbindungen darstellen. Durch oxidative Addition (4) oder Addition von Salzen (5) an Tetryle lassen sich gemischtsubstituierte höherkoordinierte Verbindungen erhalten. Durch Reduktion der Tetrylene lassen sich Zinn- und Bleicluster synthetisieren [55c, 56] oder auch Ditetrine (9) und abgeleitete Anionen erzeugen, die man als formale Reduktionsprodukte der Ditetrine verstehen kann (13, 14).^[24, 41, 43] In einer Reduktion des Distannens $\text{Sn}_2(\text{SiMet-Bu}_2)_4$ lassen sich Salze des entsprechenden Radikalanions herstellen (10).^[40] Durch stufenweise Oxidation des Alkalimetallstannanids $\text{MSn}(\text{SiMet-Bu}_2)_3$ gelangt man über eine radikalische Zwischenstufe zu dem entsprechenden Kation (2, 3), wobei die Einzelschritte reversibel sind.^[38, 39b] Über die Abstraktion eines anionischen Substituenten R^- lassen sich, ausgehend von Tetranen, dreifach koordinierte Zinn- und Bleikationen erhalten (1).^[45, 47, 48]

Schema 1 verdeutlicht weiter, dass die Variation der mittleren Oxidationsstufen von organylsubstituierten Tetrelen (Sn, Pb) von 0 bei metalloiden Clustern bis $\pm\text{IV}$ reicht, wobei für alle ganzzahligen Stufen Vertreter bekannt sind.

mittlere Oxidationstufe
von E = Sn, Pb



Schema 1. Chemische Zusammenhänge zwischen den einzelnen Stoffklassen. Schwarze Pfeile: literaturbekannte Reaktion, **blaue Pfeile:** formale Beziehung; E = Sn, Pb; M = Alkalimetall.ⁱ

ⁱ Die Literaturangaben stellen Beispiele dar.

Die Tetrylene beziehungsweise Ditetrene, insbesondere die silylsubstituierten (s. B.1.1), sind äußerst wertvolle Verbindungen, da sie, wie in Schema 1 angedeutet ist, einen einfachen Zugang zu ungewöhnlichen, gemischtsubstituierten Verbindungen ermöglichen. Trotz mittlerweile zahlreicher Beispiele für Stannylene und Plumbylene waren bis zur Fertigstellung dieser Arbeit lediglich erst vier homoleptische silylsubstituierte Stannylene/Distannene und zwei Plumbylene literaturbekannt (s. B.1.1).^[64, 71, 73, 40]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun untersucht, ob sich neue Bis(silyl)tetrylene erhalten lassen. Als Anknüpfungspunkt wurden die von *Klinkhammer et al.* untersuchten hypersilylsubstituierten Tetrylene gewählt [$E\{Si(SiMe)_3\}_2$, $E = Sn, Pb$], da diese bezüglich ihrer Reaktivität relativ eingehend untersucht wurden.^[64, 33] Die entsprechende Zinnverbindung liegt im Festkörper als Distannen vor, wohingegen das Plumbylen auch in kondensierter Phase monomer bleibt. Aus diesen strukturellen Unterschieden ergab sich die Fragestellung, ob durch gezielte Modifikation/Variation der Größe des Hypersilylsubstituenten monomere silylreiche Stannylene und dimere Diplumbene herstellen lassen. Arbeiten von *Marschner et al.* lieferten die entsprechenden Silylsubstituenten, die in ihrer Größe durch Ersatz einer Trimethylsilylgruppe des Hypersilylsubstituenten variiert wurden.^[57] So wurden zwei relativ zu Hypersilyl sterisch anspruchsvollere Substituenten [$Si(SiMe_3)_2SiMe_2t-Bu$, $Si(SiMe_3)_2Si-Pr_3$] und ein kleinerer Substituent eingesetzt [$Si(SiMe_3)_2Et$].

B Gang der Untersuchungen

B.1 Silylsubstituierte Stannylene und Plumbylene

B.1.1 Einführung

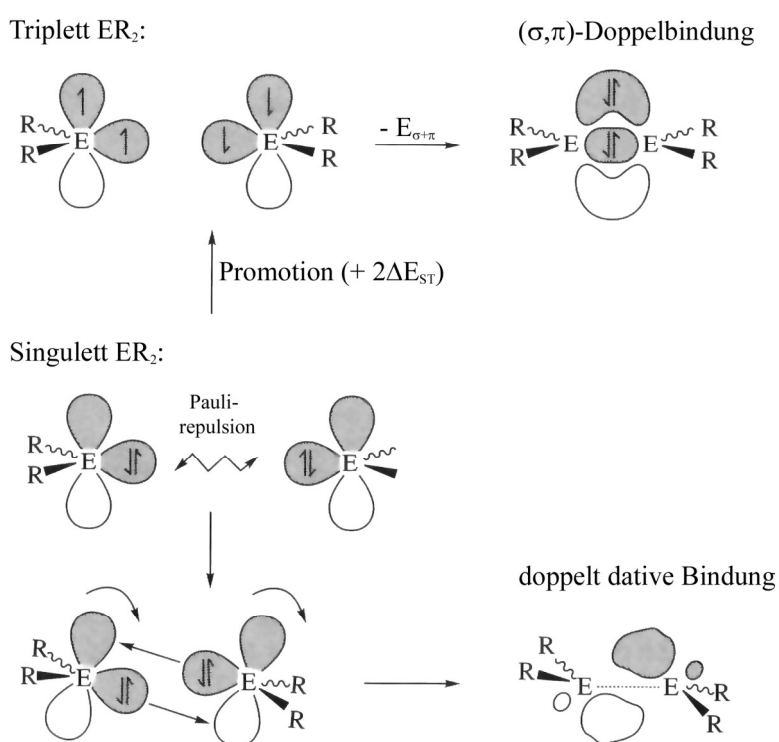
Stannylene und Plumbylene sind zweifach substituierte zinn- oder bleizentrierte, carbenhomologe Verbindungen der Zusammensetzung ER_2 [E = Sn, Pb; R = einwertiger organischer oder elementorganischer Rest].ⁱ ^[19] Man unterscheidet zwischen homoleptischen und heteroleptischen Tetrylenen, also ob diese symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert sind. Wie bei den leichteren Homologen, den Carbenen, besteht prinzipiell die Möglichkeit einer Dimerisierung zu Ditetrenen oder Oligomerisierung zu Cyclooligotetranen oder Polytetranen. Erste isolierbare Tetrylene wurden bereits Mitte 1970 von *Lappert et al.* vorgestellt, wobei es sich bei dem ersten strukturell charakterisierten Stannylene um das alkylsubstituierte $[Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ handelt.^[58] In den folgenden Jahrzehnten konnte eine Vielzahl von Tetrylenen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.ⁱⁱ

Die elektronische Struktur der Stannylene und Plumbylene unterscheidet sich deutlich von der der Carbene, da die schweren Tetrele eine stärkere ns-np-Orbital-Separierung besitzen. So weisen die p-Orbitale, aufgrund der Pauli-Abstoßung durch innere p-Orbitale, eine deutlich höhere Energie und eine größere radiale Ausdehnung auf als die entsprechenden s-Orbitale. Die hieraus folgende geringere Hybridisierungstendenz bewirkt, dass die schweren Tetrylene ausnahmslos in einem Singulett-Zustand mit einem vollbesetzten niedrig liegenden s-ähnlichen HOMO und einem leeren relativ hoch liegenden p-ähnlichen LUMO vorliegen.^[59] Die Verbindungen sind somit Lewis-amphotere Substanzen, bei denen saures und basisches Zentrum zusammenfallen. Um Folgereaktionen wie eine Selbstdimerisierung zu verhindern, sind sterisch anspruchsvolle Substituenten nötig. Sie sorgen zumindest für eine ausreichende kinetische Stabilisierung der Tetrylene. Alternativ bietet sich eine Stabilisierung über intramolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen an.

ⁱ Die Silylene und Germylene werden, da das Gebiet der Stannylene und Plumbylene bereits sehr umfangreich ist, ausgeklammert.

ⁱⁱ Im Folgenden wird nur noch auf strukturell charakterisierte Tetrylene eingegangen.

Da die schweren Homologen der Carbene als elektronischen Grundzustand einen Singulett-Zustand aufweisen und sie für einen Singulett-Triplett-Übergang eine große Promotionsenergie benötigen, ist das Modell der klassischen Doppelbindung (eine σ - und eine π -Bindung) in der Regel nicht mehr anwendbar. Von *Lappert* wurde 1976 das Modell der doppelt dativen Bindung vorgeschlagen [Schema 2].^[58b] Mit Hilfe dieses Modells können beispielsweise die Dimerisierung von Tetrylenfragmenten, ausgehend von einem Singulett-Zustand sowie die bei den strukturell charakterisierten Ditetrenen auftretende *trans*-abgewinkelte Molekülgeometrie erklärt werden.



Schema 2. Doppelbindung als σ - und π -Bindung ausgehend vom Triplett-Zustand und als doppelt dative Bindung zwischen zwei carbenhomologen Fragmenten ER_2 . Quelle: [19d] S. 320 (*Klinkhammer*).

Spätere theoretische Arbeiten von *Carter, Goddard, Malrieu* und *Trinquier* (CGMT-Modell) zeigten,^[60, 61] dass die Topologie von Doppelbindungssystemen E_2R_4 und die Dimerisierungstendenz von Fragmenten ER_2 davon abhängen, inwieweit die Energie zur Bereitstellung der s-Elektronen von der resultierenden Bindungsenergie kompensiert wird. Die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Singulett- (S_0 : gepaarte Elektronen in einem Orbital mit hohem s-Charakter) und dem niedrigsten Triplett-Zustand (T_0 : ungepaarte Elektronen mit etwa gleicher Energie in Orbitalen mit relativ hohem p-Charakter) ist ein Maß für die Energie, die für die Bereitstellung der s-Elektronen zur

Dimerisierung von ER_2 -Fragmenten benötigt wird. *Trinquier* und *Malrieu* liefern eine einfache Beziehung, mit der sich abschätzen lässt, ob eine klassische planare, wie bei Alkenen, eine nicht klassische *trans*-abgewinkelte oder keine Doppelbindung gebildet wird [Schema 2]:

- (1) $\sum \Delta E_{st} = \sum [E(T_0) - E(S_0)] < \frac{1}{2} E_{\sigma+\pi}$: Doppelbindung mit planarem Gerüst
(D_{2h} -Geometrie)
- (2) $\frac{1}{2} E_{\sigma+\pi} < \sum \Delta E_{st} < E_{\sigma+\pi}$: Doppelbindung mit *trans*-abgewinkeltem Gerüst
(C_{2h} -Geometrie)
- (3) $E_{\sigma+\pi} < \sum \Delta E_{st}$ keine Doppelbindungsbildung

Alternativ zur Erklärung der *trans*-abgewinkelten Struktur von Molekülen E_2R_4 [Bedingung (2)] durch doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, kann auch eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung herangezogen werden.^[62] Die von *Ziegler et al.* durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen, anhand des Modellsystems EH_2 [$E = C-Pb$], zeigen, dass die HOMO-LUMO-Energiedifferenz beziehungsweise die Energie für einen Singulett-Triplett-Übergang ($\sum \Delta E_{st}$) von CH_2 bis PbH_2 dramatisch zunimmt [Tabelle 2].^[62, 61a, 33] Blei nimmt hierbei eine besondere Stellung ein, da das Tetrylen-Fragment PbH_2 eine besonders große Singulett-Triplett-Energie ($\sum \Delta E_{st}$) aufweist, die auf ein stark relativistisch kontrahiertes 6s-Orbital am Blei zurückzuführen ist. Weiterhin ergeben sich aus den Berechnungen, dass für CH_2 und SiH_2 Bedingung (1), für GeH_2 und SnH_2 Bedingung (2) und für PbH_2 Bedingung (3) bezüglich der oben angeführten Ungleichungen erfüllt sind. Die Singulett-Triplett-Energie von Tetrylenen hängt auch von den gewählten Substituenten ab. So wird durch die Verwendung von elektropositiven Substituenten der Singulett-Grundzustand (S_0) destabilisiert (stärker als der erste angeregte Singulett-Zustand (S_1)), was zu einer Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz führt.^[63, 61a, 33] Zusätzlich wirken sich der durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erzwungene größere R-E-R-Bindungswinkel auf die elektronischen Eigenschaften der Tetrylene in Form einer weiteren Abnahme der HOMO-LUMO-Energiedifferenz aus.

Tabelle 2. Berechnete Summe der Singulett-Triplett-Energien $\sum \Delta E_{st}$ von Modellsystemen EH_2 ($\text{E} = \text{C-Pb}$), Dimerisierungsenergien $E_{\sigma + \pi}$ [kJ/mol] und erwartete Molekülgeometrien für die Dimere E_2H_4 .^[62]

EH_2	$\sum \Delta E_{st}$	$\frac{1}{2} E_{\sigma + \pi}$	$E_{\sigma + \pi}$	Geometrie
CH_2	-130	397	794	planar
SiH_2	148	214	427	planar
GeH_2	192	189	377	<i>trans</i> -abgewinkelt
SnH_2	194	156	311	<i>trans</i> -abgewinkelt
PbH_2	286	131	262	kein Dimer

Klinkhammer versuchte ausgehend von diesem Ansatz erste Diplumbene zu synthetisieren. Durch die Verwendung von elektropositiven, sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten (Hypersilyl)ⁱ sollte über die Verringerung der Singulett-Triplett-Energie eine Dimerisierung ermöglicht werden. Das erste 1995 vorgestellte silylsubstituierte Plumblyen $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (**II**) war jedoch monomer,^[64, 34] da die Hypersilylsubstituenten, trotz ihres günstigen elektronischen Einflusses, eine Dimerisierung aus sterischen Gründen verhindern. Hervorzuheben ist der extrem aufgeweitete R-Pb-R-Bindungswinkel, der einerseits auf dem erhöhten sterischen Anspruch und andererseits, gemäß der Bentschen Regel, auf der Elektropositivität der Substituenten beruht, die ihrerseits zu einer höheren Beteiligung des 6s-Orbitals an den Pb-Si-Bindungen führt. Die homologe Zinnverbindung SnHyp_2 (**I**) liegt im Feststoff dagegen als Dimer Sn_2Hyp_4 (**I***) vor. Trotz nochmals größerer sterischer Wechselwirkungen der Substituenten wird durch die größere Bindungsenergie von Zinn-Zinn-Bindungen eine Dimerisierung ermöglicht. Bei Verbindung **I*** tritt zusätzlich zu der erwarteten *trans*-Abwinklung eine starke Verdrillung der beiden SnHyp_2 -Fragmente gegeneinander auf, die ebenfalls aus dem extremen Raumbedarf der Substituenten resultiert [Abbildung 6].

ⁱ Hypersilyl ist der von *N. Wiberg* vorgeschlagene Kurzname für Tris(trimethylsilyl)silyl = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ = Hyp.

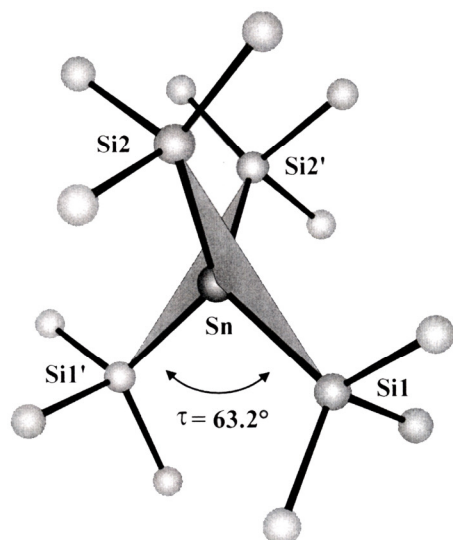


Abbildung 6. Gerüst des Dihypersilyldistannens Sn_2Hyp_4 (**I***) (Blick entlang der Sn-Sn-Bindung).

Quelle: [34], S. 94 (Klinkhammer).

1998 wurde von Klinkhammer et al. schließlich das erste Diplumben $[(\text{PbHypAr}^f)_2]^i$ synthetisiert und charakterisiert.^[23] Hierbei konnte durch die oben beschriebenen elektronischen Eigenschaften des Hypersilylsubstituenten und infolge der geringeren sterischen Überfrachtung des Zentralatoms durch den vergleichsweise „schlanken“ Arylsubstituenten eine Dimerisierung ermöglicht werden. Spätere quantenmechanische Berechnungen untermauerten, dass Silylsubstituenten zu vergleichsweise starken Pb-Pb-Bindungen führen sollten [Tabelle 3].^[33]

Tabelle 3. Berechnete Dissoziationsenergien (ΔE_{Diss}) [kJ/mol] und Bindungslängen [Å] der Diplumbene $\text{Pb}_2(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Pb}_2(\text{SiH}_3)_4$.^[33]

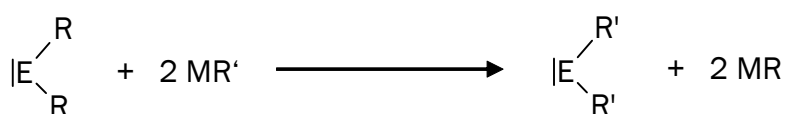
	$\text{Pb}_2(\text{CH}_3)_4$	$\text{Pb}_2(\text{SiH}_3)_4$
ΔE_{Diss}	46	102
Pb–Pb	3,021	2,885

ⁱ $\text{Ar}^f = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-2-4-6}$.

Trotz der geringen Dimerisierungs- beziehungsweise Oligomerisierungstendenz sind mittlerweile zahlreiche Beispiele für Diplumbene und insbesondere für Distannene bekannt. Die Distannene und Diplumbene neigen, mit nur wenigen Ausnahmen bei den Zinnverbindungen, in Lösung oder in der Gasphase zu den entsprechenden Tetrylenen zu dissoziieren. Die bisher bekannten Ausnahmen sind das von *Masamune et al.* synthetisierte Tetrakis(2,4,6-tri(*iso*-propyl)phenyl)distannen,^[65] das Tetrasupersilyltristanacyclopropen^{i, ii, [66]} von *Wiberg et al.* und das von *Sekiguchi et al.* vorgestellte, bislang erste Distannen mit einem planaren Grundgerüst: Tetrakis(methylbis(*tert*-butyl)silyl)distannen.^[40]

Die zu Beginn erwähnte ns-np-Orbitalseparierung wirkt sich auch auf die Strukturparameter der Tetrylene aus. Als Folge der starken Kontraktion beziehungsweise relativ niedrigen Energie der ns-Valenzorbitale von Zinn und Blei beteiligen sich bei niedervalenten Tetrelverbindungen primär die p-Orbitale an den Bindungen. Dies wird durch die, im Vergleich zu vierfach koordinierten Tetrelverbindungen, langen E-R-Abstände und kleinen R-E-R-Bindungswinkel (merklich kleiner als der Tetraederwinkel von 109,5°) deutlich. Abweichungen treten einerseits durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten und andererseits durch Substituenten mit zusätzlichen intramolekularen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zum Zentralatom auf, die zu einer Aufweitung des R-E-R-Winkels beziehungsweise Verkürzung der R-E-Bindungslängen führen.^[19d]

Stannylene und Plumbylene lassen sich ausgehend von den entsprechenden Tetrel(II)-chloriden und metallierten Alkanen, Arylen und Aminen etc. durch Metathese in etherischen Lösungsmitteln synthetisieren [Schema 3].^[67]



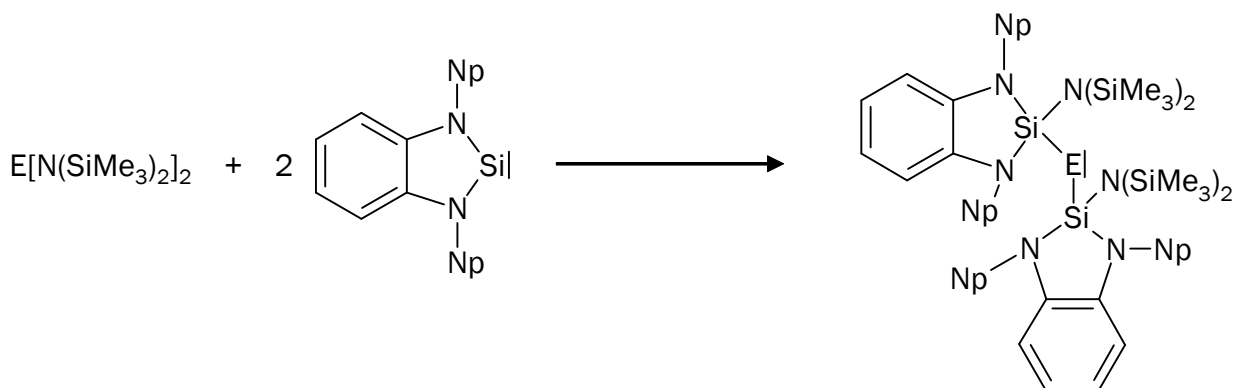
E = Sn, Pb; R = Cl, N(SiMe₃)₂; M = Alkalimetallion, MgCl; R' = Alkyl, Aryl, Amino, Silyl, etc.

Schema 3.

ⁱ Supersilyl = Tri(*tert*-butyl)silyl = SitBu₃.

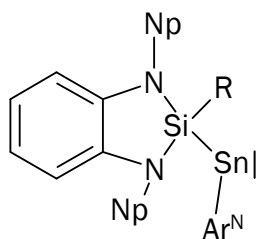
ⁱⁱ Als Dissoziat könnte man für diese Verbindung R-Sn-R'-Sn-R formulieren, wodurch diese Verbindung durchaus als Distannen angesehen werden kann.

Eine Sonderstellung nehmen die silylsubstituierten Stannylene und Plumbylene ein. Diese lassen sich in der Regel nicht ausgehend von den Tetrelchloriden synthetisieren. So resultiert die Umsetzung von Bleichlorid mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Hyp}$ in Diethylether, nach *Geanangel et al.*, nicht in der gewünschten Metathese [Schema 3], sondern zu einer Redoxreaktion unter Bildung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan [Hyp-Hyp].^[68] Auch die analoge Reaktion mit SnCl_2 -Dioxan in Hexan liefert nicht das Dihypersilylstannylene. Als Produkt wurde das gemischt substituierte Cyclotetrastannan $(\text{SnClHyp})_4$ isoliert.^[16e] Weitere Probleme treten bei der Verwendung von solvatisierten Alkalimetallhypersilaniden oder in Gegenwart koordinierender Lösungsmittel auf. Hierbei können Alkalimetallstannanide und -plumbanide $[\text{MEHyp}_2\text{R}]$, ($\text{M} = \text{Li}$, $\text{E} = \text{Sn}$, $\text{R} = \text{Cl}$)^[36], ($\text{M} = \text{Alkalimetallion}$, $\text{E} = \text{Sn}$, Pb , $\text{R} = \text{Benz}$, Hyp)^[33, 34, 35, 69] entstehen (s. auch B.5). Erst durch den Einsatz weniger stark oxidierender und besser löslicher Bis(amino)tetrylene $[\text{E}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, $\text{E} = \text{Sn}$, Pb)^[70] und basenfreier Alkalimetallhypersilanide war die Synthese der Dihypersilyltetrylene (Sn , Pb) in *n*-Pentan erfolgreich.^[64, 34] Einen alternativen Zugang zu homoleptischen Tetrylenen stellte *Lappert et al.* vor. In einer Insertionsreaktion eines Bis(amino)silylens in die E-N-Bindung der Bis(amino)tetrylene $\text{E}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{E} = \text{Sn}$, Pb) entstehen hierbei Bis(silyl)tetrylene [Schema 4].^[71] Auf gleichem Weg wurden später zwei weitere hetero- und ein homoleptisches Stannylene erhalten [Abbildung 7].^[72, 73]



$\text{E} = \text{Sn}$, Pb , $\text{Np} = \text{neo-Pentyl}$.^[74]

Schema 4.



R = N(SiMe₃)₂, Ar^N.^[72]

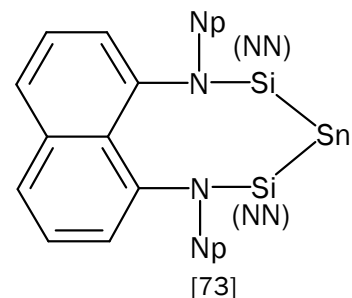
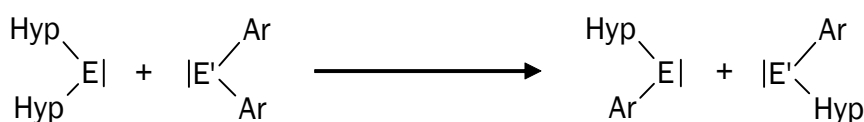


Abbildung 7. Synthese von Stannylenen durch einmalige oder zweimalige Insertion in Sn-X-Bindungen gemäß Schema 4.

Ein weiteres, oben bereits erwähntes homoleptisches silylsubstituiertes Distannen ist von *Sekiguchi et al.* bekannt, dem die Synthese von Sn₂(SiMet-Bu₂)₄, ausgehend von SnCl₂-Dioxan und dem entsprechenden Natriumsilanid in Tetrahydrofuran gelang.^[40] Interessant erscheint bei dieser Synthese, dass ein Wechsel des Lösungsmittels zu Diethylether nicht mehr zur Bildung des Distannens führt, sondern zur Bildung eines einkernigen zinnzentrierten Radikals Sn(SiMet-Bu₂)₃ (s. auch B.4).^[46]

Heteroleptische hypersilylsubstituierte Tetrylene können in einer Umlagerungsreaktion aus Hypersilylstannylen oder -plumblylen mit arylsubstituierten Tetrylenen hergestellt werden (*Klinkhammer, Weidenbruch et al.*) [Schema 5].^[23, 74, 75, 76] Im Festkörper liegen diese Tetrylene stets als Dimere vor.



Ar = Ar^f.ⁱⁱ E = Sn, Pb, E' = Sn;^[23] Ar = Ar^{Wa}.ⁱⁱⁱ E = E' = Sn,^[75] Pb;^[74] Ar = Ar^{Wc}.^{iv} E = E' = Pb.^[76]

Schema 5.

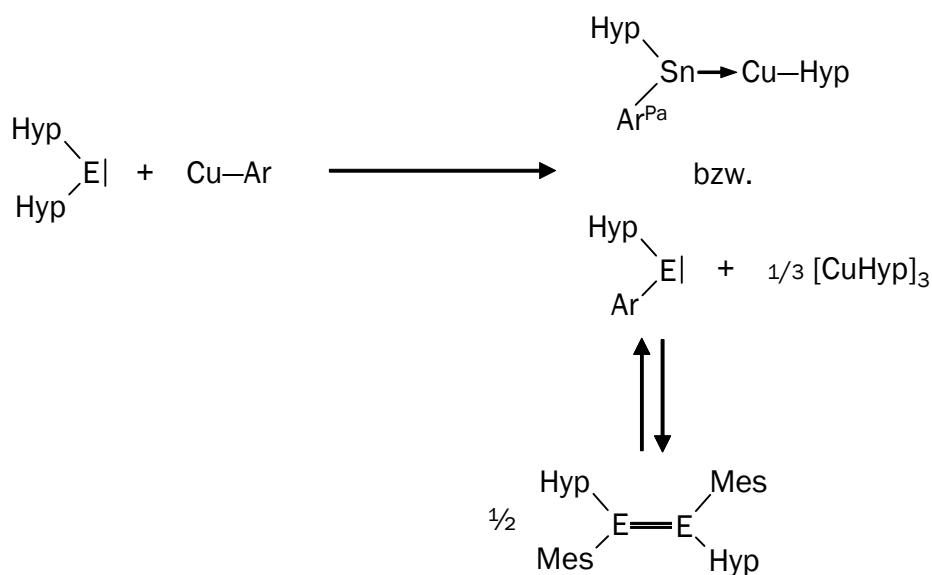
ⁱ Ar^N = C₆H₃(NMe₂)_{2-2,6}.

ⁱⁱ Ar^f = C₆H₂(CF₃)_{3-2,4,6}.

ⁱⁱⁱ Ar^{Wa} = C₆Ht-Bu-2Me_{3-4,5,6}.

^{iv} C₆H_{2i}-Pr_{3-2,4,6}.

Ebenso führen die Reaktionen von Hypersilyltetrylenen [Sn, Pb] mit Kupferarylen [Ar = Ar^{Pa,i}, Mes] zur Bildung weiterer gemischtsubstituierter Tetrylene [Schema 6].^[77, 33] Das resultierende heteroleptische terphenylsubstituierte Stannylene liegt als Lewis-Säure-Base-Addukt mit der Kupfersilylverbindung vor, wohingegen die homologe Bleiverbindung als isolierte Spezies vorliegt. Bei dem erhaltenen Plumbylen wird, im Gegensatz zu den anderen heteroleptischen hypersilylsubstituierten Tetrylenen, eine Dimerisierung aufgrund des sehr sperrigen Terphenylliganden verhindert. Abweichend dazu liegen im Fall des weniger sterisch anspruchsvollen Mesitylrestes beide Tetrylene als Dimere im Kristall vor.



E = Sn, Pb; Ar = Ar^{Pa}, Mes.^[77, 33]

Schema 6.

Über die Metathese von Sn[2-((Me₃Si)₂C]-C₅H₄N]Cl mit Lithiumhypersilanid in Diethylether lässt sich das entsprechende heteroleptische Stannylene herstellen (*Cardin et al.*) [Schema 7].^[78] Trotz koordinierender Lösungsmittel scheint eine Weiterreaktion zu dem Stannanid LiSnR^{Ca}Hyp₂,ⁱⁱ wegen der intramolekularen Pyridyl-Zinn-Adduktbildung, nicht statt zu finden. Weiterhin verhindert die Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung scheinbar eine Dimerisierung.

ⁱ Ar^{Pa} = C₆H₃Mes₂-2,6.

ⁱⁱ R^{Ca} = 2-((Me₃Si)₂C]-C₅H₄N.

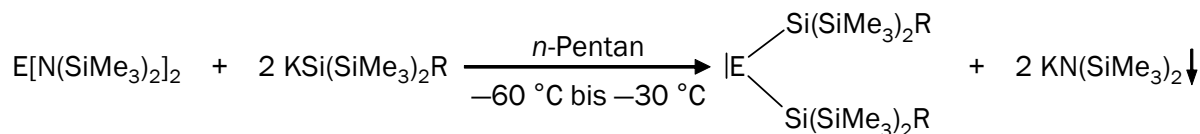


Schema 7.

B.1.2 Synthese von silylsubstituierten Tetrylenen

$E[\text{Si}(\text{SiMe}_2)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$, $E[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ [$E = \text{Sn}, \text{Pb}$] (1–4)

Setzt man bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ die basenfreien Kaliumsilanide $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ beziehungsweise $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3$ ^[57b] mit Zinn- oder Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] $E[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[70] in *n*-Pentan um, so erhält man analog zu den Synthesen von EHyp_2 [$E = \text{Sn}$ (I), Pb (II)]^[64] die entsprechenden silylsubstituierten Tetrylene **1–4** in sehr guten Ausbeuten [Schema 8].



$E = \text{Sn}$ (**1**, **3**), Pb (**2**, **4**), $\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ (**1**, **2**), $\text{Si}i\text{-Pr}_3$ (**3**, **4**).

Schema 8.

Die erhaltenen Tetrylene sind leichtlöslich. Die Lösungen der Zinnverbindungen **1** und **3** sind grünbraun, die der Bleiverbindungen **2** und **4** tiefrot. Die Stannylene und Plumbylene kristallisieren problemlos in Form brauner beziehungsweise roter Kristalle. Eine eingehende Charakterisierung mit NMR-, UV-Vis-spektroskopischen und Röntgenbeugungsmethoden an Einkristallen war bei den Verbindungen **1** bis **4** möglich.

B.1.3 Kristallstruktur von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (1)

$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (1) liegt im Kristall monomer mit einem kokristallisierten Molekül *n*-Pentan vor. Der über das Siliciumatom Si2 an das Zinnatom (Sn1) gebundene Silylsubstituent weist eine einfache Lagefehlordnung auf (15,5 %) [Abbildung 8]. Die gefundenen Sn-Si-Bindungslängen streuen nur geringfügig (2,630 Å, 2,641 Å). Sie liegen im Bereich von anderen bisher bekannten Zinn-Silicium-Einfachbindungen in Stannylenen beziehungsweise Distannenen [Tabelle 7]. Der große sterische Einfluss der Substituenten ist verantwortlich für den sehr aufgeweiteten Si-Sn-Si-Bindungswinkel von 115,9°. Dieser erhöhte sterische Anspruch scheint eine Dimerisierung, analog zu der verwandten hypersilylsubstituierten Zinnverbindung Sn_2Hyp_4 (1*), zu verhindern.

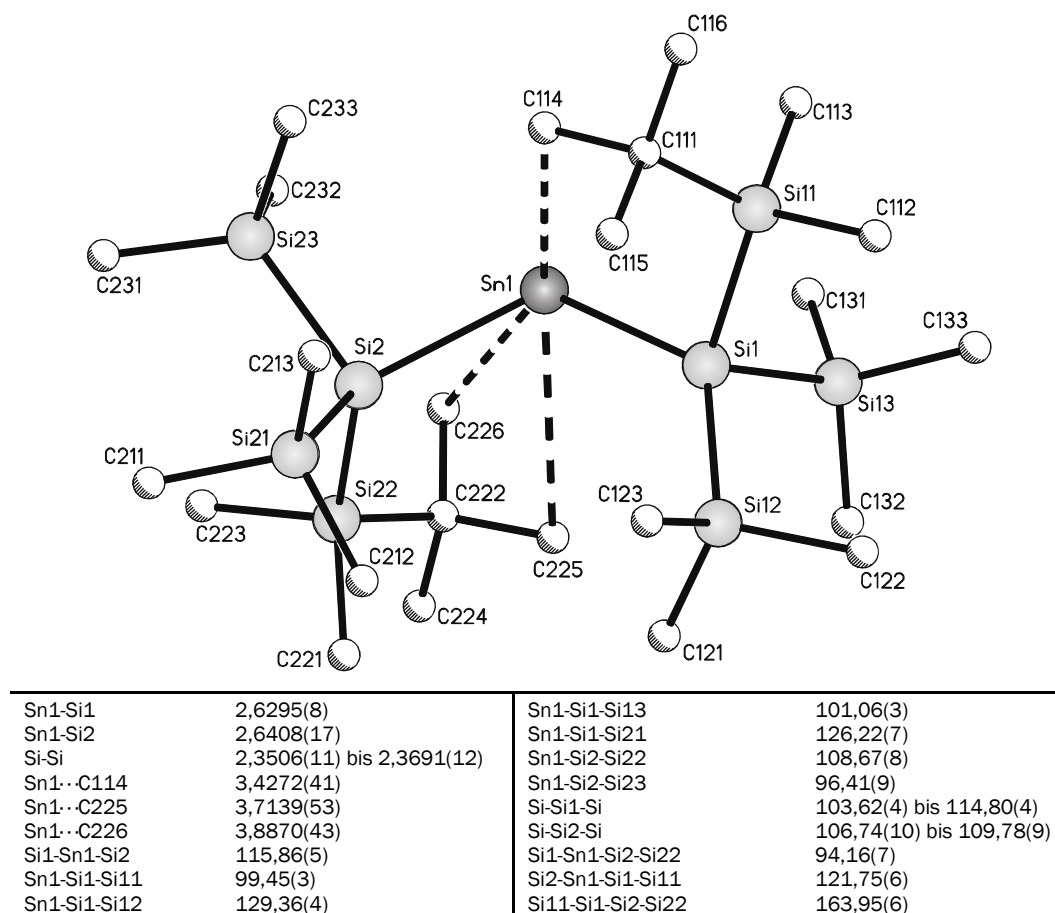
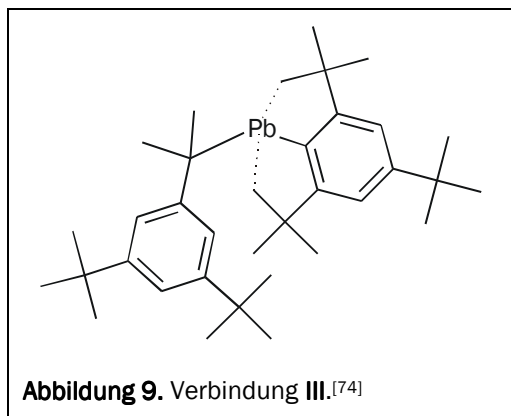


Abbildung 8. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von 1.ⁱⁱ

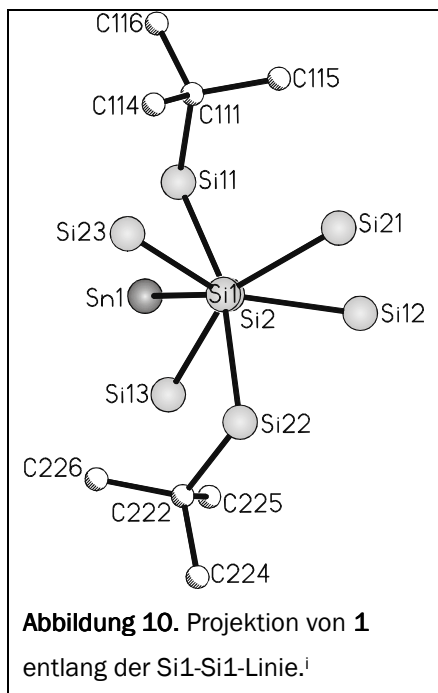
ⁱ Hier und im Folgenden werden bei Molekülen mit Lagefehlordnungen nur die Konformere mit dem größeren Anteil berücksichtigt, sofern das andere Konformer sich nur unwesentlich unterscheidet.

ⁱⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wird hier und im Folgenden, sofern nicht genauer spezifiziert, auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.



Auch andere Strukturparameter sind davon betroffen. So sind wie im hypersilylsubstituierten Plumblylen PbHyp₂ (II) die Substituenten stark gegen die Sn-Si-Bindungen gekippt, was sich an den stark vom Tetraederwinkel abweichenden Sn-Si-Si-Bindungswinkeln ablesen lässt. Man findet einerseits extrem, bis auf 96,4° gestauchte und andererseits bis auf 129,4° aufgeweitete Winkel.

Dieses Phänomen setzt sich, wenn auch weniger stark ausgeprägt, bis zu den Si-Si-Si-Bindungswinkeln fort. Agostische Wechselwirkungen zwischen dem Zinnatom und einer Methylgruppe der einen *tert*-Butylgruppe und zweier Methylgruppen der anderen *tert*-Butylgruppe führen zu relativ kurzen Sn-C-Atomabständen von 3,427 Å beziehungs-



weise etwas längere von 3,714 Å und 3,887 Å. Dennoch sprechen die Sn-C-Atomabstände für nur schwache Wechselwirkungen, was auch der Vergleich mit dem literaturbekannten, monoarylsubstituierten Plumblylen (III) [Abbildung 9] andeutet, bei dem die Pb-C-Atomabstände mit 2,795 Å und 2,826 Å wesentlich kürzer sind.^[74] Weitere Tetrylene (Sn, Pb) mit intramolekularen agostischen Wechselwirkungen sind literaturbekannt [21, 23, 79] und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert, da diese über C-F-Gruppen beziehungsweise über B-H-Gruppen mit dem Zentralatom [Sn, Pb] wechselwirken. Die sperrigen *tert*-Butylsubstituenten sind trotz ihres hohen Raumbedarfs beide zum Zinnatom

hin orientiert. Sie liegen oberhalb und unterhalb der Si-Sn-Si-Bindungsebene bei annähernd „gestaffelter“ Konformation der Silylsubstituenten, was sich an den in Abbildung 8 angegebenen Diederwinkeln erkennen lässt und in Abbildung 10 nochmals verdeutlicht wird.

ⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und die aller Kohlenstoffatome, bis auf die der beiden *tert*-Butylgruppen, verzichtet.

Tabelle 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1** mit 0,5 *n*-Pentan.

Summenformel	C _{26,5} H ₇₂ Si ₈ Sn	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	734,25	Daten/Parameter	10837 (+58) / 403
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,974
Kristallsystem	triklin	R1	0,0421 / 0,0714
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,0917 / 0,1045
Metrik [Å, °]			
a	10,5753(15)	α	100,966(4)
b	12,5039(17)	β	104,459(4)
c	18,535(29)	γ	106,134(4)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

B.1.4 Kristallstruktur von Pb[Si(SiMe₃)₂SiMe₂*t*-Bu]₂ (**2**)

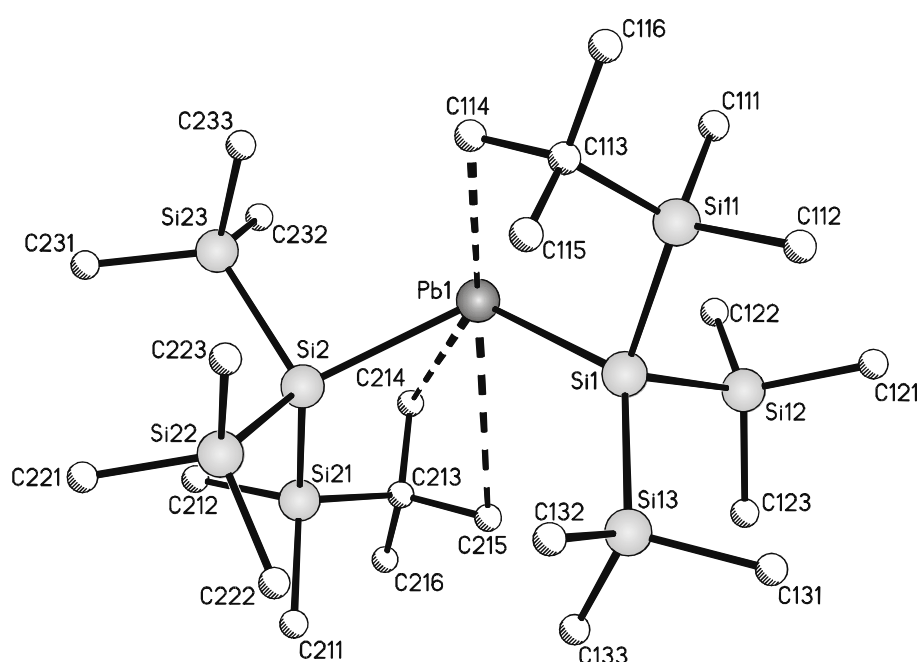
Tabelle 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2** mit 0,5 *n*-Pentan

Summenformel	C _{26,5} H ₇₂ Si ₈ Pb	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	822,75	Daten/Parameter	10973 (+40) / 365
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,008
Kristallsystem	triklin	R1	0,0249 / 0,0321
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,0616 / 0,0635
Metrik [Å, °]			
a	10,5770(3)	α	101,536(2)
b	12,5656(3)	β	104,190(2)
c	18,6117(5)	γ	106,058(2)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Die Kristallstruktur von Pb[Si(SiMe₃)₂SiMe₂*t*-Bu]₂ (**2**) [Abbildung 11] ist isotyp zu der von **1**, jedoch liegt bei dieser Struktur keine Lagefehlordnung der Silylsubstituenten vor. Auch hier unterscheiden sich die Pb-Si-Bindungslängen nur geringfügig voneinander. Sie liegen erwartungsgemäß im Bereich von denen anderer silylsubstituierter Plumbylene und Diplumbene [Tabelle 9]. Auch hier führt der erhöhte sterische Einfluss der Substituenten zu einer starken Aufweitung des Si-Pb-Si-Bindungswinkels auf 115,7° und einer starken Streuung der Pb-Si-Si-Bindungswinkel (95,8° bis 128,1°), das heißt zur Stauchung beziehungsweise Aufweitung relativ zum erwarteten Tetraederwinkel. Dieses Verhalten setzt sich bei **2** analog zu **1**, wenn auch weniger stark ausgeprägt, bis zu den Si-Si-Si-Bindungswinkeln fort. Diese sterische Überfrachtung durch die Substituenten verhindert

ähnlich wie in PbHyp_2 (II) eine Dimerisierung. Schwache agostische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen und dem Bleizentrum manifestieren sich auch hier in den relativ kurzen Pb–C-Atomabständen, die aber wesentlich größer als jene im bereits oben genannten Plumblyen III [Abbildung 9] sind. In Analogie zu **1** liegen die *tert*-Butylgruppen jeweils oberhalb und unterhalb der Si–Pb–Si-Bindungsebene bei annähernd „gestaffelter“ Konformation der Silylsubstituenten. Verdeutlicht wird dies anhand der unter Abbildung 11 angegebenen, nahezu identischen Diederwinkeln zu **1** [s. auch Abbildung 10].



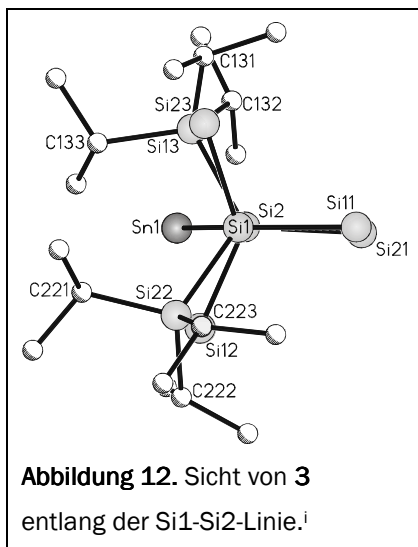
Pb1–Si1	2,7001(7)	Pb1–Si1–Si13	128,08(3)
Pb1–Si2	2,7169(7)	Pb1–Si2–Si21	108,77(3)
Si–Si	2,3511(10) bis 2,3854(11)	Pb1–Si2–Si22	124,91(4)
Pb1··C114	3,5166(36)	Pb1–Si2–Si23	95,83(3)
Pb1··C214	3,8854(36)	Si–Si1–Si	104,01(3) bis 115,43(4)
Pb1··C215	3,7734(34)	Si–Si2–Si	107,35(4) bis 110,85(5)
Si1–Pb1–Si2	115,70(2)	Si1–Pb1–Si2–Si22	94,04(4)
Pb1–Si1–Si11	99,88(3)	Si2–Pb1–Si1–Si13	121,71(3)
Pb1–Si1–Si12	100,55(3)	Si22–Si2–Si1–Si13	164,44(4)

Abbildung 11. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **2**.

B.1.5 Kristallstruktur von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ (**3**)

$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ (**3**) liegt wie $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}t\text{-Bu}]_2$ (**1**) monomer im Feststoff vor. Eine *iso*-Propylgruppe ist einfach lagefehlgeordnet (21,0 %). Der größere sterische Anspruch der Substituenten von **3** führt zu Sn–Si-Bindungslängen von 2,657 Å und 2,673 Å [Abbildung 13], die um etwa 0,30 Å länger sind als die von **1** [Tabelle 7]. Sie streuen in

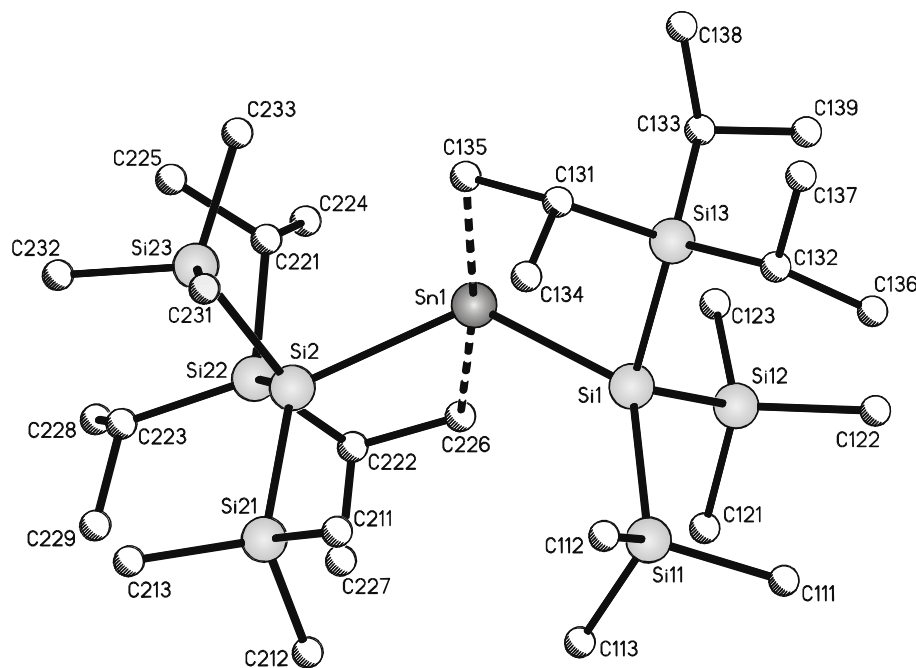
ähnlicher Weise wie bei **1**. Noch auffälliger als bei Verbindung **1** ist der extrem weite Si-Sn-Si-Bindungswinkel, der mit $122,3^\circ$ der bisher größte R-Sn-R'-Bindungswinkel [R, R' = Aryl, Alkyl, Silyl] in Stannylene ist [Tabelle 7].^[84] Infolge des größeren sterischen Anspruchs der Substituenten sind diese noch stärker gegen die Sn-Si-Bindungen gekippt



als bei **1** (Streuung der Sn-Si-Si-Bindungswinkel: $96,0\text{--}131,1^\circ$). Dieses Charakteristikum setzt sich bei den Si-Si-Si-Bindungswinkeln weniger stark ausgeprägt fort. Auch hier sorgen agostische Wechselwirkungen zwischen jeweils einer Methylgruppe einer *iso*-Propylgruppe eines Silylsubstituenten und dem Zinnatom für relativ kurze Sn-C-Atomabstände ($3,224 \text{ \AA}$, $3,312 \text{ \AA}$), die etwa $0,41 \text{ \AA}$ kürzer sind als die von **1**. Dennoch sprechen auch hier die Atomabstände für relativ schwache Wechselwirkungen im Vergleich zu **III** [Abbildung 9]. Die sperrigsten Gruppen der Silylsubstituenten sind die Tri(*iso*-propyl)silylgruppen, die

analog zu **1**, oberhalb und unterhalb aus der Si-Pb-Si-Bindungsebene heraus zeigen, angedeutet durch die angegebenen Diederwinkel. Aber im Gegensatz zu **1** sind die Silylsubstituenten nahezu „verdeckt“ angeordnet, wobei die Tri(*iso*-propyl)silylgruppen einen Diederwinkel von $116,6^\circ$ (Si22-Si2-Si1-Si13) aufweisen [Abbildung 13, Abbildung 12].

ⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und aller Kohlenstoffatome, bis auf die der beiden Tri(*iso*-propyl)silylgruppen, verzichtet.



Sn1-Si1	2,6570(6)	Sn1-Si2-Si21	120,71(3)
Sn1-Si2	2,6731(6)	Sn1-Si2-Si22	98,42(3)
Si-Si	2,3565(9) bis 2,3919(9)	Sn1-Si2-Si23	102,81(3)
Sn1··C135	3,2243(27)	Si-Si1-Si	104,76(3) bis 113,78(3)
Sn1··C226	3,3121(56)	Si-Si2-Si	104,92(3) bis 119,52(4)
Si1-Sn-Si2	122,32(2)	Si1-Sn1-Si2-Si22	132,66(3)
Sn1-Si1-Si11	131,12(3)	Si2-Sn1-Si1-Si13	124,10(2)
Sn1-Si1-Si12	97,01(3)	Si22-Si2-Si1-Si13	116,62(4)
Sn1-Si1-Si13	95,99(3)		

Abbildung 13. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **3**.

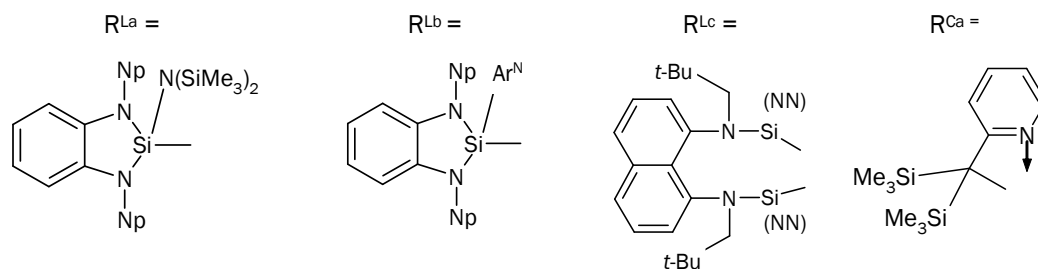
Tabelle 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**.

Summenformel	C ₃₀ H ₇₈ Si ₈ Sn	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	782,33	Daten/Parameter	11198 (+10) / 381
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,116
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0448 / 0,0527
Raumgruppe	P2 ₁ /n	wR2	0,1174 / 0,1234
Metrik [Å, °]			
a	10,2150(8)	α	90
b	17,2062(14)	β	91,268(2)
c	25,700(2)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Tabelle 7. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] einiger Stannylene und Distannene.

Verbindung	Sn-Si	R-Sn-R'	Referenz
1	2,630, 2,641	115,9	diese Arbeit
3	2,657, 2,673	122,3	diese Arbeit
Sn ₂ Hyp ₄ (I*)	2,667, 2,825	123,3; 120,5	[64]
SnR ^{La} ₂	2,712	106,8	[71]
SnR ^{Lc}	2,669, 2,685	92,8	[73]
Sn ₂ (SiMet-Bu ₂) ₄	2,630, 2,631	109,3	[40]
SnR ^{Lb} Ar ^N	2,636	107,0	[72]
(SnHypAr ^f) ₂	2,624	103,8	[23]
(SnHypAr ^{Wa}) ₂	2,635	109,0	[75]
(SnHypMes) ₂	2,602	105,5	[33]
SnHypR ^{Ca}	2,724	113,5	[78]
Sn[CH(SiMe ₃) ₂] ₂ ⁱ	—	97	[80]
SnAr ^f ₂	—	98,3	[21a]
SnAr ^{Pa} ₂	—	114,7	[81]
SnR ^{Pa} ₂ ⁱⁱ	—	115,2	[82]
SnR ^{Ka} ₂ ⁱⁱⁱ	—	105,8	[83]
SnAr ^{Pb} ₂	—	117,6	[84]

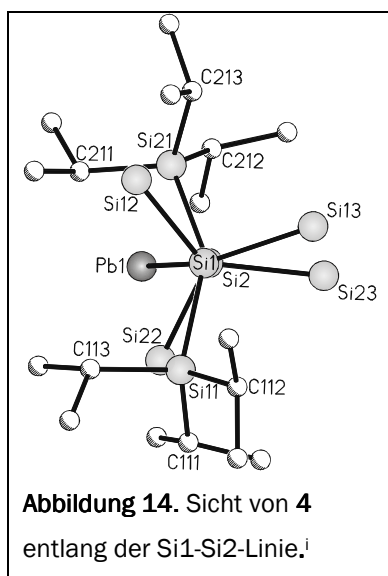
ⁱ Gas-Phase, Elektronenbeugung.ⁱⁱ R^{Pa} = SnPh₂C₆H₃Me₂-2,6.ⁱⁱⁱ R^{Ka} = NSiMe₃Mes.

B.1.6 Kristallstruktur von $Pb[Si(SiMe_3)_2Si^i-Pr_3]_2$ (**4**)Tabelle 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**.

Summenformel	$C_{30}H_{78}Si_8Pb$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	870,83	Daten/Parameter	11217 (+19) / 353
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,319
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0858 / 0,1170
Raumgruppe	C2	wR2	0,2082 / 0,2400
Metrik [Å, °]			
a	10,6716(18)	α	90
b	48,931(7)	β	117,262(6)
c	9,8164(13)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Das für die Einkristallstrukturanalyse von $Pb[Si(SiMe_3)_2Si^i-Pr_3]_2$ (**4**) gewählte Individuum war pseudo-meroedrisch verzwilligt. Der Volumenanteil der zweiten Zwillingsdomäne lag bei 35 %. Eine der *iso*-Propylgruppen weist eine einfache Lagefehlordnung von 37 % auf. Wie bei allen bisher besprochenen Tetrylenen liegt auch **4** als Monomer im Kristall vor.



Die verglichen mit $Pb[Si(SiMe_3)_2SiMe_2t-Bu]_2$ (**2**) stärkere sterische Überfrachtung des Zentralatoms führt bei **4** zu um etwa 0,04 Å längeren Pb-Si-Bindungen. Die Pb-Si-Bindungslängen streuen ebenso gering, um etwa 0,03 Å. Der extrem aufgeweitete Si-Pb-Si-Bindungswinkel von 123,6° ist eine weitere Folge der großen sterischen Wechselwirkungen der Substituenten. Er ist der bislang größte gefundene R-Pb-R'-Bindungswinkel [R, R' = Aryl, Alkyl, Silyl] bei Tetrylenen [Tabelle 9].^[84] In geringerem Maße weichen die Pb-Si-Si-Bindungswinkel im Vergleich zu **1–3** vom Tetraederwinkel ab; so liegt die maximale Winkeldifferenz lediglich bei 29,2°

(**1**: 33,0°, **2**: 32,3°, **3**: 35,1°). Dieser Vergleich der Winkel deutet an, dass die etwas längeren Bindungen E-Si [E = Sn, Pb] bei den Bleiverbindungen zu geringeren sterischen Wechselwirkungen der Substituenten führen. Auch bei **4** sind analog zu **3** agostische

ⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und aller Kohlenstoffatome, bis auf die der beiden Tri(*iso*-propyl)silylgruppen, verzichtet.

Wechselwirkungen der Grund für relativ kurze Pb-C-Atomabstände (3,565 Å, 3,645 Å), die im Mittel 0,12 Å kürzer sind als die entsprechenden bei **2** gefundenen, dennoch muss auch hier von nur schwachen Wechselwirkungen ausgegangen werden [s. Abbildung 9 und B.1.3 unterer Abschnitt]. Vergleichbar mit **3** zeigen die beiden Tri(isopropyl)silylgruppen nach oben und unten aus der Si-Pb-Si-Bindungsebene heraus. Die zu **3** etwas abweichenden Diederwinkel implizieren, dass die Silylsubstituenten „gestaffelter“ stehen [Abbildung 12, Abbildung 14], also die Konformation zwischen der von **1** und **3** einzuordnen ist [Abbildung 10].

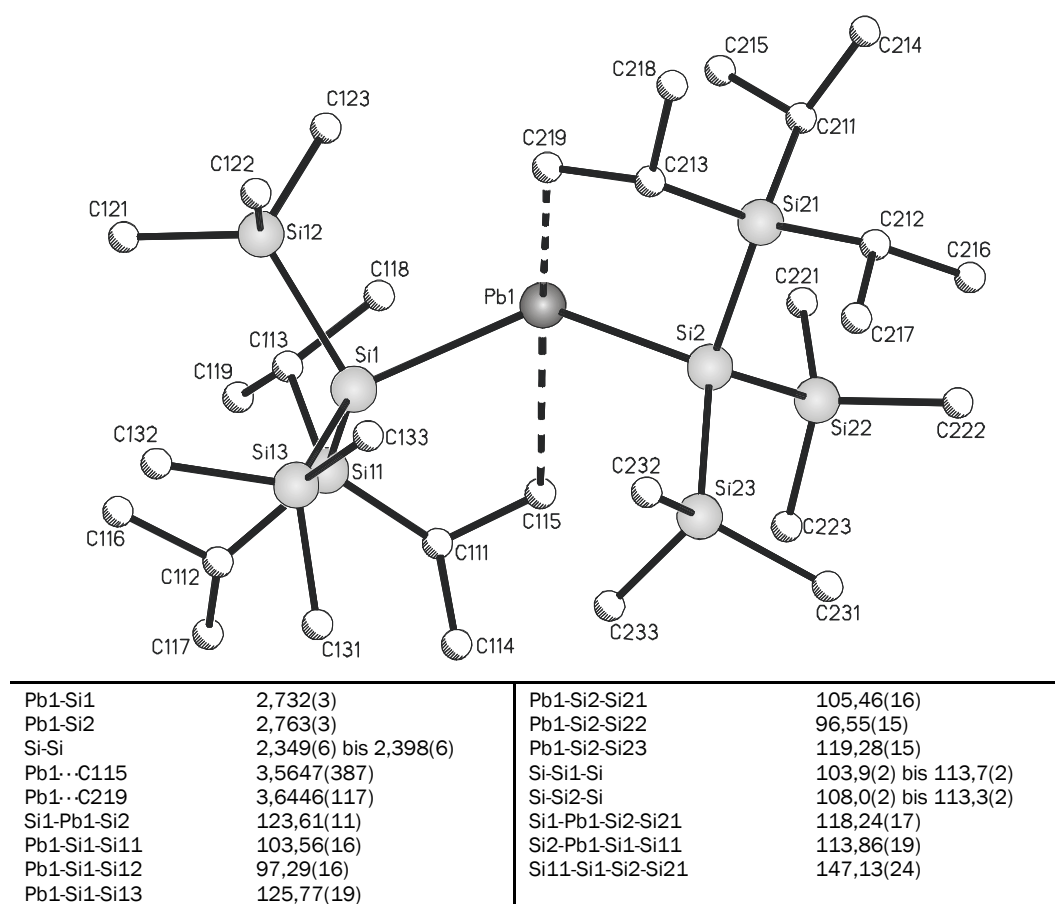


Abbildung 15. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **4**.

Tabelle 9. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] einiger Plumbylene und Diplumbene.

Verbindung	Pb-Si	R-Pb-R'	Referenz
2	2,700, 2,717	115,7	diese Arbeit
4	2,732, 2,763	123,6	diese Arbeit
PbHyp ₂ (II)	2,700, 2,704	113,6	[64]
PbR ^{La} ₂	2,776	105,8	[71]
(PbHypAr ^f) ₂	2,705	96,7	[23]
(PbHypAr ^{Wa}) ₂	2,709	106,0	[74]
(PbHypAr ^{Wc}) ₂ ⁱ	2,717	108,8	[76]
PbHypAr ^{Pa}	2,712	109,2	[77]
(PbHypMes) ₂	2,681	102,5	[33]
PbAr ^F ₂	—	94,5	[21b]
PbAr ^{Wb} R ^{Wa} ⁱⁱ	—	94,8	[74]
PbAr ^{Pa} ₂	—	114,5	[81]
PbAr ^O ₂ ⁱⁱⁱ	—	116,3	[85]
PbAr ^{Pb} ₂	—	121,5	[84]

B.1.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen von **1** bis **4**

Neben den standardmäßig durchgeführten Aufnahmen von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, war es möglich, bis auf Verbindung **3**, aussagekräftige ^{29}Si -, ^{119}Sn - beziehungsweise ^{207}Pb -NMR-Spektren zu erhalten. Bei **3** konnten bisher keine zufriedenstellenden ^{119}Sn -Spektren aufgezeichnet werden [Tabelle 10]. Alle beobachteten ^{119}Sn - und ^{207}Pb -Signale sind, aufgrund der stark anisotropen Umgebung der Atomkerne, erwartungsgemäß sehr breit. Weiterhin sind diese Signale, insbesondere die der Bleiverbindungen gegenüber anderen Zinn- und Bleiorganylen stark ins tiefe Feld verschoben. Bisher wurde, nach meinem Wissen, keine niedervalente organyl- beziehungsweise elementorganisch substituierte Bleiverbindung mit einer solch extremen Verschiebung zu tiefem Feld des ^{207}Pb -Signals wie bei **2** und **4** publiziert.^[86, 84, 77, 87] Gründe hierfür sind die extrem großen Si-E-Si-Bindungswinkel [$E = \text{Sn}, \text{Pb}$] und die elektropositiven Silylsubstituenten, die zu geringen Energieunterschieden zwischen dem elektronischen Grundzustand und den angeregten Zuständen führen,^[63] was wiederum einen großen Beitrag in dem

ⁱ Ar^{Wc} = C₆H₂*i*-Pr₃-2,4,6.

ⁱⁱ Ar^{Wb} = C₆H₂*t*-Bu₃-2,4,6.

ⁱⁱⁱ Ar^O = C₆H₂(CH*t*-Bu₂)₃-2,4,6.

paramagnetischen Abschirmungsterm zur Folge hat. Zusätzliche Beiträge lassen sich aus relativistischen Effekten folgern, die bei Bleiverbindungen merklich stärker ausgeprägt sind als bei den Zinnhomologen.^[87, 88, 130] Die in Tabelle 10 angegebenen chemischen Verschiebungen korrelieren innerhalb der Stannylene und Plumbylene mit den gefundenen und Si-E-Si-Bindungswinkeln [E = Sn, Pb]. So lässt sich feststellen, dass ein größerer Si-E-Si-Winkel, wegen obiger Gründe eine Entschirmung zur Folge hat, was sich anhand des Vergleichs der Parameter von **1** und **3** beziehungsweise **2** und **4** erkennen lässt.

Tabelle 10. Ausgewählte NMR- [ppm] und Bindungsparameter [°] von **1** bis **4**.

Verbindung	²⁹ Si zentrales Si-Atom	¹¹⁹ Sn	²⁰⁷ Pb	Si-E-Si
1	−45,4	1854	—	115,9
2	151,4	—	13173	115,7
3	−33,5	b. n. b. ⁱ	—	122,3
4	180,7	—	14310	123,6

B.1.8 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen von **1** bis **4**

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **1** bis **4** weisen im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts zwei Absorptionen auf. Im nahen UV-Bereich findet man starke Absorptionen, deren Schultern in den sichtbaren Bereich des Lichtes auslaufen [Tabelle 11]. Die Lage der Absorptionsbanden im Sichtbaren und nahen Infrarot ist zwar mit denen der verwandten Hypersilylverbindungen vergleichbar, die Intensitäten sind aber deutlich geringer als bei diesen. Unterschiede in den Intensitäten finden sich auch beim Vergleich der Plumbylene **2** und **4**. Die Übergänge A₂ und A₃ von **4** weisen nahezu die doppelte Intensität auf. Die entsprechenden Absorptionsbanden der Zinnverbindungen sind zu denen der jeweiligen Bleiverbindungen hypsochrom verschoben. Bei der langwelligsten Absorption handelt es sich wahrscheinlich um einen „verbotenen“ Singulett-Triplett-Übergang (S₀→T₀), der durch die starke Mischung der reinen Spinzustände, aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung am Schweratom [Sn, Pb] – speziell bei Blei – zu einem erlaubten Übergang wird.^[34] Diese These wird durch die geringeren

ⁱ bisher nicht bestimmbar.

Intensitäten der Banden bei den entsprechenden Zinnverbindungen, wegen geringerer Spin-Bahn-Kopplung am Zinn, gestützt. Bei der kürzerwelligen Absorption A_2 handelt es sich wahrscheinlich um den HOMO-LUMO-Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$), der für andere Tetrylene auch schon diesem Wellenlängenbereich zugeordnet wurde.

Tabelle 11. Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum von **1** bis **4**, SnHyp₂ (I) und PbHyp₂ (II); $\lambda(\epsilon)$ [nm(M⁻¹cm⁻¹)].

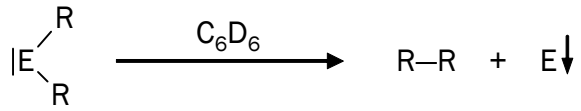
Verbindung	$\lambda(\epsilon)$		
	A ₁	A ₂	A ₃
1	363 (2,37·10 ³), sh ⁱ	500 (111)	737 (35,0)
2	335 (3,24·10 ³), sh	544 (459)	943 (278)
3	344 (4,04·10 ³), sh	512 (117)	823 (30,4)
4	363 (3,32·10 ³)	541 (925)	988 (506)
SnHyp ₂ (I) ^[64]	—	559 (580)	838 (120)
PbHyp ₂ (II) ^[64]	356 (3,46·10 ³) ^[89]	578 (620)	1056 (370)

B.1.9 Untersuchung der thermischen Stabilität von **1** bis **4**

Die Verbindungen **1–4** sind im Feststoff bei –30 °C nahezu unbegrenzt lagerbar. Die Untersuchung der thermischen Stabilität dieser Verbindungen zeigt, dass diese in Lösung wesentlich stabiler sind als ihre verwandten hypersilylsubstituierten Tetrylene (I, II). So zeigen die Plumbylene **2** und **4** eine Halbwertszeit von etwa 80 Tagen und 180 Tagen in Deuterobenzol bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Die Stannylene **1** und **3** sind nach etwa 180 Tagen beziehungsweise 250 Tagen bis auf ein viertel zerfallen. Der Zerfall verläuft in Gegenwart von Licht merklich schneller. Zum Vergleich besitzt PbHyp₂ lediglich eine Halbwertszeit von 47 Stunden.^[56] Die Thermolyse von **2** und **4** verläuft glatt im Sinne einer reduktiven Eliminierung unter Abscheidung von Blei und der Bildung von Silanen [Schema 9]. Nahezu identisch reagieren **1** und **3**, jedoch unter zusätzlicher Bildung geringer Mengen nicht identifizierter Produkte. Die Reaktionsordnung des Zerfalls lässt sich nicht eindeutig zuordnen. Die außerordentlich erhöhte kinetische Stabilität dieser Stannylene und Plumbylene basiert möglicherweise auf den sehr sperrigen Substituenten

ⁱ sh steht für Schulter. Wenn keine weiteren Angaben gemacht werden, handelt es sich um ein Absorptionsmaximum.

und einer zusätzlichen Stabilisierung durch die, bei der Besprechung der Kristallstrukturen bereits erwähnten agostischen Wechselwirkungen.



E = Sn (**1**, **3**), Pb (**2**, **4**); R = Si(SiMe₃)₂SiMe₂t-Bu (**1**, **2**); Si(SiMe₃)₂Si-Pr₃ (**3**, **4**).

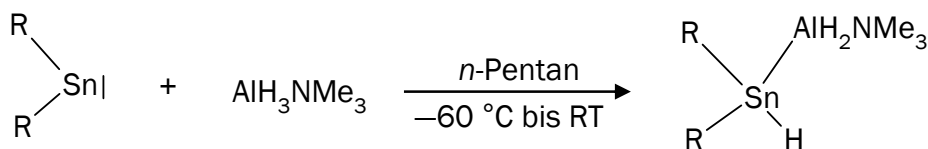
Schema 9.

B.2 Zinn(IV)-Aluminium-Verbindungen

B.2.1 Einführung / Synthesen von 5 bis 8

Reaktionen von hydridhaltigen Reagenzien wie PH_3 , $[\text{HCuPPh}_3]_6$, $\text{AlH}_i\text{-Bu}_2$ und AlH_3NMe_3 mit PbHyp_2 (**II**) führen zur Bildung von molekularen Bleiclustern: $[\text{Pb}_{12}\text{Hyp}_6]$, $[\text{Pb}_{10}\text{Hyp}_6]$.^[56, 90] Die besten Ausbeuten liefert die Reaktion mit AlH_3NMe_3 als Hydridquelle. Versuche, die ausgehend von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (**2**) und $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3]_2$ (**4**) zu analogen Bleiclustern führen sollten, schlugen fehl. Sie führten in beiden Fällen lediglich zur Abscheidung von elementarem Blei und Bildung des entsprechenden Silans.

Daraufhin wurden die homologen Zinnverbindungen $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (**1**), $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3]_2$ (**3**) und Dihypersilylstannylene SnHyp_2 (**I**) mit AlH_3NMe_3 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in *n*-Pentan umgesetzt. Diese reagieren anders als ihre Bleihomologen im Sinne einer α -Addition mit dem genannten Alan zu den entsprechenden alanylhydridosilylsubstituierten Stannanen $\text{SnR}_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ [$\text{R} = \text{Hyp}$ (**5**), $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ (**6**), $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3$ (**7**)] [Schema 10]. In den Reaktionsmischungen befinden sich auch stets geringe Mengen anderer Verbindungen (Silane etc.).



$\text{R} = \text{Hyp}$ (**5**), $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ (**6**), $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3$ (**7**).

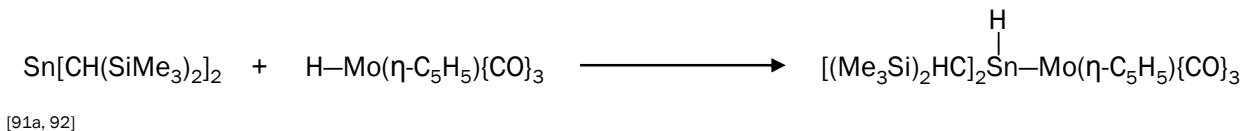
Schema 10.

In analoger Weise führt auch die Reaktion von **I** mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{H}(\text{AlH}_3)]$ (**8**).

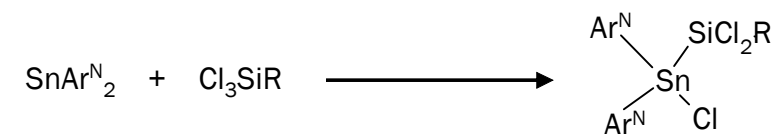
α -Additionen diverser Reagenzien an Stannylene sind bereits aus zahlreichen Arbeiten von *Lappert et al.* bekannt.^[91] Während die Reaktion von Alkyl- und Arylhalogeniden mit Stannylene zu prinzipiell bekannten Stannyhalogeniden führt, stellte die Reaktion mit

ⁱ Die angegebene Literatur stellt eine Auswahl dar.

Übergangsmetallverbindungen ^[91a, 92] [Schema 11] oder Chlorsilanen ^[91f] [Schema 12] eine neue einfache Syntheseroute zu bis dahin unbekanntem Zinn(IV)-Derivaten dar.



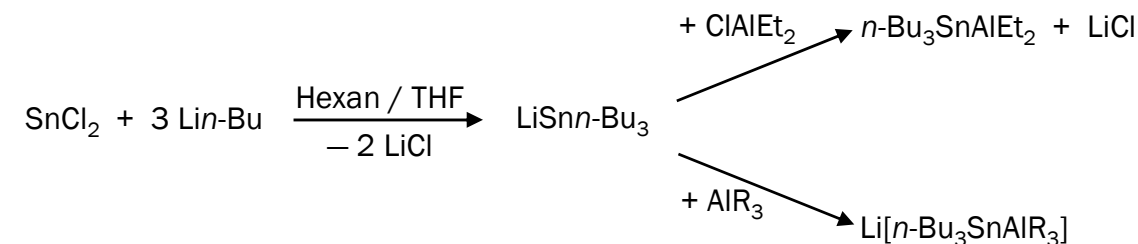
Schema 11.



R = Cl, Me.^[91f]

Schema 12.

Verbindungen mit Zinn-Aluminium-Bindungen sind seit längerem bekannt und finden insbesondere in der organischen Synthese Verwendung. Die hierbei gebräuchlichen Reagenzien [*n*-Bu₃SnAlEt₂, Li(*n*-Bu₃SnAlEt₃), Li(*n*-Bu₃SnAlMe₃)] werden aber lediglich *in situ* eingesetzt.^[93] Darstellen lassen sich diese Verbindungen, indem zunächst aus Zinn(II)chlorid und *n*-Butyllithium das Lithium-tri(*n*-butyl)stannanid [LiSn*n*-Bu₃] gebildet wird. Die Folgereaktion mit ClAlEt₂ führt zu *n*-Bu₃SnAlEt₂, mit AlR₃ [R = Me, Et] entstehen Lithiumstannylalanate [Li(*n*-Bu₃SnAlR₃), R = Me, Et].^[93a, 93b]



R = Me, Et.^[93a, 93b]

Schema 13.

Bei der bislang einzigen strukturell charakterisierten Verbindung mit Sn-Al-Bindungen handelt es sich um ein Heterocuban, alternierend aufgebaut aus Zinn- und Stickstoffatomen, wobei AlCl_3 lediglich *koordinativ* an Zinn bindet $[(\text{SnNt-Bu})_4\text{2AlCl}_3]$.^[94] Somit stellen die im Folgenden besprochenen Verbindungen (**5–8**) die ersten strukturell charakterisierten Zinn-Aluminium-Verbindungen mit „echten“, nicht koordinativen Sn-Al-Bindungen dar.

Diese lassen sich bei tiefen Temperaturen aus *n*-Pentan kristallisieren. An den erhaltenen, farblosen oder leicht gelben (**8**) Kristallen konnten erfolgreich Einkristallstrukturanalysen sowie NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

B.2.2 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (**5**)

Die Kristallstruktur von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (**5**) weist eine einfache Lagefehlordnung für das gesamte Molekül bis auf die an Zinn angebondenen Silylsubstituenten auf (40,8 %) [Abbildung 16, Abbildung 17]. Die Si-Sn-Bindungslängen der Lage 1ⁱ sind mit 2,597 Å und 2,614 Å im Mittel 0,050 Å kürzer als die der Lage 2 und sind vergleichbar mit denen bei SnHyp_2MeI (**IV**)^[95] (Sn-Si: 2,560 Å, 2,641 Å) gefundenen. Die Sn-Al-Bindungslänge ist mit 2,715 Å erwartungsgemäß kürzer als bei der eingangs erwähnten Verbindung mit dativen Zinn-Aluminium-Bindungen: $(\text{SnNt-Bu})_4\text{2AlCl}_3$ (Sn-Al: 2,78 Å).^[94]

Tabelle 12. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5**.

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{66}\text{AlNSi}_8\text{Sn}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	703,14	Daten/Parameter	10254 (+29) / 364
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,833
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0636 / 0,1974
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	wR2	0,1399 / 0,1911
Metrik [Å, °]			
a	12,839(3)	α	90
b	18,132(3)	β	107,017(8)
c	18,570(3)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

ⁱ Lage 1 stellt immer das Molekül mit den häufiger vorkommenden Atomlagen dar.

Der bei Lage 1 im Vergleich zur Lage 2 stumpfere Si-Sn-Si-Bindungswinkel ($123,8^\circ$, $119,9^\circ$) stellt einen Ausgleich – bezüglich des sterischen Anspruchs der Silylsubstituenten – zu den eingangs erwähnten kürzeren Sn-Si-Bindungen der Lage 1 dar. Im Stannan SnHyp₂Mel (IV) ist der entsprechende Si-Sn-Si-Bindungswinkel nochmals deutlich stumpfer (IV: $133,0^\circ$). Der an das Zinnatom gebundene Alanylrest muss bei dem Molekül der Lage 2 stärker den Silylsubstituenten, als Ausgleich zu den kleineren Si-Sn-Si-Bindungswinkeln, ausweichen, was sich in größeren Al-Sn-Si-Bindungswinkeln manifestiert.

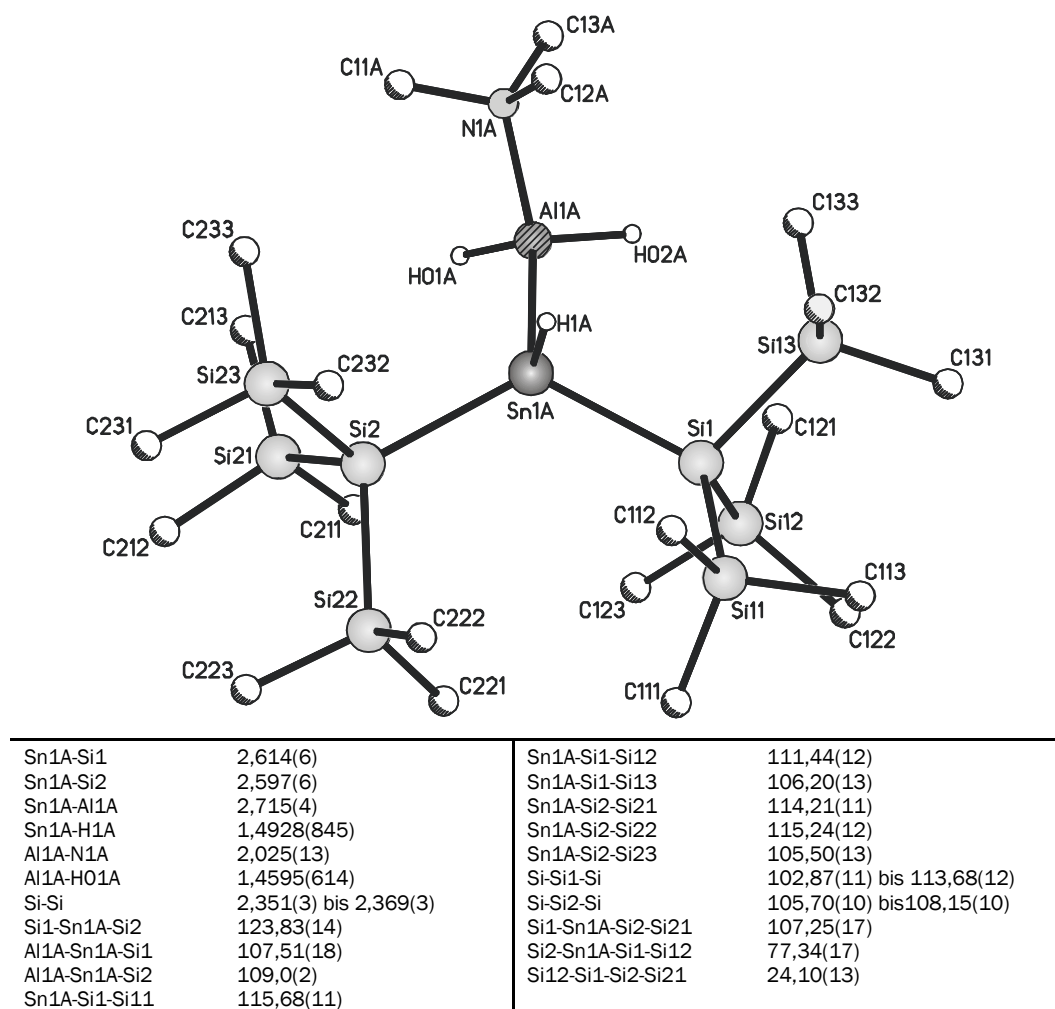
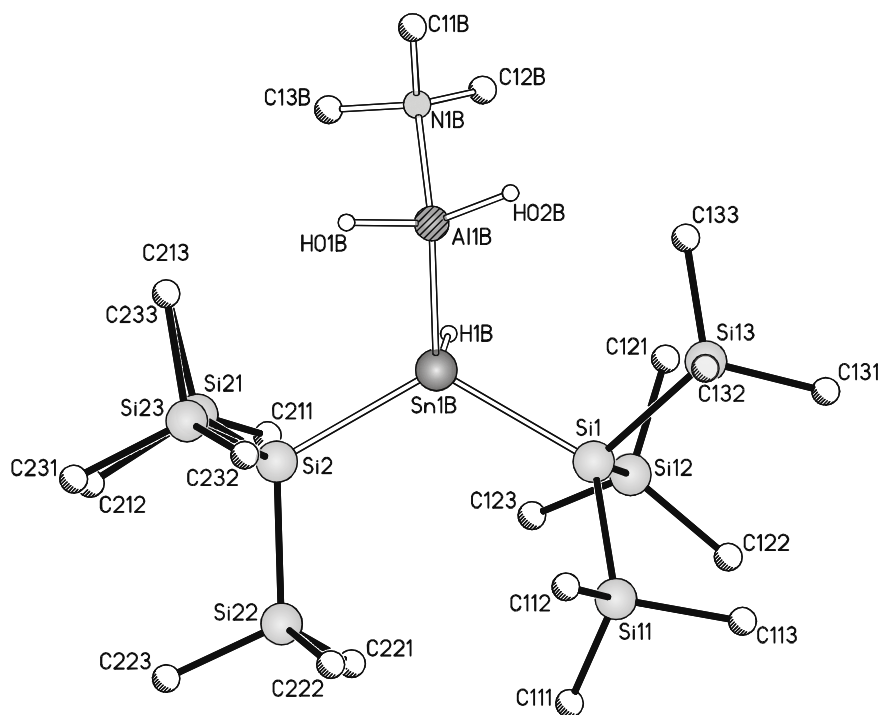


Abbildung 16. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **5** (Lage 1).ⁱ

ⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wird hier und im Folgenden auf die Darstellung der Wasserstoffatome weitestgehend verzichtet.



Sn1B-Si1	2,641(8)	Sn1B-Si1-Si13	106,55(16)
Sn1B-Si2	2,671(8)	Sn1B-Si2-Si21	106,21(14)
Si1-Sn1B-Si2	119,89(19)	Sn1B-Si2-Si22	118,11(15)
Al1B-Sn1B-Si1	114,4(3)	Sn1B-Si2-Si23	110,75(14)
Al1B-Sn1B-Si2	111,5(3)	Si1-Sn1B-Si2-Si21	121,00(20)
Sn1B-Si1-Si11	122,98(14)	Si2-Sn1B-Si1-Si12	92,64(20)
Sn1B-Si1-Si12	103,70(14)		

Abbildung 17. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **5** (Lage 2).ⁱ

B.2.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$

(6)

$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{HAlH}_2(\text{NMe}_3)$ (**6**) liegt im Kristall mehrfach lagefehlgeordnet vor [Abbildung 18, Abbildung 19]. Analog zu **5** ist der Alanylsubstituent mit dem an Zinn gebundenen Wasserstoffatom einfach lagefehlgeordnet (6,9 %). Eine Bis(methyl)tert-butylsilyl-Gruppe ist einfach lagefehlgeordnet (44,6 %). Der andere Silylsubstituent weist bis auf eine Trimethylsilyl-Gruppe ebenfalls eine einfache Lagefehlordnung (39,0 %) auf. Die als Lage 2 bezeichnete Molekülstruktur von **6** unterscheidet sich von der von Lage 1 primär durch eine andere Konformation der an Zinn gebundenen Silylsubstituenten (Si2A, Si2B) und der Bis(methyl)tert-butylsilylgruppe (Si13, Si14), erkennbar anhand der angegebenen Diederwinkel. Im Folgenden wird sich auf die als Lage 1 bezeichnete Molekülstruktur bezogen.

ⁱ Die zur Lage 1 abweichenden Bindungen sind durch die fehlende Füllung gekennzeichnet.

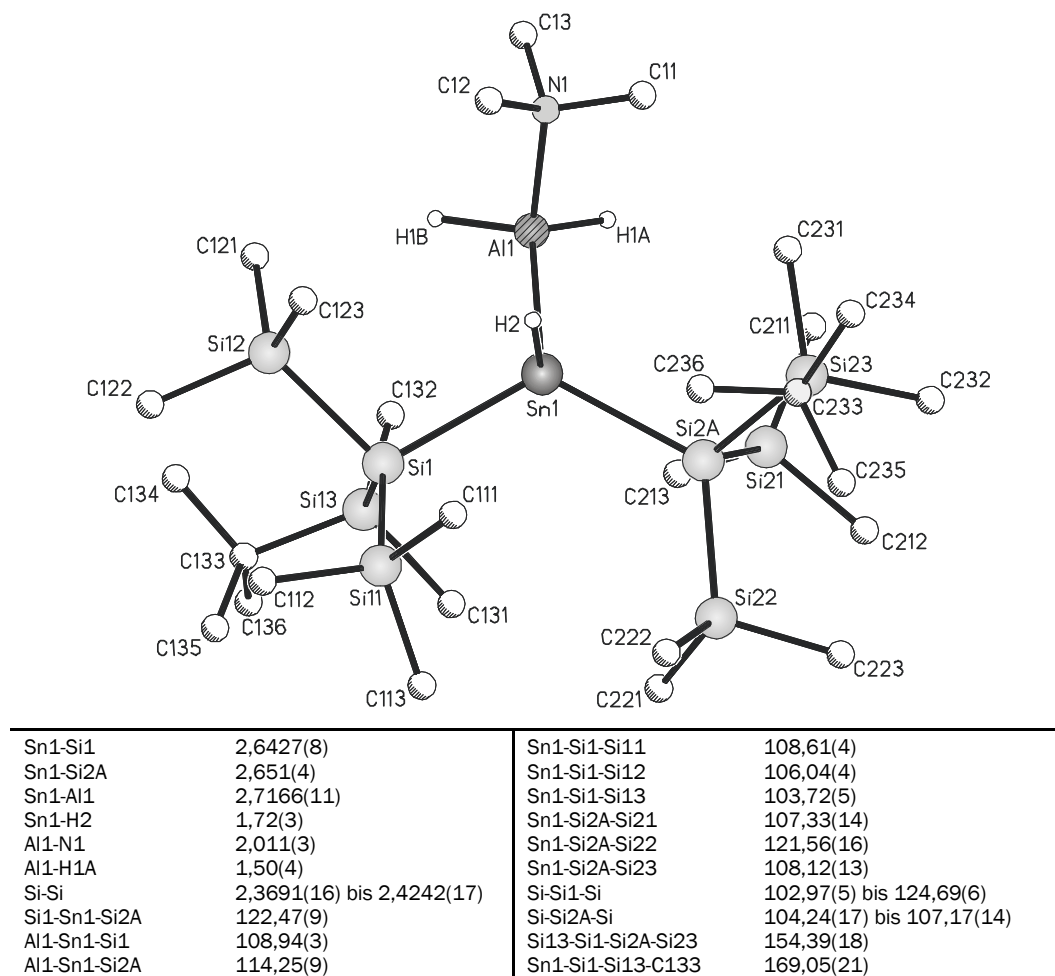


Abbildung 18. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **6** (Lage 1).ⁱ

Die Sn-Si-Bindungsängen (2,643 Å, 2,651 Å) sind vergleichbar mit denen von **5** (2,597 Å, 2,614 Å). Im Vergleich zu **1** sind diese Bindungsängen, trotz des sterischen Anspruchs durch den zusätzlichen Alanylsubstituenten am Zinn, nur geringfügig länger (0,01 Å), was auf die stärkere Beteiligung des 5s-Orbitals des Zinns im Vergleich zu dem entsprechenden Stannylen (**1**) an den Sn-Si-Bindungen zurückzuführen ist. Ebenso ist der höhere 5s-Orbital-Bindungsanteil am Zinn dafür verantwortlich, dass der bei **6** gefundene Si-Sn-Si-Bindungswinkel mit 122,5° wesentlich stumpfer als der der Ausgangsverbindung **1** (115,9°) ist. Bei Verbindung **6** sind die Silylsubstituenten geringer gegen die Sn-Si-Bindungen gekippt, was sich an der geringeren Differenz der Sn-Si-Si-Bindungswinkel ablesen lässt. Dennoch zeigt sich die große sterische Wechselwirkung der Substituenten

ⁱ Lage 1 stellt die Atomlagen mit dem größeren Vorkommen im Kristall dar.

daran, dass nun im Vergleich zu Verbindung **1** die Si-Si2A-Si-Bindungswinkel stark von dem Tetraederwinkel abweichen ($103,0\text{--}124,7^\circ$).

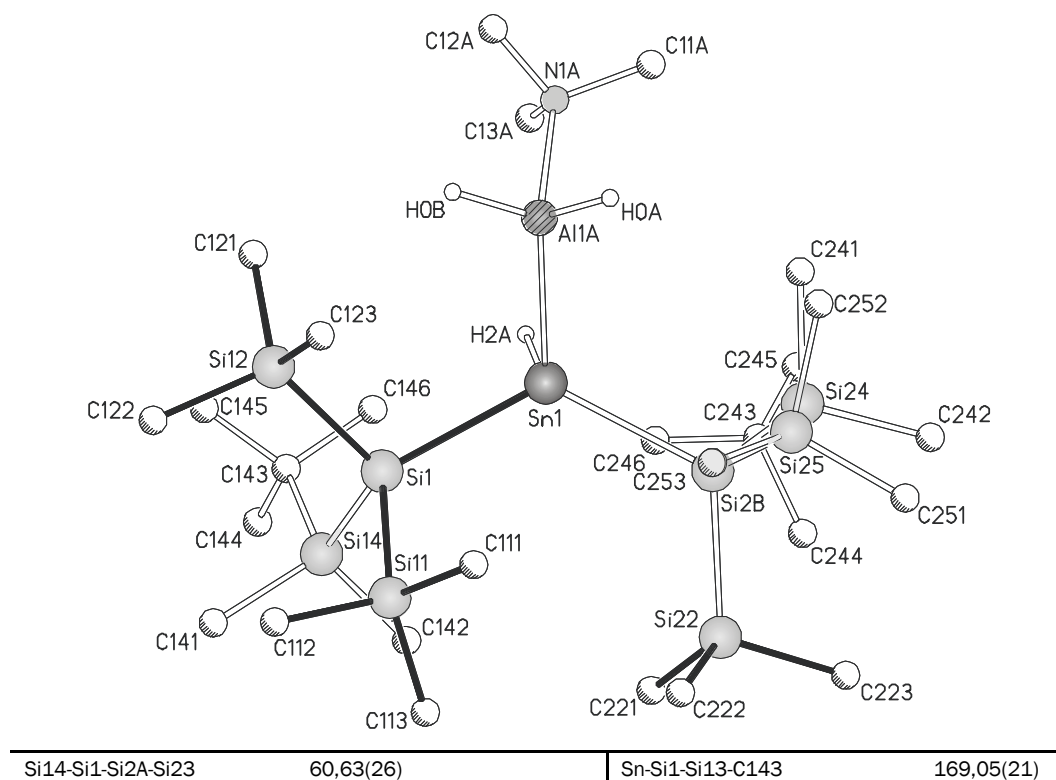


Abbildung 19. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [$^\circ$] von **6** (Lage 2).ⁱ

Tabelle 13. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**.

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{78}\text{AlNSi}_8\text{Sn}$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	787,29	Daten/Parameter	11733 (+233) / 555
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,990
Kristallsystem	triklin	R1	0,0419 / 0,0660
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,0962 / 0,1090
Metrik [Å , $^\circ$]			
a	10,8613(12)	α	104,868(3)
b	12,3624(14)	β	98,987(3)
c	18,7423(19)	γ	97,821(3)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

ⁱ Die zur Lage 1 abweichenden Bindungen sind durch die fehlende Füllung gekennzeichnet.

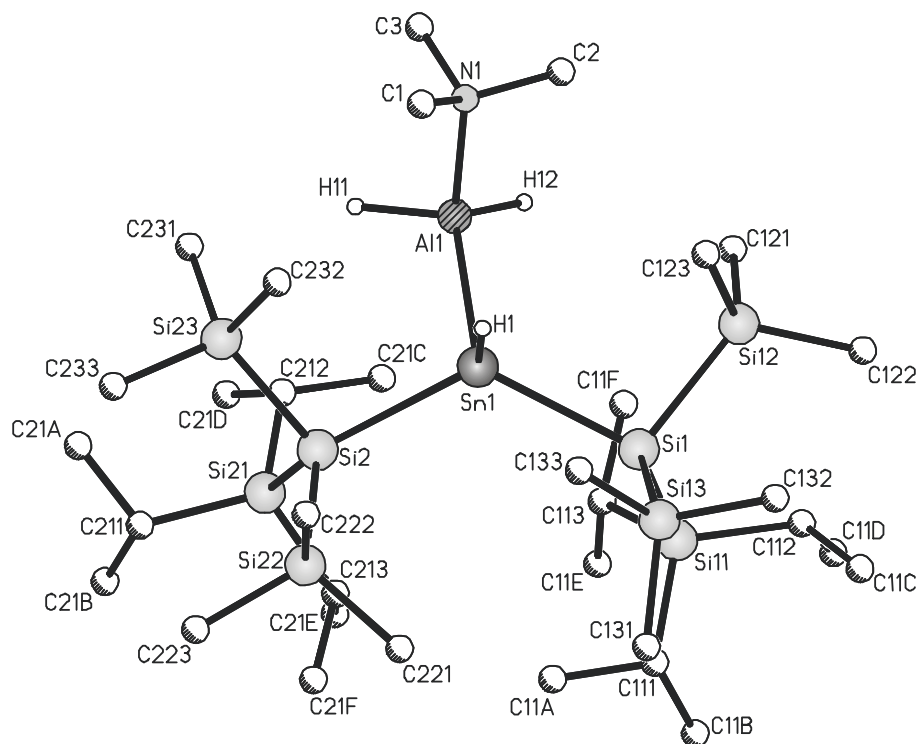
B.2.4 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sii-Pr}_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (7)

Die bei $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sii-Pr}_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (7) gefundenen Sn-Si-Bindungslängen (2,680 Å, 2,674 Å) sind im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindung $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sii-Pr}_3]_2$ (3), analog zu 6, um etwa 0,012 Å länger [Abbildung 20]. Der im Vergleich zu Verbindung 5 und 6 größere sterische Anspruch der Silylsubstituenten führt, wie auch schon bei den oben besprochenen Stannylenen, zu längeren Sn-Si-Bindungen (mittlere Differenz zu 6: 0,031 Å), was sich auch in einer um etwa 0,02 Å längeren Zinn-Aluminium-Bindung zeigt. Die bei Verbindung 6 bereits besprochene Aufweitung des Si-Sn-Si-Bindungswinkels im Vergleich zu dem entsprechenden Stannylen fällt bei 7 geringer aus (Winkeldifferenzen: 5–1 = 8,0°, 7–3 = 3,1°). Die Silylsubstituenten sind wie bei 6 im Vergleich zu dem Stannylen weniger gegen die Sn-Si-Bindungen gekippt, wobei hier keine stärkere Streuung der Si-Si-Si-Winkel beobachtet werden kann. Die Silylsubstituenten stehen weiterhin in nahezu „verdeckter“ Konformation, wobei die beiden Tri(*iso*-propyl)silylgruppen der Substituenten zur Deckung kommen (Si11-Si1-Si2-Si21: 18,9°).

Tabelle 14. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 7.

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{90}\text{AlNSi}_8\text{Sn}$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	871,45	Daten/Parameter	12922 (+0) / 410
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,039
Kristallsystem	triklin	R1	0,0375 / 0,0485
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	wR2	0,0941 / 0,1014
Metrik [Å, °]			
a	11,1049(12)	α	72,322(5)
b	12,7496(13)	β	87,158(5)
c	19,385(2)	γ	85,650(5)

Weitere Daten finden sich im Anhang.



Sn1-Si1	2,6800(6)	Al1-Sn1-Si2	105,25(2)
Sn1-Si2	2,6735(6)	Sn1-Si1-Si11	117,57(3)
Sn1-Al1	2,7340(7)	Sn1-Si1-Si12	101,38(3)
Sn1-H1	1,7027(348)	Sn1-Si1-Si13	108,23(3)
Al1-N1	2,038(2)	Sn1-Si2-Si21	114,04(3)
Al1-H11	1,5663(260)	Sn1-Si2-Si22	113,54(3)
Al1-H12	1,5250(262)	Sn1-Si2-Si23	102,34(3)
Si-Si	2,3718(9) bis 2,4143(9)	Si-Si1-Si	102,34(3) bis 115,79(3)
Si1-Sn1-Si2	125,460(19)	Si-Si2-Si	99,54(3) bis 114,36(4)
Al1-Sn1-Si1	118,90(2)	Si11-Si1-Si2-Si21	18,92(3)

Abbildung 20. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von 7.

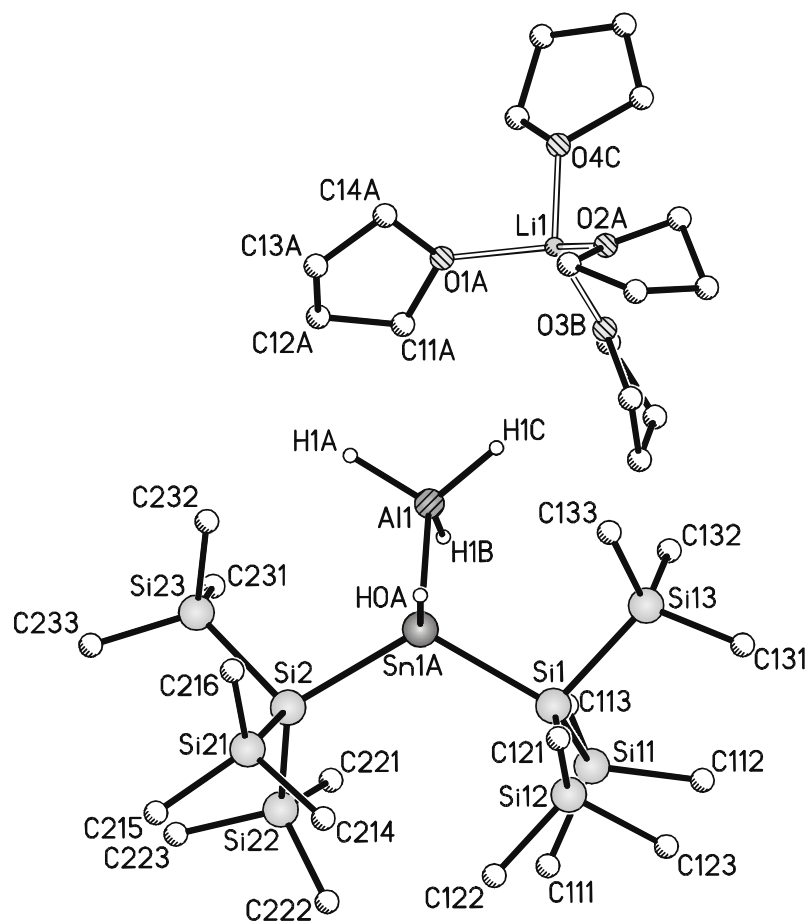
B.2.5 Einkristallstrukturanalyse von $[Li(THF)_4][Sn\{Si(SiMe_3)_2\}_2H(AlH_3)]$ (8)

Tabelle 15. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 8.

Summenformel	$C_{34}H_{90}AlLiO_4Si_8Sn$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	940,39	Daten/Parameter	14262 (+539) / 652
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,037
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0476 / 0,0813
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1122 / 0,1256
Metrik [Å, °]			
a	19,6743(10)	α	90
b	14,5699(7)	β	91,451(2)
c	19,9701(10)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

[Li(THF)₄][SnHyp₂H(AlH₃)] (**8**) liegt im Kristall in Form zweier getrennter Ionen [Abbildung 21] vor – einem vierfach von Tetrahydrofuran koordiniertem Lithiumkation und einem Stannylalanation. Drei THF-Moleküle weisen eine einfache und eines eine zweifache Lagefehlordnung auf. Weiterhin sind eine Trimethylsilylgruppe und das Zinnatom einfach lagefehlgeordnet. Die Sn-Si-Bindungslängen (2,611 Å, 2,614 Å) sind mit denen von Verbindung **5** (2,597 Å, 2,614 Å) vergleichbar. Die Sn-Al-Bindung ist mit 2,715 Å nahezu gleich lang zu denen der oben besprochenen Verbindungen. Der Si-Sn-Si-Bindungswinkel (119,4°) ist 4,5° stumpfer als bei Sn[Si(SiMe₃)₃]₂H(AlH₂NMe₃) (**5**), was von den sterischen Gesichtspunkten her teilweise wieder durch größere Al-Sn-Si-Bindungswinkel ausgeglichen wird (Mittelwerte: 108,3° **5**, 113,5° **8**).



Sn1A-Si1	2,6111(8)	Al1-Sn1A-Si2	116,85(3)
Sn1A-Si2	2,6146(8)	Sn1A-Si1-Si11	117,47(4)
Sn1A-Al1	2,7135(11)	Sn1A-Si1-Si12	114,68(4)
Sn1A-HOA	1,76(4)	Sn1A-Si1-Si13	102,53(4)
Al1-H1A	1,58(4)	Sn1A-Si2-Si21	113,92(4)
Al1-H1B	1,40(4)	Sn1A-Si2-Si22	115,20(4)
Al1-H1C	1,59(5)	Sn1A-Si2-Si23	102,69(4)
Si-Si	2,3352(12) bis 2,3565(12)	Si-Si1-Si	105,64(5) bis 109,42(5)
Li1-O	1,826(11) bis 1,946(10)	Si-Si2-Si	106,02(5) bis 111,40(5)
Si1-Sn1A-Si2	119,35(3)	Si11-Si1-Si2-Si22	20,74(5)
Al1-Sn1A-Si1	110,20(3)		

Abbildung 21. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **8**.

B.2.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen von 5 bis 8

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden durch das Quadrupolmoment des ^{27}Al -Kernes erschwert. So sind die Signale der an Aluminium gebundenen Wasserstoffkerne sehr breit. Während die Resonanzen der an Aluminium gebundenen Wasserstoffatome zwar sehr breit aber noch erkennbar sind, konnten bislang keine ^{119}Sn -Signale detektiert werden. Die Silylsubstituenten der Verbindungen **6** und **7** sind diastereotop, so dass man teilweise zwei Sätze von Signalen für die Methylgruppen und die Siliciumatome in den NMR-Spektren beobachtet. Die aus den Kristallstrukturen ermittelten Sn-Si-Bindungslängen korrelieren mit den chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale des an Zinn gebundenen Wasserstoffatoms und den zugehörigen $^{117/119}\text{Sn}$ - ^1H -Kopplungen. So scheinen aus kleineren Bindungslängen eine größere Abschirmung der Zinn-gebundenen Protonen und größere Zinn-Wasserstoff-Kopplungen zu resultieren. Analog ist der Zusammenhang der chemischen Verschiebungen der Signale der zentralen Siliciumatome zu den genannten Bindungsparametern [Tabelle 16]. Verbindung **8** passt, aufgrund des etwas anderen Substitutionsmusters, nicht ganz in diesen Vergleich. Die gefundenen Zinn-Wasserstoff-Kopplungen sind, verglichen mit Me_3SnH ($^1J_{119\text{Sn,H}} = 1744$ Hz), Ph_3SnH ($^1J_{119\text{Sn,H}} = 1935,8$ Hz)^[88] oder $t\text{-Bu}_2(\text{H})\text{SiSn}(\text{H})t\text{-Bu}_2$ ($^1J_{119,\text{H}} = 1228$ Hz, $^1J_{117\text{Sn,H}} = 1231$ Hz),^[96] klein. Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den Si-Sn-Si-Bindungswinkeln und den chemischen Verschiebungen, analog zu den Stannylene (B.1.7), ist nicht zu beobachten.

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] und NMR-Parameter [ppm, Hz] von **5–8**.

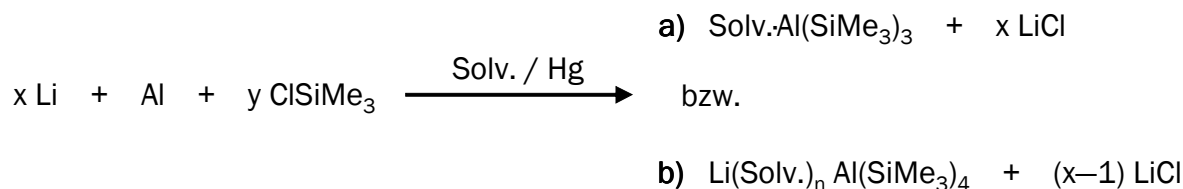
Verbindung	mittlere Sn-Si-Bindungslänge	Si-Sn-Si-Bindungswinkel	^1H δ ($^1J_{117\text{Sn,H}}$; $^1J_{119\text{Sn,H}}$)	^{29}Si zentrales Si-Atom δ
5	2,606	123,8	1,71 (853,2; 892,4)	-129,1
8 ⁱ	2,613	119,4	1,70 (825,8; 864,8)	-134,3
6	2,646	122,5	2,21 (833,9; 872,6)	-127,2
7	2,677	125,5	2,63 (815,3; 854,7)	-117,7

ⁱ Verbindung **8** wurde als $\text{Li}(\text{THF})_3\text{SnHyp}_2\text{H}(\text{AlH}_3)$ NMR-spektroskopisch untersucht, da sich Tetrahydrofuran im Hochvakuum zumindest teilweise entfernen lässt.

B.3 Silylsubstituierte Aluminiumverbindungen

B.3.1 Einführung

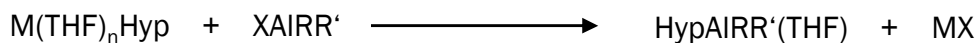
Das erste silylsubstituierte Alan $[\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3\text{THF}]$ wurde 1977 von *Rösch* beschrieben.^[97a] Er synthetisierte das Tetrahydrofuran-Addukt, ausgehend von Bis(trimethylsilyl)quecksilber und elementarem Aluminium. Eine Variation der Synthese stellt die Quecksilbervermittelte Kupplungsreaktion gemäß Schema 14 dar. Auf diesem Weg wurden durch Veränderung der Stöchiometrie entweder das Tris(trimethylsilyl)alan (a) oder das entsprechende Lithiumalanat (b) erhalten ^[97b, 97c] und strukturell untersucht.^[97d, 97e]



a) $x = 3, y = 3$; b) $x = 5, y = 4$; Solvens: THF ($n = 4$), Et_2O ($n = 3$).^[97b, 97c]

Schema 14.

Später wurde eine Reihe von Hypersilyl- und Supersilylaluminiumverbindungen hergestellt und untersucht.^[98, 99] Erste Vertreter dieser Gruppe, primär Hypersilylalkylalane und -alanate, wurden von *Oliver et al.* vorgestellt und das Tetrahydrofuran-Addukt von Hypersilylbis(phenyl)alan strukturell charakterisiert.^[98a] Die Synthese der Alane mit sperrigen Silylsubstituenten beruht prinzipiell auf der Metathesereaktion von Organylaluminiumhalogeniden $[\text{XAlR}_2]$ mit den Alkalimetallsilaniden $[\text{Li}, \text{Na}, \text{K}]$ [Schema 15].



$\text{M} = \text{Li}$: $n = 3$, $\text{X} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{R}'$: Me, Et,^[98a] TMP;^[98c] $\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}' = \text{Et}$,^[98a]

$\text{M} = \text{K}$: $n = 2$, $\text{X} = \text{R} = \text{R}'$: Cl, Br, I.^[98f]

Schema 15.

Entsprechende Alanate sind über eine Addition von $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Hyp}$ an AlR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl}$,^[98a] Halogenid^[98b]) darstellbar [Schema 16].



$\text{R} = \text{Me}$ ($n = 2$), Et ($n = 4$),^[98a] Cl ($n = 4$).^[98b]

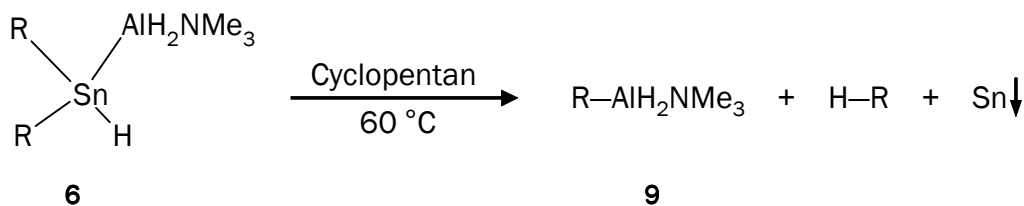
Schema 16.

Die isolierten Alane liegen nahezu immer als Tetrahydrofuran-Addukt vor, da die eingesetzten Alkalimetallhypersilanide Tetrahydrofuran enthalten. Das erste donorfreie silylsubstituierte Alan $\text{AlHyp}(\text{TMP})_2$ konnte durch die Verwendung des sperrigen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylsubstituenten [TMP] synthetisiert werden.^[98c] Dieses liegt monomer vor. Durch den Einsatz des basenfreien Lithiumhypersilanids in der Reaktion mit ClAlR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) in *n*-Pentan konnten später weitere donorfreie Alane isoliert werden (*Weidlein et al.*). Diese liegen jedoch als alkylverbrückte Dimere vor.^[98e] Der große sterische Anspruch des Hypersilylsubstituenten scheint unter anderem, im Gegensatz zu Trimethylsilyl, eine Mehrfachsubstitution desselben an Aluminium nicht zu zulassen, wodurch bisher nur einfach hypersilylsubstituierte Spezies bekannt sind.

Im Folgenden werden ein Silylalan und ein Lithiumsilylalanat vorgestellt, die ausgehend von den oben charakterisierten Zinnaluminiumverbindungen synthetisiert werden konnten.

B.3.2 Synthese von $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (9)

$\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (9) lässt sich durch gezielte Thermolyse bei 60 °C in Cyclopentan, ausgehend von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (6) synthetisieren. Als Nebenprodukte konnten das Silan $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ und ein grauer Niederschlag, vermutlich elementares Zinn, identifiziert werden [Schema 17].



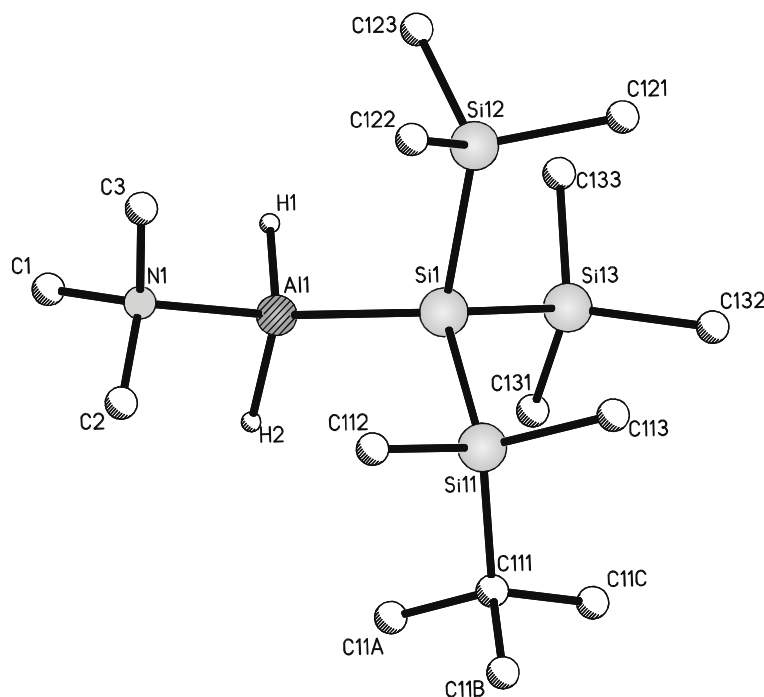
$\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$

Schema 17.

Nach Filtration und Kristallisation bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man **9** als plättchenförmige, farblose Kristalle.

B.3.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (**9**)

Verbindung **9** $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ weist eine Al-Si-Bindungslänge von $2,469\text{ \AA}$ auf, die mit den von bereits bekannten Aluminiumsilyl-Verbindungen vergleichbar ist [Abbildung 22, Tabelle 19]. Das koordinierende Trimethylamin zeigt, aufgrund kleinerer Substituenten am Aluminium, im Vergleich zu den Verbindungen von *Paine et al.* $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3\text{NMe}_3$ [100] und *Wiberg et al.* $\text{AlSi}t\text{-Bu}_3\text{Br}_2\text{NEtMe}_2$ [99] einen um etwa $0,02\text{ \AA}$ kürzeren Al-N-Atomabstand [Tabelle 19]. Auch bei dieser Verbindung ist ein Abkippen des sperrigen Silylsubstituenten gegen die Al-Si-Bindung zu beobachten, erkennbar an der Stauchung und Aufweitung der Al-Si-Si-Winkel. Dieses Phänomen setzt sich weniger ausgeprägt bei den Si-Si-Si-Bindungswinkeln fort. Der N-Al-Si-Winkel ($114,1^{\circ}$) ist aus sterischen Gründen deutlich größer als der Tetraederwinkel.



Al1-Si1	2,4693(7)	N1-C	1,479(2) bis 1,486(2)
Al1-N1	2,0167(15)	Al1-Si1-Si11	121,86(2)
Al1-H1	1,6630(172)	Al1-Si1-Si12	113,50(2)
Al1-H2	1,6196(173)	Al1-Si1-Si13	97,52(2)
Si1-Si11	2,3626(6)	Si1-Al1-N1	114,13(5)
Si1-Si12	2,3578(6)	Si-Si-Si	103,00(2) bis 113,69(2)
Si1-Si13	2,3596(6)		

Abbildung 22. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^{\circ}$] von **9**.

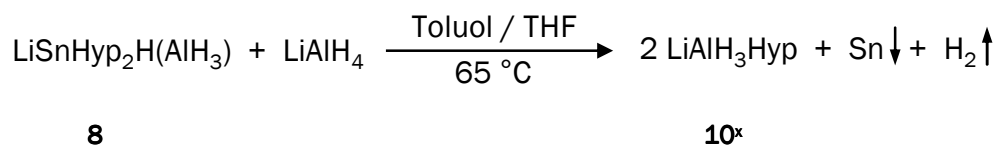
Tabelle 17. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9**.

Summenformel	C ₁₅ H ₄₄ NAISi ₄	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	377,85	Daten/Parameter	6563 (+1) / 198
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,044
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0435 / 0,0593
Raumgruppe	P2 ₁ /c	wR2	0,1205 / 0,1306
Metrik [Å, °]			
a	11,7512(11)	α	90
b	13,8222(13)	β	92,510(5)
c	16,1888(15)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

B.3.4 Synthese von $[\text{LiAlH}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_3(\text{MeOt-Bu})_3\text{THF}$ (**10**)

Die Reaktion von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{SnHyp}_2\text{H}(\text{AlH}_3)]$ (**8**) mit LiAlH_4 in einer Mischung von Tetrahydrofuran und Toluol bei 65 °C führt zur Bildung von LiAlH_3Hyp (**10^x**) und zur Abscheidung von Metall, vermutlich Zinn. Eine leichte Gasentwicklung deutet auf das Freiwerden von Wasserstoff hin [Schema 18].



Schema 18.

Bei ersten Versuchen wurde LiAlH_4 im Überschuss eingesetzt, was die Abtrennung von **10^x** erschwerte. Nach fraktionierender Kristallisation aus einer Mischung von Toluol und MeOt-Bu konnte $[\text{LiAlH}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_3(\text{MeOt-Bu})_3\text{THF}$ (**10**) in Form farbloser Plättchen erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die ersten Fraktionen der Kristallisation enthielten LiAlH_4 als MeOt-Bu-Solvat $[\text{Li}(\text{MeOt-Bu})_2\text{AlH}_4]_2$ (**11**), in Form farbloser prismatischer Kristalle, die mittels Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden konnten.

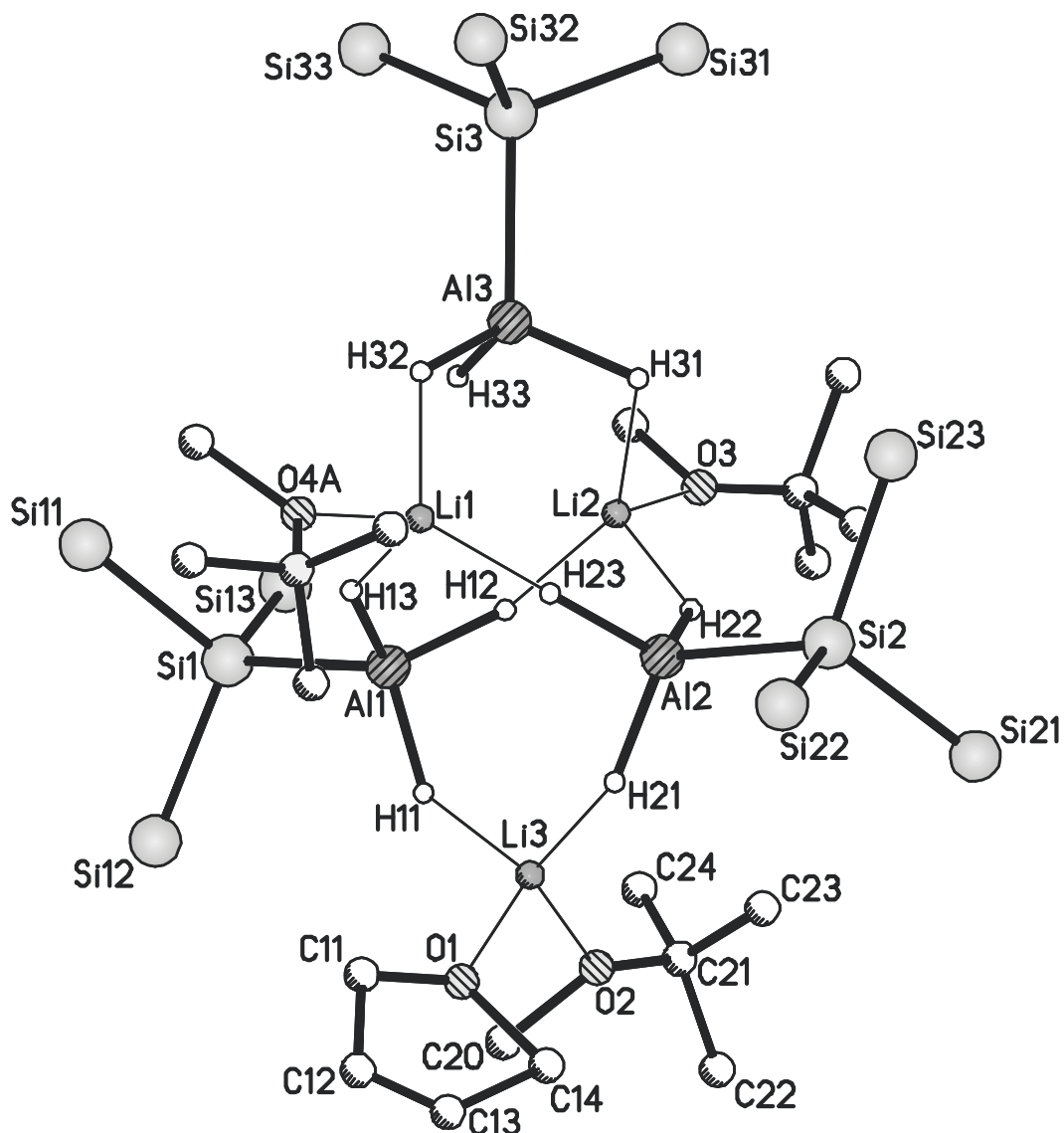
B.3.5 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{LiAlH}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_3(\text{MeOt-Bu})_3\text{THF}$ (**10**)

Verbindung **10** liegt im Kristall mit einem kokristallisierten Molekül Toluol (einfache Lagefehlordnung) vor. Zwei der drei Silylgruppen sind einfach sowie ein Ethermolekül MeOt-Bu zweifach lagefehlgeordnet. Die Verbindung liegt als Trimer vor [Abbildung 23, Abbildung 24]. Im Gegensatz dazu liegt das von Stalke et al. vorgestellte Lithiumalanat $\text{Li}(\text{THF})_4\text{AlHypCl}_3$ monomer mit zwei getrennten Ionenpaaren vor.^[98b] Das Grundgerüst von **10** wird durch zwei Einheiten AlH_3Hyp^- (Al1, Al2) gebildet. Die Aluminiumgebundenen Wasserstoffatome (Al1, Al2) bilden ein trigonales Prisma, dessen Kanten, parallel zur Al1-Al2-Verbindungsline, von den drei Lithiumionen überbrückt sind. Folglich sind zwei Flächen von Al1 und Al2 überkappt. Die Hypersilylsubstituenten (Si1, Si2) hingegen sind trigonal-antiprismatisch angeordnet (Si12-Si1-Si2-Si23: $178,1^\circ$, δ_2 : $6,1^\circ$). Das dritte Alanat-Fragment koordiniert über Hydridbrücken die Lithiumionen Li1 und Li2, nahezu mittig über der Al1-Al2-Verbindungsstrecke (Al3-Al1: $4,429 \text{ \AA}$, Al3-Al2: $4,591 \text{ \AA}$). Die Dreiecksflächen des erwähnten trigonalen Prismas stehen praktisch parallel zueinander (δ_1 : $8,7^\circ$); die Kanten der beiden Dreiecksflächen untereinander und die der Vierecksflächen (beispielsweise: H22-H12-H11-H21) haben jeweils sehr ähnliche Längen, so dass eine nur geringe Verzerrung des Prismas vorliegt [Abbildung 24]. Aufgrund der Molekülgeometrie ist der Al1-Al2-Atomabstand ($4,116 \text{ \AA}$) geringer als der von Al1 oder Al2 zu Al3 (Al1-Al3: $4,430 \text{ \AA}$, Al2-Al3: $4,591 \text{ \AA}$). Die Atome Al1, Si1, Al2, Si2, Al3, Si3 bilden ein minimal verzerrtes „T“ (s. α , β , γ) [Abbildung 24]. Die Al-Si-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in anderen bekannten Aluminiumsilyl-Verbindungen [Tabelle 19].

Tabelle 18. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **10** mit Toluol.

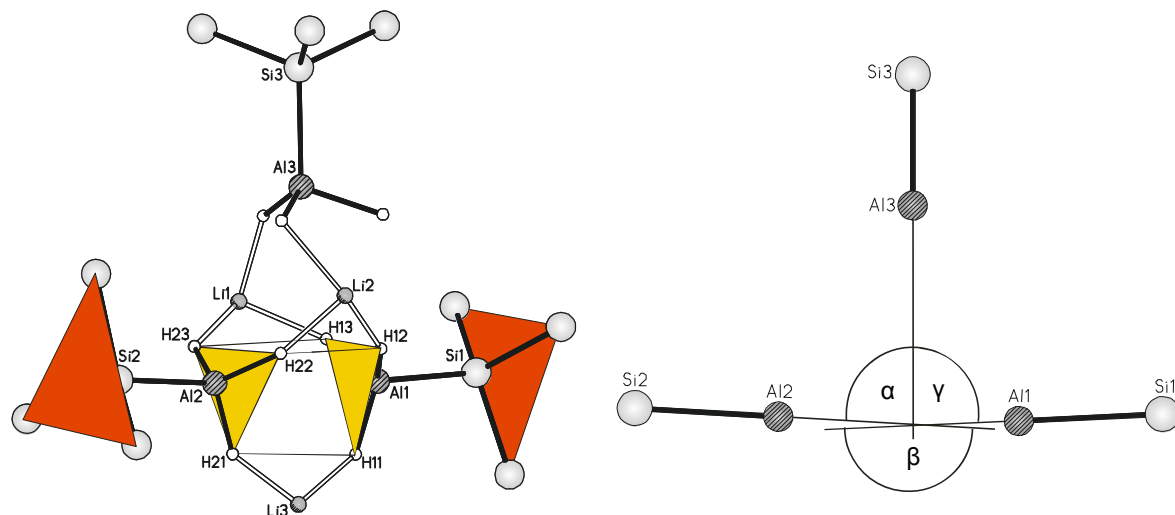
Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{139}\text{Al}_3\text{Li}_3\text{O}_4\text{Si}_{12}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1279,48	Daten/Parameter	17839 (+235) / 866
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,987
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0764 / 0,2142
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	wR2	0,1598 / 0,2678
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	16,1786(5)	α	90
b	17,1724(5)	β	98,4310(10)=
c	33,0899(9)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.



Al1-Si1	2,4600(14)	Li3-O1	1,914(8)
Al2-Si2	2,4541(18)	Li3-O2	1,947(8)
Al3-Si3	2,4524(19)	Si-Si	2,3223(19) bis 2,338(2)
Al1-H	1,57(4) bis 1,63(4)	Si1-Al1-H	105,8(14) bis 114,9(15)
Al2-H	1,56(4) bis 1,63(5)	Si2-Al2-H	110,0(16) bis 114,7(18)
Al3-H	1,47(5) bis 1,62(5)	Si3-Al3-H	112(2) bis 114,5(17)
Li1-H13	1,98(4)	Al1-Si1-Si	109,10(6) bis 110,87(6)
Li1-H23	1,84(5)	Al2-Si2-Si	109,95(7) bis 111,10(7)
Li1-H32	1,93(6)	Al3-Si3-Si	109,82(8) bis 110,17(8)
Li1-O4A	1,915(8)	Si-Si-Si	107,38(8) bis 110,37(10)
Li2-H12	1,81(4)	O4A-Li1-H	105,76(121) bis 121,46(151)
Li2-H22	1,89(4)	O3-Li2-H	107,18(135) bis 116,74(119)
Li2-H31	2,03(5)	O1-Li3-O2	103,75(40)
Li2-O3	1,876(8)	O1-Li3-H	105,47(139), 105,47(128)
Li3-H11	1,78(4)	Si12-Si1-Si2-Si23	178,10(8)
Li3-H21	1,84(5)		

Abbildung 23. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **10**.



Al1-Al2	4,1157(15)	Al3-Li1	3,0815(70)
Al1-Al3	4,4292(18)	H11-H21	2,9347(637)
Al2-Al3	4,5910(18)	H12-H22	2,7210(516)
Al1-Li1	3,3023(69)	H13-H23	3,1151(607)
Al1-Li2	3,2525(70)	H1?-H1?	2,5465(579) bis 2,5884(586)
Al1-Li3	3,2336(67)	H2?-H2?	2,5077(669) bis 2,5799(665)
Al2-Li1	3,2957(65)	α	86,9
Al2-Li2	3,2325(66)	β	173,8
Al3-Li2	2,8581(71)	γ	87,5
Al3-Li3	6,5170(69)	δ_1^i	8,7
Al2-Li3	3,2503(72)	δ_2^i	6,1

Abbildung 24. Molekülstruktur von **10** mit ausgewählten Atomabständen und -winkeln [\AA , $^\circ$].

ⁱ δ_1 ist der Winkel zwischen den Normalenvektoren der in Abbildung 24 auf der linken Seite gekennzeichneten gelben Dreiecksflächen und δ_2 der roten Dreiecksfläche.

Tabelle 19. Ausgewählte Al-Si-Bindungslängen [Å] und NMR-Parameter [ppm] einiger Silyl-Aluminium-Verbindungen.

Verbindung	Al-Si ⁱ	Al-N / Al-D ⁱⁱ	²⁹ Si-NMR δ (Al-Si)	Referenz
9	2,469	2,017	−120,3	diese Arbeit
10	2,451	–	−158,0	diese Arbeit
Li(THF) ₄ AlHypCl ₃	2,446	–	−155,7	[98b]
Al(SiMe ₃) ₃ NMe ₃	2,473	2,040	–	[100]
AlHyp(TMP) ₂	2,514	1,846	–	[98c]
AlHypBr ₂ (THF)	2,424	1,870	–	[98d]
	2,42	1,86	−81,1	[98f]
[AlHypBr(THF)] ₂	2,493	1,929	−125,1	[98d]
AlHypMe ₂ (THF)	–	–	−159,0	[98a], [98e] ⁱⁱⁱ
Al(Si <i>t</i> -Bu ₃)Br ₂ (NEtMe ₂)	2,562	2,043	–	[99]

B.3.6 Einkristallstrukturanalyse von [Li(MeOt-Bu)₂AlH₄]₂ (**11**)

Tabelle 20. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **11**.

Summenformel	C ₂₀ H ₅₆ Al ₂ Li ₂ O ₄	Formeleinheiten	1
Molmasse [g/mol]	228,48	Daten/Parameter	4081 (+0) / 240
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,045
Kristallsystem	triklin	R1	0,0385 / 0,0498
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1070 / 0,1166
Metrik [Å, °]			
a	8,207(3)	α	94,779(17)
b	10,094(4)	β	100,918(15)
c	10,894(4)	γ	113,930(16)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

ⁱ Bei mehreren Al-Si-Abständen wird der Mittelwert angegeben.

ⁱⁱ D: Donor.

ⁱⁱⁱ Synthesevorschrift: [98a], ²⁹Si-NMR-Daten: [98e].

Die symmetrieunabhängige Einheit von **11** besteht aus einem Fragment $\text{Li}(t\text{-BuOMe})_2\text{AlH}_4$. Verbindung **11** liegt als Dimer vor, bestehend aus einem gewellten Achtring. Der Achtring wird durch zwei AlH_4^- -Einheiten und zwei Lithiumionen gebildet, die über verbrückende Wasserstoffatome verbunden sind. Eine strukturverwandte Verbindung ist bereits von einer Arbeit von *Raston et al.* bekannt. Der strukturelle Unterschied liegt in der alternativen Koordination des Lithiumkations durch ein Ethylendiamin: $\text{HN}(t\text{-Bu})\text{CH}(t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{NH}(t\text{-Bu})$.^[101] Die Strukturparameter von **11** weisen keine Besonderheiten auf und unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der von *Raston et al.* vorgestellten Verbindung.

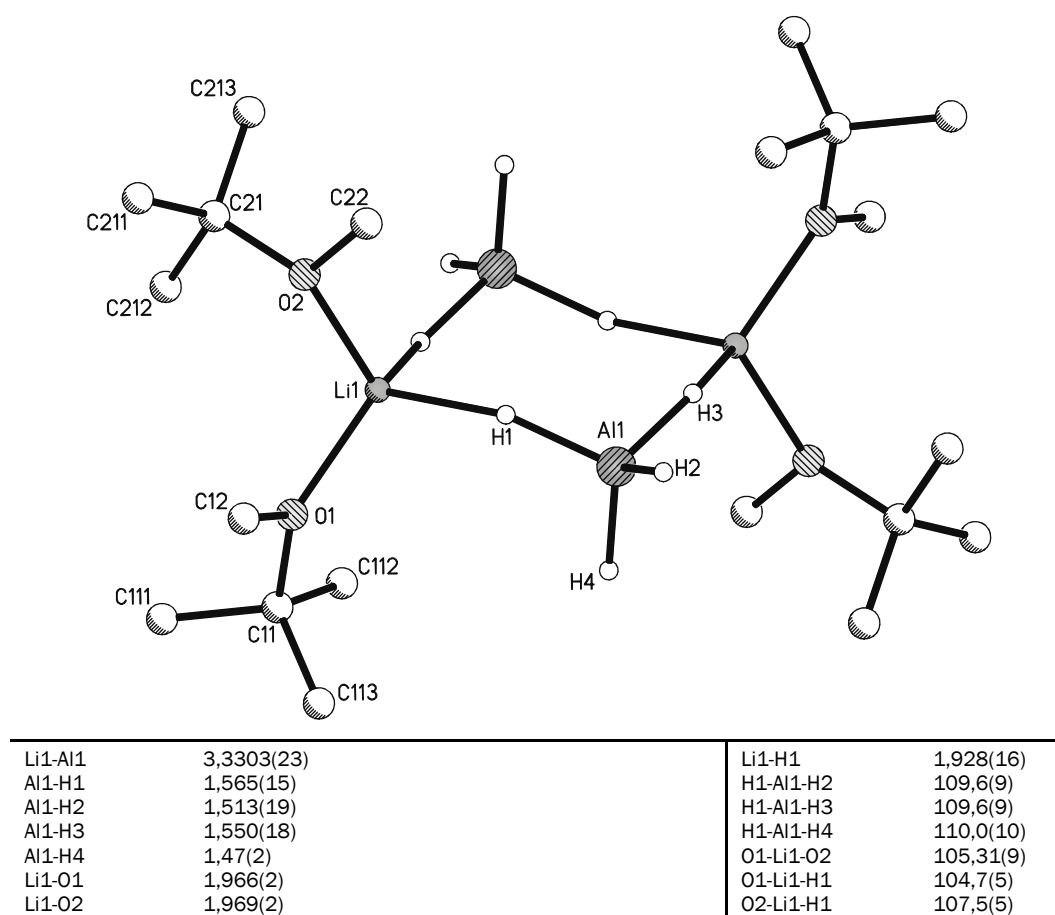


Abbildung 25. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **11**.

B.3.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen von **9** und **10**

Verbindung **10** dissoziiert wahrscheinlich in Lösung, da nur je ein Satz von Signalen in den NMR-Spektren zu sehen ist. Eine alternative Erklärung hierfür sind schnelle dynamische Gleichgewichte in Lösung. Analog zu den Alanylstannanen (**5–8**) liefern die Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome sehr breite Signale in den ^1H -NMR-Spektren. Das Signal des zentralen Siliciumatoms von Verbindung **9** ($-120,3$ ppm) ist deutlich ins

tiefe Feld verschoben im Vergleich zu dem von Verbindung **10**ⁱ (−158,0 ppm). Die chemische Verschiebung des ²⁹Si-Signals des zentralen Atoms von **10** ist nahezu identisch zu der von Li(THF)₄AlHypCl₃ [98b] [Tabelle 19]. Die übrigen chemischen Verschiebungen der Verbindungen **9** und **10** zeigen ansonsten keine Besonderheiten.

ⁱ Der Lösungsmittelhalt und die -zusammensetzung der NMR-Probe weichen von den durch Einkristallstrukturanalyse ermittelten leicht ab.

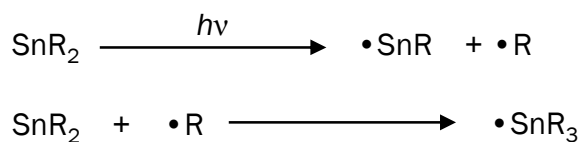
B.4 Einkernige Zinn(III)- und Blei(III)-Radikale

B.4.1 Einführung

Stabile oder persistente, radikalische Verbindungen der schwereren Elemente der Gruppe XIV sind bis heute relativ selten.ⁱ [39] Die Stabilisierung der wenigen bekannten stabilen Hauptgruppenelement-Radikale beruht auf dem Vorhandensein elektronenreicher, elektronegativer Atome, einer effektiven Delokalisierung des ungepaarten Elektrons oder einer sterischen Abschirmung des Radikalzentrums durch sperrige Substituenten. Erste persistente Radikale des Typs $E[Y(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($E = \text{Ge, Sn, Y} = \text{N, CH}$) sind durch die Arbeiten von *Lappert et al.* in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts zugänglich geworden. Die Synthese gelang durch Photolyse der entsprechenden Tetrylene $E[Y(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($E = \text{Ge, Sn, Y} = \text{N, CH}$) [Schema 19].^[102, 103, 104] Erst viele Jahre später gelang es *Sekiguchi et al.* erstmalig stabile Radikale des Typs $\bullet\text{ER}_3$ [$E = (\text{Si, Ge})$]^[38] Sn ,^[46] $R = \text{SiMe}_2\text{-Bu}_2$] durch Oxidation entsprechender *in situ* hergestellter Alkalimetallsalze NaER_3 zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren [Schema 20]. Im Gegensatz dazu gibt es bislang nur ein Beispiel für ein stabiles Bleiradikal: dem Clusteranion Pb_9^{3-} . Dessen Stabilität beruht auf der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Clustergerüst.^[107] Darüber hinaus konnten lediglich einkernige alkyl- oder arylsubstituierte transiente Radikale EPR-spektroskopisch charakterisiert werden. Diese wurden in inerten Matrices, ausgehend von den entsprechenden symmetrisch substituierten Plumbanen oder Triorganylhalogenplumbanen durch Photolyse mit γ -Strahlung beziehungsweise durch Reduktion mit Natrium hergestellt.^[105, 109, 110] Bei den Alkylradikalen unterscheidet man drei Strukturtypen: **(A)** starr pyramidale Geometrie, **(B)** flexible pyramidale und **(C)** flexible planare Geometrie [Schema 21].^[106, 39b] In den ersten beiden Fällen besitzt das SOMO einen deutlichen s-Charakter, bei der trigonal-planaren Geometrie **(C)** ausschließlich p-Charakter. Pyramidale Geometrien findet man vornehmlich bei Substituenten mit σ -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften. Hierbei ist durch die pyramidale Geometrie eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über σ^* -Orbitale möglich. Planare Grundgerüste treten bei Radikalen mit Substituenten mit σ -Donor- und π -Akzeptoreffekten auf, was eine Delokalisierung über leere Orbitale mit π -

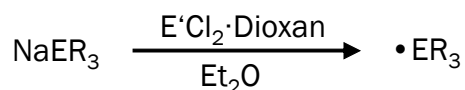
ⁱ Die Unterscheidung zwischen „persistenten“ und „stabilen“ Radikalen ist nicht eindeutig definiert. So bezeichnet in der Regel der Begriff „persistent“ Verbindungen, die eine relativ lange Lebensdauer besitzen. „Stabile“ Radikale sind als Reinsubstanz isolierbare Verbindungen, die unbegrenzt lagerbar sind.

Symmetrie ermöglicht.^[106, 39b] Mithilfe dieser Überlegungen lassen die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten aus EPR-spektroskopischen Untersuchungen Rückschlüsse auf die Molekülgeometrie zu.^[111, 112, 39b]



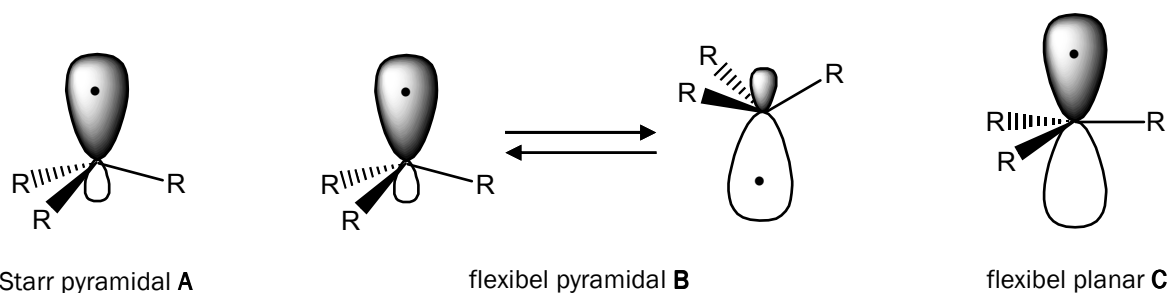
R = CH(SiMe₃)₂, N(SiMe₃)₂.

Schema 19.



E = Si, Ge; E' = Ge; E = Sn: E' = Sn.

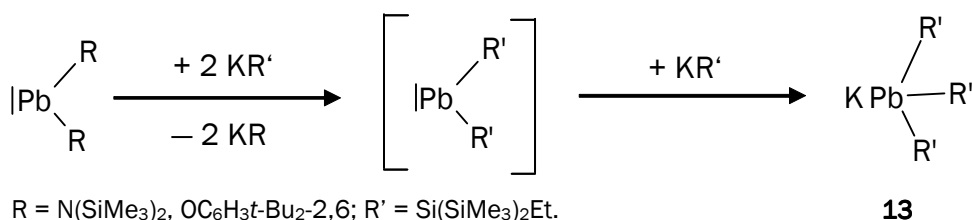
Schema 20.



Schema 21. Mögliche Geometrien von Alkylradikalen.

Die von *Klinkhammer et al.* gewählte Syntheseroute für homoleptische hypersilyl-substituierte Stannylene und Plumbylene^[64] konnte – wie in Teil B.1 bereits berichtet – problemlos auf die Synthese von Tetrylenen [Sn, Pb, **1–4**] mit, im Vergleich zu Hypersilyl, sterisch anspruchsvolleren Silylsubstituenten übertragen werden. Versuche, in entsprechender Weise Tetrylene [Sn, Pb] mit weniger raumfüllenden Silylsubstituenten wie Si(SiMe₃)₂Et oder Si(SiMe₃)₂*i*-Pr^[57] darzustellen, schlugen jedoch fehl. Im Falle der Reaktion von Pb[N(SiMe₃)₂]₂ mit KSi(SiMe₃)₂Et in *n*-Pentan bei –60 °C zeigten sich in den ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsmischung neben einem komplexen Produktgemisch diamagnetischer Verbindungen auch sehr breite, intensive Signale im tiefen Feld (Intensitätsverhältnis ungefähr 18:2:3), die für eine paramagnetische Spezies sprechen. Wegen der schlechten Löslichkeit des Kaliumsilanids wurde die Reaktion in gleicher

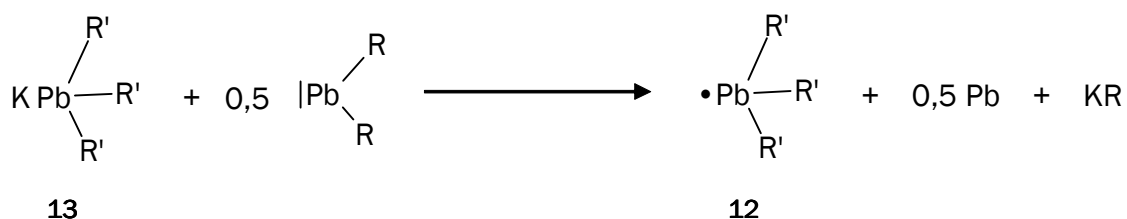
Weise in einer Mischung aus *n*-Pentan und Diethylether nochmals durchgeführt. Hierbei war es möglich als leichtlösliche Spezies das Blei(III)-Radikal $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**) in Form grüner Nadeln aus Diethylether zu erhalten. **12** stellt das erste stabile einkernige bleizentrierte Radikal dar. Die einzige weitere bleizentrierte Spezies ist das „nackte“ Pb_9^{3-} -Zintl-Ion im Salz $[\text{K}[2.2.2]\text{cryptand}]_3[\text{Pb}_9]$.^[107] Als weitere schwerlösliche Spezies konnte neben dem erwarteten Nebenprodukt $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ eine neue Bleiverbindung als gelborange Nadeln isoliert werden, das Plumbanid $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**13**). Die Bildung von **13** kann über die Addition von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ an das als mögliches Intermediat gebildete Plumbylen $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2$ verstanden werden [Schema 22].



$\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_{2-2,6}; \text{R}' = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$.

Schema 22.

Das entstandene Kaliumplumbanid reagiert nun in einem weiteren Reaktionsschritt, einer Redoxreaktion, mit überschüssigem Bleiamid $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zu **12** [Schema 23]. Um die Mengen des schlecht abtrennbaren Kaliumamids $\text{K}(\text{Solv.})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und die weiterer Nebenprodukte zu reduzieren, wurde eine stufenweise, gezielte Synthese von **12** versucht. Hierzu wurde zunächst das Kaliumplumbanid **13** synthetisiert und isoliert und dieses anschließend gezielt zu **12** oxidiert.



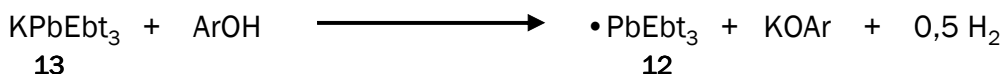
$\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_{2-2,6}; \text{R}' = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$.

Schema 23.

Auch die hypersilylsubstituierten Radikale SnHyp₃ (**14**) und PbHyp₃ (**15**) lassen sich durch eine analog geführte Oxidation aus dem entsprechenden Kaliumstannanid beziehungsweise -plumbanid erzeugen; jedoch konnte bislang nur das Zinnradikal isoliert und strukturell charakterisiert werden.

B.4.2 Synthese von Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (**12**)

Setzt man K(Et₂O)₂Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (**13**) mit Pb[N(SiMe₃)₂]₂ im Verhältnis 2:1 bei –60 °C in Diethylether um, so entsteht Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (**12**) in guten Ausbeuten [Schema 23]. Die Aufreinigung ist jedoch problematisch, da das als Nebenprodukt anfallende Kaliumamid KN(SiMe₃)₂ in etherischen Lösungen gut löslich ist. Auch nach dem Wechsel zu dem nicht koordinierenden Lösungsmittel *n*-Pentan gestaltet sich die Abtrennung des Nebenproduktes durch Filtration schwierig und ist mit Ausbeuteeinbußen verbunden, da durch die Koordination mit Diethylether die Löslichkeit des Kaliumamids in *n*-Pentan drastisch erhöht wird. Die im grünen Filtrat enthaltene Verbindung **12** lässt sich aus Diethylether kristallin in Form grüner Nadeln erhalten. Alternativ wurde Pb[OC₆H₃*t*-Bu₂-2,6]₂ [108] als Oxidationsmittel eingesetzt [Schema 23], mit dem Vorteil, dass das anfallende Kaliumphenolat selbst in Diethylether unlöslich ist. Nachteile gegenüber Pb[N(SiMe₃)₂]₂ ergeben sich über die Bildung unbekannter Nebenprodukte, die schwierig über fraktionierende Kristallisation abzutrennen sind. Letztlich wurde auch 2,6-Di-*tert*-butylphenol äquimolar mit **13** bei –60 °C umgesetzt. Neben der erwarteten Redoxreaktion zu **12** [Schema 24] findet als Konkurrenzreaktion eine Protolyse statt, die zur Bildung beträchtlicher Mengen des Silans HSi(SiMe₃)₂Et führt.



Ebt = Si(SiMe₃)₂Et; Ar = C₆H₃*t*-Bu₂-2,6.

Schema 24.

Das Molekül weist nur einen leicht pyramidalen Bau auf (s. B.4.3), der dafür spricht, dass das ungepaarte Elektron sich in einem Orbital mit hohem p-Charakter mit nur geringer Beteiligung des 6s-Orbitals des Bleis befindet. Im langwelligen Bereich des UV-Vis-Spektrums zeigt sich eine Absorptionsbande bei 571 nm (536 M⁻¹cm⁻¹), die möglicherweise einem eigentlich verbotenen n-σ*(Si-Si)-Übergang zu zuordnen ist. Durch

den, aufgrund des leicht pyramidalen Baus von **12** vorhandenen geringen s-Charakter des ungepaarten Elektrons wird der Übergang zu einem erlaubten.

B.4.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**)

Tabelle 21. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{69}\text{Si}_9\text{Pb}$	Formeleinheiten	6
Molmasse [g/mol]	817,78	Daten/Parameter	32937 (+72) / 947
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,854
Kristallsystem	triklin	R1	0,0617 / 0,2261
Raumgruppe	$\bar{P}1$	wR2	0,1078 / 0,1347
Metrik [Å, °]			
a	9,9521(8)	α	78,620(4)
b	20,1737(12)	β	84,955(4)
c	33,873(2)	γ	86,354(5)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei symmetrieunabhängige Moleküle von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**). Bei allen Molekülen weist das Bleiatom zwei unterschiedliche Lagen auf. Weiterhin ist je eine Ethylgruppe eines jeden Moleküls einfach lagefehlgeordnet. Im Folgenden wird sich, wegen der geringen Abweichung der Strukturparameter, auf ein Molekül bezogen (Molekül A mit Pb1A) [Abbildung 26]. Zunächst fällt auf, dass das Molekül, bezogen auf das PbSi_3 -Fragment (Si-Pb-Si-Winkelsumme: 353°), eine nahezu planare Geometrie besitzt. Bei den bislang nur spektroskopisch untersuchten R_3Pb -Radikalen wurde jedoch ein ausnahmslos pyramidalen Bau vermutet.^[109, 110] Die einzigen bislang strukturell charakterisierten ein-kernigen tetrelatomzentrierten Radikale $[\text{E}(\text{SiMet-Bu}_2)_3]$, $\text{E} = (\text{Si}, \text{Ge})^{[38]}$, $\text{Sn}^{[46]}$ weisen dahingegen einen vollkommen planaren Bau auf. Die annähernde Planarität von **12** spricht für einen hohen p-Charakter des SOMO. Folglich muss das relativistisch kontrahierte 6s-Orbital des Bleis stark an der Bildung der Pb-Si-Bindungen beteiligt sein, was sich in den tatsächlich recht kurzen Pb-Si-Bindungslängen manifestiert (2,630–2,669 Å). Dies zeigt auch der Vergleich mit dem Plumbanid **13** (s.u.), bei dem man

spitzere Winkel und dafür längere Pb-Si-Bindungen [MWⁱ: 2,715 Å (Pb-Si), 104,4° (Si-Pb-Si)] vorfindet. Im Vergleich mit **13** zeigt sich weiter, dass die bei **12** größeren Si-Pb-Si-Bindungswinkel zu einer sterisch günstigeren Anordnung der Substituenten führen, was an der geringeren Streuung der Pb-Si-Si-Bindungswinkel zu erkennen ist [100,8–118,9° **12**, 98,2–131,0° **13**]. Analog zu **13** sind die Silylsubstituenten um das Bleiatom „schaufelradartig“ angeordnet.

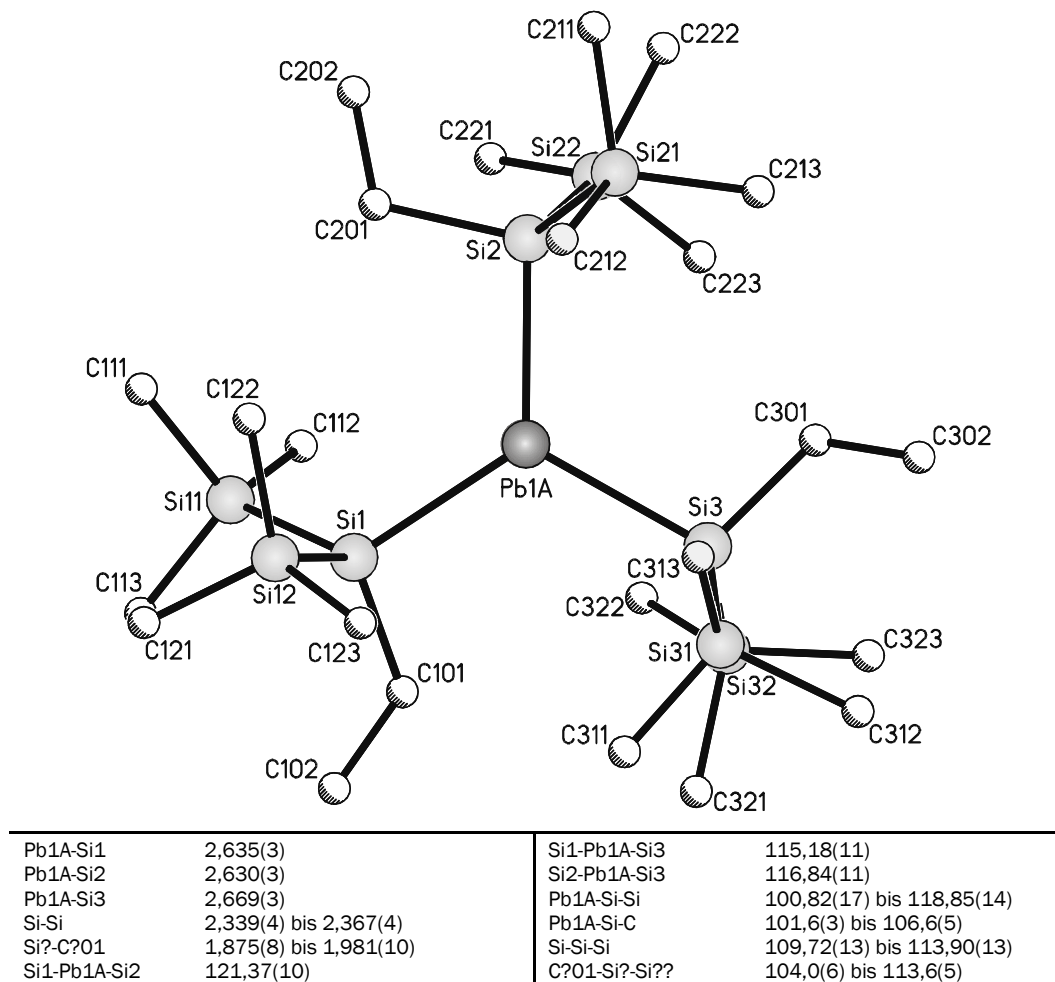


Abbildung 26. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **12**, Molekül A.ⁱⁱ

ⁱ MW: Mittelwert.

ⁱⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wird hier und im Folgenden auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Ein Molekül in der asymmetrischen Einheit weist jedoch eine abweichende Konformation der Silylsubstituenten auf. Hierbei zeigt eine Ethylgruppe deutlich aus der Si1-Si2-Si3-Ebene in Richtung des Bleizentrums heraus. Sterische Wechselwirkungen scheinen sich dennoch auf die Ethylgruppen relativ stark auszuwirken, was sich in der starken Streuung (0,106 Å) und der Größe der Si-C-Bindungslängen zeigt. Die längste Si-C-Bindung ist 1,981 Å lang.

B.4.4 EPR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (12)

Das Lösungsspektrum von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (12) [Abbildung 27] zeigt zwei breite Signale bei großen g-Werten. Bei dem kleineren Signal handelt es sich um die Tieffeldkomponente aus der ^{207}Pb -Hyperfeinaufspaltung, die entsprechende Hochfeldkomponente ist in dem Spektrum nicht zu sehen. Modellieren lässt sich dieses Spektrum unter Annahme stark anisotroper Rotation: einer schnellen Rotation um die in Lösung näherungsweise vorhandene „C₃“-Achse (Rate: $75 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$) [Abbildung 26] und eine langsamere Rotation um alle dazu senkrechten Achsen (Rate: $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$).

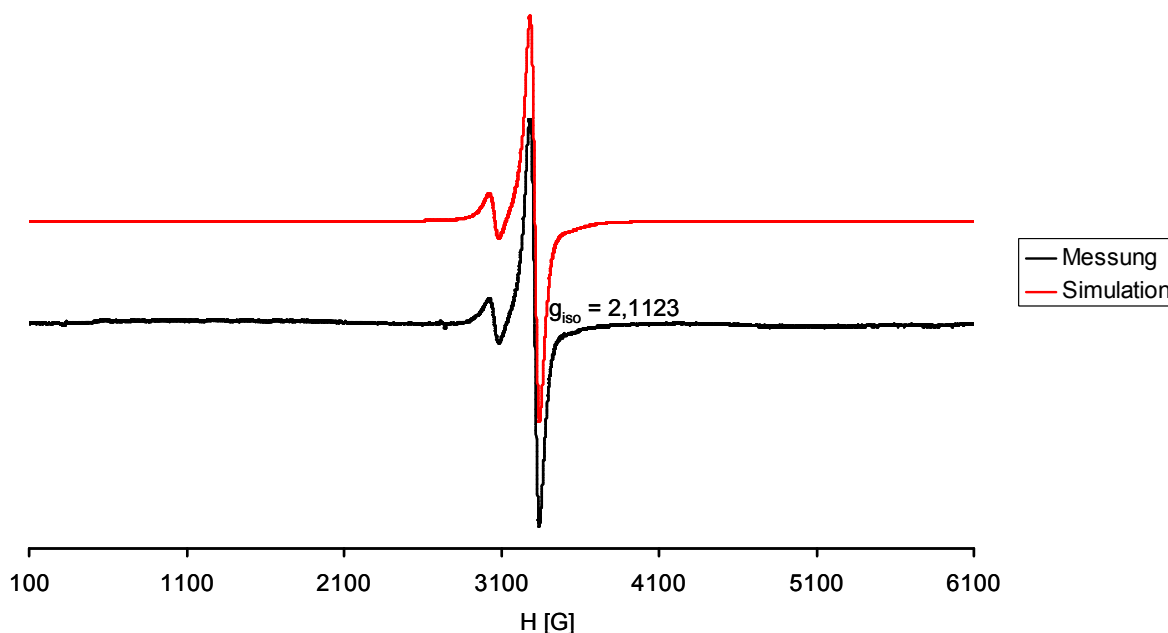


Abbildung 27. EPR-Spektrum und Simulation von **12** in einem Alkangemisch bei 291 K. Hyperfeinaufspaltung (nur Tieffeldkomponente sichtbar): $A(^{207}\text{Pb}) = [280,3; 280,3; 910,3] \text{ G}$, $a(^{207}\text{Pb}) = 490,3 \text{ G}$.

Das an einem glasartig erstarrten Alkangemisch gemessene Spektrum von **12** weist erwartungsgemäß axiale Symmetrie auf [Abbildung 28]. Der stark anisotrope g-Tensor und der große isotrope g-Wert sprechen für eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung am Bleiatom. Die Anisotropie der g-Werte ist stärker und der isotrope g-Wert größer als bei den bislang nachgewiesenen transienten Alkylbleiradikalen [Tabelle 23]. Die große Breite der Signale resultiert wahrscheinlich unter anderem aus einer beschleunigten Relaxation, basierend auf der starken Spin-Bahn-Kopplung. Ein weiterer Beitrag zur Linienbreite könnte aus nicht aufgelösten Kopplungen zu den 69 Protonen resultieren. Bei diesem Spektrum sieht man sowohl das Tieffeld-, als auch das Hochfeldsignal aus der ^{207}Pb -Hyperfeinaufspaltung. Sie liegen bezogen auf das Hauptsignal wegen 2. Ordnungseffekte unsymmetrisch zu hohem Feld verschoben. Insbesondere die Tieffeldkomponente der Hyperfeinkopplung zeigt zudem eine Schulter, die bei der Simulation durch eine zweite Spezies Rechnung getragen wurde. Diese unterscheidet sich lediglich in der Hyperfeinwechselwirkung des Bleis in der dritten Tensorkomponente, der Komponente entlang der „C₃“-Achse. Möglicherweise sind zwei unterschiedliche Konformationen der Silylsubstituenten von **12** eingefroren. Ein Indiz hierfür ist das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Konformeren im Kristall von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$. Von den drei symmetrieunabhängigen Molekülen weisen zwei eine propeller- oder schaufelradartige Konformation auf [Abbildung 26]. Bei dem dritten Molekül zeigt eine der drei Ethylgruppen senkrecht aus der „Si₃-Ebene“ heraus in Richtung des Bleiatoms. Die nahezu planare Geometrie von **12** lässt auf einen geringen s-Charakter des SOMO schließen, was zu einem kleinen Beitrag des Fermi-Kontakt-Terms zur Hyperfeinwechselwirkung und letztlich zu einer vergleichsweise kleinen Kopplung führt [$a(^{207}\text{Pb}) = 628,1 \text{ G}$];^[111, 39b, 112] der entsprechende A-Tensor ist stark anisotrop. Die gefundenen Hyperfeinkopplungen für transiente Alkylbleiradikale, bei denen ein ausnahmslos pyramidal Bau vorhergesagt wurde, sind erwartungsgemäß deutlich größer [1800–2300 G] [Tabelle 23].

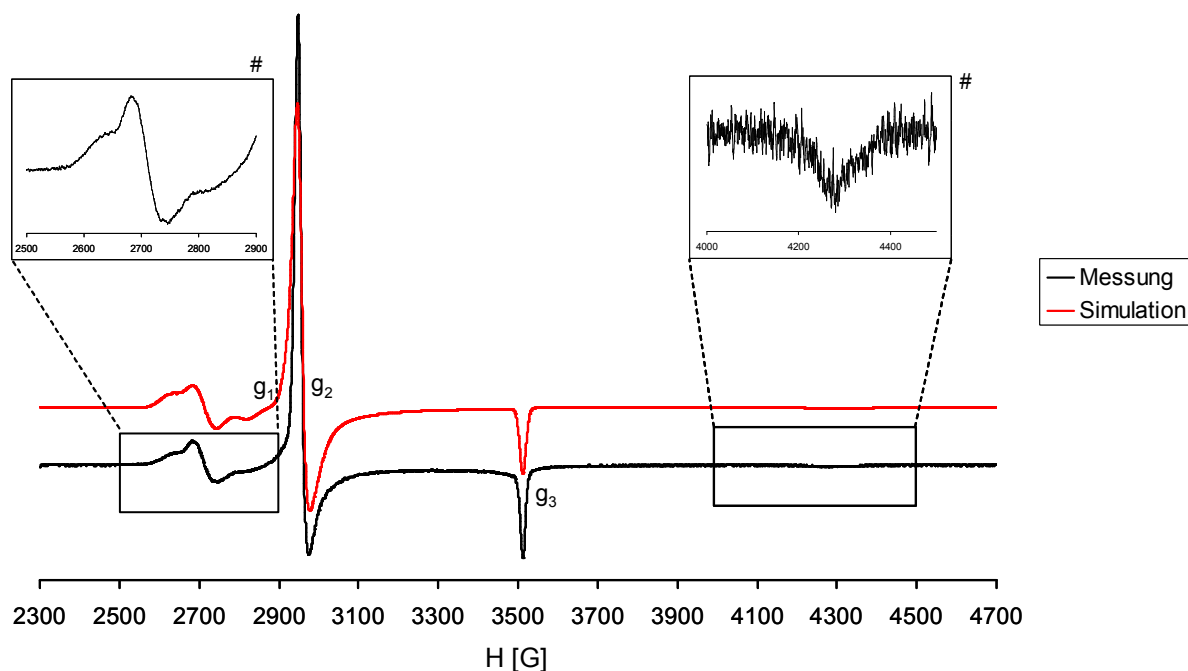
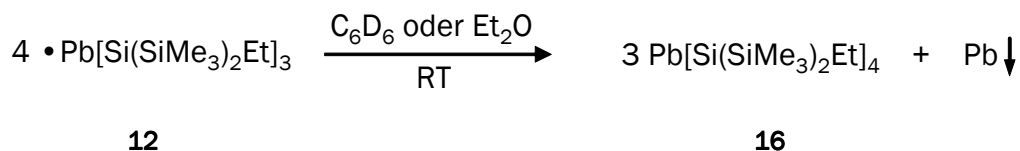


Abbildung 28. EPR-Spektrum und Simulation von **12** in einem glasartig erstarrten Alkangemisch bei 20 K. $[g_1; g_2; g_3] = [2,2456; 2,2446; 1,8878]$, $g_{\text{iso}} = 2,1260$; #: Hyperfeinaufspaltung: 2 Komponenten: $A(^{207}\text{Pb}) = [153,2; 138,6; 1441,5]$ G, $a(^{207}\text{Pb}) = 577,8$ G (80 %); $A(^{207}\text{Pb}) = [153,2; 138,6; 1592,5]$ G, $a(^{207}\text{Pb}) = 628,1$ G (20 %).

B.4.5 Untersuchung der thermischen Stabilität von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**)

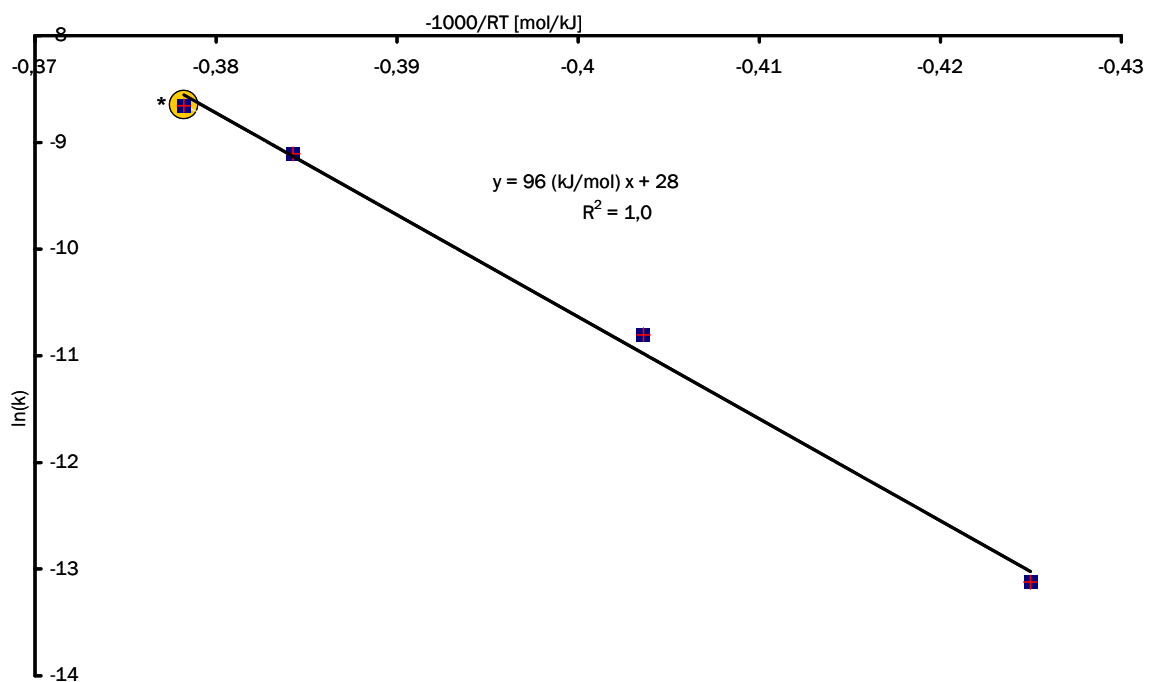
Die NMR-spektroskopische Untersuchung der thermischen Stabilität von **12** in Lösung zeigt, dass **12** in einer Disproportionierung, als Reaktion erster Ordnung, glatt zu elementarem Blei und $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (**16**)ⁱ zerfällt [Schema 25].



Schema 25.

ⁱ Eine genaue Beschreibung von **16** erfolgt weiter unten.

Die Halbwertszeit von **12** beträgt bei 25 °C 8,5 h in Deuterobenzol. Die ermittelte Aktivierungsenergie für den Zerfall wurde mit 96 kJ/mol bestimmt [Schema 26]. Quantenmechanische Berechnungen an Modellsystemen (B.4) ergeben, dass die ermittelte Aktivierungsenergie der Dissoziationsenergie einer Pb-Si-Bindung entspricht. Somit scheint der Zerfall von **12** in $\bullet\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ und das transiente Plumblylen $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein.



Schema 26. Arrhenius-Diagramm des Zerfalls von **12**.ⁱ

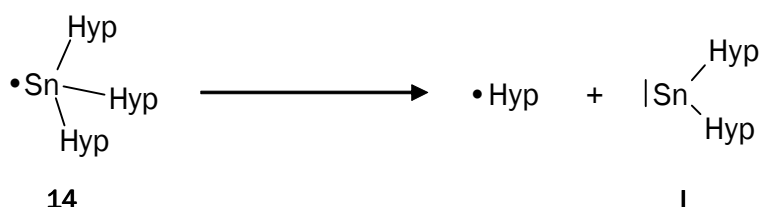
ⁱ Die Messpunkte wurden NMR-spektroskopisch ermittelt, außer Messpunkt „*“, der EPR-spektroskopisch ermittelt wurde.

B.4.6 Synthese von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**14**)

SnHyp_3 (**14**) lässt sich in Analogie zu **12**, jedoch in einer Eintopfreaktion synthetisieren und isolieren [analog zu: Schema 22, Schema 23]. Hierbei wird zunächst KSnHyp_3 aus $\text{Sn}[\text{OC}_6\text{H}_3\text{t-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ und KHyp (1:3) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether hergestellt und durch nochmalige Zugabe von $\text{Sn}[\text{OC}_6\text{H}_3\text{t-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ bei gleicher Temperaturführung zu **14** oxidiert. **14** kristallisiert aus der braunen Reaktionslösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ als braune Nadeln, die bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ über längere Zeit stabil sind.

NMR-Spektren des Produkts zeigen immer geringe Mengen von SnHyp_2 (I). Einerseits ist SnHyp_2 ein mögliches Nebenprodukt bei der Synthese, andererseits ist seine Entstehung beim Zerfall von **14** durch Abspaltung von $\bullet\text{Hyp}$ denkbar, da geringe Mengen von $\bullet\text{Hyp}$ immer in den EPR-Spektren nachweisbar sind (s.u.) [Schema 27].

Das UV-Vis-Spektrum zeigt nahe dem sichtbaren Bereich zwei Absorptionsbanden: 343 nm ($1,46 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 457 nm ($108\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh). Bei der langwelligen Absorption wird es sich, ähnlich zu **12**, um einen verbotenen $n\text{-}\sigma^*$ -Übergang handeln, der vermutlich durch die leicht pyramidale Geometrie des Radikals und der damit einhergehenden Beteiligung der 5s- und 5p-Orbitale des Zinns an den Bindungen zu einem erlaubten Übergang wird. Die geringere Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zu Blei ist wahrscheinlich für die geringere Intensität des Übergangs bei **14** verantwortlich.



Schema 27.

B.4.7 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**14**)

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**14**) und ein kokristallisiertes Molekül Diethylether.ⁱ Wie Verbindung **12** weist **14** einen annähernd planaren Bau auf (Si-Sn-Si-Winkelsumme: 354°) [Abbildung 29]. Die bei B.4.3 bereits erwähnten tetrelatomzentrierten Radikale $[\text{E}(\text{SiMe}_2\text{-Bu}_2)_3]$, E = (Si, Ge)^[38], Sn^[46] sind mit Si-E-Si-Winkelsummen von 360° hingegen vollkommen planar.

ⁱ Hier wird sich wegen nur geringfügig abweichender Strukturparameter lediglich auf Molekül A bezogen.

Das SOMO besitzt wahrscheinlich einen hohen p-Charakter, so dass entsprechend das stärker kontrahierte 5s-Orbital des Zinns stark an den Sn-Si-Bindungen beteiligt sein muss. Dies zeigt sich an den im Vergleich zu Sn₂Hyp₄ (**I***)^[64] und Na(Toluol)SnHyp₃ (**V**)^[34] kürzeren Sn-Si-Bindungslängen [Mittelwert(Sn-Si): 2,645 Å (**14**), 2,672 Å (**I***), 2,704 Å (**V**)]. Diese sind wegen der größeren Substituenten bei **14** etwas länger als bei Sn[SiMet-Bu₂]₃ (Mittelwert(Sn-Si): 2,618 Å).^[46] Es lässt sich auch feststellen, dass wegen der größeren Hypersilylsubstituenten und der geringeren s-Orbital-Kontraktion bei Zinn die Sn-Si-Bindungen in **14** im Mittel die gleiche Länge wie die Pb-Si-Bindungen in Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (**12**) (Mittelwert(Pb-Si): 2,645 Å) aufweisen. Auch hier ordnen sich die Silylsubstituenten in einer „gestaffelten“ Konformation um das Zinnzentrum an (s. Verbindung **12**).

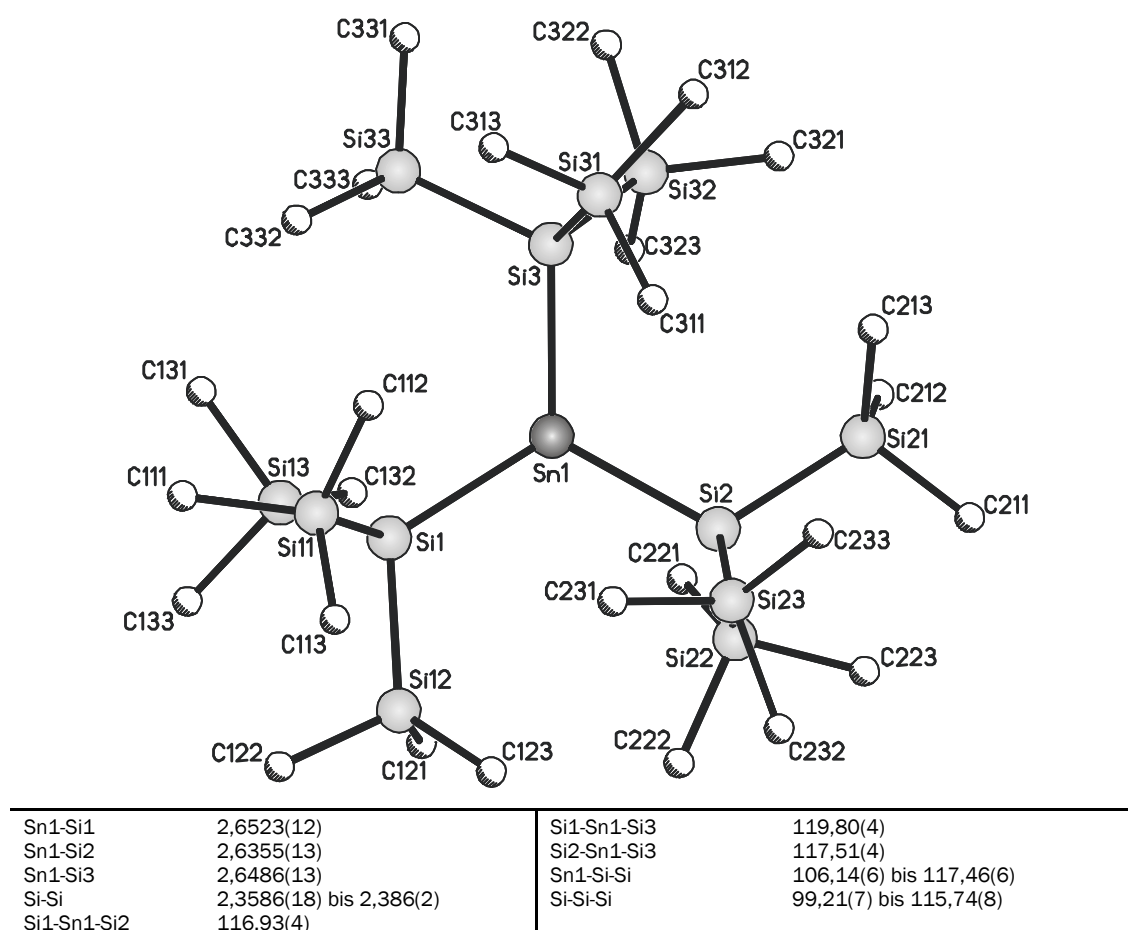


Abbildung 29. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **14**, Molekül A.

Tabelle 22. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **14** mit 0,5 Et₂O.

Summenformel	C ₂₉ H ₈₆ O _{0,5} Si ₁₂ Sn	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	898,75	Daten/Parameter	26555 (+0) / 766
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,725
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0503 / 0,1786
Raumgruppe	P2 ₁ /c	wR2	0,0816 / 0,1013
Metrik [Å, °]			
a	25,8622(17)	α	90
b	23,1648(15)	β	111,031(4)
c	19,3821(14)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

B.4.8 EPR-spektroskopische Untersuchungen von Sn[Si(SiMe₃)₃]₃ (14**)**

Das Lösungsspektrum von SnHyp₃ (**14**) [Abbildung 30] weist ein relativ schmales Hauptsignal sowie aus der Sn-Hyperfeinaufspaltung resultierende Signale auf, bei denen die Beiträge der beiden Zinn-Isotopomere (¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn) überlagern. Der vergleichsweise große g-Wert liegt dennoch im Bereich von denen bisher bekannter Zinnradikale [Tabelle 23]. Neben dem Zinnradikal **14** befindet sich auch das siliciumzentrierte Radikal •Hyp in Lösung, was wahrscheinlich beim Zerfall von **14** [Schema 27] entsteht. Analog zu Verbindung **12** wurde bei der Simulation des Spektrums eine anisotrope Rotation angenommen: schnelle Rotation um die „C_{39 s⁻¹) und langsamere Rotation um alle dazu senkrechten Achsen (2,2·10⁹ s⁻¹).}

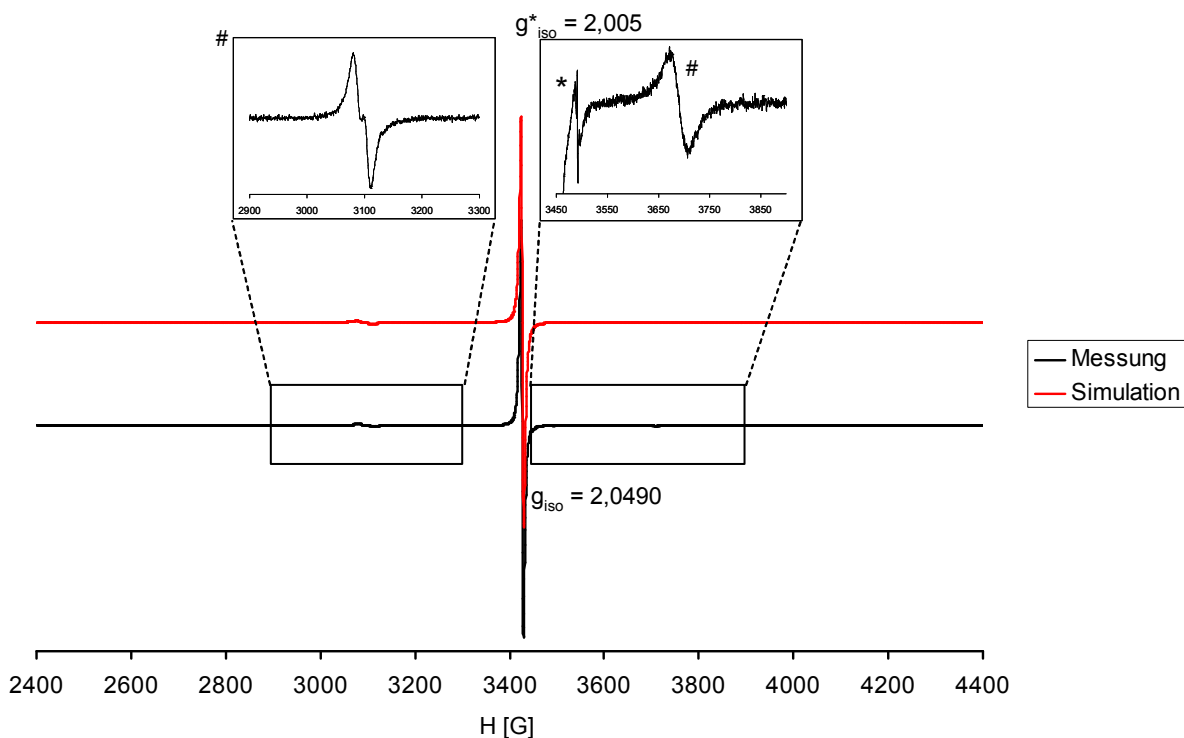


Abbildung 30. EPR-Spektrum und Simulation von **14** in einem Alkangemisch bei 291 K. #: Hyperfeinaufspaltung: $A(^{117}\text{Sn}) = [362,9; 362,9; 1077,6]$ G, $a(^{117}\text{Sn}) = 601,1$ G, $A(^{119}\text{Sn}) = [389,0; 389,0; 1125,3]$ G, $a(^{119}\text{Sn}) = 634,4$ G; *: •Hyp: $a(^{29}\text{Si-}\alpha) = 62,44$ G, $a(^{29}\text{Si-}\beta) = 3,28$ G.ⁱ

Das Spektrum der glasartig erstarrten Probe von **14** in einem Alkangemisch zeigt analog zu $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**) axiale Symmetrie [Abbildung 31]. Bei der Sn-Hyperfeinaufspaltung lässt sich eine Separierung der Signale der beiden Sn-Isotopomere (^{117}Sn , ^{119}Sn) erkennen, die bei der Komponente im hohen Feld deutlicher ausgeprägt ist. Auch hier liegen die Signale der Hyperfeinaufspaltung analog zu **12** wegen 2. Ordnungseffekte unsymmetrisch ins hohe Feld verschoben vor. Wie bei Verbindung **12** ist der g-Tensor stark anisotrop, jedoch ist die Anisotropie, wegen geringerer Spin-Bahn-Kopplung am Zinn, geringer. Der g-Tensor ist leicht anisotroper als bei anderen einkernigen Zinnradikalen. Der isotrope g-Wert ist nahezu identisch zu dem der von *Sekiguchi et al.* vorgestellten Verbindung $\text{Sn}[\text{SiMet-Bu}_2]_3$,^[46] aber deutlich größer als die der anderen in Tabelle 23 aufgeführten Zinnradikale. Die schwächere Spin-Bahn-Kopplung am Zinn führt zu einer langsameren Relaxation, was die Signalbreite verringert. Die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten [$a(^{117}\text{Sn})$, $a(^{119}\text{Sn})$] sind ausgesprochen klein. Wie bereits bei Verbindung **12** besprochen, deutet der nahezu planare Bau des Moleküls auf einen hohen p-Charakter

ⁱ * kennzeichnet das Si-zentrierte Radikal •Hyp.

des ungepaarten Elektrons hin, was zu einem geringen Fermi-Kontakt-Term führt und schließlich zu kleinen Sn-Hyperfeinwechselwirkungskonstanten. Somit reiht sich Verbindung **14** bezüglich der Sn-Kopplungskonstanten zwischen dem planaren Radikal $\text{Sn}[\text{SiMet-Bu}_2]_3$ ($a(\text{Sn}) = 329 \text{ G}$) und den anderen Radikalen, für die ein pyramidal Bau prognostiziert wurde, mit deutlichem Abstand ($a(\text{Sn}) = 1500\text{--}3400 \text{ G}$), ein [Tabelle 23]. Die A-Tensoren sind wie bei dem Bleiradikal **12** sehr anisotrop.

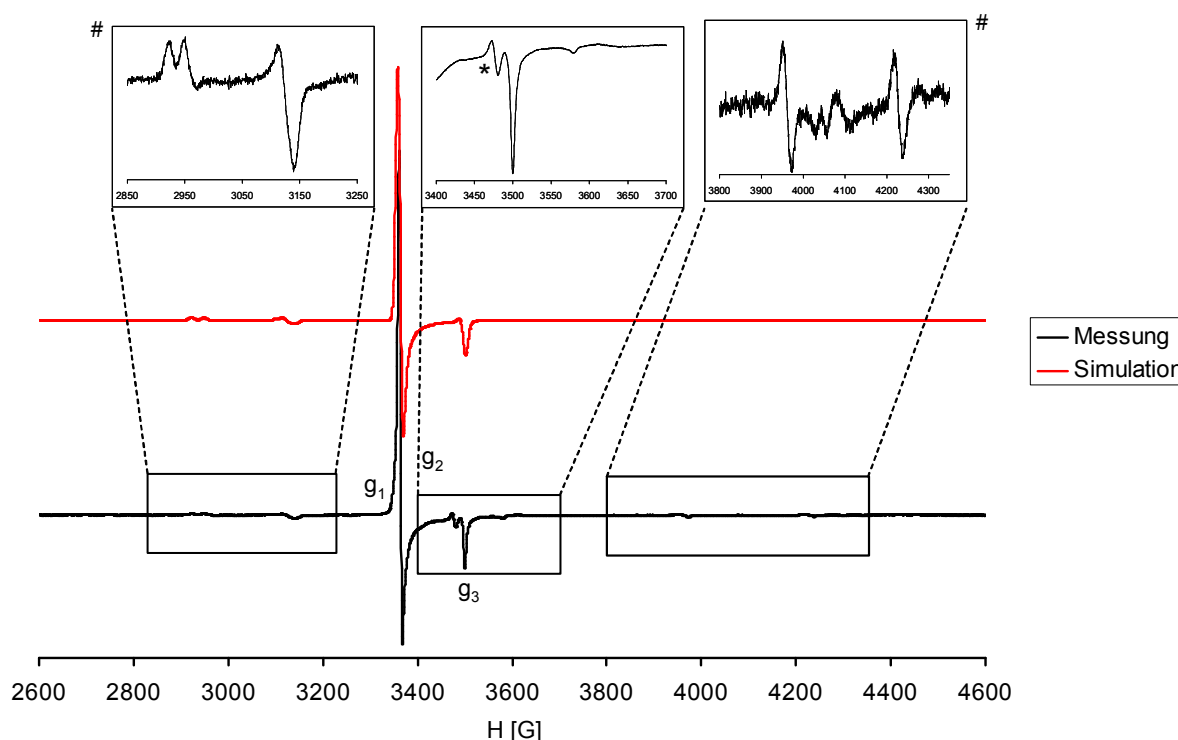
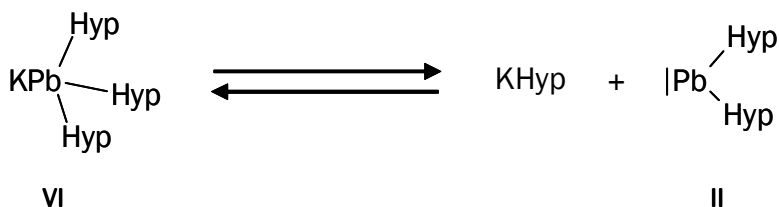


Abbildung 31. EPR-Spektrum und Simulation von **14** in einem glasartig erstarrten Alkangemisch bei 20 K. [g_1 ; g_2 ; g_3] = [2,0743; 2,0738; 1,991] G, $g_{\text{iso}} = 2,0464 \text{ G}$; #: Hyperfeinaufspaltung: $A(^{117}\text{Sn}) = [362,9; 362,9; 1077,6] \text{ G}$, $a(^{117}\text{Sn}) = 601,1 \text{ G}$, $A(^{119}\text{Sn}) = [380,0; 380,0; 1125,3] \text{ G}$, $a(^{119}\text{Sn}) = 628,4 \text{ G}$; *: •Hyp.

B.4.9 Synthese von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**15**)

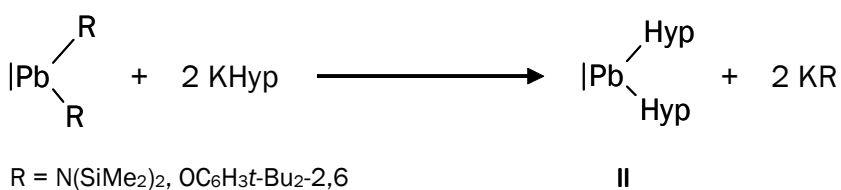
$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**15**) lässt sich wie die anderen beiden Radikale über eine Oxidation von KPbHyp_3 [35] durch $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ oder $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (Verhältnis 1:2) in Diethylether oder Tetrahydrofuran bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Jedoch ließ sich **15** bisher nicht isolieren, da KPbHyp_3 mit PbHyp_2 und KHyp im Gleichgewicht vorzuliegen scheint [Schema 28]. Das eigentlich als Oxidationsmittel vorgesehene $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ reagiert hierbei bevorzugt mit KHyp in einer Metathese zu PbHyp_2 und $\text{K}(\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6})$ [Schema 29]. So konnte aus dieser Reaktion lediglich PbHyp_2 als Hauptverbindung isoliert werden; es kristallisierte dabei erstmals als THF-Addukt $\text{Hyp}_2\text{Pb-THF}$ (**17**) (s.u.). Für das Vorhandensein des Gleichgewichts zwischen KPbHyp_3 (**VI**) und PbHyp_2 sprechen die

recht breiten Signale in NMR-Spektren von **VI**. Versuche Verbindung **15** über eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten von **VI** durch Koordination des Kaliumions mit Dibenzo-18-Krone-6 [DB-18-K-6] und der Zurückdrängung der Metathesereaktion, in größeren Ausbeuten zu erhalten, schlugen fehl.



Schema 28.

Auch eine nachträgliche Abtrennung des durch die Konkurrenzreaktionen entstandenen Plumbylens war nicht möglich. Hierzu wurde versucht, durch Zugabe der Lewis-Basen Ammoniak und 2,2'-Bipyridin schwerlösliche Addukte des Plumbylens zu erhalten.^[113, 114] Auf $\text{Hyp}_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (**18**), welches hier isoliert wurde, soll weiter unten eingegangen werden. Alternativ zu $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ wurde auch $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ als Oxidationsmittel eingesetzt. Jedoch war es nicht möglich **15** zu isolieren. Stattdessen wurde neben PbHyp_2 ein neues Plumbanid $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{PbHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**19**) (s.u.) isoliert. Die Primärreaktion scheint auch hier die bekannte Metathese von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit KHyp zu sein [Schema 29].



Schema 29.

Die Bildung von (**19**) kann man sich schließlich über die Addition des bei der Metathese entstandenen Kaliumamids $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ an PbHyp_2 erklären. Weiterhin wurde, wie zur Synthese von **12**, 2,6-Di-*tert*-butylphenol [$\text{HOC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}$] als potenzielles Oxidationsmittel eingesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die bei der Synthese von **12** als Nebenreaktion auftretende Nebenreaktion Protolyse hier die Hauptreaktion ist. Es bilden sich im Verhältnis 1:1 PbHyp_2 und Hypersilan H-Hyp, wahrscheinlich als Folge des oben beschriebenen Gleichgewichts [Schema 28], wobei letztlich Kaliumhypersilanid mit Phenol in einer Protolyse reagiert [Schema 30].



Ar = C₆H₃-2,6-*t*-Bu₂

Schema 30.

Schließlich wurde versucht das Plumbanid K(DB-18-K-6)PbHyp₃ mit elementarem Iod zu oxidieren. Die Reaktion verläuft jedoch nach einem anderen Muster, und es bildet sich das Iodoplumbanid [(K[DB-18-K-6]{THF})₃][Pb{Si(SiMe₃)₃}₂I]₂ (**20**), mit einem außergewöhnlichen Kation als Hauptprodukt (s.u.).

Ein weiteres Problem stellt die geringe thermische Stabilität von **15** dar. Hinweise dafür lieferten die EPR-spektroskopischen Untersuchungen (s.u.). Der Zerfall von **15** scheint analog zu SnHyp₃ (**14**) über die Abspaltung von •Hyp und Bildung von PbHyp₂ [analog zu Schema 27] zu laufen. Neueste Untersuchungen zeigen, dass **15** in geringen Mengen bereits in Lösungen von PbHyp₂ vorhanden ist.^[115] Der Zerfall von PbHyp₂ führt zur Bildung von elementarem Blei und Hyp-Hyp.^[56] Die Abspaltung von •Hyp von PbHyp₂ und anschließende Addition an noch vorhandenes Plumbylen würde das Entstehen des Bleiradikals **15** in Lösungen von Hypersilylplumbylen erklären.

B.4.10 EPR-spektroskopische Untersuchung von Pb[Si(SiMe₃)₃]₃ (**15**)

Das EPR-Spektrum einer Alkanlösung von **15** zeigt ein sehr breites Signal (ca. 150 G) mit $g_{\text{iso}} = 2,0984$. Von den entsprechenden Signalen der ²⁰⁷Pb-Hyperfeinaufspaltung sieht man wie bei **12** Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ nur die Tieffeldkomponente, so dass auch hier für die erfolgreiche Simulation des Spektrums eine anisotrope Rotation wie bei **12** und **14** angenommen werden musste. Der *g*-Wert des Bleiradikals ist vergleichbar mit dem von **12**. Als intensives, scharfes Signal erscheint auch hier die Resonanz des Silylradikals •Hyp. Im Vergleich zur homologen Zinnverbindung ist die relative Konzentration von •Hyp wesentlich höher, was ein Indiz für einen schnelleren Zerfall von PbHyp₃ analog zu Schema 27 ist.ⁱ

ⁱ Genaue kinetische Untersuchungen des Zerfalls der Radikale EHyp₃ (E = Sn, Pb) stehen noch aus.

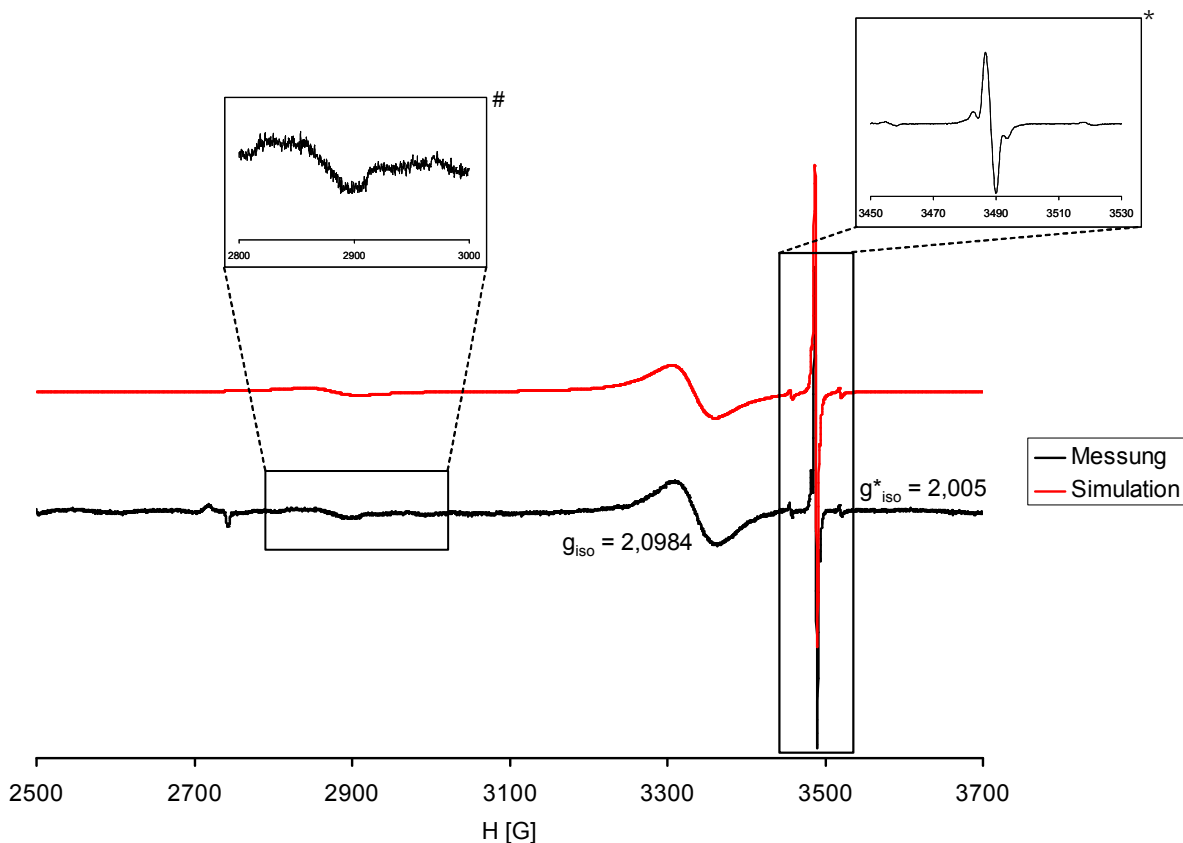


Abbildung 32. EPR-Spektrum und Simulation von **15** in einem Alkangemisch bei 291 K. #: Hyperfeinaufspaltung (nur Tieffeldkomponente sichtbar): $A(^{207}\text{Pb}) = [500; 500; 1470,3]$ G, $a(^{207}\text{Pb}) = 823$ G; *: •Hyp: $a(^{29}\text{Si}-\alpha) = 62,44$ G, $a(^{29}\text{Si}-\beta) = 3,28$ G.

Das an einem glasartig erstarrten Alkangemisch gemessene Spektrum von Verbindung **15** weist wiederum axiale Symmetrie auf. Der g-Tensor zeigt eine geringere Anisotropie als der von **12**, jedoch eine immer noch vergleichsweise große zu den übrigen Bleiradikalen [Tabelle 23]. Der g-Wert ist vergleichbar mit dem von **12**. Von der ^{207}Pb -Hyperfeinaufspaltung sieht man nur die Tieffeldkomponente. Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante [$a(^{207}\text{Pb}) = 965,5$ G] beträgt ungefähr das 1,7-fache der von Verbindung **12**. Dennoch ist sie merklich kleiner als die der übrigen untersuchten Bleiradikale. Diese Tatsache spricht für eine pyramidalere Geometrie von **15** im Vergleich zu **12**. Der $A(^{207}\text{Pb})$ -Tensor ist wie bei dem anderen vorgestellten Bleiradikalen (**12**) stark anisotrop. Zu einem Anteil von 15 % befindet sich eine unbekannte bleizentrierte radikalische Spezies in der Probe mit geringerer Anisotropie des g-Tensors als **15**.

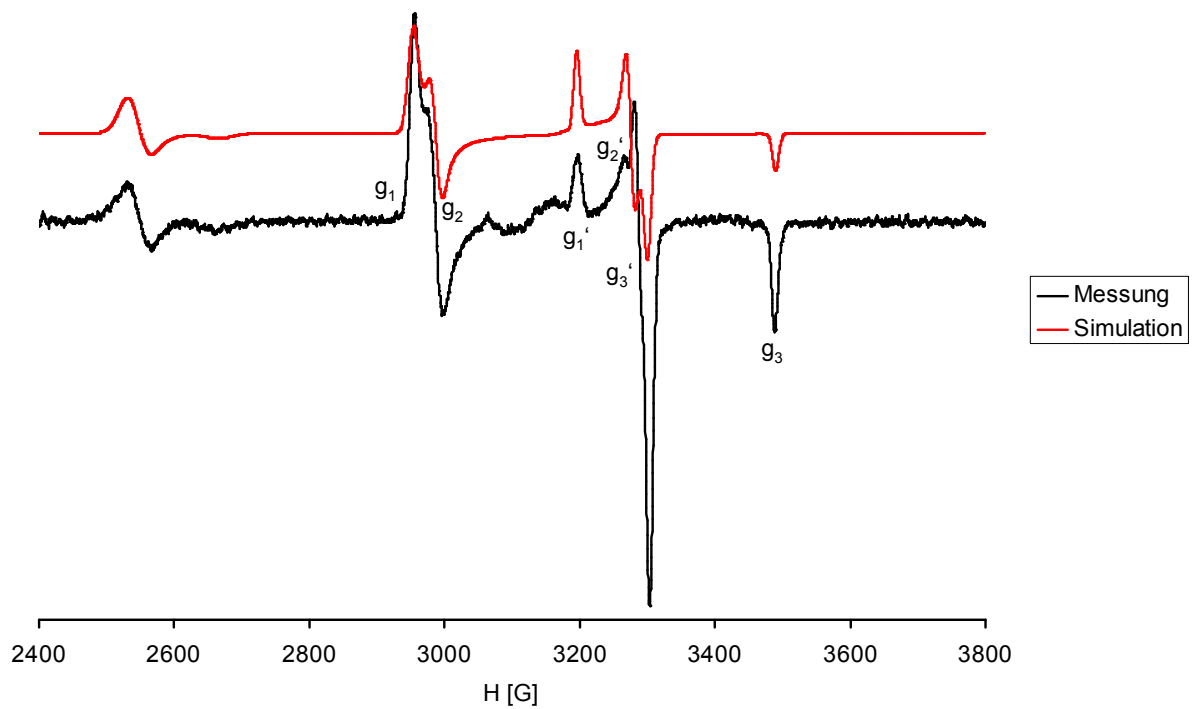


Abbildung 33. EPR-Spektrum und Simulation von **15** in einem glasartigem Alkangemisch bei 20 K. [g_1 ; g_2 ; g_3] = [2,2365; 2,213; 1,8928], $g_{\text{iso}} = 2,114$; Hyperfeinaufspaltung (nur Tieffeldkomponente sichtbar): $A(^{207}\text{Pb}) = [703,3; 743,3; 1450,0]$ G, $a(^{207}\text{Pb}) = 965,5$ G; unbekanntes bleizentriertes Radikal: [g_1' ; g_2' ; g_3'] = [2,2456; 2,2446; 2,067].

Tabelle 23. EPR-spektroskopische Daten einiger Zinn- und Bleiradikale vom Typ ER₃.

Verbindung	g_{iso}	$g_{ }$	g_{\perp}	a(E) [G]	Referenz
SnMe ₃	2,0163	1,9950	2,0270 ⁱ	1530 (¹¹⁷ Sn); 1611 (¹¹⁹ Sn)	[109]
Sn[CH(SiMe ₃) ₂] ₃	2,0094	1,994	2,016	1698 (¹¹⁷ Sn); 1776 (¹¹⁹ Sn)	[102]
Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₃	1,9912			3176 (¹¹⁷ Sn); 3426 (¹¹⁹ Sn)	[103]
SnMes ₃	2,0086				[116]
SnAr ^{Wa} ₃	2,0012			1756 (¹¹⁷ Sn); 1827 (¹¹⁹ Sn)	[117]
Sn[SiMet-Bu ₂] ₃	2,0482			329 (¹¹⁷ Sn, ¹¹⁹ Sn)	[46]
SnHyp ₃ (14)	2,046	1,991	2,074	601,1 (¹¹⁷ Sn); 628,4 (¹¹⁹ Sn)	diese Arbeit
PbMe ₃	2,0389	1,9139	2,1014 ⁱ	1,85·10 ³ (²⁰⁷ Pb)	[109]
	2,0416 ⁱⁱ	1,9139	2,1055	2263 (²⁰⁷ Pb)	[110]
PbEt ₃	2,0287 ⁱⁱ	1,904	2,091	1810 (²⁰⁷ Pb)	[110]
PbEbt ₃ ⁱⁱⁱ (12)	2,1260	1,8878	2,2451	577,8 (²⁰⁷ Pb)	diese Arbeit
PbHyp ₃ (15)	2,114	1,8928	2,224	965,5	diese Arbeit
Zum Vergleich:					
Si[SiMet-Bu ₂] ₃	2,0056			58 (²⁹ Si)	[38]
Ge[SiMet-Bu ₂] ₃	2,0229			20 (⁷³ Ge)	[38]

B.4.11 Quantenmechanische Berechnungen zu einkernigen tetrelzentrierten Radikalen

Bei den bisher strukturell charakterisierten einkernigen tetrelzentrierten Radikalen vom Typ ER₃ handelt es sich ausschließlich um silylsubstituierte Radikale [E(SiMet-Bu₂)₃, E = Si–Sn, s.o.: PbEbt₃ (**12**), SnHyp₃ (**14**)].^[38, 46] Diese weisen alle ein nahezu planares ESi₃-Grundgerüst auf. Die an einfachen Modellsystemen E(SiH₃)₃ [E = Si–Pb], Pb(E'H₃)₃ [E' = C–Pb] und Pb[Si(SiH₃)₃]₃ durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen zeigen, dass die Molekülgeometrie zum einen vom Zentralatom und zum anderen von den Substituenten abhängt. In der Reihe E(SiH₃)₃ nimmt der Grad der Pyramidalisierung des E-Si₃-Gerüsts wegen der zunehmenden ns-np-Orbitalseparierung von Silicium bis Blei mit dem zunehmenden s-Charakter des SOMO deutlich zu. Weiterhin nehmen die

ⁱ Mittelwert von g_{xx} und g_{yy} .

ⁱⁱ gewichteter Mittelwert von $g_{||}$ und g_{\perp} .

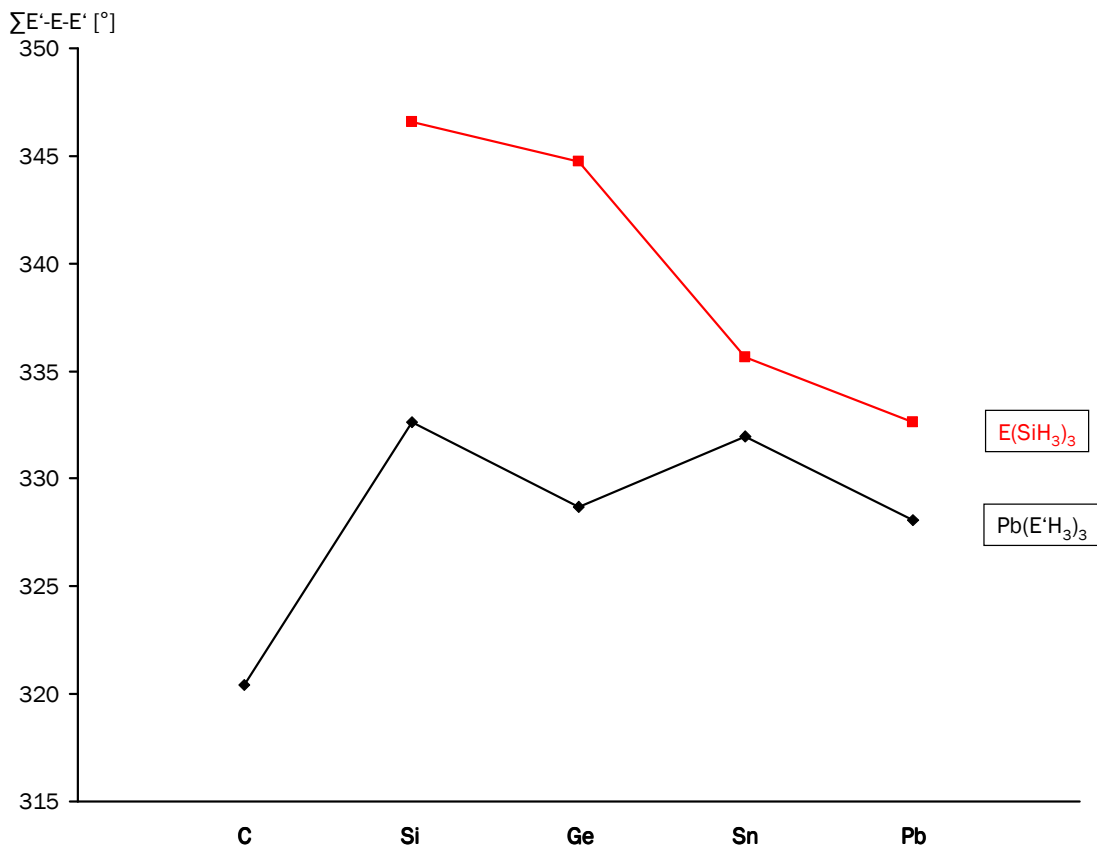
ⁱⁱⁱ Ebt = Si(SiMe₃)₂Et.

sterischen Wechselwirkungen der Substituenten mit der zunehmenden Größe des Zentralatoms bis zum Blei hin ab, was sich in gleicher Weise auf die Geometrien auswirkt [Tabelle 24, Schema 31]. Der Vergleich der Substituenten $E'H_3$ [$E' = C-Pb$] zeigt, wenn auch nicht besonders ausgeprägt, dass das silylsubstituierte System das flachste PbE'_3 -Grundgerüst besitzt [Schema 31, Tabelle 24]. Eine offensichtliche Korrelation zwischen dem s-Charakter des SOMO und der Pyramidalität der PbE'_3 -Gerüste scheint auf den ersten Blick nicht zu bestehen, was der Vergleich von $Pb(CH_3)_3$ ($\sum E'-Pb-E'$: $320,4^\circ$, s-Charakter: 71,4 %) und $Pb(PbH_3)_3$ ($328,1^\circ$, 78,7 %) deutlich zeigt. Man muss also darüberhinaus die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten berücksichtigen. Ein Maß für die sterischen Wechselwirkungen sind die $Pb-E'$ -Bindungslängen, wenn man näherungsweise davon ausgeht, dass der einzige Einfluss auf die Bindungslänge vom unterschiedlichen Raumbedarf der Substituenten stammt und unterschiedliche s-Orbital-Beiträge des zentralen Bleiatoms an den $Pb-E'$ -Bindungen vernachlässigt werden können. Beide Einflussgrößen lassen sich über den Quotienten $A_s/d(Pb-E')$ mit der Pyramidalisierung, ausgedrückt über die Winkelsumme $\sum E'-Pb-E'$, in Beziehung setzen [Schema 32].

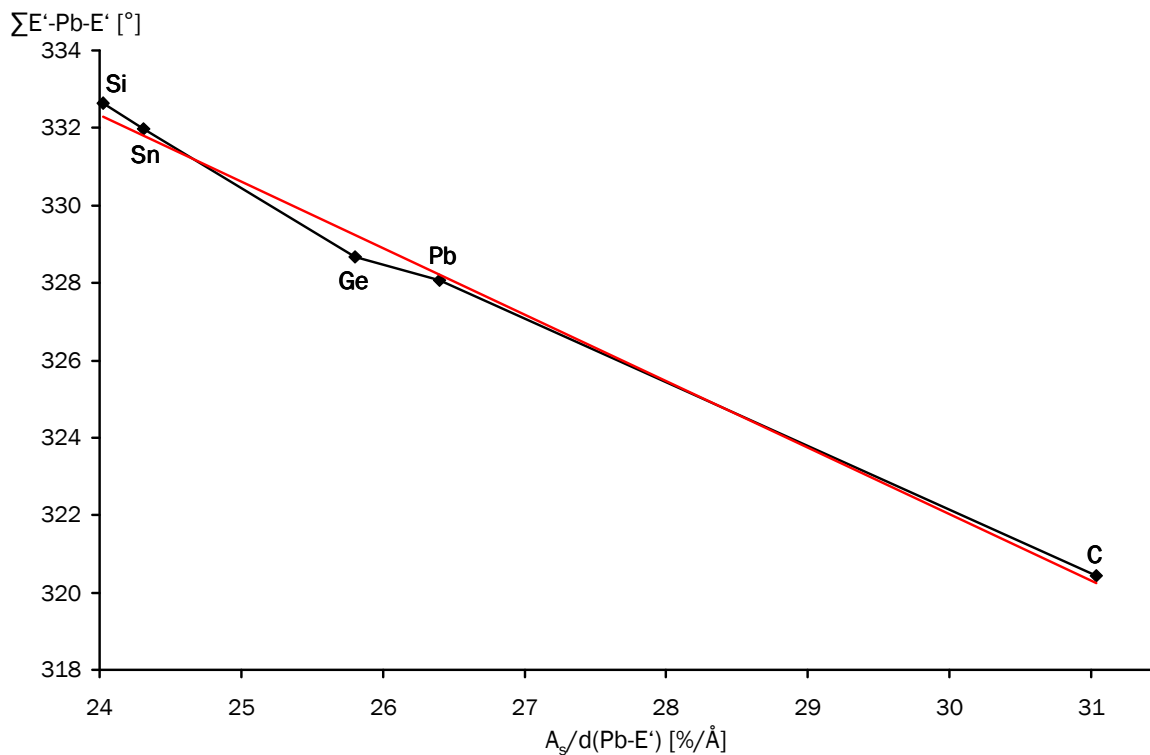
Tabelle 24. Ausgewählte Struktur- und elektronische Parameter der berechneten Gleichgewichtsgeometrien (C_{3v}) für $E(SiH_3)_3$ [$E = Si-Pb$], $Pb(E'H_3)_3$ [$E' = C-Pb$] und $Pb[Si(SiH_3)_3]_3$ (C_3).

Verbindung	E-R [Å]	R-E-R [°]	$\sum R-E-R$ [°]	s-Anteil des	
				SOMO A_s [%]	$A_s/d(Pb-E')$ [%/Å]
$Si(SiH_3)_3$	2,356	115,53	346,59	26,93	
$Ge(SiH_3)_3$	2,407	114,91	344,73	36,20	
$Sn(SiH_3)_3$	2,619	111,88	335,64	37,75	
$Pb(SiH_3)_3$	2,689	110,88	332,64	64,63	24,03
$Pb(CH_3)_3$	2,302	106,81	320,43	71,43	31,03
$Pb(GeH_3)_3$	2,747	109,56	328,68	70,87	25,80
$Pb(SnH_3)_3$	2,919	110,66	331,98	70,95	24,31
$Pb(PbH_3)_3$	2,980	109,36	328,08	78,68	26,40
$Pb[Si(SiH_3)_3]_3$	2,738	111,60	334,80	69,27	

Methode: $E(E'H_3)_3$: B3Lyp;^[118] H, C, Si, Ge: alle Elektronen, cc-pvdz (Dunning) Basis-Satz;^[118] $Pb[Si(SiH_3)_3]_3$: B3Lyp;^[119] H, Si: alle Elektronen, cc-pvdz (Dunning) Basis-Satz;^[119] Sn: quasirelativistisches Pseudopotential und dazugehörige Basis mit zusätzlicher Polarisations- und diffuser Funktion (4s4p1d)/[3s3p1d]-Basis;^[120] Pb: quasirelativistisches Pseudopotential und dazugehörige (5s5p2d)/[3s3p2d]-Basis.^[121]

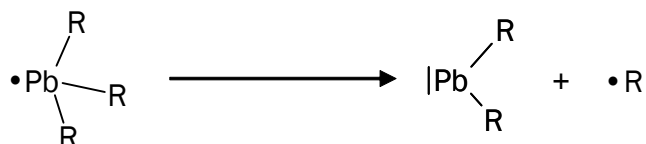


Schema 31. Veränderung der Si-E-Si-Winkelsumme von $E(\text{SiH}_3)_3$ [$E = \text{Si-Pb}$] (rot) und der E'-Pb-E'-Winkelsumme von $\text{Pb}(E'\text{H}_3)_3$ [$E' = \text{C-Pb}$] (schwarz).



Schema 32. Veränderung der E'-Pb-E'-Winkelsumme von $\text{Pb}(E'\text{H}_3)_3$ [$E' = \text{C-Pb}$] zum Verhältnis von $A_s/d(\text{Pb}-E')$ (A_s : s-Charakter des SOMO, $d(\text{Pb}-E')$: Pb-E'-Bindungsabstand) (schwarz) und Regressionsgerade (rot).

Der Zerfall des Radikals PbEbt_3 (**12**) verläuft in einer Disproportionierung unter Abscheidung von elementarem Blei und der Bildung des Plumbans PbEbt_4 (**16**). Die kinetischen Untersuchungen liefern für diesen Zerfall eine Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie (E_A) von 96 kJ/mol (B.4.5). Zur Untersuchung des möglichen Reaktionsverlaufs der Thermolyse wurde als möglicher geschwindigkeitsbestimmender Schritt die homolytische Spaltung einer Pb-Si-Bindung vermutet [Schema 33].



R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ = Ebt (**12**); SiH_3 , $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ (Modell).

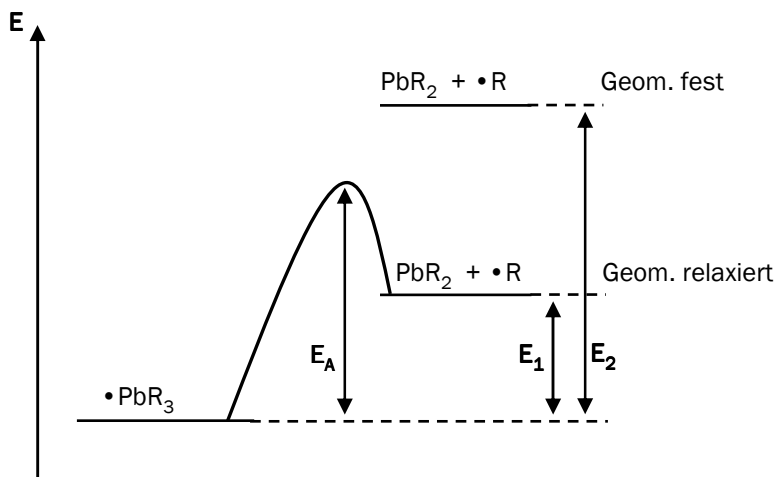
Schema 33.

Als untere Schranke (E_1) für die Aktivierungsenergie kann man die Bildungsenergie für die Bildung von PbR_2 und $\bullet\text{R}$ mit relaxierten Geometrien heranziehen [Schema 34]. Als obere Schranke (E_2) wurde die Energiedifferenz zwischen dem geometrieoptimierten Radikal $\bullet\text{PbR}_3$ und den Fragmenten PbR_2 und $\bullet\text{R}$, die die gleichen Geometrieparameter wie das Radikal aufweisen, angenommen. Zunächst wurde das Modellsystem $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_3$ untersucht. Die auf B3Lyp-Niveau ermittelte Energie ($E_1 = 109,2$ kJ/mol) für die Bildung des Radikals SiH_3 und des Plumbylens $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$ liegt merklich über der NMR-spektroskopisch ermittelten Aktivierungsenergie [Tabelle 25]. Durch das größere Modellsystem $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiH}_3)_3]_3$ werden die bei Verbindung **12** auftretenden sterischen Wechselwirkungen besser beschrieben und die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie ($E_A = 96$ kJ/mol) liegt nun zwischen den berechneten Energien E_1 (= 94,6 kJ/mol) und E_2 (= 110,8 kJ/mol), wodurch eine primäre homolytische Pb-Si-Bindungsspaltung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt höchstwahrscheinlich ist.

Tabelle 25. Berechnete Dissoziationsenergien von $\bullet\text{PbR}_3$ zu PbR_2 und $\bullet\text{R}$ [kJ/mol].

Verbindung	E_1	E_2
$\text{Pb}(\text{SiH}_3)_3$	109,3	
$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiH}_3)_3]_3$	94,6	110,8

Methode: s. Tabelle 24.

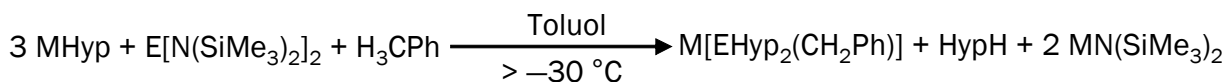


Schema 34. E_1 als untere und E_2 als obere Schranke für die Aktivierungsenergie E_A .

B.5 Kaliumplumbanide

B.5.1 Einführung

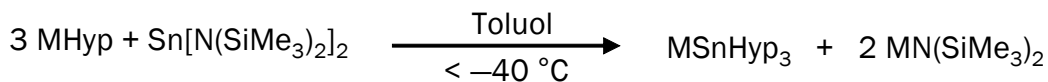
Alkalimetallplumbanide sind Salze mit dreifach substituierten, formal einfach negativ geladenen Bleianionen und Alkalimetall-Gegenionen. Das erste strukturell charakterisierte organylsubstituierte Plumbanid ist seit 1992 bekannt (*Wright, Stalke et al.*): $\text{Li}(\text{PMDETA})\text{PbPh}_3$.^[26b] Dieses Phenylplumbanid wurde durch reduktive Spaltung von Hexakis(phenyl)diplumban $[\text{Pb}_2\text{Ph}_6]$ mit *n*-Butyllithium in Toluol synthetisiert. Später synthetisierte Alkalimetall-benzyl(dihypersilyl)plumbanide (K, Cs) waren die ersten silylsubstituierten Spezies dieser Art, konnten aber im Gegensatz zum homologen Cäsiumstannanid, welches als Doppelsalz mit Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid vorliegt, nicht strukturell charakterisiert werden [Schema 35] (*Klinkhammer*).^[34]



M = K, Cs.^[34]

Schema 35.

Werden die Reaktionsbedingungen obiger Reaktion dahin gehend verändert, dass MHyp (Na, K) im Überschuss vorliegt und einer Reaktionstemperatur unterhalb von $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ gearbeitet wird, so entstehen Trihypersilylstannanide $[\text{MSnHyp}_3]$, M = Na, K [Schema 36]. Die Entstehung kann über das als Nebenprodukt anfallende Dihypersilylstannylen, an das das überschüssige Alkalimetallhypersilanid addiert, verstanden werden.

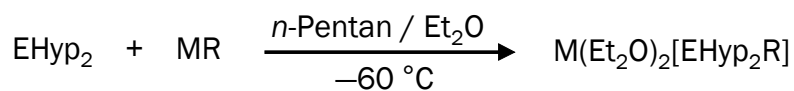


M = Na, K.^[34]

Schema 36.

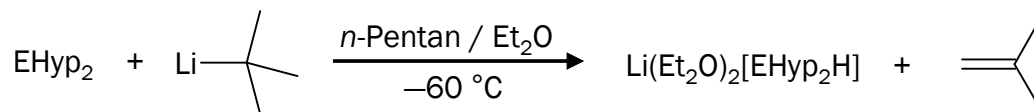
Als schwierig erweist sich die Abtrennung der gebildeten Nebenprodukte $[\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2, \text{SnHyp}_2]$ durch fraktionierende Kristallisation. Spätere Untersuchungen zeigten, dass sich durch Reaktion der Dihypersilyltetrylene (Sn, Pb) mit Lithiumorganyle oder Kaliumhypersilanid weitere Stannanide und Plumbanide isolieren lassen.^[35] Hierbei bedarf es jedoch einer Stabilisierung der Tetranide durch Koordination des Kations mit

Diethylether.^[33] Auf diesem Weg können relativ leicht gemischtsubstituierte Tetranide hergestellt und die Substanzen in Reinform isoliert werden, da im Gegensatz zur Metathesereaktion in der Regel keine Nebenprodukte auftreten. Die Reaktionen mit Kaliumhypersilanid und *n*-Butyllithium führen zu den entsprechenden Tetraniden [Schema 37]. Wird jedoch anstelle von *n*-Butyllithium *tert*-Butyllithium eingesetzt, so sind die isolierten Produkte Lithiumdihypersilyltetranide (LiEHyp₂H, E = Sn, Pb), formale Addukte von LiH, entstanden durch β -Eliminierung von Li-*t*-Bu, an EHyp₂ (E = Sn, Pb) [Schema 38].^[35] Das so von *Klinkhammer et al.* untersuchte Plumbanid stellt die erste strukturell charakterisierte Bleiverbindung mit einer Bleiwasserstoffbindung dar.



E = Pb: MR = KHyp, *Lin*-Bu; E = Sn: MR = *Lin*-Bu.^[35]

Schema 37.



E = Sn, Pb.^[35]

Schema 38.

Die hypersilylsubstituierten Tetrylene weisen im Vergleich zu organylsubstituierten Vertretern eine erhöhte Tendenz zur Bildung von Tetraniden auf. Dies zeigt sich an den ersten vergeblichen Syntheseversuchen von Dihypersilylstannylen und -plumbylen, bei denen erst durch den Einsatz basenfreier Alkalihypersilanide und durch die Verwendung von *n*-Pentan als Lösungsmittel der Durchbruch gelang.^[64, 33, 34, 68, 16d, 36] Dieses Verhalten beruht auf der erhöhten Lewis-Acidität dieser Verbindungen, basierend auf den elektronischen Eigenschaften des elektropositiven Hypersilylsubstituenten (s. B.1.1 und B.7.1). Weitere Untersuchungen zeigen, dass selbst typische anorganische Salze wie Kaliumnitrit in Donorsolvenzien mit Dihypersilylplumbylen Plumbanide bilden.^[122]

Im Folgenden werden drei Kaliumplumbanide vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten.

B.5.2 Synthese von $K(Et_2O)_2Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (**13**)

Erstmals wurde Verbindung **13** neben $Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (**12**) aus der Reaktion von $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ mit $KSi(SiMe_3)_2Et$ in Diethylether erhalten (B.4.1). Zur gezielten Synthese von **13** wurde alternativ zu Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] das in Diethylether schwerlösliche Bleiphenolat $Pb[OC_6H_3t-Bu_2-2,6]_2$ ^[108] (Stöchiometrie: 1:3 bzgl. $KSi(SiMe_3)_2Et$) ausgewählt, um zu gewährleisten, dass das Kaliumsilanid $KSi(SiMe_3)_2Et$ stets im Überschuss in Lösung vorliegt und somit eine Weiterreaktion zu $Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (**12**) weitestgehend verhindert wird [Schema 22]. Ein weiterer Vorteil des Bleiphenolats gegenüber dem Bleiamid $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ ist, dass das als Nebenprodukt anfallende Kaliumphenolat $KOC_6H_3t-Bu_2-2,6$ unlöslich in Diethylether ist und somit leicht von der gut löslichen Verbindung **13** (orangerote Lösungen) abgetrennt werden kann. Als „Verunreinigung“ in geringen Mengen ist in der Reaktionsmischung stets **12** vorzufinden. Es kann jedoch leicht durch Kristallisation von **13** aus einer *n*-Pentan-Diethylether-Mischung abgetrennt werden.

Kristalle von **13** können bei tiefer Temperatur unbegrenzt verwahrt werden. Lösungen von **13** in Deuterobenzol sind überraschenderweise über Monate bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss haltbar.

In dem UV-Vis-Spektrum von $K(Et_2O)_2Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ zeigen sich langwellige, wenig intensive Absorptionen (592 nm, $421 M^{-1}cm^{-1}$, sh) sowie eine weitere im nahen UV-Bereich, die in den Bereich des sichtbaren Lichts ausläuft (436 nm, $2,24 \cdot 10^3 M^{-1}cm^{-1}$, sh).

B.5.3 Einkristallstrukturanalyse von $K(Et_2O)_2Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (**13**)ⁱ

Tabelle 26. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **13** mit 0,5 Diethylether.

Summenformel	$C_{34}H_{94}KO_{2,5}Si_9Pb$	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1042,19	Daten/Parameter	14995 (+3) / 423
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,026
Kristallsystem	monoklin	R1	0,04545 / 0,1448
Raumgruppe	I2/a	wR2	0,1183 / 0,1455
Metrik [Å, °]			
a	15,199(3)	α	90
b	20,132(4)	β	93,13(3)
c	39,436(8)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

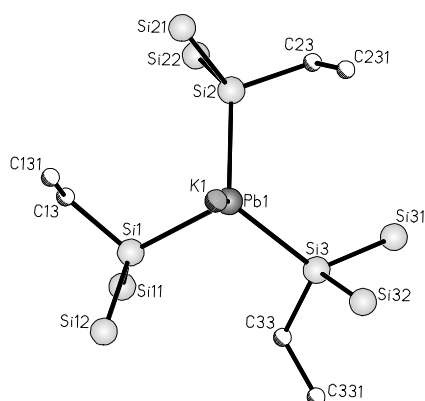


Abbildung 34. Orthogonalansicht zur Si1-Si2-Si3-Ebene von **13**.

Im Kristall liegt $K(Et_2O)_2Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (**13**) als Kontaktpaar mit einem kokristallisierten Molekül Diethylether vor [Abbildung 35]. Der Vergleich mit der verwandten Verbindung $K(Et_2O)_2PbHyp_3$ (**VI**) zeigt, dass die Pb-Si-Bindungen wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Substituenten bei **13** wesentlich kürzer sind (Pb-Si: 2,709–2,723 Å (**13**); 2,809–2,851 Å (**VI**)).^[35] Die geringere sterische Überfrachtung des Bleiatoms und schwache agostische Wechselwirkungen (K1-C211) zeigen sich bei **13** weiterhin in dem ebenso um etwa 0,10 Å kürzeren K-Pb-Abstand (K-Pb: 3,593 Å (**13**); 3,694 Å (**VI**)). Trotz der sperrigen Substituenten sind die Si-Pb-Si-Bindungswinkel im Mittel (104,4°) kleiner als der Tetraederwinkel, was für eine nur geringe Beteiligung des 6s-Orbitals des Bleis an den Pb-Si-Bindungen bei **13** spricht, auch zu erkennen an den

ⁱ Vergleichende, ausgewählte Strukturparameter finden sich nochmals in Tabelle 29 und Tabelle 33.

demzufolge größeren K-Pb-Si-Bindungswinkeln (Mittelwert: $114,0^\circ$). Bestätigt wird dies anhand des deutlich kleineren mittleren Pb-Si-Abstandes ($2,645 \text{ \AA}$) des nahezu planaren Radikals $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**). Analog zu den oben besprochenen Plumbylenen (B.1) streuen die Pb-Si-Si-Winkel wegen großer sterischer Wechselwirkungen der Trimethylsilylgruppen mit den benachbarten Substituenten am Blei sehr stark ($98,2\text{--}131,0^\circ$). Diese Aussage lässt sich mit der vergleichsweise geringeren Streuung und Größe der Pb-Si-C-Winkel stützen. Die Substituenten sind, räumlich günstig, in einer schaufelradartigen Konformation um das Bleiatom angeordnet, ähnlich zu Verbindung (**12**) [Abbildung 34].

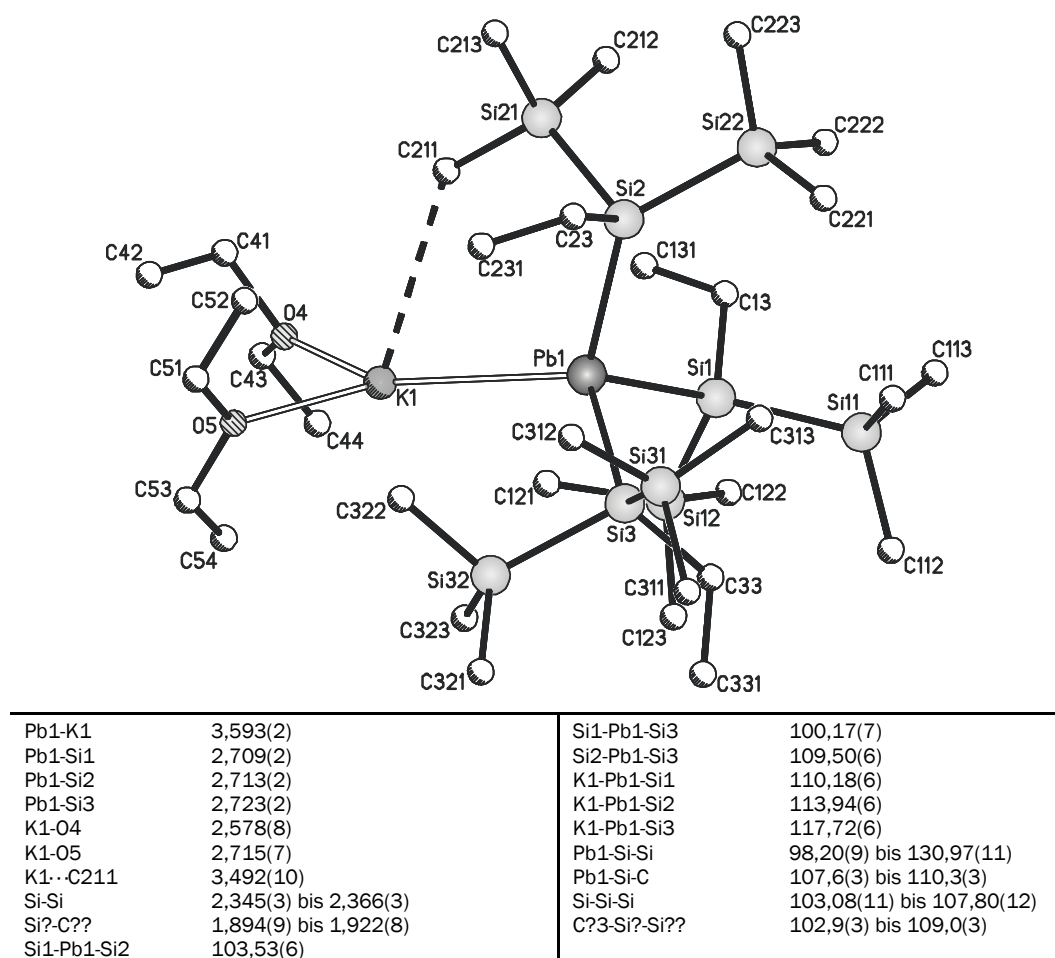
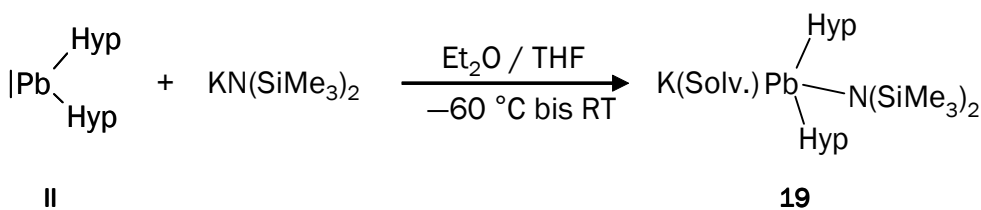


Abbildung 35. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **13**.ⁱ

ⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und auf die des kokristallisierten Diethylethers verzichtet.

B.5.4 Synthese von $[K(THF)_7][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2N(SiMe_3)_2]$ (**19**)

$[K(THF)_7][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2N(SiMe_3)_2]$ wurde erstmals bei der Synthese von $PbHyp_3$ (**15**) isoliert. Hierbei handelte es sich um eine Reaktion von $K(DB-18-K-6)PbHyp_3$ mit $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ in Diethylether bei -60 °C (B.4.9). Neben **19** fielen $PbHyp_2$ und $KN(SiMe_3)_2$ als weitere Verbindungen an. Das Kaliumamid konnte über Filtration abgetrennt werden und das in *n*-Pentan gut lösliche Plumbylen nach einem Lösungsmittelwechsel zu *n*-Pentan abgehoben werden, so dass **19** als braunroter Feststoff zurückblieb. Nach mehreren Kristallisationsversuchen, unter anderen aus Tetrahydrofuran, konnte **19** schließlich aus einer Mischung von Diethylether und *n*-Pentan, für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet, kristallisiert werden. Größere Mengen von **19** in höherer Reinheit wurden schließlich durch die gezielte Reaktion von Dihypersilylplumbylen mit $KN(SiMe_3)_2$ in einer Diethylether-THF-Mischung bei -60 °C bis Raumtemperatur synthetisiert [Schema 39]. **19** kristallisiert bei -60 °C leicht in Form roter plättchenförmiger Kristalle aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung. Die Kristalle waren jedoch nicht für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet, ebensowenig wie die aus einer Toluol-THF-Mischung ausgefallenen Individuen. **19** ist in Toluol nahezu unlöslich. Die Toluol-Lösungen weisen eine deutliche Grünfärbung auf, was für ein mögliches Gleichgewicht zwischen **19** und den Ausgangsverbindungen spricht, da das in Toluol gutlösliche $PbHyp_2$ als Etheraddukt grüne Lösungen ergibt.



Schema 39.

Im UV-Vis-Spektrum von Verbindung **19** zeigt sich eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes bei 455 nm ($1,61 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max) und sehr intensive Absorptionen im langwelligen UV-Bereich in Form mehrerer Schultern, die in den sichtbaren Bereich des Lichts ragen [(238 nm ($3,09 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 303 nm ($1,36 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 341 nm ($5,96 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh)]. Bei der langwelligsten Absorption handelt es sich wahrscheinlich um einen $n\text{-}\sigma^*$ -Übergang.

B.5.5 Einkristallstrukturanalyse von $[K(THF)_7][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2N(SiMe_3)_2]$ (19)**Tabelle 27.** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **19**.

Summenformel	$C_{52}H_{128}KNO_7Si_{10}Pb$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1406,74	Daten/Parameter	15391 (+51) / 654
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,867
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0804 / 0,1222
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,2195 / 0,1563
Metrik [Å, °]			
a	19,189(3)	α	90
b	18,847(3)	β	108,443(7)
c	23,223(4)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Verbindung **19** $[K(THF)_7][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2N(SiMe_3)_2]$ liegt im Kristall in Form getrennter Ionenpaare vor [Abbildung 36]. Außergewöhnlich erscheint auf den ersten Blick die Koordination des Kaliumkations, das von sieben Tetrahydrofuran-Molekülen koordiniert ist, wovon ein Molekül einfach lagefehlgeordnet ist. Die Position des Bleis weist auch eine einfache Lagefehlordnung auf.ⁱ Bei dem Anion fallen die sehr langen Pb-Si-Bindungen (2,819 Å, 2,872(3) Å) auf, die sogar noch länger sind als die in $K(Et_2O)_2Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (**13**) (Mittelwert(Pb-Si): 2,715 Å) und als die im bekannten Kaliumplumbanid $K(Et_2O)_2PbHyp_3$ (Mittelwert(Pb-Si): 2,832 Å).^[35] Die Pb-N-Bindungslänge ist, wegen des größeren sterischen Einflusses der anderen Substituenten, bei **19** (Pb-N: 2,377 Å) um 0,155 Å größer als die im von *Lappert et al.* charakterisierten Aminoplumbylen $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ (Pb-N: 2,222 Å).^[123] Die größeren sterischen Wechselwirkungen der Hypersilylsubstituenten untereinander führen zu einem größeren Si-Pb-Si-Bindungswinkel (111,5°), verglichen mit den N-Pb-Si-Winkeln (103,8°, 104,6°). Die Hypersilylsubstituenten sind weiterhin recht stark gegen die Pb-Si-Bindung gekippt, was an der starken Stauchung der Pb-Si-Si-Bindungswinkel auf 98,3° und der extremen Aufweitung auf 139,8° zu erkennen ist. Die maximale Pb-Si-Si-Winkeldifferenz ist mit 41,5° wesentlich größer als die bei $PbHyp_2$ (30,9°)^[64] und $K(Et_2O)_2PbHyp_3$ (25,7°), was

ⁱ Die hier nicht aufgeführte Alternativposition mit ihren Strukturparametern spricht für einen Mischkristall mit $PbHyp_2$, wobei die Position des Anions zu 16,3 % alternativ mit Dihypersilylplumbylen $PbHyp_2$ besetzt zu sein scheint.

für ein stärkeres Abkippen der Hypersilylsubstituenten gegen die Pb-Si-Bindungen bei **19** spricht. So ist die Hypersilylgruppe (Si1) beispielsweise um $\kappa = 20,0^\circ$ gegen die Pb-Si-Bindung gekippt [Schema 40].

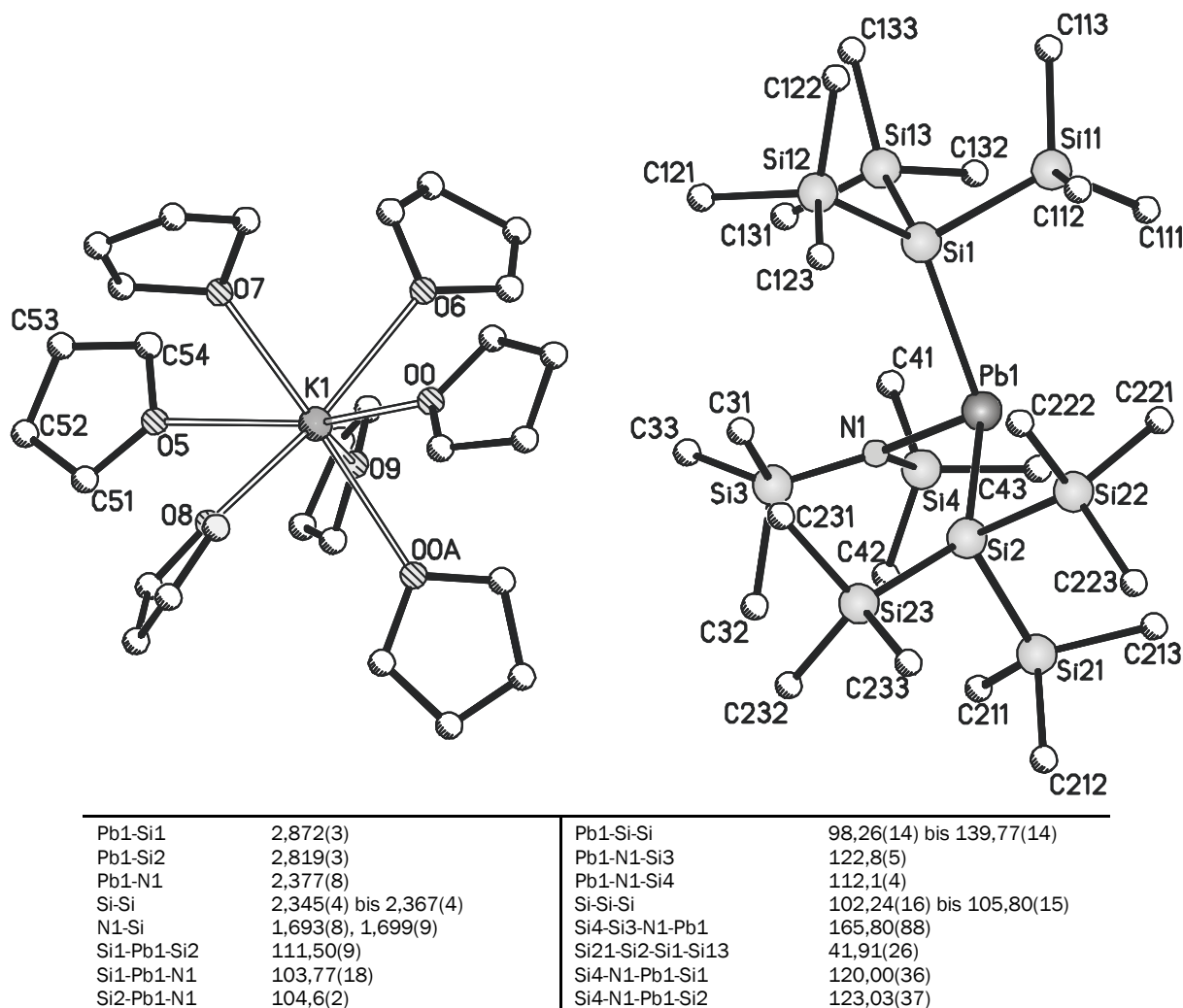
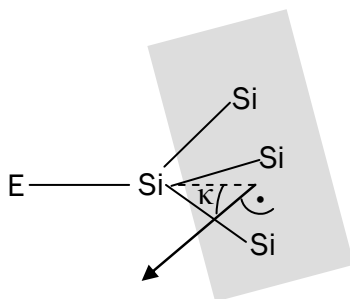


Abbildung 36. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **19**.

Der zusätzliche Aminosubstituent am Bleiatom führt bei **19** zu einer Stauchung der Trimethylsilylgruppen des Hypersilylrestes. Dies führt, abweichend zu PbHyp₂, bei der die Si-Si-Si-Bindungswinkel analog zu den Pb-Si-Si-Winkeln stark um den Tetraederwinkel streuen, zu durchweg kleineren Winkeln (102,2–105,8°). Die Aminogruppe N(SiMe₃)₂ ist bezüglich der Hypersilylgruppen sterisch günstig angeordnet – die beiden Trimethylsilylgruppen des Stickstoffliganden stehen gewissermaßen auf Lücke mit den Hypersilylresten – was die nahezu gleichen Diederwinkel [Si4-N1-Pb1-Si1: 120,0°, Si4-N1-Pb1-Si2: 123,0°] untereinander andeuten. Die Abweichung der Pb-N-Si-Bindungswinkel (Pb1-N1-Si3: 122,8°, Pb1-N1-Si4: 112,1°) lassen sich über ein Abkippen

der Aminogruppe aus dem sterisch besonders belasteten Raum oberhalb und unterhalb der Si1-Pb1-Si2-Fläche erklären.



Schema 40. Definition von κ als Winkel zwischen der Si1-Pb1-Gerade und dem Normalenvektor der Si11-Si12-Si13-Ebene.

Das Kation ist ein siebenfach von Tetrahydrofuran koordiniertes Kaliumion. Einmalig an diesem Ion ist die hohe Koordinationszahl des Kaliums [Abbildung 37]. Bislang sind nur Kaliumionen mit maximal sechsfacher oktaedrischer Koordination durch Tetrahydrofuran strukturell charakterisiert worden. Die Koordinationssphäre dieses Kations kann als verzerrter, überkappter Oktaeder beschrieben werden, wobei das THF-Molekül O9 überkappend ist. Das THF-Molekül O9 weist eine einfache Lagefehlordnung auf. Der Mittelwert der Kalium-Sauerstoff-Atomabstände ist mit 2,782 Å vergleichbar mit denen von anderen bereits charakterisierten THF-koordinierten Kaliumkationen.^[124] Auffällig sind die relativ langen Atomabstände K1-O0 (2,846 Å) und K1-O5 (2,861 Å). Die Verzerrung des Oktaeders lässt sich anhand der von 360° abweichenden Winkelsumme $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 354,8^\circ$ und dem von 180° abweichenden O5-K1-O0-Winkel (158,1°) quantifizieren [Abbildung 37]. Die Verzerrung zeichnet sich zum einen durch das Kippen des THF-Moleküls O0 in Richtung der O0A-K1-O6-Winkelhalbierenden (was der Vergleich der Winkel $\varepsilon \approx \zeta$, $\eta \approx \theta$ zeigt) und zum anderen durch das Kippen des THF-Moleküls O5 in Richtung der O7-K1-O8-Winkelhalbierenden (vgl. $\tau \approx \kappa$) aus. Das THF-Molekül O9 sitzt nahezu über dem Schwerpunkt der Dreiecksfläche O0A-O5-O6, zu erkennen an den beinahe identischen Winkeln λ , μ , ν und ähnlichen K-O-Bindungslängen für O0A, O5 und O6.

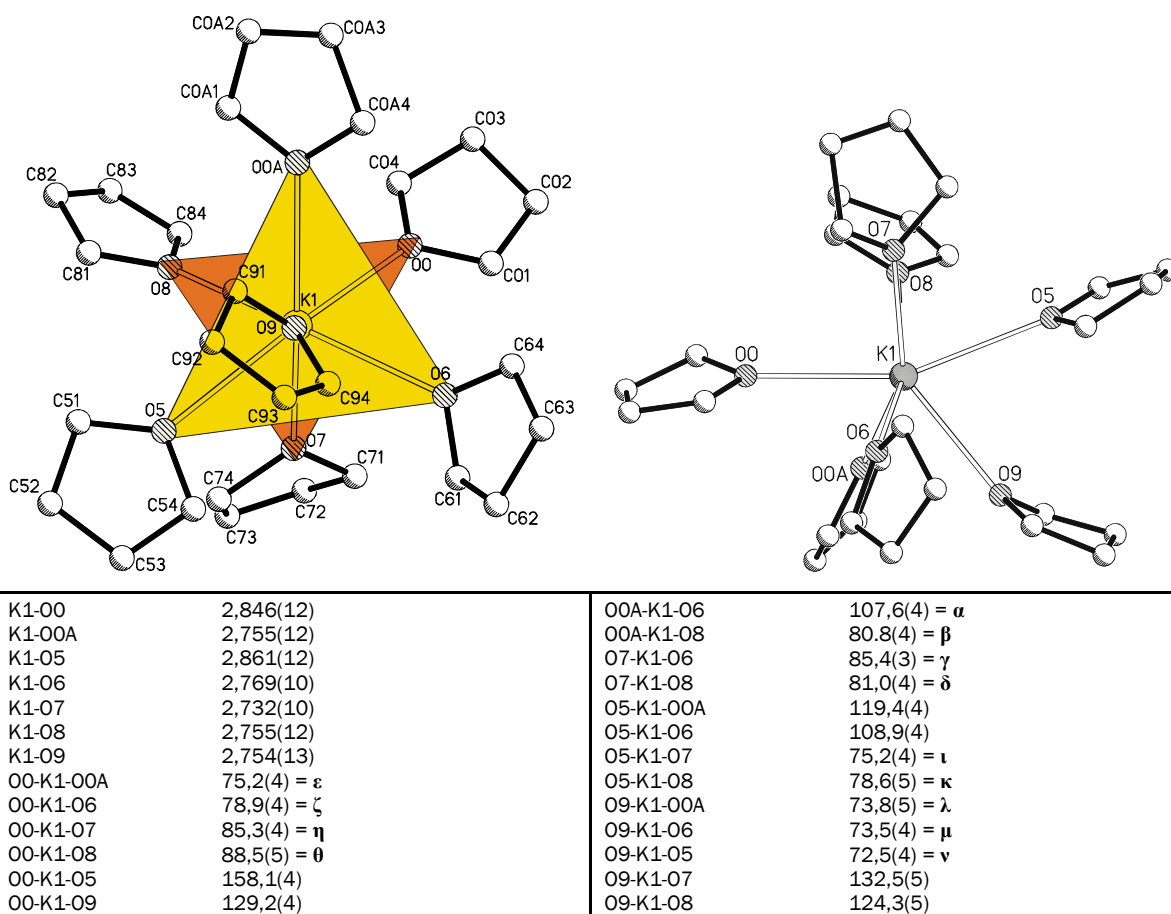
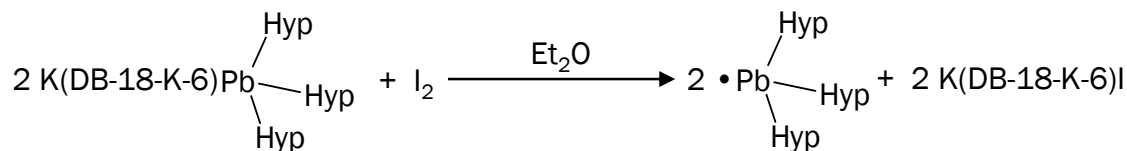


Abbildung 37. Orthogonalansicht zur O0-07-08-Ebene und O0-05-09-Ebene des Kations der Molekülstruktur von **19** mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °].

B.5.6 Synthese von $[(K[DB-18-K-6]\{THF\})_3][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2]_2$ (**20**)

Bei dem Versuch $PbHyp_3$ (**15**) gemäß Schema 41 zu synthetisieren, wurde $[(K[DB-18-K-6]\{THF\})_3][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2]_2$ (**20**) isoliert (B.4.9). $K(DB-18-K-6)PbHyp_3$ wurde hierbei mit Iod im Verhältnis 2:1 in Diethylether bei -60 °C bis -30 °C umgesetzt.



Schema 41.

Während der Reaktion fällt **20** bereits teilweise als purpurner Feststoff aus. **20** liegt in einem Produktgemisch mit größeren Mengen von Hexakis(trimethylsilyl)disilan Hyp-Hyp, Hypersilan H-Hyp, Iodhypersilan I-Hyp, Tetrakis(trimethylsilyl)silan, mit geringeren Mengen

unbekannter Spezies und mit einer größeren Menge einer unbekanntes Verbindung, die bezüglich ihrer chemischen Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine weitere hypersilylsubstituierte Bleiverbindung sein könnte, vor. Nach Filtration wird das Lösungsmittel vollständig vom Filtrat entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und in Tetrahydrofuran gelöst. Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man **20** in Form tiefroter Kristalle. Genauere Untersuchungen, die Hinweise auf die Art der Entstehung von **20** geben, stehen noch aus. Vermutlich reagiert Iod in einer Redoxreaktion zu Kaliumiodid, welches an Dihypersilylplumbylen, aus dem Gleichgewicht gemäß Schema 28 stammend, addiert. Hierfür sprechen die relativ großen Mengen an Hexakis(trimethylsilyl)disilan Hyp-Hyp und Iodhypersilan I-Hyp.

Das UV-Vis-Spektrum von $[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3\text{I}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{I}]_2$ ist sehr bandenreich. Die Intensität der Banden nimmt zu längeren Wellenlängen ab [274 nm ($1,09 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 289 nm ($7,33 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 369 nm ($1,82 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max), 516 nm ($4,28 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max)]. Bei der langwelligsten Absorption könnte es sich wie bei den anderen Plumbaniden um einen $n\text{-}\sigma^*$ -Übergang handeln.

B.5.7 Einkristallstrukturanalyse von

$[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3\text{I}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{I}]_2$ (**20**)

Im Kristall liegt $[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3\text{I}][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{I}]_2$ (**20**) in Form getrennter Ionen vor [Abbildung 38]. Kokristallisiertes Lösungsmittel wurde als Cyclopentan und *n*-Pentan verfeinert. Die Anionen sind gemischtsubstituierte Plumbanide PbHyp_2I^- . Das Kation lässt sich als ein Iodidion beschreiben, das trigonal-planar von drei Kaliumkationen koordiniert ist: $[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3\text{I}]^{2+}$ [Abbildung 39]. Die Atome Pb1, I2 und Pb1A (symmetrieäquivalent zu Pb1) bilden eine Linie (Pb1-I2-Pb1A: $179,5^\circ$). Nahezu linear sind auch die Atome Pb1, I1 und I2 (Pb1-I1-I2: $173,7^\circ$) angeordnet, wobei die Iodatome in direkter Nachbarschaft zueinander stehen. Weiterhin fällt auf, dass die Hypersilylsubstituenten bezüglich den Kaliumionen eine beinahe „gestaffelte“ Konformation einnehmen [Abbildung 40]. Die Pb-Si-Bindungslängen sind mit $2,774\text{ \AA}$ und $2,751\text{ \AA}$, wegen des weniger sperrigen Iods im Mittel $0,083\text{ \AA}$ kürzer als bei $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{PbHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**19**). Der dennoch vorhandene sterische Anspruch des Iods führt im Vergleich zu PbHyp_2 (MW(Pb-Si): $2,702\text{ \AA}$)^[64] zu längeren Pb-Si-Bindungen. Für eine sehr geringe bis vernachlässigbare Beteiligung des 6s-Orbitals des Bleis an der Pb-I-Bindung sprechen der vergleichsweise lange Pb1-I1-Atomabstand (Pb1-I1: $3,018\text{ \AA}$, zum Vergleich: $\text{PbHyp}_2(o\text{-Tol})\text{I}$: $2,872\text{ \AA}$)^[125] und die I1-Pb1-Si-Bindungswinkel von nahezu 90° ($94,9^\circ$,

94,5°). Der Si-Pb-Si-Bindungswinkel ist mit 114,4° geringfügig weiter als der in Verbindung **19** (111,5°) und der in PbHyp₂ (113,6°)^[64]. Wie bei allen bisher besprochenen Verbindungen sind die Silylsubstituenten stark gegen die Pb-Si-Bindung gekippt. Ähnlich wie bei **19** sind die Trimethylsilylgruppen „gestaucht“, zu erkennen an den kleinen Si-Si-Si-Bindungswinkeln (105,1–107,8°). Die Silylsubstituenten stehen in einer nahezu ekliptischen Konformation zueinander, was der Diederwinkel Si13-Si1-Si2-Si21 von ca. 23° andeutet.

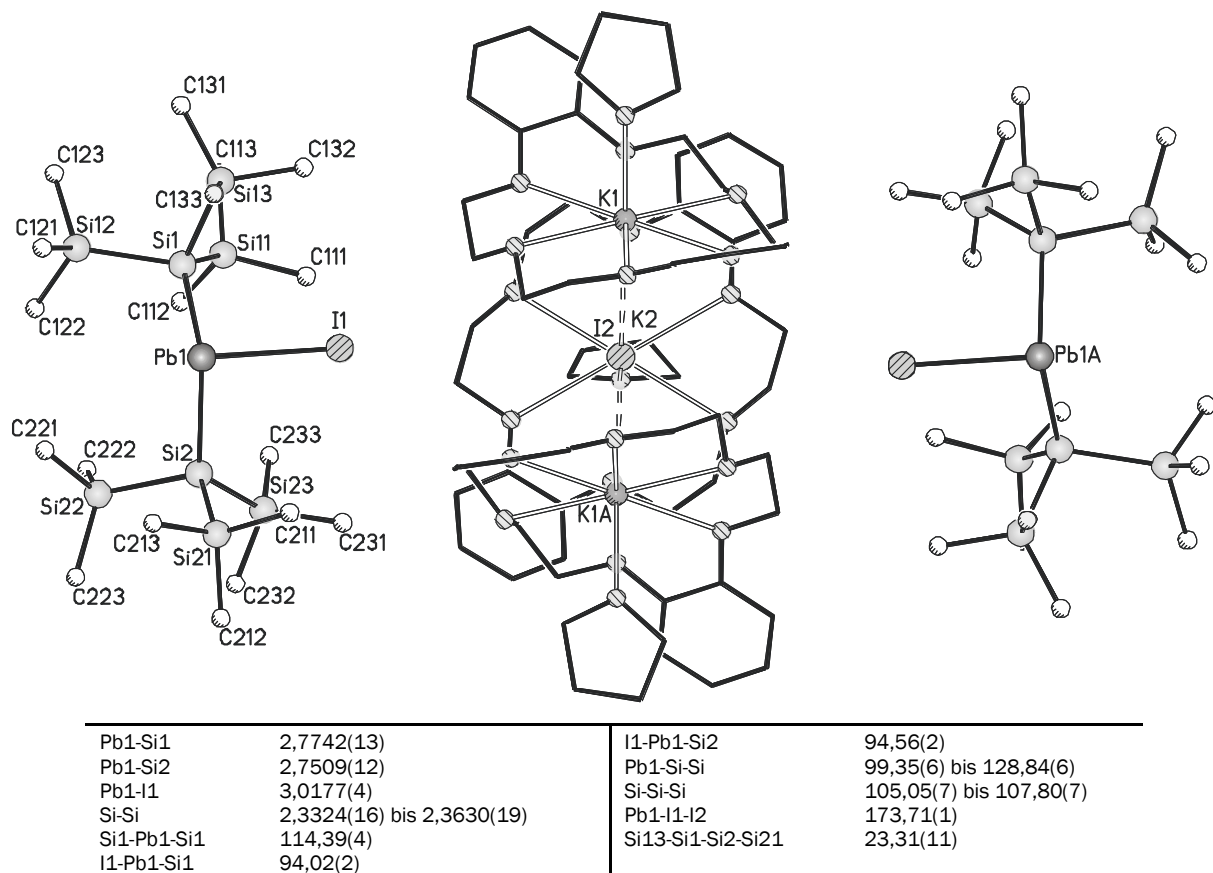
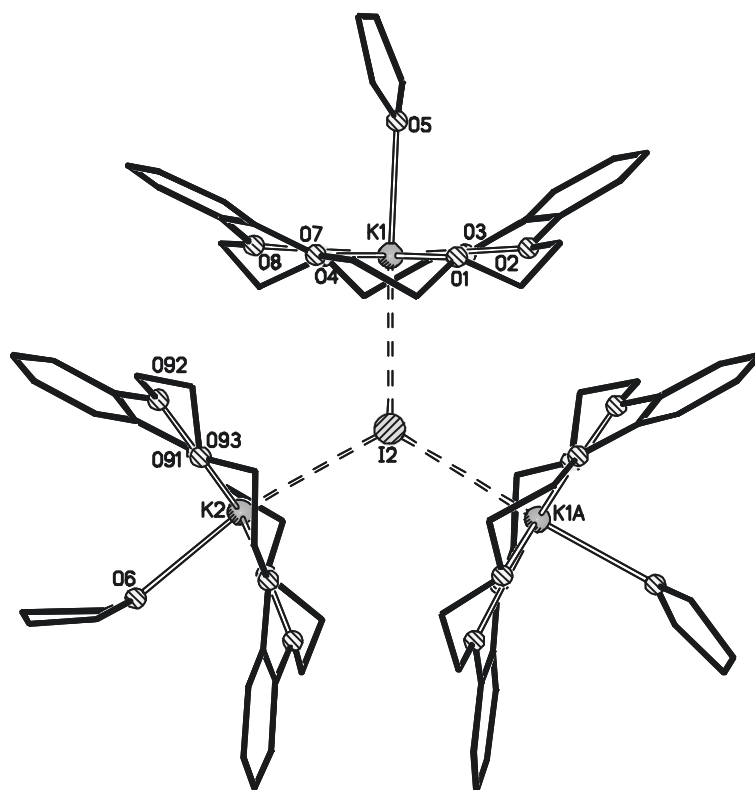


Abbildung 38. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **20**.ⁱ

ⁱ Weitere Strukturparameter: s. Abbildung 39.

Das Kation ist ein dreifach von $\text{K}[\text{DB-18-K-6}][\text{THF}]^+$ koordiniertes Iodidion [Abbildung 39]. Das Iodid ist trigonal-planar von den Kaliumkationen umgeben (Winkelsumme (I-K-I): $360,0^\circ$, K1-I1-K2: $119,4^\circ$, K1-I1-K1A: $121,2^\circ$). Die dem Iod abgewandte Seite der Kaliumionen ist durch je ein Tetrahydrofuranmolekül koordiniert, dessen Sauerstoffatom nahezu auf der Verlängerung der I-K-Verbindungsline liegt, zu erkennen an den von 180° relativ gering abweichenden I-K-O-Winkeln (I2-K1-O5: $177,0^\circ$, I2-K2-O6: $169,7^\circ$). Strukturell verwandte dreifach Metall-koordinierte Halogenidionen mit nahezu planarem Grundgerüst sind bereits literaturbekannt. Bei einer Arbeit von *Mathey et al.* wurden gleich zwei Kationen vorgestellt mit folgenden Zusammensetzungen: $[\text{Li}_3(\text{DME})_6\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Li}_3(\text{THF})_9\text{Cl}]^{2+}$.^[126] Weiterhin wurde ein trigonal-planares Kation, bestehend aus Iodid und drei Silbereinheiten, charakterisiert (*Jin et al.*) [Abbildung 41].^[127]



K1-I2	3,4396(10)	K2-O6	2,692(8)
K2-I2	3,3986(14)	K1-I2-K2	119,421(18)
K1-O(Krone)	2,723(4) bis 2,760(3)	K1-I2-K1A	121,16(4)
K1-O5	2,679(5)	I2-K1-O5	176,99(16)
K2-O(Krone)	2,737(3) bis 2,773(3)	I2-K2-O6	169,7(2)

Abbildung 39. Molekülstruktur des Kations von **20** mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$].

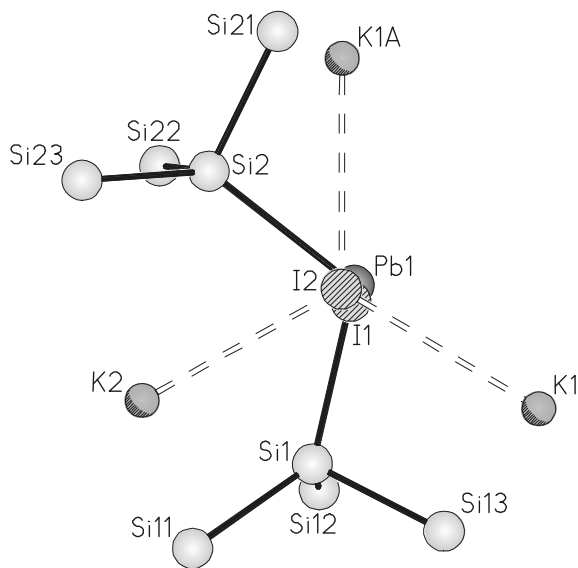


Abbildung 40. Sicht von **20**
ungefähr entlang der I2-Pb1-Linie.ⁱ

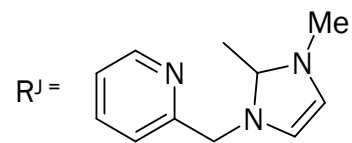
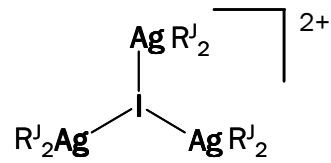


Abbildung 41. ^[127]

Tabelle 28. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **20** mit 4 Cyclopentan und 2 *n*-Pentan.

Summenformel	C ₁₃₈ H ₂₆₈ I ₃ K ₃ O ₂₁ Si ₁₆ Pb ₂	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	3625,34	Daten/Parameter	25672 (+314) / 829
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,010
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0418 / 0,1097
Raumgruppe	P2/n	wR2	0,0823 / 0,1341
Metrik [Å, °]			
a	18,5320(10)	α	90
b	17,9859(10)	β	102,813(3)
c	28,7093(16)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

ⁱ Es wurde auf die Darstellung der Wasserstoff-, Sauerstoff-, Kohlenstoffatome und auf die des zweiten Anions um Pb2A verzichtet.

Tabelle 29. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] einiger silylsubstituierter Plumbanide.

Verbindung	Pb-Si	Pb-X	Si-Pb-Si	X-Pb-Si
	MW min–max ⁱ		MW min–max	min–max
K(Et ₂ O) ₂ PbEbt ₃ (13)	2,715 (2,709–2,723)	X = K: 3,593	104,4 (100,2–109,5)	X = K: 110,2–117,7
[K(THF) ₇][PbHyp ₂ N(SiMe ₃) ₂] (19)	2,846 (2,819–2,872)	X = N: 2,377	111,5	X = N: 103,8–104,6
[(K[DB-18-K-6]THF) ₃ l][PbHyp]l ₂ (20)	2,763 (2,774–2,751)	X = l: 3,018	114,4	X = l: 94,0–94,6
K(Et ₂ O) ₂ PbHyp ₃ ^[35]	2,833	X = K: 3,694	107,8 (106,0–109,3)	X = K: 103,4–116,4
Li(Et ₂ O) ₂ PbHyp ₂ <i>n</i> -Bu ^[35]	2,733 (2,726–2,741)	X = C: 2,323; X = Li: 2,954	113,2	X = C: 93,2–96,0; X = Li: 115,4–115,3
Li(Et ₂ O) ₂ PbHyp ₂ H ^[35]	2,7285 (2,726–2,731)	X = Li: 3,391	1112,4	99,7–105,6

B.5.8. NMR-spektroskopische Untersuchungen von **13**, **19** und **20**

K(Et₂O)₂PbEbt₃ (**13**) konnte weitestgehend NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. So weist das Signal des zentralen bleigebundenen Siliciumatoms im ²⁹Si-NMR-Spektrum mit $\delta = -78,2$ ppm eine wesentlich geringere Verschiebung zu hohem Feld auf als das des Trihypersilylplumbanids (Et₂O)₂KPbHyp₃ ($\delta = -129,9$ ppm).^[35] In dem Spektrum zeigt sich eine ausgesprochen starke Pb-Si-Kopplung (¹J_{Pb,Si} = 1378,4 Hz), was der Vergleich mit den von *Wrackmeyer* angegebenen ¹J_{Pb,Si}-Kopplungen einiger Silylplumbane zeigt (¹J_{Pb,Si} = 57,9–207,6 Hz).^[87] Die Kopplung ist auch bei der bei relativ hohem Feld liegenden ²⁰⁷Pb-Resonanz (–1119,8 ppm) zu beobachten.ⁱⁱ Bis auf Verbindung **13** ließen sich bei den anderen Plumbaniden bisher keine Signale in den ²⁰⁷Pb-NMR-Spektren finden. Begründet liegt dies wahrscheinlich in einer starken Verbreiterung der Bleisignale durch die stark anisotrope Umgebung und durch die direkte Nachbarschaft von Kernen

ⁱ MW: Mittelwert, min: minimaler Wert, max: maximaler Wert.

ⁱⁱ Die NMR-Daten von **13** werden in Tabelle 34 nochmals zum Vergleich mit den weiter unten besprochenen Verbindungen Me₃SiPb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (**21**) und Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₄ (**16**) aufgegriffen.

mit einem Quadrupolmoment (^{14}N , ^{127}I). Der Vergleich der chemischen Verschiebungen zeigt, dass bei dem Aminoplumbanid **19** die Kerne wesentlich stärker entschirmt sind [Tabelle 30]. Sehr ähnlich sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der Verbindungen **13** und **20**. Deutlich zu hohem Feld verschoben finden sich die Signale der zentralen Siliciumatome bei den bereits bekannten Plumbaniden [Tabelle 30].^[35] Die gefundenen $^n\text{J}_{\text{Pb,Si}}$ -Kopplungen sind bei **20** am größten.

Tabelle 30. Ausgewählte NMR-Parameter [ppm, Hz] einiger Plumbanide.

Verbindung	^{29}Si -peripher	^{29}Si -zentral	^{207}Pb
	δ [$^2\text{J}_{\text{Pb,Si}}$]	δ [$^1\text{J}_{\text{Pb,Si}}$]	δ [$^1\text{J}_{\text{Pb,Si}}$]
$\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbEbt}_3$ (13)	-9,6 [20,4]	-78,2 [1378,4]	-1119,8 [1378,4]
$\text{K}(\text{THF})_{2,5}\{\text{Toluol}\}\text{PbHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (19)	7,9 {Hyp} -20,1 {N(SiMe ₃) ₂ }	-31,6 {Hyp}	b. n. b. ⁱ
$[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\}_2)_3\text{I}]$ $[\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ (20)	-9,3 [378,8]	-61,1 [1649,3]	b. n. b.
$\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbHyp}_3$ ^[35]	-9,5	-129,9	—
$\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{PbHyp}_2n\text{-Bu}$ ^[35]	-5,4	-142,6	—
$\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{PbHyp}_2\text{H}$ ^[35]	-5,3	-116,7	—

ⁱ bisher nicht bestimmbar.

B.6 Tetrasilylsubstituierte Plumbane

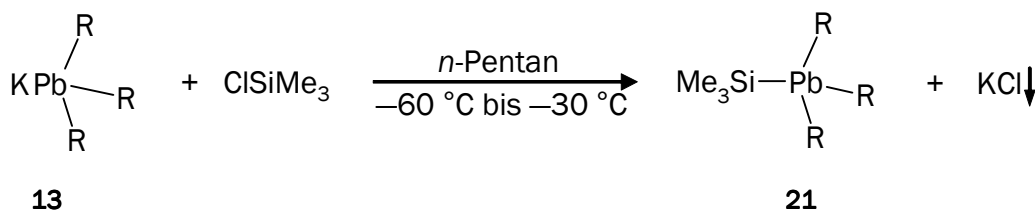
B.6.1 Einführung

Plumbane sind tetravalente neutrale Bleiverbindungen. Tetramethyl- und Tetraethylblei wurden bereits seit den 1920ern untersucht. Organosilicium-Blei-Verbindungen waren lange unbekannt. Erstmals 1983 gelang *Rösch et al.* die Synthese und Isolierung einer solchen Spezies, Tetrakis(trimethylsilyl)plumban.^[128] $\text{Pb}(\text{SiMe}_3)_4$ lässt sich durch die Reaktion von Bleichlorid mit $\text{Mg}(\text{DME})[\text{SiMe}_3]_2$ in Diethylether bei -78°C synthetisieren. Das nächste bekannte silylsubstituierte Plumban $\text{PbMe}_3(\text{SiMe}_3)$ wurde ausgehend von LiPbMe_3 und Trimethylchlorsilan bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran erhalten und vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert (*Wrackmeyer et al.*).^[129] Bei der von *Geanangel et al.* ersten strukturell charakterisierten Bleisilylverbindung handelt es sich um 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-bis(hypersilyl)diplumban.^[13]

Bislang sind strukturell charakterisierte tetrasilylsubstituierte Blei(IV)-Verbindungen unbekannt. Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung zweier Vertreter dieser Substanzklasse beschrieben. Beide Verbindungen konnten vollständig NMR-spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.

B.6.2 Synthese von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (**21**)

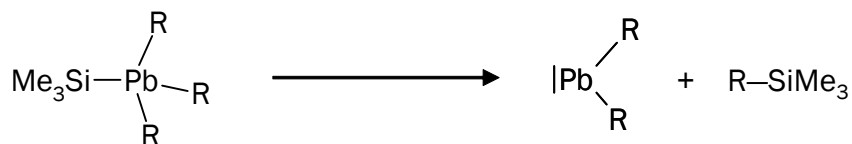
Die Reaktion von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**13**) mit Trimethylchlorsilan ClSiMe_3 in *n*-Pentan bei -60°C bis -30°C ergibt über eine Salzeliminierung (analog zu [129]) das tetrasilylsubstituierte Plumban $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (**21**) [Schema 42]. **21** lässt sich nach Filtration leicht bei -60°C aus dem aufkonzentrierten Filtrat in guten Ausbeuten kristallisieren. Die erhaltenen Kristalle sind leicht gelbliche Plättchen, die sich an der Luft als kurzzeitig stabil erwiesen. Verbindung **21** stellt neben dem nachfolgend besprochenen Plumban $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (**16**) das bisher einzige strukturell charakterisierte Plumban mit vier Silylsubstituenten dar.



R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ = Ebt.

Schema 42.

Ursprünglich war geplant, das gemischtsubstituierte Plumban **21** zur Synthese des homoleptischen Plumbylens $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2$ ⁱ zu nutzen, da dieses – wie in B.4 gezeigt – nicht über eine Metathese zugänglich ist. Die Vermutung lag nahe, dass das sterisch überfrachtete Plumban **21** bei thermischer Belastung Ebt-SiMe_3 eliminieren sollte [Schema 43]. Es zeigte sich jedoch, dass die Vermutung nicht zutrifft, sondern dass sogar das stärker überfrachtete Tetrasilylplumban PbEbt_4 (**16**) zugänglich ist (s.u.).

**21**

R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ = Ebt.

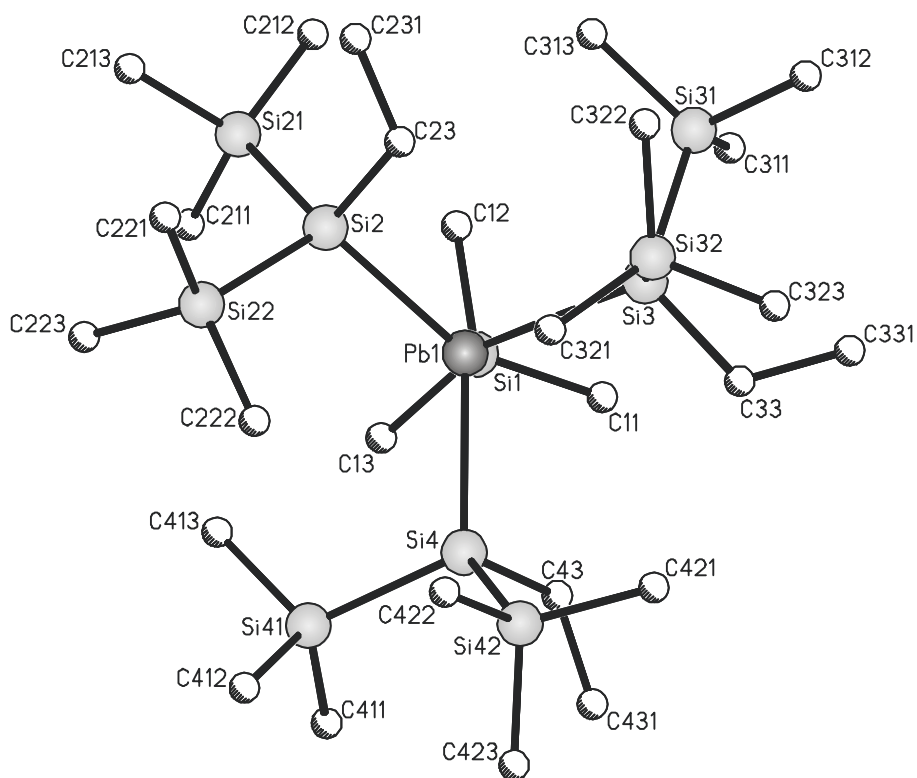
Schema 43.

B.6.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (**21**)

Die für $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (**21**) ermittelten Pb-Si-Bindungslängen sind zwischen denen von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbEbt}_3$ (**13**) und PbEbt_3 (**12**) einzuordnen [Tabelle 33, Abbildung 42]. Der Pb-Si-Bindungsabstand der bleigebundenen Trimethylsilylgruppe ist mit 2,676 Å im Mittel 0,025 Å kürzer als die der Ebt-Substituenten. Die sterisch günstige Schaufelrad-Anordnung wie bei **13** und **12** kann offensichtlich nicht mehr realisiert werden. Dies führt zu einer größeren Streuung der Ebt-Pb-Ebt-Winkel und somit zu einer größeren Abweichung vom Tetraederwinkel. So findet man zwei nahezu gleich große Ebt-Pb-Ebt-Bindungswinkel von etwa 107° und einen extrem großen Winkel von 122,3° (Si2-Pb1-Si4), bei dem die Trimethylsilylgruppen Si22, Si41 und Si42 sterisch ungünstig zueinander stehen. Die entsprechenden Bindungswinkel des bleigebundenen Trimethylsilylsubstituenten Si1-Pb1-Si sind erwartungsgemäß kleiner als die für die Ebt-Substituenten bereits angegebenen, streuen aber in ähnlicher Weise mit zwei nahezu gleich großen (101,3°, 103,7°) und einem wesentlich größeren Winkel (Si1-Pb1-Si2: 113,6°). Die Winkelkonstellation kann folgendermaßen interpretiert werden: Die Si1-Pb1-Si4-Bindungsebene ist von dem Silylsubstituenten (Si2) weg- und zu dem Substituenten (Si3) hingekippt, so dass die größten Winkel zwischen Si2-Pb-Si1 und Si2-Pb1-Si4 zu finden

ⁱ Ebt = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$

sind und die entsprechenden anderen Winkel kleiner als der Tetraederwinkel sind. Die Ebt-Pb-Ebt-Bindungswinkel von **21** liegen wie die Länge der Pb-Si-Bindungen zwischen denen von **13** und **12** [Tabelle 33], was dementsprechend für eine „mittlere“ Beteiligung des 6s-Orbitals des Bleis an den Pb-Si-Bindungen, im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen, spricht. Analog zu **12** sind die Si-C-Atomabstände der Ethylgruppe relativ groß, was wie oben für erhöhte sterische Wechselwirkungen spricht. Die relativ kleinen Ethylgruppen führen zu relativ kleinen Pb-Si-C-Winkeln ($98,7\text{--}105,6^\circ$) verglichen mit den größeren Pb-Si-Si-Bindungswinkeln ($111,2\text{--}124,2^\circ$). Die Ethylgruppen sind wegen sterischer Wechselwirkungen mit den größeren Trimethylsilylgruppen zum Bleiatom gekippt. Die Streuung der Pb-Si-C-Winkel fällt ebenso geringer aus.



Pb1-Si1	2,6756(12)	Si1-Pb1-Si4	101,30(4)
Pb1-Si2	2,6849(12)	Si2-Pb1-Si3	107,12(4)
Pb1-Si3	2,7014(12)	Si2-Pb1-Si4	122,30(4)
Pb1-Si4	2,7151(12)	Si3-Pb1-Si4	107,24(4)
Si-Si	2,3583(17) bis 2,3788(18)	Pb1-Si-Si	111,21(6) bis 124,21(6)
Si1-C	1,867(5) bis 1,874(5)	Pb1-Si1-C	106,7(3) bis 107,2(3)
Si?-C?3	1,902(4) bis 1,921(5)	Pb1-Si _x -C _x 3, x = 2-4	98,73(16) bis 105,59(15)
Si1-Pb1-Si2	113,57(4)	Si-Si-Si	105,45(6) bis 108,56(6)
Si1-Pb1-Si3	103,73(4)	Si??-Si?-C?3	105,99(18) bis 111,02(15)

Abbildung 42. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **21**.

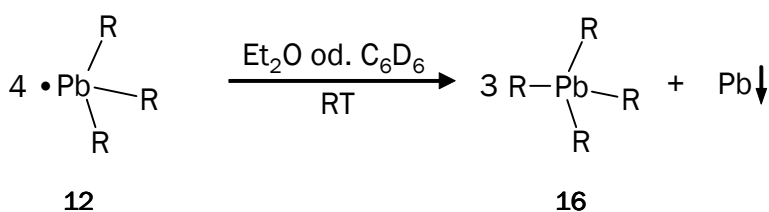
Tabelle 31. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **21**.

Summenformel	C ₂₇ H ₇₈ Si ₁₀ Pb	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	890,89	Daten/Parameter	11305 (+0) / 343
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,890
Kristallsystem	triklin	R1	0,0417 / 0,0706
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,0619 / 0,0770
Metrik [Å, °]			
a	12,1858(10)	α	95,852(3)
b	12,6863(10)	β	96,701(3)
c	17,4516(14)	γ	116,369(2)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

B.6.4 Synthese von Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₄ (**16**)

Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₄ (**16**) lässt sich durch gezielte Thermolyse von Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (**12**) bei Raumtemperatur in Deuterobenzol oder Diethylether unter Abscheidung von elementarem Blei im Zuge einer Disproportionierung im Laufe mehrerer Tage herstellen (s. auch B.4.5, B.4.11) [Schema 44]. Zunächst schien die Entstehung von **16** unwahrscheinlich, da die vier angebondenen Silylsubstituenten zu einer extremen sterischen Überfrachtung des Bleiatoms führen sollten, was sich letztlich auch in den Strukturparametern der Einkristallstruktur von **16** widerspiegelt.



R = Si(SiMe₃)₂Et = Ebt.

Schema 44.

Die Reaktion verläuft quantitativ nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie von 96 kJ/mol [Schema 26] entspricht quantenmechanischen Berechnungen (B.4.11) zufolge einer Si-Pb-Bindungsspaltung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Nach Kristallisation aus einer gelblichen Toluollösung fallen feine nadelförmige gelbliche Kristalle von **16** an, die bei Luftkontakt kurzzeitig stabil sind.

B.6.5 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (**16**)

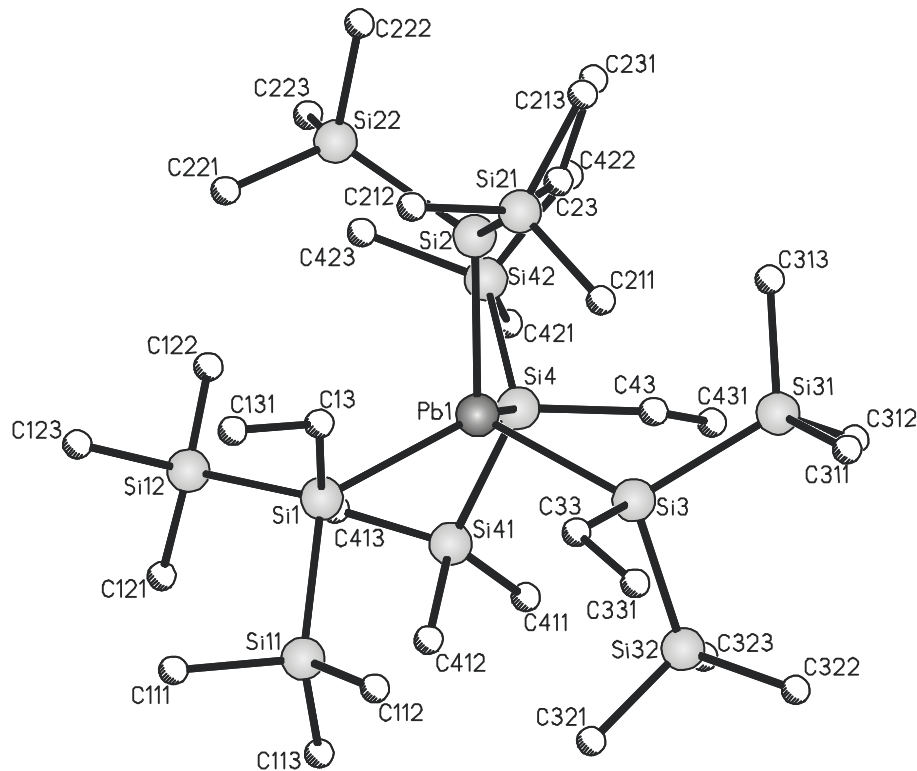
Tabelle 32. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **16** mit 0,5 *t*-BuOMe.

Summenformel	$\text{C}_{34,5}\text{H}_{98}\text{O}_{0,5}\text{Si}_{12}\text{Pb}$	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1065,40	Daten/Parameter	11613 (+9) / 431
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,945
Kristallsystem	tetragonal	R1	0,0738 / 0,01457
Raumgruppe	$\text{P4}_2/\text{n}$	wR2	0,1501 / 0,1772
Metrik [Å, °]			
a	30,7334(16)	α	90
b	30,7334(16)	β	90
c	12,5547(7)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Es war schwierig geeignete Individuen für die Einkristallstrukturanalyse von **16** zu finden, da aus mehreren Kristallisationsversuchen bei verschiedenen Temperaturen und aus verschiedenen Lösungsmitteln stets nur feine, oftmals verwachsene Nadeln zu erhalten waren. Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem Kristall durchgeführt, der aus *tert*-Butylmethylether bei 5 °C über einen Zeitraum von mehreren Wochen an der Kolbenwand wuchs.

Im Kristall findet sich neben **16** je ein Molekül kokristallisierter Ether [*t*-BuOMe]. Die Strukturparameter spiegeln die recht starken sterischen Wechselwirkungen der Silylsubstituenten am Blei wider [Abbildung 43]. So sind die Pb-Si-Bindungslängen bei **16** (Mittelwert: 2,722 Å) im Vergleich zu den anderen in Tabelle 33 aufgelisteten Verbindungen am längsten. Weiterhin streuen die angegebenen Winkel recht stark. Die Pb-Si-C-Bindungswinkel der Ethylgruppe sind, analog zu den bereits besprochenen Ebt-substituierten Verbindungen, im Vergleich zu den Pb-Si-Si-Winkeln kleiner und streuen geringer. Die Ethylgruppen weichen, aufgrund der sterischen Überfrachtung, den peripheren Trimethylsilylgruppen zum Bleizentrum hin aus, was die extrem gestauchten Pb-Si-C-Bindungswinkel von 95,9–99,0° bei **16** erklärt.



Pb1-Si1	2,711(3)	Si1-Pb1-Si4	124,71(9)
Pb1-Si2	2,743(3)	Si2-Pb1-Si3	105,49(9)
Pb1-Si3	2,726(3)	Si2-Pb1-Si4	110,48(9)
Pb1-Si4	2,709(3)	Si3-Pb1-Si4	103,15(9)
Si-Si	2,370(5) bis 2,397(4)	Pb1-Si-Si	107,97(14) bis 128,50(14)
Si?-C?3	1,913(11) bis 1,920(11)	Pb1-Si-C	95,9(4) bis 99,0(3)
Si1-Pb1-Si2	103,68(9)	Si-Si-Si	101,94(16) bis 105,97(17)
Si1-Pb1-Si3	107,99(9)	Si??-Si?-C?3	103,4(4) bis 115,1(4)

Abbildung 43. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **16**.ⁱ

ⁱ Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und die des kokristallisierten *tert*-Butylmethylethers verzichtet.

Tabelle 33. Ausgewählte Strukturparameter [Å, °] der Verbindungen $\text{RPb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$.ⁱ

Verbindung	Pb-Si	Si-Pb-Si MW(min–max) ⁱⁱ	Pb-Si-Si min–max	Pb-Si-C
$\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbEbt}_3$ (13)	2,715	104,4 (100,17–109,50)	98,2–131,0	107,6–110,3
PbEbt_3 (12)	2,645	117,8 (115,18–121,37)	100,8–118,9	101,6–106,6
$\text{Me}_3\text{SiPbEbt}_3$ (21)	2,701	112,2 (107,12–122,30)	111,2–124,2	98,7–105,6
PbEbt_4 (16)	2,722	109,3 (103,15–124,71)	108,0–128,5	95,9–99,0

B.6.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen von **16** und **21**

Die ^{29}Si -NMR- und ^{207}Pb -NMR-Signale liegen bei **21** im Vergleich zu denen von **16** bei höherem Feld [Tabelle 34]; die gefundenen ^{207}Pb - ^{29}Si -Kopplung ist bei Verbindung **16** größer. Unterschiede lassen sich auch im Vergleich zu $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbEbt}_3$ (**13**) feststellen. So sind die NMR-Signale von Verbindung **13** am stärksten zu hohem Feld verschoben mit den größten Pb-Si-Kopplungen.

Tabelle 34. Ausgewählte NMR-Parameter [ppm, Hz] von **16**, **21**, **13** und $\text{Me}_3\text{PbSiMe}_3$.

Verbindung	^{29}Si -peripher(Ebt) δ [$^2J_{\text{Pb,Si}}$]	^{29}Si -zentral(Ebt) δ [$^1J_{\text{Pb,Si}}$]	$^{29}\text{Si}(\text{PbSiMe}_3)$ δ [$^1J_{\text{Pb,Si}}$]	^{207}Pb δ [$^1J_{\text{Pb,Si}}$]
$\text{Me}_3\text{SiPbEbt}_3$ (21)	–9,1 [15,0]	–53,6 [194,3]	–2,3	–970,5 [194,3]
PbEbt_4 (16)	–7,5 [8,5]	–42,0 [254,8]		–543,3 [254,8]
$\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{PbEbt}_3$ (13)	–9,6 [20,4]	–78,2 [1378,4]		–1119,8 [1378,4]
$\text{Me}_3\text{PbSiMe}_3$ [129]	–		6,8 [764,2]	–298,2

Besonders auffällig ist die besonders große $^1J_{\text{Pb,Si}}$ -Kopplungskonstante von Verbindung **13**, die im Vergleich zu den Plumbanen (**16**, **21**) betragsmäßig mehr als das Fünffache ausmacht. Hier ist jedoch zu sagen, dass vierwertige Blei-Verbindungen in der Regel 1J -Kopplungskonstanten mit positivem Vorzeichen besitzen. Befinden sich am Blei, wie bei

ⁱ Ebt = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$. Die angegebenen Bindungslängen und -winkel beziehen sich ausschließlich auf den Substituent Ebt.

ⁱⁱ MW: Mittelwert; min–max: minimaler bis maximaler Winkel.

13, freie Elektronenpaare (das gleiche gilt für Substituenten mit freien Elektronenpaaren), so findet man negative ^1J -Kopplungskonstanten.^[130, 87] Normalerweise sprechen größere Bindungswinkel für eine höhere Beteiligung des s-Orbitals des Blei an den Pb-Si-Bindungen, wodurch sich daraus, auf der Dominanz des Fermi-Kontakt-Mechanismus bei Gruppe-XIV-Elementen, größere ^1J -Kopplungskonstanten ergeben sollten. Bei den Verbindungen **16** und **21** lässt sich kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den Si-Pb-Si-Bindungswinkeln und den Kopplungskonstanten erkennen. Beim Vergleich des von *Wrackmeyer et al.* untersuchten Plumbans $[\text{Me}_3\text{PbSiMe}_3]$ zeigt sich, dass die Resonanz der bleigebundenen Trimethylsilylgruppe bei Verbindung **21** deutlich zu hohem Feld verschoben ist.^[129]

B.7 Lewis-Base-Addukte von Dihypersilylplumbylen

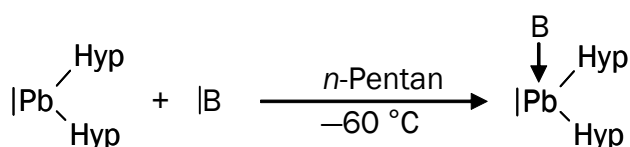
B.7.1 Einführung

Bei Plumbylenen ist der elektronische Grundzustand, im Gegensatz zu den Carbenen, ein Singulett-Zustand (s. auch B.1.1). Das niedrig liegende HOMO weist hohen s-Charakter und das relativ hoch liegende LUMO ausgeprägten p-Charakter auf. Beide Orbitale sind am zentralen Bleiatom lokalisiert, wodurch die Plumbylene prinzipiell Lewis-amphotere Verbindungen sind, bei denen sich die beiden Lewis-Zentren an demselben Atom befinden. Untersuchungen zeigen, dass der Lewis-amphotere Charakter bei Tetrylenen mit elektropositiven, sterisch anspruchsvollen Substituenten besonders stark ausgeprägt ist: Durch Einführung elektropositiver Substituenten wird der Singulett-Grundzustand (S_0) destabilisiert und durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten die HOMO-LUMO-Energiedifferenz zusätzlich verringert.^[63] Quantenmechanische Berechnungen anhand der Modellsysteme $Pb(CH_3)_2$ und $Pb(SiH_3)_2$ belegen, dass silylsubstituierte Plumbylene stabilere Addukte mit Lewis-Basen bilden sollten.^[33] Die Berechnungen zeigen auch, dass gerade harte Basen im Vergleich zu ihren weicheren homologen (H_2O vs H_2S etc.) fester binden sollten [Tabelle 35].

Tabelle 35. Berechnete Dissoziationsenergien (ΔE_{Diss}) [kJ/mol] und Bindungslängen [Å] der dativen $D \rightarrow Pb$ -Bindung von Lewis-Base-Addukten von $Pb(CH_3)_2$ und $Pb(SiH_3)_2$.^[33]

D	$Pb(CH_3)_2$	$Pb(SiH_3)_2$
$H_2O \rightarrow$		
ΔE_{Diss}	55	69
Pb-O	2,641	2,608
$H_3N \rightarrow$		
ΔE_{Diss}	69	89
Pb-N	2,627	2,599
$H_2S \rightarrow$		
ΔE_{Diss}	25	40
Pb-S	3,198	3,110
$H_3P \rightarrow$		
ΔE_{Diss}	25	48
Pb-P	3,081	2,928

Eine Reihe einfacher Lewis-Base-Dihypersilylplumbylen-Addukte sind mittlerweile bekannt [CNTt-Bu, PMe₃,^[33] Py, Bipy, Pip^[113]] und konnten weitestgehend strukturell charakterisiert werden [Schema 45]. Die Produkte der Reaktionen von Dihypersilylplumbylen mit Basen wie Phosphan, weißem Phosphor oder mit ambidenten Basen wie Aziden (N₃R, R = Adamantyl, SiMe₃) und *tert*-Butylisocyanat lassen ebenfalls auf eine primäre Adduktbildung schließen. Diese gehen jedoch anschließend Umlagerungen ein, die unter Silylgruppenwanderung zur Base zu heteroleptischen Verbindungen des zweiwertigen Bleis führen.^[33, 56]



B = CNTt-Bu,^[33] Py, Bipy, Pip.^[113]

Schema 45.

B.7.2 Synthese von [(Me₃Si)₃Si]₂Pb-THF (17)

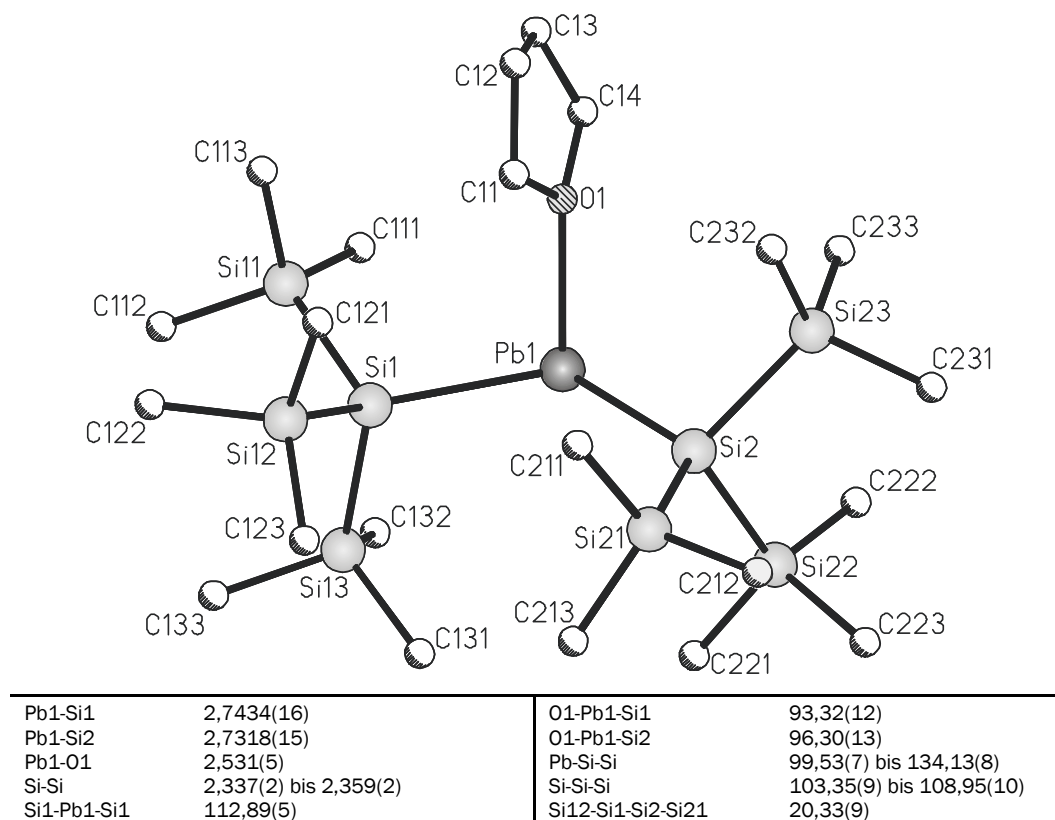
[(Me₃Si)₃Si]₂Pb-THF (**17**) wurde erstmals bei der Synthese von PbHyp₃ (**15**) nach Kristallisation aus Tetrahydrofuran bei -60 °C in Form flaschengrüner Kristalle isoliert und einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen. Es entstand hierbei durch Reaktion des als Nebenprodukt anfallenden Dihypersilylplumbylens PbHyp₂ (**II**) mit dem als Lösungsmittel zugesetzten Tetrahydrofuran (s. B.4.9). Gezielt lässt sich **17** durch Reaktion von **II** mit vier Äquivalenten Tetrahydrofuran bei -65 °C in *n*-Pentan synthetisieren [Schema 46]. Beim Einengen der grünen Lösung im dynamischen Vakuum bei -60 °C fällt **17** in Form nadelförmiger, grüner Kristalle in quantitativer Ausbeute aus. Lösungen von **17** in *n*-Pentan verfärben sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur von grün nach blau. Beim erneuten Abkühlen der Lösung tritt der umgekehrte Farbeffekt ein. Dies spricht für ein reversibles Gleichgewicht zwischen **17** (grün) und PbHyp₂ (**II**) (blau) mit freiem Tetrahydrofuran, was für eine vergleichsweise nur geringe Dissoziationsenergie spricht (s. B.7.4). Demzufolge wurden die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt, um eine Dissoziation von **17** zurück zu drängen.



Schema 46.

B.7.3 Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (17)

$\text{Hyp}_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (**17**) liegt im Kristall mit einem kokristallisierten Molekül Tetrahydrofuran vor. Das addierte Molekül Tetrahydrofuran steht sterisch günstig auf „Lücke“ zu den Silylsubstituenten. Die Pb-Si-Bindungen sind wegen der größeren sterischen Überfrachtung des Bleis durch das Tetrahydrofuran-Molekül im Vergleich zu PbHyp_2 (**II**) leicht verlängert und streuen stärker (**17**: 2,732 Å; 2,743 Å; **II**: 2,700 Å, 2,704 Å)^[64] [Abbildung 44].

Abbildung 44. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **17**.

Der Si-Pb-Si-Bindungswinkel ist mit $112,9^\circ$ bei **17** leicht spitzer (**II**: $113,6^\circ$). Aufgrund sterischer Wechselwirkungen sind die Silylsubstituenten noch stärker gegen die Pb-Si-Bindung gekippt, was sich in der starken Stauchung und Aufweitung der Pb-Si-Si-Bindungswinkel andeutet (**17**: $99,5\text{--}134,1^\circ$; **II**: $98,3\text{--}129,2^\circ$). Analog zu $\text{K}(\text{THF})_7[\text{PbHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**19**) sind die Si-Si-Si-Bindungswinkel kleiner als der Tetraederwinkel und kleiner als in der Ausgangsverbindung **II** ($105,8^\circ\text{--}112,2^\circ$). Der Pb-O-Abstand von $2,531 \text{ \AA}$ ist erwartungsgemäß etwas länger als in dem stärker polaren Thiolat $[\text{2,4,6-(F}_3\text{C)}_3\text{H}_2\text{C}_6\text{S}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ ($2,495 \text{ \AA}$)^[131] aber erheblich kürzer als in dem sterisch extrem überfrachteten Übergangsmetall-substituierten $\text{Pb}[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]_2\cdot\text{THF}$ ($2,75 \text{ \AA}$)^[132] [Tabelle 39]. Die O-Pb-Si-Bindungswinkel liegen sehr nahe bei 90° , was für eine nahezu ausschließliche p-Orbital-Beteiligung des Bleis an der Pb-O-Bindung spricht.

Tabelle 36. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **17** mit THF.

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{70}\text{O}_2\text{Si}_8\text{Pb}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	846,73	Daten/Parameter	10975 (+50) / 344
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,867
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0377 / 0,0748
Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$	wR2	0,0757 / 0,0832
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	9,5889(6)	α	90
b	20,0985(13)	β	90
c	23,0470(16)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

B.7.4 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (**18**)

$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (**18**) lässt sich leicht bei -60°C , ausgehend von einer blauen Lösung von PbHyp_2 (**II**) durch Zugabe von Ammoniak-Gas herstellen. Das rote Ammoniak-Addukt ist anders als **II** schwerlöslich in *n*-Pentan und lässt sich daraus bei tiefen Temperaturen leicht kristallisieren. So wurde **18** erstmals in größeren Mengen bei dem Versuch isoliert, das als Nebenprodukt bei der Herstellung von PbHyp_3 (**15**) anfallende Dihypersilylplumbylen als Ammoniak-Addukt abzutrennen (B.4.9). Ammoniak bildet offensichtlich ein viel stabileres Addukt mit Dihypersilylplumbylen als Tetrahydrofuran, da sich *n*-Pentan-Lösungen von **18** beim Erwärmen auf Raumtemperatur, anders als Lösungen von **17**, nicht blau färben. Somit scheint im Gegensatz zu $\text{Hyp}_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (**17**) [Schema 46] kein

ausgeprägtes Gleichgewicht zwischen dem Addukt **18** und den Ausgangsverbindungen vorzuliegen. Diese Tatsache entspricht auch den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen von *Klinkhammer*. Hierbei stellte sich heraus, dass die Dissoziationsenergie für das Addukt $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ mit 89 kJ/mol merklich größer ist als die für das analoge Wasser-Addukt $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Pb}\cdot\text{OH}_2$ mit 69 kJ/mol.^[33]

B.7.5 Einkristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (**18**)

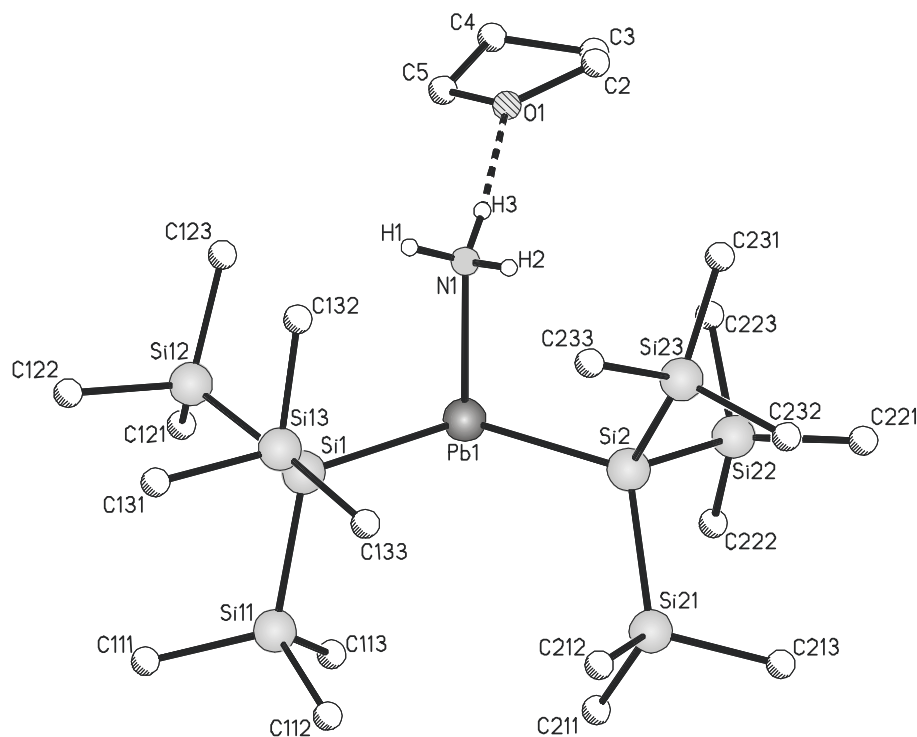
Tabelle 37. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **18**-THF.

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{65}\text{NOSi}_8\text{Pb}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	791,66	Daten/Parameter	7875 (+3) / 346
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,903
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0376 / 0,0660
Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$	wR2	0,0736 / 0,0781
Metrik [Å, °]			
a	12,5055(15)	α	90
b	17,917(2)	β	90
c	18,616(2)	γ	90

Weitere Daten finden sich im Anhang.

Von Verbindung **18** ließen sich zwei unterschiedliche Kokristallisate erhalten. Ein Kokristallisat entstand durch Kristallisation aus *n*-Pentan. Hierbei liegt **18** im Kristall mit kokristallisiertem Tetrahydrofuran vor, dass von dem als Ausgangsverbindung benutzten THF-Solvat von KHyp stammt. Diese Form wird als **18**-THF bezeichnet [Abbildung 45]. Das zweite Kokristallisat **18**-Toluol bildete sich bei der Kristallisation aus Toluol [Abbildung 46].

Die asymmetrische Einheit von **18**-THF enthält ein Molekül von **18** und ein Molekül Tetrahydrofuran, das über eine Wasserstoffbrückenbindung an den Ammoniak gebunden ist. Die Pb-Si-Bindungslängen sind nahezu identisch zu denen in $\text{Hyp}_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (**17**) und damit leicht verlängert und stärker streuend als diejenigen in der Ausgangsverbindung PbHyp_2 (**II**) [Tabelle 39].



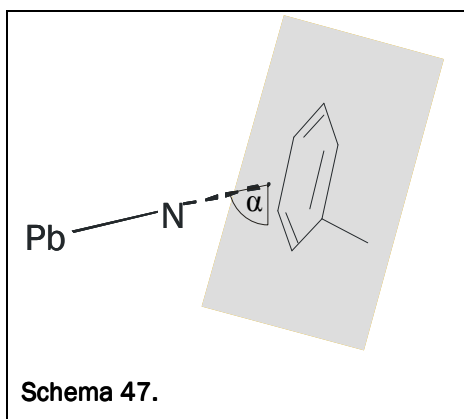
Pb1-Si1	2,7330(17)	Pb-Si-Si	96,08(9) bis 124,53(9)
Pb1-Si2	2,749(2)	Si-Si-Si	104,85(10) bis 110,99(10)
Pb1-N1	2,507(9)	Si12-Si1-Si2-Si21	27,64(11)
Si-Si	2,334(3) bis 2,355(3)	N1···O1	2,9287(105)
Si1-Pb1-Si1	112,34(6)	H1···O1	2,0454(476)
N1-Pb1-Si1	90,8(2)	O1-N1-Pb1	111,87(35)
N1-Pb1-Si2	90,2(2)	O1-H3-N1	170,14(839)

Abbildung 45. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **18-THF**.

Der Si-Pb-Si-Winkel ist ebenfalls sehr ähnlich zu dem in Verbindung **17** (**18-THF**: 112,3°, **17**: 112,9°). Ammoniak als vergleichsweise kleiner Ligand führt zu einem geringeren Abkippen der Hypersilylsubstituenten gegen die Pb-Si-Bindung [Pb-Si-Si: 96,1–124,5° (**18-THF**), 99,5–134,1° (**17**)]. Auch sind die Trimethylsilylgruppen weniger „gestaucht“, so dass die Si-Si-Si-Bindungswinkel eng um den Tetraederwinkel streuen (104,9–111,0°). Die Silylsubstituenten nehmen eine nahezu „gestaffelte“ Konformation ein (Si12-Si1-Si2-Si21: 27,6°). Die Pb-N-Bindungslänge beträgt 2,507 Å und ist nahezu identisch mit der eines von *Power et al.* bekannten Ammoniak-Adduktes $\text{Ar}^{\text{P}^\ominus}(\text{Br})\text{Pb-NH}_3$ (Pb-N: 2,490 Å).^[134] Die leichten Unterschiede der Pb-N-Bindungslänge bei **18-THF** zu denen anderer Addukte von Stickstoff-Basen an Plumbylene lassen sich über die unterschiedlichen sterischen Ansprüche und elektronischen Eigenschaften der Basen erklären [Tabelle 39]. So ist der Pb-N-Bindungsabstand bei $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{PbHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**19**) mit 2,377 Å erwartungsgemäß kürzer mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ als negativ geladene Base. Die Blei-Sauerstoff-Bindung von **17** ist 0,024 Å länger als die analoge Blei-Stickstoff-Bindung von **18-THF**. Dies deckt sich wiederum mit den Ergebnissen quantenmechanischer

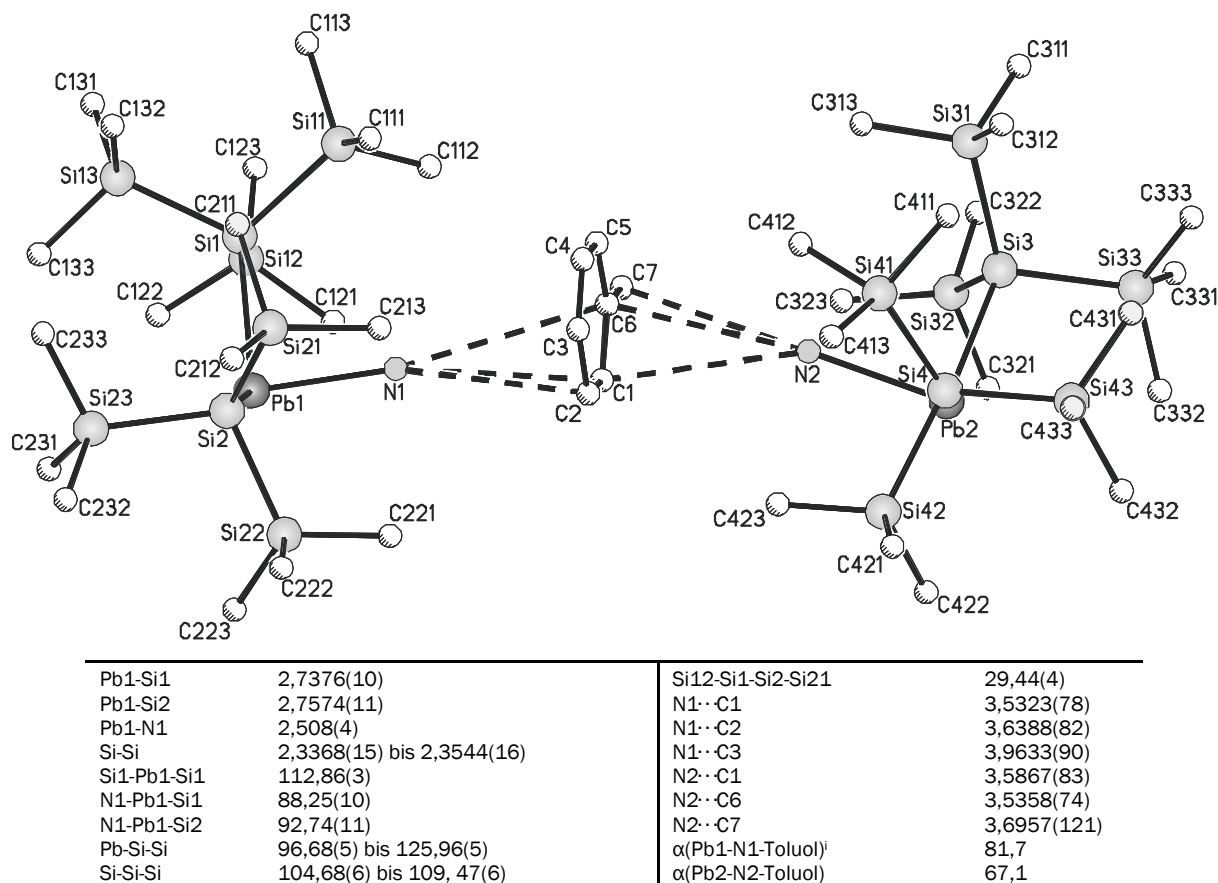
Rechnungen von *Klinkhammer* (Pb-O: 2,608 Å, Pb-N: 2,599 Å für $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2\text{X}$, X = H_2O , NH_3).^[33] Die N-Pb-Si-Bindungswinkel von etwa 90° implizieren eine ausschließliche Beteiligung eines p-Orbitals des Bleis an der Pb-N-Bindung. Wie bereits erwähnt lässt der relativ kurze N-O- beziehungsweise H-O-Abstand auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Ammoniak und Tetrahydrofuran schließen. Das Tetrahydrofuran-Molekül befindet sich in dem sterisch weniger belasteten, von den Hypersilylsubstituenten abgewandten Raum.

Die asymmetrische Einheit von **18**-Toluol besteht aus zwei Molekülen von **18** mit einem kokristallisierten Molekül Toluol, das eine einfache Lagefehlordnung aufweist [Abbildung 46]. Die Strukturparameter der beiden Kokristallisate von **18** sind praktisch identisch.



Auch bei **18**-Toluol weisen die Hypersilylsubstituenten eine fast „gestaffelte“ Konformation auf, erkennbar an dem Diederwinkel Si12-Si1-Si2-Si21 von $29,4^\circ$. Merkwürdig unterschiedlich sind aber die N-Pb-Si-Bindungswinkel, die bei **18**-Toluol zudem stärker um den rechten Winkel schwanken (N1-Pb1-Si: $88,3^\circ$; $92,7^\circ$). Wie bei **18**-THF findet man im Festkörper relativ kurze Abstände zwischen dem kokristallisierten Lösungsmittel-Molekül und den Stickstoffatomen der Ammoniak-Moleküle um N1 und N2, die für Wechselwirkungen mit dem π -System des Toluol sprechen.

Die Blei-Stickstoff-Bindungen zeigen auch demzufolge relativ große, im Idealfall, bei Beteiligung aller Wasserstoffatome des Ammoniaks, orthogonale Winkel zur Toluol-Ebene (Pb1-N1-Toluol: $81,7^\circ$, Pb2-N2-Toluol: $67,1^\circ$) [Abbildung 46, Schema 47].

Abbildung 46. Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **18**-Toluol.ⁱⁱTabelle 38. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **18**-Toluol.

Summenformel	C ₄₃ H ₁₂₂ N ₂ Si ₁₆ Pb ₂	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1531,25	Daten/Parameter	23209 (+111) / 634
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0,995
Kristallsystem	triklin	R1	0,0418 / 0,0892
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,0797 / 0,0897
Metrik [Å, °]			
a	9,6231(4)	α	86,734(2)
b	12,6074(5)	β	83,011(2)
c	34,5337(13)	γ	72,747(2)

Weitere Daten finden sich im Anhang.

ⁱ Winkeldefinition: Schema 47.

ⁱⁱ Die Strukturparameter der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig, so dass hier nur die des Moleküls Pb1 angegeben werden.

B.7.6 Vergleich der Strukturparameter neutraler Lewis-Base-Addukte von Plumbylenen

Verglichen mit den Plumbylenen wirkt sich die zusätzliche Addition einer Lewis-Base, aufgrund der dadurch noch stärkeren sterischen Überfrachtung des Bleis, merklich auf die Strukturparameter aus. So weisen die Lewis-Base-Addukte des Dihypersilylplumbylens (**II**) ausnahmslos längere, innerhalb eines Moleküls stärker streuende Pb-Si-Bindungsabstände als **II** auf.

Tabelle 39. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] einiger neutraler Plumbylen-Lewis-Base-Addukte und PbHyp_2 .

Verbindung	Pb-Si	Si-Pb-Si	Pb←L	L→Pb-R	Referenz
PbHyp_2 (II)	2,700; 2,704	113,6			[64]
$\text{Hyp}_2\text{Pb-THF}$ (17)	2,732; 2,743	112,9	2,531	93,3; 96,3	diese Arbeit
$\text{Hyp}_2\text{Pb-NH}_3\text{-THF}$ (18-THF)	2,733; 2,749	112,3	2,507	90,2; 90,8	diese Arbeit
$(\text{Hyp}_2\text{Pb-NH}_3)_2\text{-Toluol}$ (18-Toluol)	2,738; 2,757	112,9	2,508	88,3; 92,7	diese Arbeit
$\text{Hyp}_2\text{Pb-Py}$ (VII)	2,734; 2,741	113,6	2,456	91,8; 96,4	[113]
$\text{Hyp}_2\text{Pb-BiPy}$	2,751; 2,779	112,8	2,593	90,1; 92,3	[113]
$\text{Hyp}_2\text{Pb-Pip}$ (VIII)	2,742; 2,761	115,1	2,518	87,7; 97,3	[113]
$\text{R}^{\text{Ra}}_2\text{Pb-THF}$ (IX)	—	—	2,495	91,9; 91,9	[131]
$\text{R}^{\text{Ld}}_2\text{Pb-THF}$	—	—	2,75	98,0; 105,5	[132]
$\text{Ar}^{\text{Pc}}(\text{Br})\text{Pb-Py}$ (X)	—	—	2,502	103,8; 90,5 (Br)	[133]
$\text{Ar}^{\text{Pc}}(\text{Br})\text{Pb-NH}_3$ (XI)	—	—	2,490	99,8; 82,2 (Br)	[134]
$\text{Hyp}_2\text{Pb-CNt-Bu}$ (XII)	2,754; 2,728	114,0	2,495	89,8; 90,8	[33]

Bei den Addukten von PbHyp_2 lässt sich eine systematische Veränderung der Pb-X-Atomabstände (X = Lewis-basisches Zentrum) erkennen. Werden unterschiedliche Hybridisierungen des Orbitals des Lewis-basischen Zentrums der Basen vernachlässigt und der unterschiedliche Raumbedarf der Basen berücksichtigt, so nehmen die Pb-X-Atomabstände von X = C (**XII**) über X = N (**18**, **VIII**) bis X = O (**17**) zu [Tabelle 39]. Den gleichen Trend liefern auch die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen: 2,513 \AA (Pb-CN_H), 2,599 \AA (Pb-NH₃), 2,608 \AA (Pb-OH₂) mit $\text{Pb}(\text{SiH}_3)_2$.^[33] Die Abweichungen der Strukturparameter der Addukte von **II** zu denen der anderen Plumbylene lassen sich über unterschiedliche elektronische Eigenschaften und sterische Wechselwirkungen der Substituenten verstehen. So führen elektronegative Substituenten zu kürzeren Pb-L-

Bindungen (2,495 Å **IX** vs 2,531 Å **17**, 2,490 Å **XI** vs 2,508 Å **18**). Nehmen die sterischen Wechselwirkungen durch größere Lewis-Basen jedoch zu, kann diese Tendenz kippen (2,490 Å **XI** vs 2,508 Å **18**, 2,502 Å **X** vs 2,456 Å **VII**).

B.7.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen von **17** und **18**

Das Dihypersilylplumbylen-Tetrahydrofuran- und -Ammoniak-Addukt konnten NMR-spektroskopisch weitestgehend charakterisiert werden, lediglich die ^{207}Pb -Resonanzen konnten nicht sicher ermittelt werden. Da es sich bei dem THF-Addukt nur um ein schwaches Addukt handelt, sind die gefundenen chemischen Verschiebungen der Signale denen der Ausgangsverbindung PbHyp_2 (**II**) sehr ähnlich [Tabelle 40]. Im Gegensatz dazu sind die Signale des Ammoniak-Adduktes (**18**) deutlich zu hohem Feld verschoben. Außerordentlich stark manifestiert sich dies in der chemischen Verschiebung des Signals des zentralen Siliciumatoms: +162,9 ppm (**17**), –8,1 ppm (**18**). Die chemischen Verschiebungen von Verbindung **18** sind damit nahezu gleich zu denen der bereits bekannten Pyridin- und Piperidin-Addukte [Tabelle 40].

Tabelle 40. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Hypersilylsubstituenten einiger Dihypersilylplumbylen-Lewis-Base-Addukte [ppm].

Verbindung	^1H	^{13}C	^{29}Si -zentral	^{29}Si -peripher	Referenz
$\text{Hyp}_2\text{Pb-THF}$ (17)	0,52	8,3	162,9	7,6	diese Arbeit
$\text{Hyp}_2\text{Pb-NH}_3$ (18)	0,41	6,1	–8,1	–0,8	diese Arbeit
$\text{Hyp}_2\text{Pb-Py}$	0,40	5,5	–8,9	–1,7	[113]
$\text{Hyp}_2\text{Pb-Pip}$	0,48	6,2	–7,1	–1,6	[113]
PbHyp_2 (II)	0,54	8,5	–	–	[64]

B.7.8 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen von **17** und **18**

Bei der Durchführung der Messungen musste beachtet werden, dass $\text{Hyp}_2\text{Pb-THF}$ (**17**) im Gleichgewicht mit PbHyp_2 (**II**) und Tetrahydrofuran vorliegt [Schema 46]. Um eine Dissoziation des Adduktes zurück zu drängen, wurde die UV-Vis-Messung in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt. Ähnliche Probleme ergeben sich bei Verbindung **18**, dem Ammoniak-Addukt. Da die Messungen an extrem verdünnten Lösungen durchgeführt wurden, entwich der gebundene Ammoniak. Dieses Problem wurde durch Einleiten eines Überschusses von Ammoniakgas weitgehend umgangen.

Bei beiden Addukten zeichnen sich die UV-Vis-Spektren durch das Wegfallen der langwelligsten Absorption des unkoordinierten Plumbylens **II** aus [Tabelle 41]. Die langwelligste Absorption von **II** wurde von *Klinkhammer* als „verbotener“ Singulett-Triplett-Übergang gedeutet – einem Übergang von dem s-ähnlichen Orbital am Blei in das p-ähnliche bleizentrierte.^[34, 33] Quantenmechanische Berechnungen auf CIS-Niveau deuten an, dass die entsprechenden Absorptionen für die Addukte bei größeren Extinktionskoeffizienten deutlich in Richtung des kürzerwelligen Lichts verschoben sein sollten. Demzufolge könnte die langwellige Absorption (A_2) bei den Addukten **17** und **18** einem Singulett-Triplett-Übergang ($S_0 \rightarrow T_0$) und die kürzerwellige (A_1) dem HOMO-LUMO-Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) zugeordnet werden.

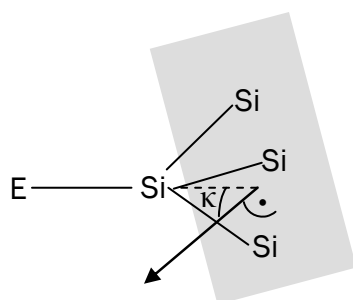
Tabelle 41. Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum von **17**, **18** und **II**; $\lambda(\epsilon)$ [nm($M^{-1}cm^{-1}$)].

Verbindung	A_1	A_2	A_3
Hyp ₂ Pb·THF (17)	364(4,49·10 ³)	605(1,01·10 ³)	—
Hyp ₂ Pb·NH ₃ (18)	358(4,62·10 ³)	547(1,11·10 ³)	—
PbHyp ₂ (II) ^[64]	356(3,46·10 ³) ^[89]	578(620)	1056(370)

B.8 Zusammenfassende Übersicht

Die einzelnen Substanzklassen zeigen teilweise besondere Charakteristika und Gemeinsamkeiten, die im Folgenden nochmals gegenüber gestellt werden sollen.

In Tabelle 42 sind nochmals ausgewählte Strukturparameter aufgeführt. Bei allen Verbindungen lässt sich der erhöhte sterische Anspruch an den Streuungen der E-Si-Bindungslängen [E = Sn, Pb, Al] innerhalb einer Verbindung ablesen. Dies zeigt sich auch in der Varianz und Größe der Si-E-Si-Bindungswinkel. So findet man bei gemischtsubstitu-



Schema 48.

ierten Verbindungen extrem große Winkel zwischen den Silylsubstituenten und vergleichsweise kleine X-E-Si-Winkel für die kleineren Substituenten X (Lewis-Base-Addukte, Plumbanide, Stannane und Plumbane). Trotz dreier sperriger Substituenten sind die Si-Pb-Si-Bindungswinkel bei den Plumbaniden auffällig klein. Dieser Sachverhalt spricht für einen hohen s-Charakter des Orbitals des freien Elektronenpaars am Blei und wird durch die längeren Pb-Si-Bindungen bei den Plumbaniden gestützt. Einerseits stellen lange Bindungen einen sterischen Ausgleich zu den kleinen Si-Pb-Si-Bindungswinkel dar, andererseits lässt sich dies auch aus einer stärkeren Beteiligung der weit größeren p-Orbitale des Bleis an den Pb-Si-Bindungen folgern.

Ein gewisses Maß für die sterische Überfrachtung stellt der Kippwinkel κ dar [Schema 48]. Dieser Winkel wird hier definiert als Winkel zwischen der Ebenennormale und dem E-Si-Bindungsvektor [E = Sn, Pb]. Diese Definition ist sinnvoll, wenn man die recht geringen Schwankungen der Si-Si-Bindungslängen innerhalb einer Verbindung berücksichtigt. Sie ist aber nicht ohne weiteres auf Verbindungen mit dem Bis(trimethylsilyl)ethylsilyl-Substituenten anwendbar, da durch die unterschiedlichen Bindungslängen der Si-Si- und Si-C-Bindungen die so definierte Ebene stets gegen die Pb-Si-Bindung abgekippt ist. Hierbei ist zu bemerken, dass bei den Tetrylenen die Silylsubstituenten stark gekippt sind. Bei den dreifach substituierten Tetrelverbindungen findet man noch größere Kippwinkel, die untereinander stark streuen können, wie bei dem Tetrahydrofuran-Addukt von Dihypersilylplumbylen (**17**). Der Vergleich der Stannylene mit ihren homologen Plumbylenen deutet erwartungsgemäß eine größere sterische Wechselwirkung mit den Substituenten bei den Zinn-Verbindungen an. Bei den vorgestellten Stannanen wiederum ist ein geringeres Abkippen der Silylsubstituenten gegen die Sn-Si-Bindung zu

116 B Gang der Untersuchungen

beobachten, da wegen der größeren sterischen Überfrachtung des Zinnatoms keine Ausweichmöglichkeiten über das beschriebene Abkippen gegeben sind.

Tabelle 42. Ausgewählte Strukturparameter Mittelwerte und Streuung [Å, °] einiger Zinn- und Blei-Verbindungen.

Verbindung	E-Si	Si-E-Si	Si-E-X	K
Stannylene				
[SnHyp ₂] ₂ (I) ^[34]	2,673 2,667–2,678	120,5		
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (1)	2,636 2,630–2,641	115,9		18,4; 17,4
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si ⁱ -Pr ₃] ₂ (3)	2,665 2,657–2,673	122,3		22,8; 13,0
Plumbylene				
PbHyp ₂ (II) ^[64]	2,702 2,700–2,704	113,6		
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (2)	2,709 2,700–2,717	115,7		17,7; 17,0
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Si ⁱ -Pr ₃] ₂ (4)	2,748 2,732–2,763	123,6		17,3; 13,4
neutrale Lewis-Base-Addukte von PbHyp ₂				
Hyp ₂ Pb-THF (17)	2,738 2,7318–2,743	112,9	X = O: 94,8 93,32–96,3	21,3; 13,3
Hyp ₂ Pb-NH ₃ -THF (18-THF)	2,741 2,733–2,749	112,3	X = N: 90,5 90,2–90,8	14,7; 15,9
Kaliumplumbanide				
K(Et ₂ O) ₂ PbHyp ₃ (VI) ^[35]	2,833 2,809–2,851	107,8 106,0–109,3	X = K: 111,1 103,4–116,4	
K(Et ₂ O) ₂ Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (13)	2,715 2,709–2,723	104,4 100,17–109,5	X = K: 113,9 110,2–117,7	
[K(THF) ₇][PbHyp ₂ N(SiMe ₃) ₂] (19)	2,846 2,819–2,872	111,5	X = N: 104,2 103,8–104,6	20,0; 25,4
[[K(DB-18-K-6){(THF)} ₃ l][PbHyp ₂ l] (20)	2,763 2,774–2,751	114,4	X = I: 94,3 94,0–94,6	17,2; 13,9

Fortsetzung von Tabelle 42

Verbindung	E-Si	Si-E-Si	Si-E-X	K
Einkernige tetrelzentrierte Radikale				
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (12)	2,645 2,630–2,669	117,8 115,2–121,4		
SnHyp ₃ (14)	2,645 2,635–2,652	118,1 116,9–119,8		5,5; 6,4; 4,1
Stannane				
SnHyp ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (5)	2,606 2,597–2,614	123,8	X = Al: 108,3 107,5–109,0	5,6; 6,2
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (6)	2,646 2,643–2,651	122,5	X = Al: 111,6 108,9–114,3	2,5; 9,0
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si <i>i</i> -Pr ₃] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (7)	2,677 2,674–2,680	125,5	X = Al: 112,1 105,3–118,9	9,5; 8,1
[Li(THF) ₄][SnHyp ₂ H(AlH ₃)] (8)	2,613 2,611–2,615	119,4	X = Al: 113,5 110,2–116,9	9,4; 8,3
Plumbane				
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (SiMe ₃) (21)	2,701 2,685–2,715	112,2 107,1–122,3	X = SiMe ₃ : 106,2 101,3–113,6	
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₄ (16)	2,722 2,709–2,743	109,25 103,2–124,7		
Aluminium-Silyl-Verbindungen				
AlH ₂ [Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu]NMe ₃ (9)	2,469			14,1
[LiAlH ₃ Hyp] ₃ (t-BuOMe) ₂ THF (10)	2,456 2,452–2,460			1,1; 0,7; 0,7

Die Betrachtung der in Tabelle 43 aufgelisteten NMR-Daten zeigt, dass die Kerne der Tetrylene, wegen des ausgeprägten paramagnetischen Abschirmungstermes, am stärksten entschirmt sind. Dieser Term scheint bei den homologen Blei-Verbindungen größer zu sein, was sich eklatant auf die chemischen Verschiebungen der Zinn- und Bleisignale und auf die der entsprechenden zentralen Siliciumatome auswirkt (**1**, **2**).^[87, 88, 130] Geht man von den Plumbylenen zu neutralen Lewis-Base-Addukten über, so sind die NMR-Signale, mit Ausnahme des schwachen THF-Adduktes **17**, deutlich zu hohem Feld verschoben. Die Plumbane und Kaliumplumbanide zeigen recht ähnliche chemische Verschiebungen, wenn man Effekte durch unterschiedliche Substituenten außer Acht lässt. Die Signale der Siliciumatome und der Bleiatome dieser beiden Verbindungsklassen zeigen innerhalb der vorgestellten Blei-Verbindungen die größten Verschiebungen zu hohem Feld. Noch stärker ins hohe Feld verschobene Silicium-Signale findet man bei den Alanylstannanen (**5–8**). Erwartungsgemäß findet man die größten Variationen bezüglich der chemischen Verschiebung bei den Resonanzen der jeweiligen Blei- und Zinnkerne sowie etwas weniger ausgeprägt beim zentralen Siliciumatom der Silylsubstituenten.

Tabelle 43. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten [ppm, Hz].ⁱ

Verbindung	¹ H	¹³ C	²⁹ Si δ(E-Si) [¹ J _{E,Si}]; δ(SiMe ₃) [² J _{E,Si}]	¹¹⁹ Sn / ²⁰⁷ Pb
Stannylene				
SnHyp ₂ (I) ^[34]	0,44	4,9		
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (1)	0,48	5,4	−45,4; −3,0	1854
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si ⁱ -Pr ₃] ₂ (3)	0,51	6,0	−33,5; −3,5	
Plumbylene				
PbHyp ₂ (II) ^[64]	0,54	8,5		
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (2)	0,59	8,8	151,4; 8,9	13173
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Si ⁱ -Pr ₃] ₂ (4)	0,63	9,8	180,7; 8,4	14310

ⁱ Zum besseren Verständnis werden die Gruppierungen der Moleküle, auf die sich die Daten beziehen, nochmals hervorgehoben.

Fortsetzung von Tabelle 43

Verbindung	¹ H	¹³ C	²⁹ Si δ(E-Si) [¹ J _{E,si}]; δ(SiMe ₃) [² J _{E,si}]	¹¹⁸ Sn / ²⁰⁷ Pb
neutrale Lewis-Base-Addukte von PbHyp ₂				
Hyp ₂ Pb-THF (17)	0,52	8,3	162,9; 7,6	
Hyp ₂ Pb-NH ₃ (18)	0,41	6,1	-8,1; -0,8	
Hyp ₂ Pb-Py [¹¹³]	0,40	5,5	-8,9; -1,7	
Hyp ₂ Pb-Pip [¹¹³]	0,48	6,2	-7,1; -1,6	
Kaliumplumbanide				
K(Et ₂ O) ₂ PbHyp ₃ (VI) ^[35]	0,57	4,6	-129,9; -9,5	
K(Et ₂ O) ₂ Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (13)	0,48	4,0	-78,2 [1378,4]; -9,56 [20,4]	-1119,8
[K(THF) ₇][PbHyp ₂ N(SiMe ₃) ₂] (19)	0,41	8,3	-31,6; 7,9	
[[KDB-18-K-6(THF)] ₃][PbHyp ₂] (20)	0,70	6,40	-61,1 [1649,3]; -9,3 [378,8]	
Stannane				
SnHyp ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (5)	0,48	4,2	-129,1; -7,6	
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (6)	0,44	5,0 ⁱ	-127,2; -7,5 ⁱⁱ	
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si-Pr ₃] ₂ H(AlH ₂ NMe ₃) (7)	0,57	5,8	-117,7; -7,5	
Li(THF) ₄ SnHyp ₂ H(AlH ₃) (8)	0,56	4,1	-134,3; -7,4	
Plumbane				
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (SiMe ₃) (21)	0,39	3,9	-53,6 [194,3]; -9,1 [15,0]	-970,5
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₄ (16)	0,43	4,7	-42,0 [254,8]; -7,5 [8,5]	-543,3

Tabelle 44 stellt nochmals die UV-Vis-Daten der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen gegenüber. Die Absorptionen sind näherungsweise nach Wellenlängenbereichen sortiert. Allen Verbindungen ist gemein, dass im kürzerwelligen UV-Bereich, selbst bei vollständiger Verdünnung, vollständige Absorption vorliegt. Nur bei den Tetrylenen findet man eine Absorption im nahen IR- beziehungsweise langwelligen sichtbaren Bereich (A₄). Diese lässt sich, wie bereits zuvor erläutert, höchstwahrscheinlich einem „verbotenen“ Singulett-Triplett-Übergang (S₀→T₀) zuordnen.^[64] Die Intensitäten der Übergänge bei den Zinnverbindungen sind im Vergleich zu ihren homologen Blei-Spezies deutlich geringer. Die kürzerwelligen Absorptionen sind wahrscheinlich n-σ*- und σ-σ*-Übergängen zu zuordnen.

ⁱ Mittelwert.

120 B Gang der Untersuchungen

Tabelle 44. UV-Vis-spektroskopische Daten $\lambda(\epsilon)$ [nm ($M^{-1}cm^{-1}$)].ⁱ

Verbindung	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Stannylene				
SnHyp ₂ (I) ^[34]			559(580)	838(120)
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (1)		363(2,37·10 ³)	500(111)	737(35,0)
Sn[Si(SiMe ₃) ₂ Si ⁱ -Pr ₃] ₂ (3)		344(4,04·10 ³)	512(117)	823(30,4)
Plumbylene				
PbHyp ₂ (II) ^[64, 89]		356(3,46·10 ³)	578(620)	1056(370)
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ t-Bu] ₂ (2)		335(3,24·10 ³)	544(459)	943(278)
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Si ⁱ -Pr ₃] ₂ (4)		363(3,32·10 ³)	541(925)	988(506)
neutrale Lewis-Base-Addukte von PbHyp ₂				
Hyp ₂ Pb-THF (17)		364(4,49·10 ³)	605(1,01·10 ³)	
Hyp ₂ Pb-NH ₃ (18)		358(4,62·10 ³)	547(1,11·10 ³)	
Kaliumplumbanide				
K(Et ₂ O) ₂ Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (13)		436(2,24·10 ³)	592(421)	
[K(THF) ₇][PbHyp ₂ N(SiMe ₃) ₂] (19)	238 (3,09·10 ⁴)	455(5,96·10 ³)		
	303 (1,36·10 ⁴)			
	341 (5,96·10 ³)			
[{KDB-18-K-6(THF)} ₃ l][PbHyp ₂ l] (20)	289(7,33·10 ⁴)	369(1,82·10 ⁴)	516(4,28·10 ³)	
	274(1,09·10 ⁵)			
Einkernige tetrelzentrierte Radikale				
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (12)			571(536)	
SnHyp ₃ (14)		343(1,46·10 ³)	457(108)	
Plumbane				
Pb[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₃ (SiMe ₃) (21)	284(2,89·10 ⁴)	321(1,09·10 ⁴)		

ⁱ Hier werden Absorptionsschultern nicht gesondert gekennzeichnet.

C Experimenteller Teil

C.1 Allgemeines

Alle Experimente wurden in einer trockenen Argonatmosphäre in modifizierten Schlenk-Apparaturen in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Probenpräparation für spektroskopische Messungen wurde alternativ eine Glovebox mit Stickstoff als Inertgas verwendet.

Spektroskopische Untersuchungen:

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden nach der Fourier-Transform-Methode mit dem Spektrometer DRX 400 der Firma Biospin durchgeführt. Ein positives Vorzeichen steht für die Verschiebung zu tiefem Feld. Als Referenzverbindung für die chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde Hexadeuterobenzol C_6D_6 (^1H : $\delta = 7,15$ ppm, ^{13}C : $\delta = 128,02$ ppm; bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta = 0,00$ ppm) verwendet. Die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta = 0,0$ ppm) als übliche externe Standardsubstanz. Bei den ^{119}Sn - beziehungsweise ^{207}Pb -NMR-Spektren wurden Tetramethylstannan beziehungsweise Tetramethylplumban als externe Standards verwendet. $\{^1\text{H}\}$ kennzeichnet protonenkoppelte Messungen. Zur eindeutigen Zuordnung der Resonanzen wurden auch mehrdimensionale Messtechniken angewandt.

Folgende Abkürzungen werden für die Multiplizität der Resonanzsignale verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett; br kennzeichnet breite und sbr sehr breite Signale. Die Kopplungskonstanten ($^nJ_{X,Y}$) werden in Hz angegeben.

Die EPR-Spektren in Lösung sind im X-Band (9,7 GHz) mit einem Bruker ELEXSYS 580 Spektrometer unter Verwendung von Quarz-Kapillaren (4 mm Außendurchmesser) und einer rechteckigen Cavity (4103TM, Q-Werte typischerweise 3000) gemessen worden. Die Temperatur betrug während der Messungen 291 K. Die CW- und Puls-EPR-Experimente wurden an demselben Spektrometer mit einem „flexline dielectric“ Resonator (MD4EN) für CW-EPR-Experimente und einem „flexline split-ring“ Resonator (ER 4118X-MS3) mit Überkopplung bis $Q \approx 100$ für Puls-Experimente durchgeführt. Die Spektren im Festkörper wurden bei 20 K mit flüssigem Helium unter Verwendung eines Oxford Kryostats mit Kühlsystem aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus *n*-Pentan und *n*-Heptan im Volumenverhältnis 1:1 verwendet.

Die Spektren-Simulationen wurden mit dem Programmpaket „EasySpin“ (ETH Zürich) für MATLAB durchgeführt.^[135]

Die **UV-Vis**-Spektroskopie wurde an einem UV-Vis-Spektrophotometer V-530 der Firma Jasco durchgeführt mit Quarzküvetten (QS) der Schichtdicke 1,000 cm bei 25 °C. Folgende Abkürzungen werden bei der Charakterisierung der Absorptionsbanden verwendet: max = Maximum, sh = Schulter.

Die **IR**-Spektroskopie wurde mit einem FT-IR-Spektrometer vom Typ 1760X der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Proben wurden als Paraffinölverreibungⁱ von Feststoffen zwischen CsI-Platten in einer Glovebox vorbereitet. Die mit den Schwingungen des Paraffinöls überlagerten Banden werden nicht angegeben (Bereich von 2600 bis 3000 cm^{-1} und von 1300 bis 1500 cm^{-1}). Folgende Abkürzungen werden zur Charakterisierung der Intensität der Banden verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breite Bande.

Die Massenspektroskopie (Elektronenstoßionisation (**EI**)) ist mit einem Spektrometer Finnigan MAT 8200 (Ionisierungsenergie 70 eV Beschleunigungsspannung 5 kV) gemessen worden. Die Probenpräparation geschah in einer Inertgasatmosphäre. Luftkontakt der Proben konnte jedoch beim Überführen des Massetiegels in das Spektrometer nicht verhindert werden, so dass eine durchgehende massenspektroskopische Charakterisierung als nicht sinnvoll erachtet wurde.

Die Atomabsorptionsspektroskopie (**AAS**) wurde mittels Flammenionisation durch ein Ethin-Luft-Gemisch mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Modell: 5100 ZV, Zeeman Furnance Module) durchgeführt.

ⁱ Das Paraffinöl für IR-Spektroskopie stammt von der Firma Fluka.

Kristallstrukturanalyse:

Die Kristalle wurden in Paraffinöl für IR-Spektroskopieⁱ bei Raumtemperatur präpariert. Bei sehr empfindlichen Proben wurden die Kristalle mithilfe der Tieftemperatureinheit X-Temp 2^[136] bei -10 °C bis -40 °C unter Verwendung von Perfluoropolyalkylether der Viskosität 7 cStokesⁱⁱ für die Messung vorbereitet.

Die Messungen erfolgten mit einem Bruker SMART CCD Drei-Kreis-Diffraktometer ausgerüstet mit einem CCD Detektor des Typs Bruker SMART CCD 1k bzw. Bruker APEX II und Niedertemperatureinheit. Als Messstrahlung diente Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073\text{ nm}$). Die Sammlung und Auswertung der Intensitätsdaten erfolgte mit den Programmpaketen SMART^[137] und SAINT 6.1^[138] (CCD 1k) bzw. APEX II^[139]. Für Messungen mit dem letztgenannten Detektor wurden stets vier CCD-Elemente (2 horizontal und 2 vertikal) zu einer virtuellen Zelle zusammengefasst, so dass Belichtungs-/Messzeiten ohne signifikanten Verlust in der Ortsauflösung deutlich verkürzt werden konnten. Gelöst wurden die Kristallstrukturen nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Analyse und Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F_o^2 (SHELXTL-Programmpaket^[140]). Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULABS durchgeführt.

Die Gütefaktoren berechnen sich wie folgt:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$\text{mit } w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P \quad \text{und } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

a, b wurden verfeinert.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_o - N_p}} \quad N_o : \text{Anzahl, der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe.}$$

N_p : Anzahl der Parameter

ⁱ Firma Fluka.

ⁱⁱ Firma ABCR.

Es werden jeweils die $R1$ - und $wR2$ -Werte für alle Reflexe und für Reflexe, die dem Kriterium $F_o > 2\sigma(F_o)$ genügen, angegeben. Sofern nichts Abweichendes angegeben wird, wurden die Schweratome anisotrop, frei verfeinert und die Wasserstoffatome isotrop, reitend verfeinert. Bei der Verfeinerung von Lagefehlordnungen mittels Splitt-Modellen wurden in der Regel Restriktionen wie SAME, SADI, DELU, SIMU etc. verwendet. Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp(-2\pi(U_{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*))$. Der in den Tabellen angegebene äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Auf die Auflistung der anisotropen Temperaturfaktoren wurde aus Platzgründen verzichtet.

C.2 Synthesen und spektroskopische Daten

C.2.1 Synthese von silylsubstituierten Stannylenen und Plumbylenen

C.2.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der silylsubstituierten Tetrylene 1–4

Zu einer Suspension des basenfreien Kaliumsilanidsⁱ [KSi(SiMe₃)₂SiMe₂t-Bu bzw. KSi(SiMe₃)₂Si-Pr₃] (n mol) in *n*-Pentan gibt man bei –60 °C unter Rühren eine Lösung von E[N(SiMe₃)₂]₂ (n/2 mol) (E = Sn, Pb) in *n*-Pentan. Die Lösungen der Zinnverbindungen färben sich grünbraun und die der Bleiverbindungen rot. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei –60 °C und 30 min bei –30 °C gerührt. Die Lösung wird mittels G4-Schutzgasfritte bei –85 °C zügig vom unlöslichen Rückstand getrennt. Durch Aufkonzentrieren bei –30 °C und Kristallisation bei –60 °C erhält man die entsprechenden Tetrylene als braune (**1**, **3**) beziehungsweise rote (**2**, **4**) Kristalle.

C.2.1.2 Sn[Si(SiMe₃)₂SiMe₂t-Bu]₂ (**1**)

(2,07 g, 2,96 mmol, 72 %)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0,40 [s, Si(CH₃)₂t-Bu], 0,48 [s, Si(CH₃)₃], 0,64 [s, SiMe₂C(CH₃)₃] ppm.

¹³C{¹H} NMR (100,62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0,9 [Si(CH₃)₂t-Bu, ¹J_{Si,C} = 42,9 Hz], 5,4 [Si(CH₃)₃, ¹J_{Si,C} = 44,4 Hz], 18,7 [C(CH₃)₃], 26,8 [C(CH₃)₃] ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (79,49 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = –45,4 [SnSi], –3,0 [SiMe₃], 16,2 [SiMe₂t-Bu] ppm.

¹¹⁹Sn{¹H} NMR (149,21 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1854 [br] ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): λ(ε) = 363 nm (2,37·10³ M⁻¹cm⁻¹, sh), 500 nm (111 M⁻¹cm⁻¹, max), 737 nm (35,0 M⁻¹cm⁻¹, max).

C.2.1.3 Pb[Si(SiMe₃)₂SiMe₂t-Bu]₂ (**2**)

(2,08 g, 2,64 mmol, 89 %)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0,49 [s, Si(CH₃)₂t-Bu, ²J_{Si,H} = 6,0 Hz, ¹J_{C,H} = 120,3 Hz], 0,59 [s, Si(CH₃)₃, ²J_{Si,H} = 6,3 Hz, ¹J_{C,H} = 119,8 Hz], 0,76 [s, SiMe₂C(CH₃)₃, ³J_{Si,H} = 6,0 Hz] ppm.

ⁱ Die Synthese der Kaliumsilanide basiert auf einer literaturbekannten Synthesevorschrift.^[57] Das koordinierende Lösungsmittel lässt sich im Hochvakuum bei 38 °C entfernen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4,4$ [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{t-Bu}$], 8,8 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 44,7$ Hz], 20,7 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$], 28,3 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 8,9$ [$\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 44,7$ Hz], 21,1 [$\underline{\text{Si}}\text{Me}_2\text{t-Bu}$], 151,4 [$\text{Pb}\underline{\text{Si}}$] ppm.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ NMR (84,81 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 13174$ ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): $\lambda(\epsilon) = 335$ nm ($3,24 \cdot 10^3$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, sh), 544 nm (459 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, max), 943 nm (278 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, max).

C.2.1.4 Sn[Si(SiMe₃)₂Si^{*i*}-Pr₃]₂ (3)

(1,90 g, 2,43 mmol, 89 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,51$ [s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,8$ Hz], 1,13 [d, $\text{Si}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_3$], 1,27 [m, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{HMe}_2)_3$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 6,0$ [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 44,4$ Hz], 15,9 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{HMe}_2)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 45,0$], 20,8 [$\text{Si}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -33,5$ [$\text{Sn}\underline{\text{Si}}$], $-3,5$ [$\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$], 28,2 [$\underline{\text{Si}}\text{-Pr}_3$] ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): $\lambda(\epsilon) = 344$ nm ($4,04 \cdot 10^3$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, sh), 512 nm (117 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, max), 823 nm (30,4 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, max).

C.2.1.5 Pb[Si(SiMe₃)₂Si^{*i*}-Pr₃]₂ (4)

(2,58 g, 2,96 mmol, 87 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,63$ [s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^2J_{\text{Si,H}} = 6,2$ Hz, $^1J_{\text{C,H}} = 119,8$ Hz], 1,17 [d, $\text{Si}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_3$], 1,25 [m, br, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{HMe}_2)_3$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 9,8$ [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 18,5 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{HMe}_2)_3$], 22,1 [$\text{Si}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 8,4$ [$\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,8$ Hz], 30,8 [$\underline{\text{Si}}\text{-Pr}_3$], 180,7 [$\text{Pb}\underline{\text{Si}}$] ppm.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ NMR (84,91 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 14310$ ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): $\lambda(\epsilon) = 363$ nm ($3,32 \cdot 10^3$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 541 nm (925 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 988 nm (506 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

C.2.2 Synthese von Zinn(IV)-Aluminium-Verbindungen

C.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alanylbis(silyl)hydridostannane 5–7

Zu einer Suspension von $\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)$ in *n*-Pentan gibt man unter Rühren eine Lösung des Bis(silyl)stannylens (äquimolar) in *n*-Pentan bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Man lässt die Reaktionsmischung 2 h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und 20 min bei Raumtemperatur rühren. Es wird über eine G4-Schutzgasfritte bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ filtriert. Das erhaltene Filtrat wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. 1/8 des ursprünglichen Volumens eingeeengt und bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Man erhält farblose, stäbchenförmige Kristalle.

C.2.2.2 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (5)

(0,73 g, 1,04 mmol, 66 %)

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0,48$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,6$ Hz], $1,71$ [t, br, SnH , $^3J_{\text{H,H}} = 4,6$ Hz, $^1J_{117\text{Sn,H}} = 853,2$ Hz, $^1J_{119\text{Sn,H}} = 892,4$ Hz], $1,98$ [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 138,1$ Hz], $4,64$ [s, sbr, AlH_2] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 4,2$ [SiCH_3 , $^3J_{\text{Sn,C}} = 7,0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 44,3$ Hz], $49,5$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -129,1$ [SnSi , $^1J_{\text{Sn,Si}} = 43,7$ Hz, $^1J_{\text{Si,Si}} = 50,5$ Hz], $-7,6$ [SiMe_3 , $^1J_{\text{Si,C}} = 44,3$ Hz, $^1J_{\text{Si,Si}} = 50,5$ Hz] ppm.

IR (CsI-Platten; FT, $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, Paraffinöl): 2430 (vw), 2050 (vw), 1968 (vw), 1922 (w), 1789 (s, br, v AlH_2), 1732 (s, br, v SnH), 1258 (sh), 1243 (s, δ_s CH_3), 1176 (vw), 1101 (m), 1039 (w), 995 (m), 835 (vs, ρ_{as} CH_3), 684 (w, ν_{as} SiC_3), 674 (w), 622 (m, ν_s SiC_3).

C.2.2.3 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (6)

(2,88 g, 3,66 mmol, 79 %)

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0,44$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$], $0,47$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$], $0,53$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $0,55$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $1,15$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $2,00$ [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 138,4$ Hz], $2,21$ [t, br, SnH , $^2J_{\text{H,H}} = 4,2$ Hz, $^1J_{117\text{Sn,H}} = 833,9$ Hz, $^1J_{119\text{Sn,H}} = 872,6$ Hz], $4,66$ [s, sbr, AlH_2] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0,5$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$], $0,87$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$], $4,9$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $5,1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $19,5$ [CMe_3], $28,9$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $50,0$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -127,2$ [SnSi], $-7,8$ [SiMe_3], $-7,1$ [SiMe_3], $-6,8$ [$\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$] ppm.

IR (Csl-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Paraffinöl): 2044 (vw), 1910 (vw), 1806 (s, v AlH_2), 1782 (sh), 1711 (m, v SnH), 1244 (vs, δ_s CH_3), 1005 (m), 992 (m), 935 (w), 834 (vs, ρ_{as} CH_3), 799 (vs), 753 (s), 687 (m, ν_{as} SiC_3), 664 (vw), 626 (s, ν_s SiC_3).

C.2.2.4 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}^i\text{-Pr}_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (7)

(0,73 g, 0,83 mmol, 74 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0,57 [s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 120,7$ Hz], 1,35 [d, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 1,56 [m, $\underline{\text{C}}\text{HMe}_2$], 2,02 [s, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 138,6$ Hz], 2,63 [s, br, $\text{Sn}\underline{\text{H}}$, $^1J_{117\text{Sn,H}} = 815,3$ Hz, $^1J_{119\text{Sn,H}} = 854,7$ Hz], 4,67 [s, sbr, $\text{Al}\underline{\text{H}}_2$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 5,8 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 5,9 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 15,9 [$\underline{\text{C}}\text{HMe}_2$], 21,4 [CHMe_2], 50,2 [$\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = $-117,7$ [$\text{Sn}\underline{\text{Si}}$], $-7,5$ [$\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$], $14,0$ [$\underline{\text{Si}}^i\text{-Pr}_3$] ppm.

IR (Csl-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Paraffinöl): 1829 (s, v AlH_2), 1774 (sh), 1708 (m, v SnH), 1252 (sh), 1242 (vs, δ_s CH_3), 1098 (vw), 1065 (w), 986 (m), 989 (m), 914 (vw), 868 (s), 834 (vs, ρ_{as} CH_3), 728 (s), 684 (m, ν_{as} SiC_3), 649 (m), 627 (m, ν_s SiC_3).

C.2.2.5 Darstellung von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{H}(\text{AlH}_3)]$ (8)ⁱ

Eine braune Lösung von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (1,36 g, 2,21 mmol) in THF (25 ml) wird unter Rühren bei -60 °C zu einer Suspension von $\text{Li}(\text{THF})\text{AlH}_4$ (0,26 g, 2,21 mmol) in THF (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1h 15 min bei -60 °C, 30 min bei -30 °C und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei -50 °C vollständig von der Reaktionsmischung entfernt. Auf den ölig, braunen Rückstand wird bei Raumtemperatur *n*-Pentan gegeben, kurz gerührt und die überstehende gelbliche Lösung in eine G4-Schutzgasfritte abdekantiert. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Nach Kristallisation aus dem Filtrat erhält man gelbliche, nadelförmige Kristalle. Das an Kalium gebundene THF kann im Hochvakuum teilweise entfernt werden, so dass der hier angegebene THF-Gehalt von dem der Kristallstruktur abweicht $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{-Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{H}(\text{AlH}_3)]$.

(1,26 g, 1,45 mmol, 66 %)

ⁱ Zusammensetzung aus Einkristallstrukturanalyse.

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,56$ [s, SiCH_3 , $^1J_{\text{C,H}} = 119,6$ Hz], 1,42 [m, THF], 1,70 [s, br, SnH , $^1J_{117\text{Sn,H}} = 825,8$ Hz, $^1J_{119\text{Sn,H}} = 864,8$ Hz], 3,56 [s, THF], 3,77 [s, sbr, AlH_2] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4,1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{Sn,C}} = 5,9$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,8$ Hz], 25,5 [THF], 68,6 [THF] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -134,3$ [SnSi], $-7,4$ [SiMe_3 , $^1J_{\text{Si,C}} = 43,8$ Hz] ppm.

IR (CsI-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Paraffinöl): 2018 (vw), 1774 (w, v AlH_2), 1702 (w, v SnH), 1243 (s, δ_s CH_3), 1045 (m), 948 (w), 918 (w), 891 (m), 838 (vs, ρ_{as} CH_3), 760 (sh), 686 (w, ν_{as} SiC_3), 624 (m, ν_s SiC_3).

C.2.3 Synthese von silylsubstituierten Aluminiumverbindungen

C.2.3.1 Darstellung von $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (9)

Eine Lösung von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (1,97 g, 2,50 mmol) in Cyclopentan (10 ml) wird zunächst 2 h auf 40 °C, danach 6 h 45 min auf 60 °C erhitzt. Die braune Reaktionsmischung wird über eine G3-Schutzgasfritte filtriert. Der zähflüssige braune Rückstand wird mit Cyclopentan (5 ml) gewaschen. Das erhaltene braune Filtrat wird auf 3 ml im dynamischen Vakuum bei -28 °C eingeeengt. Durch Kristallisation bei -60 °C erhält man farblose, plattenförmige Kristalle.

(0,39 g, 1,14 mmol, 46 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,37$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$], 0,46 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,3$ Hz], 1,15 [s, $\text{SiMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1,95 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 138,7$ Hz], 4,39 [s, sbr, AlH_2] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,3$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$], 4,7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 19,4 [CMe_3], 28,5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 48,9 [$\text{N}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -120,3$ [AlSi], $-8,1$ [SiMe_3], $-7,0$ [$\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$] ppm.

IR (CsI-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Paraffinöl): 2051 (w), 1771 (s, v AlH_2), 1243 (vs, δ_s CH_3), 1004 (m), 996 (w), 962 (m), 946 (sh), 878 (vw), 833 (vs, ρ_{as} CH_3), 799 (s), 752 (s), 738 (s), 690 (m, ν_{as} SiC_3), 657 (vw), 625 (w, ν_s SiC_3).

C.2.3.3 Darstellung von $[\text{LiAlH}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_3(\text{t-BuOMe})_3\text{THF}$ (**10**)ⁱ

Eine Lösung von $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_3)$ (0,23 g, 0,27 mmol) in Toluol (5 ml) wird zu $\text{Li}(\text{THF})\text{AlH}_4$ (0,031 g, 0,27 mmol) gegeben. Die erhaltene Suspension wird bei 65 °C gerührt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $\text{Li}(\text{THF})\text{AlH}_4$ wird nach 2 h THF (2 ml) zugefügt. Die Reaktionsmischung wird nun noch 10 h 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Die gelbe Lösung entfärbt sich unter Abscheidung von elementarem Metall. Nach Filtration mittels einer G4-Schutzgasfritte und Kristallisation bei –60 °C aus einer Mischung von Toluol und MeOt-Bu erhält man **10** als farblose Plättchen. Der Lösungsmittelgehalt und die Lösungsmittelzusammensetzung weicht leicht von dem durch Einkristallstrukturanalyse ermittelten ab $[\text{LiAl}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{H}_3(\text{t-BuOMe})_{0,8}(\text{THF})_{0,5}\text{-Toluol}]$.

(71 %, spektroskopisch)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0,48 [s, Si(CH₃)₃, ¹J_{C,H} = 119,0 Hz], 1,06 [s, MeOt-Bu], 1,45 [m, THF], 2,10 [s, Toluol], 2,84 [s, sbr, AlH₃], 3,10 [s, MeOt-Bu], 3,74 [s, THF], 7,00 [m, Toluol], 7,05 [m, Toluol], 7,11 [m, Toluol] ppm.

¹³C{¹H} NMR (100,62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 3,9 [Si(CH₃)₃, ¹J_{Si,C} = 43,4 Hz], 21,6 [Toluol], 25,4 [THF], 26,9 [MeOt-Bu], 50,3 [MeOt-Bu], 69,1 [THF], 75,6 [MeOt-Bu], 125,7 [Toluol], 129,3 [Toluol], 129,5 [Toluol], 137,9 [Toluol] ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (7949 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = –158,0 [AlSi], –7,9 [SiSiMe₃] ppm.

IR (Csl-Platten; FT, 600-4000 cm⁻¹, Paraffinöl): 2051 (w), 1756 (s, v AlH), 1244 (s, δ_s CH₃), 1068 (sh), 1062 (m), 1044 (m), 904 (vw), 880 (vw), 838 (vs, ρ_{as} CH₃), 730 (sh), 686 (m, ν_{as} SiC₃), 625 (m, ν_s SiC₃), 611 (m).

C.2.4 Synthese von einkernigen Zinn(III)- und Blei(III)-Radikalen

C.2.4.1 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**)

Zu einer Suspension von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (2,06 g, 2,05 mmol) in *n*-Pentan (20 ml) tropft man bei –60 °C unter Rühren eine gekühlte (–60 °C) Lösung von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0,54, 1,02 mmol) in *n*-Pentan (20 ml) über 40 min zu. Die grüne Reaktionsmischung wird 45 min bei –60 °C und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Problematisch ist die Abtrennung des Nebenproduktes $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Bei –70 °C wird die grüne Lösung zügig vom unlöslichen Rückstand mit einer G4-Schutzgasfritte getrennt.

ⁱ Zusammensetzung aus Einkristallstrukturanalyse.

Das Filtrat wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf ca. 10 ml eingeeengt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgehoben. Das Lösungsmittel wird vollständig im Hochvakuum ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether (5 ml) gelöst und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 0,5 ml eingeeengt. Durch Kristallisation bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man grüne, nadelförmige Kristalle.

(0,95 g, 1,2 mmol, 57 %)

UV-Vis (Et_2O): $\lambda(\epsilon) = 571\text{ nm}$ ($536\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max).

MS (IE, 70 eV): m/z (%): 817 (4,1) [M^+], 614 (8,3) [$M^+ - \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$], 203 (56,6) [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$], 175 (53,6) [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$], 85 (100), 73 (44,6) [SiMe_3].

C.2.4.2 Darstellung von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (14)

Zu einer Lösung von $\text{K}(\text{THF})_{0,8}\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (1,53 g, 4,57 mmol) in Diethylether (10 ml) gibt man bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 4 Portionen über 2 h eine aufgeschlämmte, vorgekühlte ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) Suspension von $\text{Sn}[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ (0,87 g, 1,64 mmol) in Diethylether (10 ml) zu. Die rotorange Reaktionsmischung wird 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird nochmals eine aufgeschlämmte, gekühlte ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) Suspension von $\text{Sn}[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ (0,42 g, 0,80 mmol) in Diethylether (10 ml) über 1 h 10 min bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 4 Portionen zugefügt. Die braune Reaktionsmischung wird 15 min bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Sie wird mit einer G4-Schutzgasfritte bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ filtriert. Das Filtrat wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf ca. 10 ml konzentriert. Durch Kristallisation erhält man braune, stäbchenförmige Kristalle.

(0,70 g, 0,81 mmol, 49 %)

UV-Vis (n -Pentan): $\lambda(\epsilon) = 343\text{ nm}$ ($1,46 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 457 nm ($108\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh).

C.2.5 Synthese von Kaliumplumbaniden

C.2.5.1 Darstellung von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (13)

Zu einer Lösung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ (7,12 g, 29,3 mmol) in Diethylether (100 ml) gibt man unter Rühren eine aufgeschlämmte, gekühlte ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) Suspension von $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ (6,03 g, 9,78 mmol) in Diethylether (100 ml) in 10 Portionen über 3 h zu. Die Reaktionsmischung färbt sich orangefarben. Nach der vollständigen Zugabe wird 45 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wird bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mittels einer G4-Schutzgasfritte die Lösung vom unlöslichen Rückstand getrennt und das Filtrat auf ca. 10 ml bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im dynamischen Vakuum eingeeengt. Nach Zugabe von n -Pentan (20 ml) kristallisiert **13** als gelborangefarbene Nadeln.

(6,65 g, 6,62 mmol, 68 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0,48 [s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,1$ Hz], 1,00 [t, Et_2O], 1,35 [t, $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 1,44 [m, SiCH_2Me], 3,16 [q, Et_2O] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 4,0 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 41,1$ Hz], 11,2 [SiCH_2Me], 15,4 [Et_2O], 17,8 [$\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$], 65,8 [Et_2O] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -78,2 [$\text{Pb}\underline{\text{S}}\text{i}$, $^1J_{\text{Pb,Si}} = 1378,4$ Hz], -9,56 [SiMe_3 , $^2J_{\text{Pb,Si}} = 20,4$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 41,1$ Hz] ppm.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ NMR (84.91 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -1119,8 [$^1J_{\text{Pb,Si}} = 1378,4$ Hz] ppm.

UV-Vis (Et_2O): $\lambda(\epsilon) = 436$ nm ($2,24 \cdot 10^3$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 592 nm (421 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh).

C.2.5.2 Darstellung von $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**19**)ⁱ

Eine Lösung von $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,31 g, 1,54 mmol) in einer Mischung von Diethylether (10 ml) und THF (2 ml) wird zu einer Lösung von $\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2$ (1,08 g, 1,54 mmol) in Diethylether (5 ml) bei -60 °C unter Rühren gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort rotbraun. Sie wird 1 h 15 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend unter Rühren bei Raumtemperatur 15 min auftauen gelassen. Bei -50 °C wird die rotbraune Lösung bis auf ca. 5 ml eingeeengt. **19** kristallisiert bei -60 °C als rote, plättchenförmige Kristalle. Die Kristalle sind jedoch nicht für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Nachfolgende Kristallisationsversuche bei -60 °C aus einer Toluol- (7,5 ml) THF- (4 ml) Mischung sind für die unten angegebenen Lösungsmittelbeimischungen verantwortlich [$\text{KPb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_{2,5}(\text{Toluol})$].

(85 %, spektroskopisch)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0,17 [s, $\text{N}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$] 0,41 [s, $\text{Si}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,8$ Hz], 1,40 [m, THF], 2,11 [s, Toluol], 3,52 [m, THF], 7,00 [m, Toluol], 7,04 [m, Toluol], 7,12 [m, Toluol] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 7,2 [$\text{N}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$, $^1J_{\text{Si,C}} = 51,3$ Hz], 8,3 [$\text{Si}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 41,8$ Hz], 21,4 [Toluol], 25,8 [THF], 68,3 [THF], 125,7 [Toluol], 128,5 [Toluol], 129,3 [Toluol], 137,8 [Toluol] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -31,6 [$\text{Pb}\underline{\text{S}}\text{i}$], -20,1 [$\text{N}\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$], 7,9 [$\text{S}\text{i}\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$] ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): $\lambda(\epsilon) = 238$ nm ($3,09 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 303 nm ($1,36 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 341 nm ($5,96 \cdot 10^3$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh), 455 nm ($1,61 \cdot 10^3$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max).

ⁱ Zusammensetzung aus Einkristallstrukturanalyse.

C.2.5.3 Darstellung von $[(K[DB-18-K-6](THF))_3I][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2I]_2$ (**20**)ⁱ

Eine weinrote Lösung von $K(THF)_{5,3}Pb[Si(SiMe_3)_3]_3$ (1,45 g, 1,01 mmol) in Diethylether (20 ml) gibt man zu DB-18-K-6 (0,364 g, 1,01 mmol) und lässt 10 min bei Raumtemperatur rühren. Die erhaltene Lösung wird auf -60 °C gekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von Iod (0,128 g, 0,505 mmol) in Diethylether (10 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 50 min bei -60 °C und 15 min bei -30 °C gerührt. Die auf -75 °C vorgekühlte Lösung wird mittels einer G4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird bei -50 °C vollständig entfernt. Der purpurfarbene, feste Rückstand wird einmal mit *n*-Pentan (20 ml) bei -50 °C gewaschen. Zur besseren Abtrennung des Feststoffes von der überstehenden Lösung wird eine Zentrifuge verwendet. Der Waschvorgang wird nochmals mit Diethylether (5 ml) wiederholt. Der gereinigte kristalline Feststoff wird in THF (5 ml) gelöst. Die erhaltene purpurfarbene Lösung wird bei -50 °C bis auf ca. 0,5 ml eingeeengt. Nach Kristallisation bei -60 °C erhält man **20** in Form von roten Kristallen. Der NMR-spektroskopisch ermittelte Lösungsmittelgehalt weicht leicht ab $[[[K(DB-18-K-6)]_3I][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2I](THF)_6]$.

(0,32 g)ⁱⁱ

¹H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0,70 [s, $Si(CH_3)_3$, $^1J_{C,H}$ = 119,1 Hz], 1,41 [m, THF], 3,40 [m,ⁱⁱⁱ DB-18-K-6], 3,56 [m, THF], 3,79 [m,ⁱⁱⁱ DB-18-K-6], 6,37 [m, DB-18-K-6], 6,80 [m, DB-18-K-6] ppm.

¹³C{¹H} NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 6,4 [$SiSi(CH_3)_3$], 25,8 [THF], 66,9 [DB-18-K-6], 67,8 [THF], 68,9 [DB-18-K-6], 111,0 [DB-18-K-6], 121,6 [DB-18-K-6], 147,0 [DB-18-K-6] ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = $-61,1$ [$PbSi$, $^1J_{Pb,Si}$ = 1649,3 Hz], $-9,3$ [$Si(SiMe_3)_3$, $^2J_{Pb,Si}$ = 378,8 Hz] ppm.

UV-Vis (THF): $\lambda(\epsilon)$ = 274 nm ($1,09 \cdot 10^5$ M⁻¹cm⁻¹, max), 289 nm ($7,33 \cdot 10^4$ M⁻¹cm⁻¹, sh), 369 nm ($1,82 \cdot 10^4$ M⁻¹cm⁻¹, max), 516 nm ($4,28 \cdot 10^3$ M⁻¹cm⁻¹, max).

ⁱ Zusammensetzung aus Einkristallstrukturanalyse.

ⁱⁱ Bisher ist der Reaktionsverlauf nicht geklärt, weshalb auf die Angabe der prozentualen Ausbeute verzichtet wird.

ⁱⁱⁱ Das Signal erscheint als nicht aufgespaltenes Multiplett, so dass es wie ein breites Singulett anmutet.

C.2.6 Synthese von tetrasilylsubstituierten Plumbanen

C.2.6.1 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (**16**)

Eine Lösung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**) (1,23 g, 1,50 mmol) in Diethylether (1,5 ml) wird unter Lichtausschluss 4 Tage aufbewahrt. Währenddessen ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach gelb und es kommt zur Abscheidung von elementarem Blei. Zur gelben Reaktionsmischung wird *n*-Pentan gegeben (20 ml). Sie wird 1 h bei -60 °C gehalten, dass sich die geringen Reste von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ abscheiden. Danach wird mittels einer G3-Schutzgasfritte filtriert. Nach Kristallisation aus Toluol bei -30 °C erhält man **16** als gelbliche, nadelförmige Kristalle.

(0,73 g, 0,72 mmol, 48 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,43$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,9$ Hz], 1,20 [t, SiCH_2CH_3], 1,45 [m, SiCH_2Me] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4,7$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{Pb,C}} = 7,7$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,7$ Hz], 14,1 [SiCH_2Me , $^2J_{\text{Pb,C}} = 38,7$ Hz], 15,6 [CH_2CH_3 , $^3J_{\text{Pb,C}} = 45,3$ Hz] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -42,0$ [PbSi , $^1J_{\text{Si,Si}} = 52,4$ Hz, $^1J_{\text{Pb,Si}} = 254,8$ Hz], $-7,5$ [SiMe_3 , $^2J_{\text{Pb,Si}} = 8,5$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,7$ Hz, $^1J_{\text{Si,Si}} = 52,4$ Hz] ppm.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ NMR (83,66 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -543,3$ [$^1J_{\text{Pb,Si}} = 254,8$ Hz] ppm.

MS (IE, 70 eV, 133 °C): *m/z* (%): 817 (7,6) [$M^+ - \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$], 614 (16,3) [$M^+ - 2 \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$], 333 (100), 203 (47,1) [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$], 175 (43,4) [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$], 73 (96,0) [SiMe_3].

AAS [Pb]: Soll: 15,65 mg/l, Ist: 13,38 mg/l (85,5 %).

C.2.6.2 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ (**21**)

Zu einer Lösung von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**13**) (1,05 g, 1,04 mmol) in *n*-Pentan (10 ml) wird eine Mischung von ClSiMe_3 (0,15 ml, 1,2 mmol) mit *n*-Pentan (10 ml) unter Rühren bei -60 °C gegeben. Die anfänglich orangefarbene Reaktionsmischung färbt sich leicht grün. Sie wird 3 h bei -60 °C und 30 min bei -30 °C gerührt. Die Lösung wird über eine G4-Schutzgasfritte bei -60 °C filtriert. Nach dem Aufkonzentrieren der Lösung im dynamischen Vakuum auf ca. 3 ml bei -40 °C und Kristallisation bei -60 °C erhält man gelbliche plättchenförmige Kristalle.

(0,75 g, 0,84 mmol, 81 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,39$ [s, $\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,8$ Hz], 0,71 [s, $\text{PbSi}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{Pb,H}} = 31,4$ Hz], 1,19 [t, CH_2CH_3], 1,35 [m, CH_2Me] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 3,9$ [$\text{SiSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,7$ Hz], 9,1 [PbSiMe_3 , $^2J_{\text{Pb,C}} = 47,2$ Hz], 11,4 [$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Me}$, $^2J_{\text{Pb,C}} = 23,7$ Hz], 15,3 [$\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^3J_{\text{Pb,C}} = 38,5$ Hz] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -53,6$ [$\underline{\text{Si}}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$, $^1J_{\text{Si,Si}} = 53,7$ Hz, $^1J_{\text{Pb,Si}} = 194,3$ Hz], $-9,1$ [$\text{Si}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$, $^3J_{\text{Pb,Si}} = 15,0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,7$ Hz, $^1J_{\text{Si,Si}} = 53,7$ Hz], $-2,3$ [$\text{Pb}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$] ppm.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ NMR (83,71 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -970,5$ [$^1J_{\text{Pb,Si}} = 194,3$ Hz] ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): $\lambda(\epsilon) = 284$ nm ($2,89 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max), 321 nm ($1,09 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sh).

C.2.7 Synthese von Dihypersilylplumbylen-Lewis-Base-Addukten

C.2.7.1 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$ (**17**)

THF (0,55 ml, 6,7 mmol) wird in eine blaue Lösung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (1,17 g, 1,67 mmol) in *n*-Pentan (10 ml) unter Rühren bei -65 °C pipettiert. Die Reaktionslösung färbt sich flaschengrün. Es wird 0,5 h bei -65 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei -60 °C vollständig entfernt, bis zu einem Druck von $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. **17** bleibt als nadelförmiger, kristalliner Rückstand zurück. Das kokristallisierte THF kann teilweise unter obigen Bedingungen im Hochvakuum entfernt werden, so dass der hier angegebene NMR-spektroskopisch ermittelte THF-Gehalt nicht mit dem in der Kristallstruktur gefundenen übereinstimmt $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}\cdot(\text{THF})_{0,5}\}$.

(1,35 g, 1,67 mmol, 100 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,52$ [s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{C,H}} = 119,7$ Hz], 1,40 [m, THF], 3,55 [m, THF] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 8,3$ [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 44,8$ Hz], 26,9 [THF], 68,7 [THF] ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 7,6$ [$\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 44,8$ Hz], 162,9 [$\text{Pb}\underline{\text{Si}}$] ppm.

UV-Vis (THF): $\lambda(\epsilon) = 364$ nm ($4,49 \cdot 10^3$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max), 605 nm ($1,01 \cdot 10^3$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max).

C.2.7.2 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$ (**18**)

18 wurde bei dem Versuch $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**15**) zu synthetisieren und zu isolieren, erhalten. Eine auf -78 °C vorgekühlte Lösung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 0,8$ THF (1,90 g, 5,52 mmol) in Diethylether (30 ml) wird zu gelbem $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_3\text{t-Bu}_2]_2$ (1,14 g, 1,84 mmol) gegeben. Die erhaltene rote Suspension wird 3,5 h bei -78 °C und 0,5 h bei -35 °C

gerührt. Danach wird die auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Mischung mit einer G4-Schutzgasfritte mit Trockeneiskühlung filtriert. Zur besseren Ausbeute wird der unlösliche Rückstand einmal mit Diethylether (10 ml) gewaschen. Das erhaltene Filtrat wird mit Dibenzo-18-Krone-6 versetzt (0,663g, 1,84 mmol). Die Reaktionsmischung wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich von rot nach rotbraun verfärbt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die erhaltene Lösung zu $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_3\text{t-Bu}_2\text{-2,6}]_2$ (0,57 g, 0,92 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei dieser Temperatur und 5 min in einem Wasserbad bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung blaugrün färbt. Das Lösungsmittel wird vollständig bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt. Nach Zugabe von *n*-Pentan (45 ml) wird die flaschengrüne Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zügig vom unlöslichen Rückstand mittels einer G4-Schutzgasfritte getrennt. Mit einer Spritze mit Kanüle wird über ein Septum Ammoniakgas (50 ml) zum gekühlten ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) Filtrat gegeben. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Sie wird 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wird bis auf ca. 3 ml entfernt. Dabei kristallisiert schon ein Großteil von **18** aus. Die Lösung wird abgehoben und die roten Kristalle bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet. **18** liegt mit einem Molekül kokristallisiertem Tetrahydrofuran vor. Stark verdünnte Lösungen von **18** in *n*-Pentan liegen bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit unkoordiniertem $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$, was an einer Verfärbung von tiefrot nach violett (Mischfarbe) zu erkennen ist. Die Durchführung der UV-Vis-Spektroskopie war nur möglich durch zusätzliches Einleiten von Ammoniak (5 ml) in die zu vermessende Lösung (3 ml Lösung, $4,81 \cdot 10^{-4}\text{ M}$).

(1,53 g, 2,02 mmol, 73 %)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0,41$ [s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], $0,88$ [s, br, NH_3], $1,42$ [m, THF], $3,55$ [m, THF] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 6,1$ [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,8\text{ Hz}$], $25,8$ [THF], $67,9$ [THF] ppm.

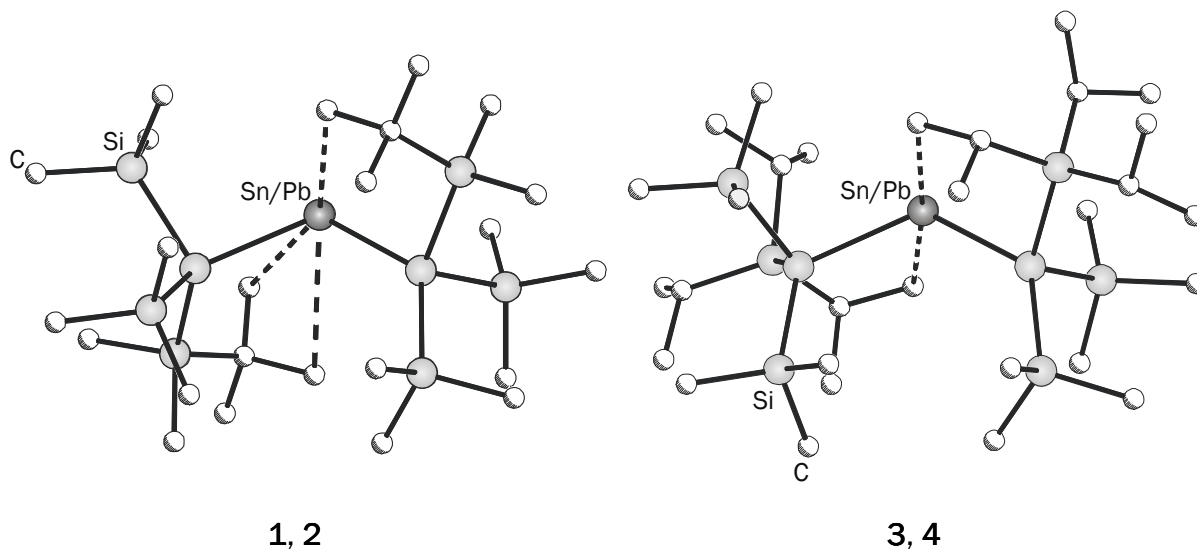
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79,49 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -0,8$ [$\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$, $^1J_{\text{Si,C}} = 43,8\text{ Hz}$], $-8,1$ [$\text{Pb}\underline{\text{S}}\text{i}$] ppm.

UV-Vis (*n*-Pentan): $\lambda(\epsilon) = 358\text{ nm}$ ($4,62 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max), 547 nm ($1,11 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, max).

IR (CsI-Platten; FT, $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, Paraffinöl): 3409 (w, $\nu_s\text{ NH}_3$), 1733 (m, $\delta_{\text{as}}\text{ NH}_3$), 1250 (m), 1242 (s, $\delta_s\text{ CH}_3$), 1080 (m), 954 (w), 935 (w), 916 (vw), 880 (vw), 836 (vs, $\rho_{\text{as}}\text{ CH}_3$), 758 (vw), 685 (m, $\nu_{\text{as}}\text{ SiC}_3$), 624 (s, $\nu_s\text{ SiC}_3$).

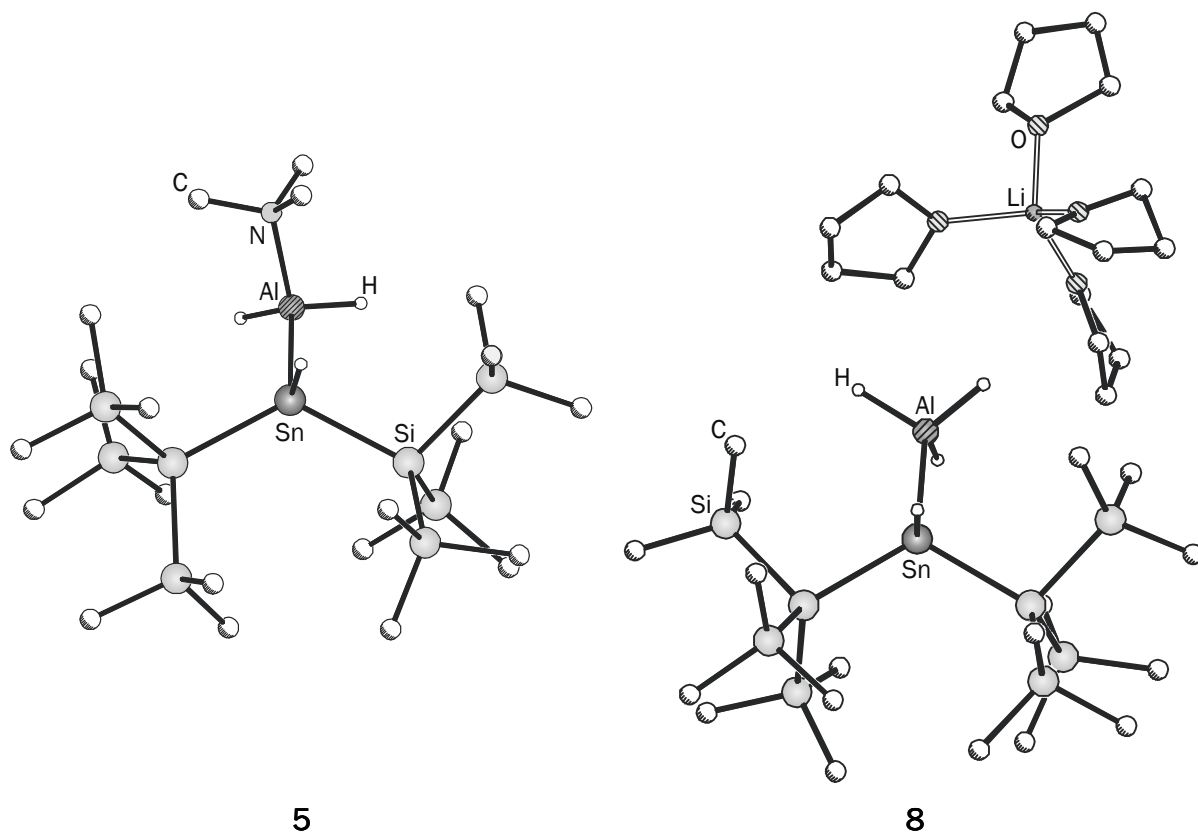
D Zusammenfassung und Ausblick

Die Bis(silyl)stannylene und -plumbylene, $E[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ [$E = \text{Sn}$ **1**, Pb **2**] und $E[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ [$E = \text{Sn}$ **3**, Pb **4**], lassen sich in einer Metathese, ausgehend von den entsprechenden Kaliumsilaniden und Tetrel-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [Sn , Pb] in *n*-Pentan, in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die roten Plumbylene und grünen Stannylene sind thermisch außerordentlich stabil. Die Halbwertszeiten in Lösung unter Lichtausschluss übertreffen mit einem viertel Jahr $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ und einem halben Jahr $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ die von Dihypersilylplumbylen ($t_{1/2} = 48 \text{ h}$)^[56] um ein Vielfaches. Begründet liegt dies in der kinetischen Stabilisierung durch die sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten und in möglicherweise stabilisierenden schwachen intramolekularen agostischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und dem Lewis-sauren Tetrelzentrum. Der erhöhte Raumbedarf der Substituenten zeigt sich insbesondere bei $E[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3]_2$ (Sn , Pb) anhand der bislang größten R-E-R-Winkel für organyl- und silylsubstituierte Tetrylene. Die Bleiverbindungen fallen weiterhin durch ihre extrem zu tiefem Feld verschobenen ^{207}Pb -NMR-Signale auf.



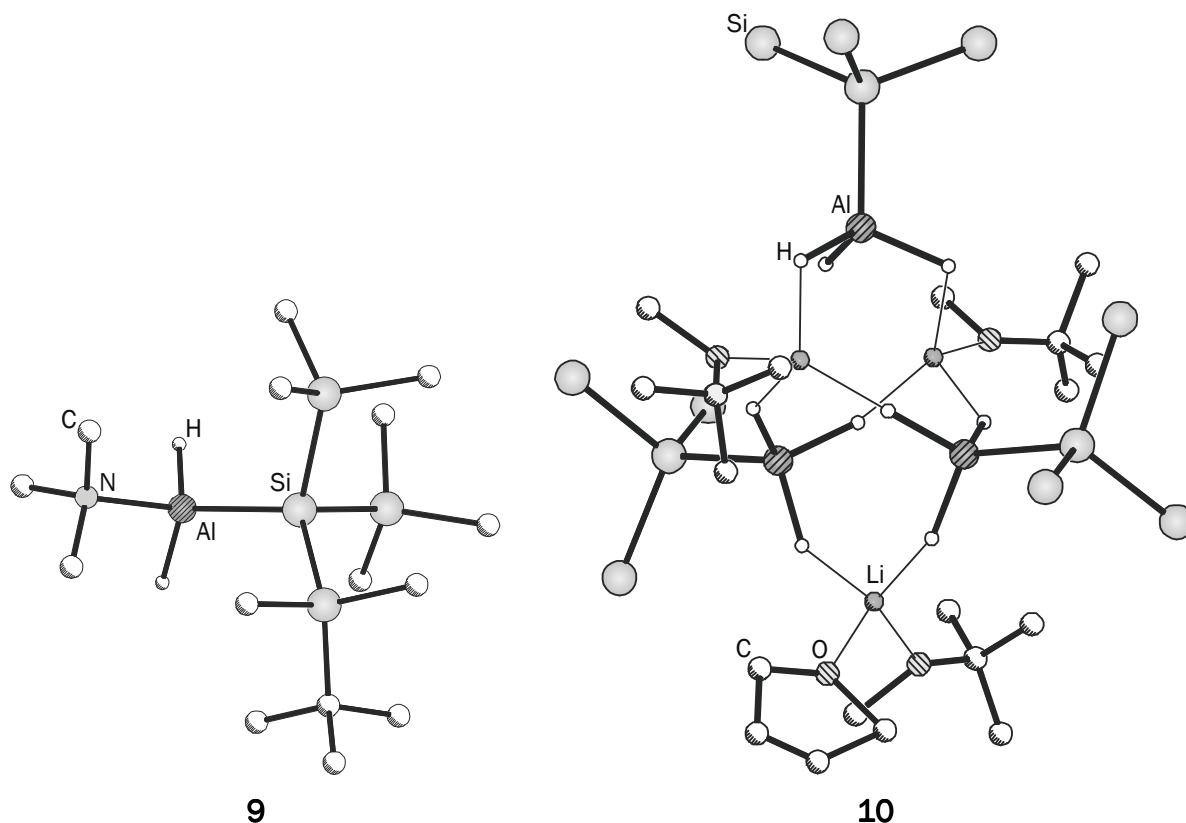
Die silylsubstituierten Tetrylene zeigen eine ausgeprägte Lewis-Amphoterie. Die Stannylene (**1**, **3**) und Dihypersilylstannylene reagieren mit dem Trimethylamin-Addukt des Alans in einer α -Addition zu neuen gemischtsubstituierten $\text{Sn}(\text{IV})$ -Verbindungen mit Zinn-Aluminium-Bindungen und Zinn-Wasserstoff-Bindungen. Analog verläuft die Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit Dihypersilylstannylene. Die erhaltenen farblosen bis schwach

gelben Verbindungen sind die bislang einzigen strukturell charakterisierten Spezies mit nicht koordinativen Zinn-Aluminium-Bindungen.

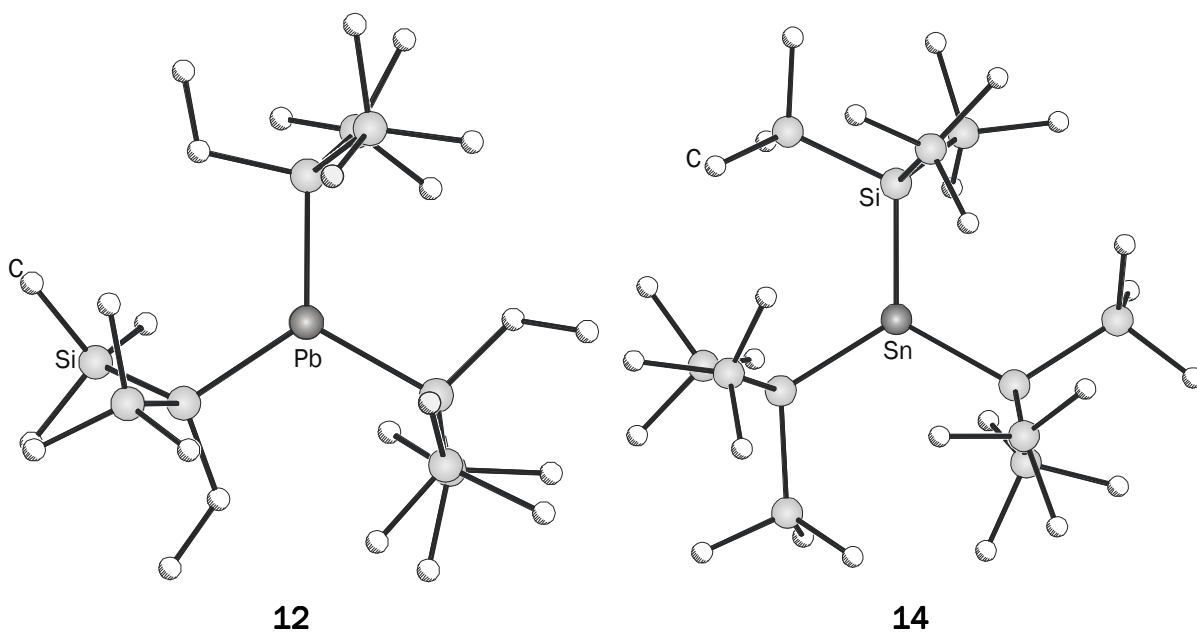


Bei den vorgestellten Zinn(IV)-Aluminium-Verbindungen handelt es sich um interessante Vorstufen für silyl-, wasserstoffsubstituierte Aluminiumverbindungen: Durch Thermolyse bei 60 °C lässt sich, ausgehend von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$ (**6**), $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (**9**) synthetisieren. Bei der Reaktion von $\text{Li}(\text{THF})_n\text{-Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_3)$ (**8**) mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran bei erhöhter Temperatur bildet sich LiAlH_3Hyp .ⁱ Das erhaltene farblose Lithiumhypersilylalanat liegt im Kristall als Trimer vor $[\text{LiAlH}_3\text{Hyp}]_3(t\text{-BuOMe})_3\text{THF}$ (**10**). Die aluminiumgebundenen Wasserstoffatome von zwei der drei AlH_3Hyp -Fragmente sind von drei Lithiumionen verbrückt. Das dritte AlH_3Hyp -Fragment sitzt verbrückend zwischen zwei Lithiumionen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen für eine Dissoziation des Trimers in Lösung.

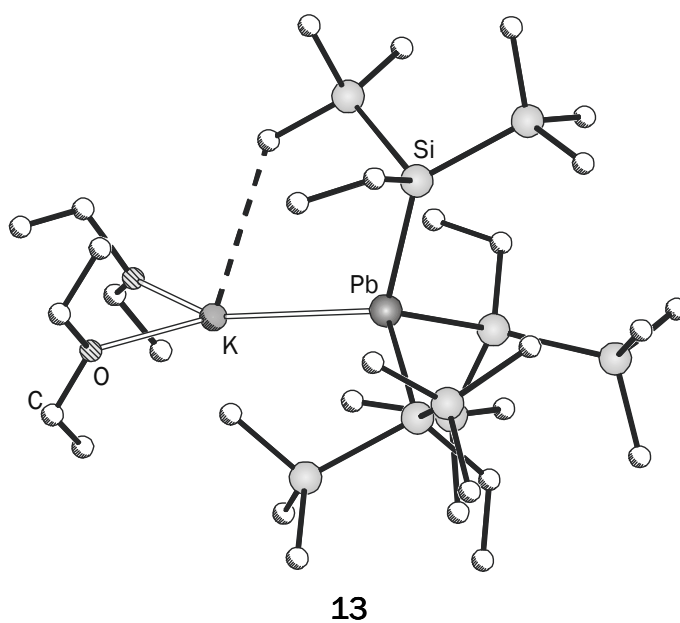
ⁱ Hyp = Hypersilyl = Tris(trimethylsilyl)silyl = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, (Wiberg).



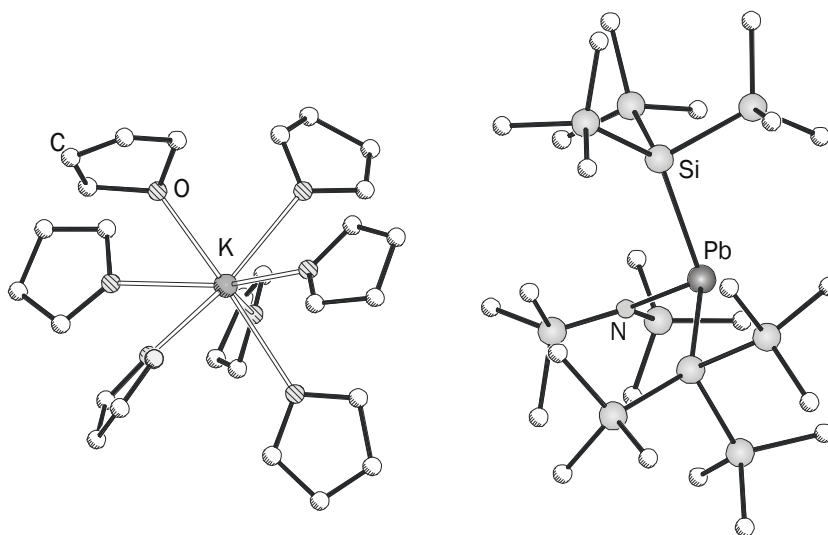
Das erste stabile einkernige bleizentrierte Radikal $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**) lässt sich bei tiefer Temperatur durch gezielte Oxidation des entsprechenden Kaliumplumbanids $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**13**) mit Blei-bis(bis(trimethylsilyl)amid oder Blei-bis(2,6-di-*tert*-butylphenolat) herstellen. Als Feststoff lässt sich **12** nahezu unbegrenzt lagern. In Lösung disproportioniert es zu elementarem Blei und dem Tetrasilylplumban $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ (**16**). Diese Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Halbwertszeit für den Zerfall von **12** bei Raumtemperatur konnte zu 8,5 h bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie rührt quantenmechanischen Berechnungen zufolge wahrscheinlich aus der homolytischen Spaltung einer Pb-Si-Bindung und Bildung von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2$ und $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Analog zu **12** lässt sich $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**14**) über die Oxidation des *in situ* hergestellten Kalium-tri-hypersilylstannanids erhalten und als brauner kristalliner Feststoff isolieren. Auch das homologe Hypersilylbleiradikal $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (**15**) lässt sich so synthetisieren, jedoch blieben Versuche **15** zu isolieren bislang erfolglos. Alle drei Radikale weisen im Feststoff wie auch in Lösung einen nahezu planaren Bau auf, wie aus den Kristallstrukturen zu entnehmen ist, beziehungsweise aus den kleinen Hyperfeinwechselwirkungskonstanten $a(^{119/117}\text{Sn})$ und $a(^{207}\text{Pb})$ zu folgern ist.



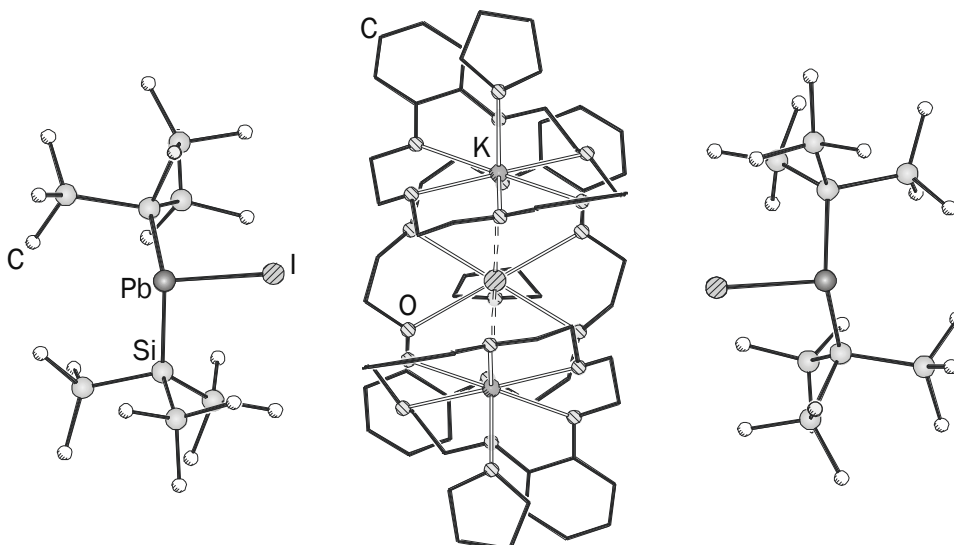
Das erwähnte Plumbanid $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**13**) lässt sich leicht durch die Reaktion von Blei-bis(2,6-di-*tert*-butylphenolat) mit Kalium-bis(trimethylsilyl)ethylsilanid in Ether darstellen. **13** ist im Feststoff wie in Lösung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss über Monate stabil. Im Kristall liegt **13** als Kontaktionenpaar vor, bei dem agostische Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumkation und einer Methylgruppe einer Trimethylsilylgruppe auftreten.

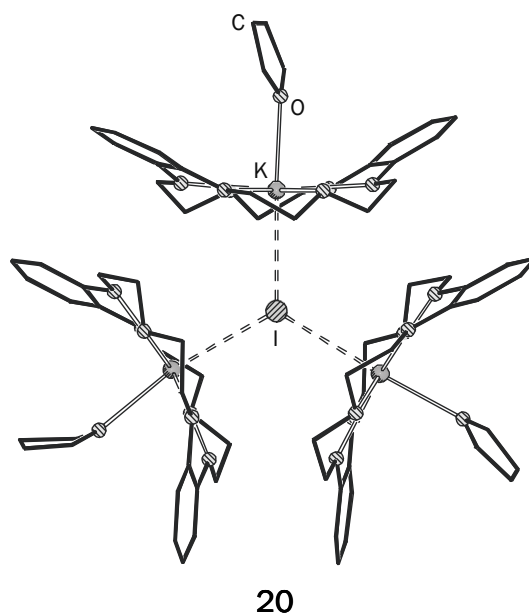


Die Umsetzung von Dihypersilylplumbylen mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid führt zur Bildung von $[K(THF)_7][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2N(SiMe_3)_2]$ (**19**). Einmalig ist bei dieser Verbindung, dass das isolierte Kation als siebenfach von Tetrahydrofuran koordiniertes Kaliumion vorliegt.

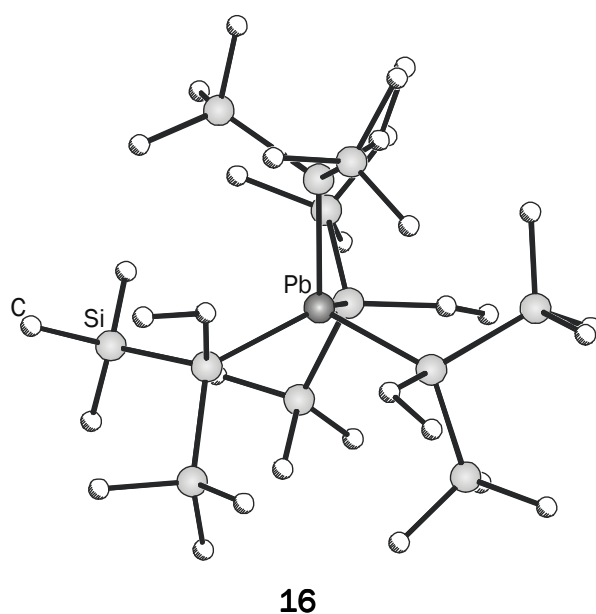
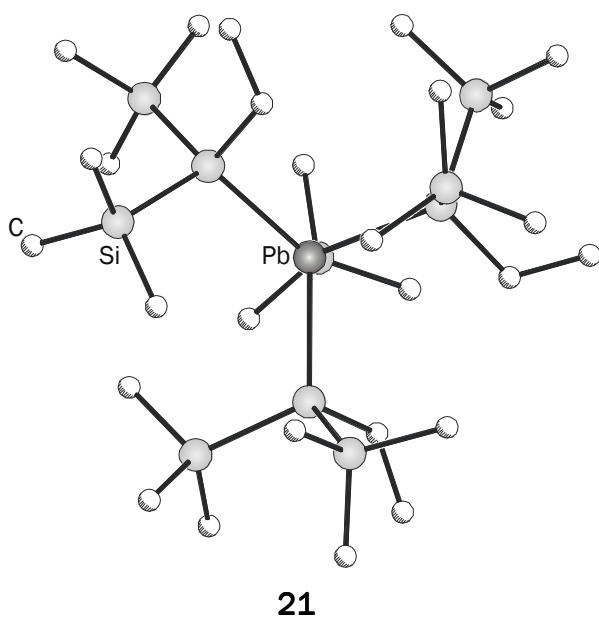
**19**

Auch die Reaktion von Kalium-trihypersilylplumbanid mit elementarem Iod bei tiefen Temperaturen in Ether führt zu einem neuartigen Plumbanid $[(K[DB-18-K-6]\{THF\})_3I][Pb\{Si(SiMe_3)_3\}_2]_2$ (**20**). Die Kristalle des purpurfarbenen Feststoffs enthalten ein ungewöhnliches, komplexes Kation, bestehend aus einem Iodidion, das von drei $K[DB-18-K-6]\{THF\}^+$ -Einheiten trigonal-planar koordiniert vorliegt.

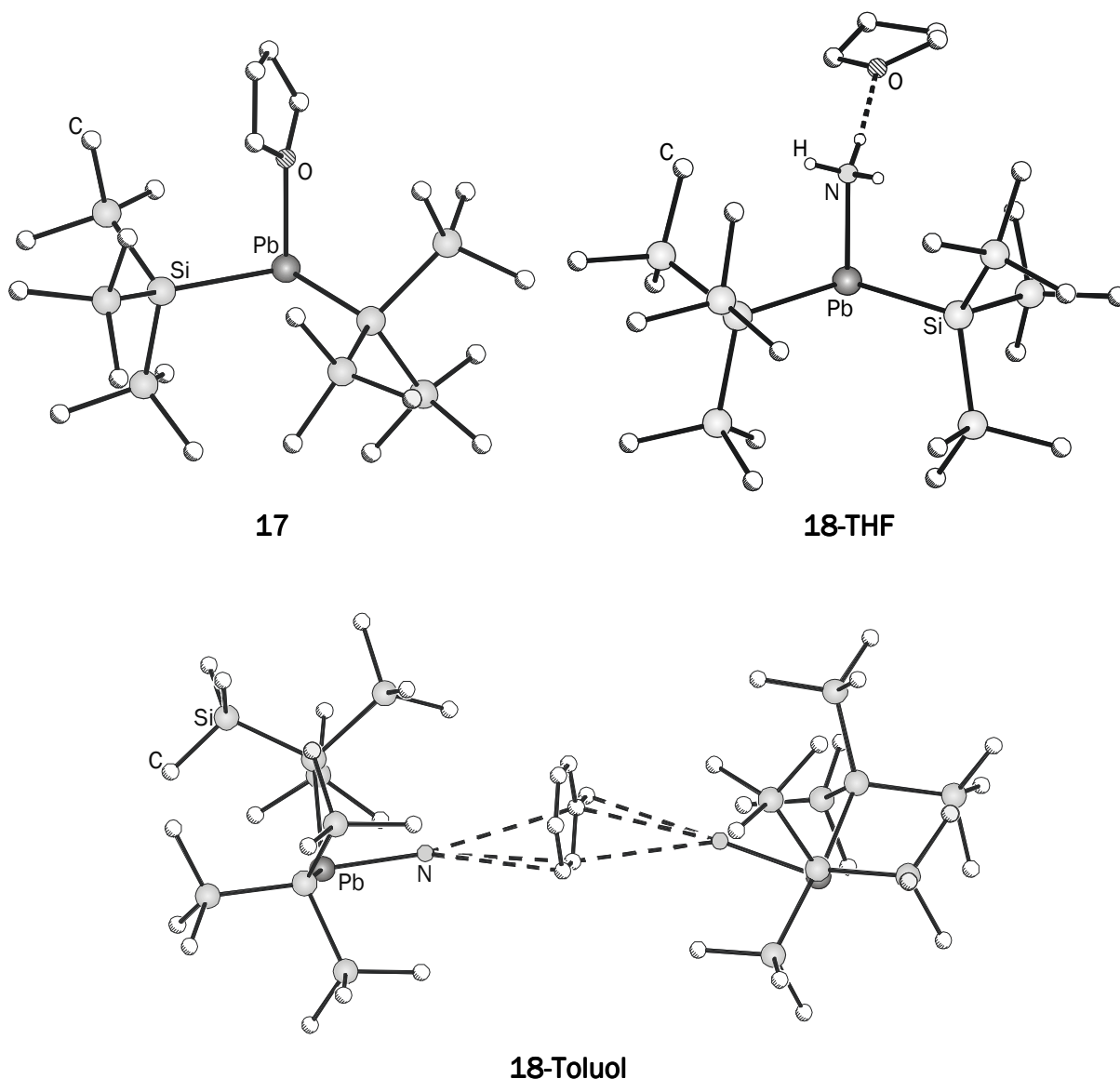




Ein Tetrasilylplumban, die unsymmetrisch substituierte Verbindung **(21)** $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$ lässt sich in einer Salzeliminierung ausgehend von $\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ **(13)** und Trimethylchlorsilan synthetisieren. Zusammen mit dem bei dem Zerfall von $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ **(12)** entstehenden symmetrisch substituierten Plumban **(16)** $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$ ist Verbindung **21** das bislang einzige strukturell charakterisierte tetrasilylsubstituierte Plumban. Die blassgelben Kristalle der Verbindungen **16** und **21** erwiesen sich als nicht sonderlich luftempfindlich.



Dihypersilylplumbylen als (im Vergleich zu Alkyl- oder Arylplumbylenen) vergleichsweise starke Lewis-Säure bildet mit Tetrahydrofuran ein isolierbares Addukt $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\text{-THF}$ (**17**). Das schwache grüne Addukt neigt in Alkanen bei höherer Temperatur zu dissoziieren. Im Gegensatz dazu ist das entsprechende rote Ammoniak-Addukt $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\text{-NH}_3$ (**18**) wesentlich stabiler. Die beiden erhaltenen Kokristallisate von **18** weisen jeweils intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Ammoniak und kokristallisiertem Lösungsmittel auf.



Zusammenfassend kann man sagen, dass silylsubstituierte Tetrylene $[\text{Sn}, \text{Pb}]$ äußerst interessante Verbindungen sind. Ihr erhöhter Lewis-amphoterer Charakter lässt die gezielte Synthese neuer unsymmetrisch substituierter Verbindungen zu. Im Falle der Stannylene lassen sich via α -Addition neue Verbindungen mit Zinn-Aluminium- und Zinn-

Wasserstoff-Bindungen erhalten (**5–8**). Lewis-Basen wie Tetrahydrofuran oder Ammoniak bilden Addukte mit Dihypersilylplumbylen (**17, 18**). Die Reaktion von salzartigen Basen wie Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ liefern Kaliumplumbanide wie Verbindung **19**. Die Plumbanide respektive Stannanide stellen ihrerseits wertvolle Vorstufen für einerseits Zinn- und Bleiradikale (**12–14**) und andererseits für neue Plumbane dar (**16**).

Ausblick

Bislang wurden Stannylene lediglich in der Reaktion mit *koordinativ gesättigten* Aluminium-Wasserstoff-Verbindungen untersucht. Als nächster Schritt bietet sich die Reaktion mit entsprechenden *koordinativ ungesättigten* Verbindungen wie Dibutylalan an. Erste Versuche wurden bereits unternommen, doch konnte der Reaktionsverlauf bislang nicht aufgeklärt werden. Interessant erscheint auch die Frage, ob das Bleiradikal $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$ (**12**) zu dem Kation $\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3^+$ oxidiert werden kann. In der Zwischenzeit sind in unserer Gruppe drei weitere Radikalverbindungen durch Oxidation der Tetranide $[\text{Sn}, \text{Pb}; \text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}, \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2i\text{-Pr}]$ synthetisiert und isoliert worden.^[141] Unsymmetrisch substituierte Tetranide stellen nun eine weitere vielversprechende Vorstufe für Radikale dar. Besonders interessant erscheint dahingehend die Synthese von Bistetraniden der Form $\text{ME}(\text{Hyp})_2\text{—R—}(\text{Hyp})_2\text{EM}$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}, \text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$), ausgehend von Dihypersilyltetrylenen und bismetallierten Silanen (*Apeloig, Marschner*),^[142] oder bismetallierten Arylsystemen. Als Folge einer Oxidation sollten Verbindungen mit zwei oder mehreren raumnahen radikalischen Zentren erhalten werden, die auf mögliche Kopplungen der benachbarten Radikalzentren hin EPR-spektroskopisch untersucht werden könnten.

E Anhang

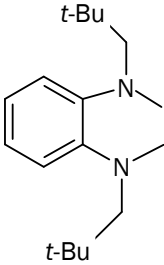
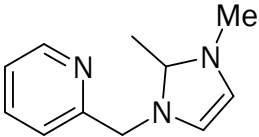
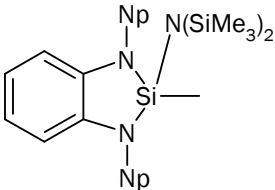
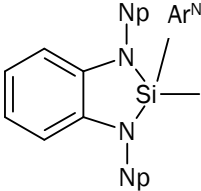
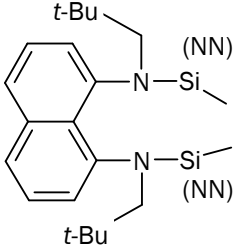
E.1 Liste der nummerierten Verbindungen

1	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$
2	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$
3	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3]_2$
4	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3]_2$
5	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$
6	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$
7	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3]_2\text{H}(\text{AlH}_2\text{NMe}_3)$
8	$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{H}(\text{AlH}_3)]$
9	$\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$
10	$[\text{LiAlH}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_3(t\text{-BuOMe})_3\text{THF}$
10 ^x	$\text{LiAlH}_3[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$
11	$[\text{Li}(\text{MeOt-Bu})_2\text{AlH}_4]_2$
12	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$
13	$\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3$
14	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$
15	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$
16	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_4$
17	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$
18	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$
18-THF	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{THF}$
18-Toluol	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Toluol}\cdot\text{H}_3\text{N}\cdot\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$
19	$[\text{K}(\text{THF})_7][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$
20	$[(\text{K}[\text{DB-18-K-6}]\{\text{THF}\})_3][\text{Pb}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$
21	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_3(\text{SiMe}_3)$
I	$\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$
I ^x	$\text{Sn}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$
II	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$

III	$\text{Pb}[\text{C}_6\text{H}_2t\text{-Bu}_{3-2,4,6}]\{\text{CH}_2\text{CMe}_2(\text{C}_6\text{H}_3t\text{-Bu}_{2-2-5})\}$
IV	$\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2(\text{Me})\text{I}$
V	$\text{Na}(\text{Toluol})\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$
VI	$\text{K}(\text{Et}_2\text{O})\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$
VII	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{Py}$
VIII	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{Pip}$
IX	$[2,4,6\text{-(F}_3\text{C)}_3\text{H}_2\text{C}_6\text{S}]_2\text{Pb}\cdot\text{THF}$
X	$[2,6\text{-(2',4',6'-}i\text{-Pr}_3\text{H}_2\text{C}_6)_2\text{H}_3\text{C}_6](\text{Br})\text{Pb}\cdot\text{Py}$
XI	$[2,6\text{-(2',4',6'-}i\text{-Pr}_3\text{H}_2\text{C}_6)_2\text{H}_3\text{C}_6](\text{Br})\text{Pb}\cdot\text{NH}_3$
XII	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}\cdot\text{CNT}\text{-Bu}$

E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen

Ar	Aryl
Ar ^f	C ₆ H ₂ (CF ₃) _{3-2,4,6}
Ar ^N	C ₆ H ₃ (NMe ₂) _{2-2,6}
Ar ^O	C ₆ H ₂ (CHt-Bu ₂) _{3-2,4,6}
Ar ^{Pa}	C ₆ H ₃ Mes _{2-2,6}
Ar ^{Pb}	C ₆ H ₃ (C ₆ H ₃ <i>i</i> -Pr _{2-2',6'}) _{2-2,6}
Ar ^{Pc}	C ₆ H ₃ (C ₆ H ₂ <i>i</i> -Pr _{3-2',4',6'}) _{2-2,6}
Ar ^{Pd}	C ₆ H ₂ (C ₆ H ₃ <i>i</i> -Pr _{2-2',6'}) _{2-2,6} SiMe ₃₋₄
Ar ^{Sa}	C ₆ H ₃ Et _{2-2,6}
Ar ^{Wa}	C ₆ Ht-Bu-2Me _{3-4,5,6}
Ar ^{Wb}	C ₆ H ₂ <i>t</i> -Bu _{3-2,4,6}
Ar ^{Wc}	C ₆ H ₂ <i>i</i> -Pr _{3-2,4,6}
Benz	Benzyl
Bipy	2,2'-Bipyridin
DB-18-K-6	Dibenzo-18-Krone-6
DME	1,2-Dimethoxyethan
Ebt	Si(SiMe ₃) ₂ Et
Et	Ethyl
Furyl	α-Furyl
Hge	Ge(SiMe ₃) ₃
Hyp	Hypersilyl, Si(SiMe ₃) ₃
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
15-K-5	15-Krone-5
18-K-6	18-Krone-6
max	Maximum
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minimum
MW	Mittelwert

(NN)	
Np	neo-Pentyl
Ph	Phenyl
PMDETA	$(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$
Pip	Piperidin
PMDETA	$(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$
Py	Pyridin
R ^{Ca}	2- $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}\}$ -C ₅ H ₄ N
R ^J	
R ^{Ka}	NSiMe ₃ Mes
R ^{La}	
R ^{Lb}	
R ^{Lc}	
R ^{Ld}	Mo(η -C ₅ Me ₅)[CO] ₃
R ^{Ra}	SC ₆ H ₂ (CF ₃) ₃ -2,4,6

R ^{Pa}	SnPh ₂ C ₆ H ₃ Me _{2-2,6}
R ^{Pb}	N(C ₆ H _{3<i>i</i>-Pr_{2-2,6}})SiMe ₃
R ^{Pc}	N(C ₆ H _{3<i>i</i>-Pr_{2-2,6}})SiMe ₂ Ph
R ^{Wa}	CH ₂ CMe ₂ (C ₆ H _{3<i>t</i>-Bu₂₋₂₋₅})
RT	Raumtemperatur
sh	Schulter
Solv.	Solvens
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Tsi	Trisyl = Tris(trimethylsilyl)methyl
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl

E.3 Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikation

C. Förster, K. W. Klinkhammer, B. Tumanskii, H.-J. Krüger, H. Kelm, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 1174.

E.4 Daten zur Einkristallstrukturanalyse

E.4.1 $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]_2$ (1)Tabelle E.4.1. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **1** mit 0,5 *n*-Pentan.

Summenformel	$\text{C}_{26,50}\text{H}_{72}\text{Si}_8\text{Sn}$
Molmasse	734,25 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Metrik	$a = 10,5753(15)$ Å, $\alpha = 100,966(4)^\circ$ $b = 12,5039(17)$ Å, $\beta = 104,459(4)^\circ$, $c = 18,535(2)$ Å, $\gamma = 106,134(4)^\circ$
Zellvolumen	2189,2(5) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,114 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,817 mm ⁻¹
F(000)	786
Kristallgröße	0,77 x 0,63 x 0,13 mm ³
Messbereich	$2,24 < \theta < 28,43^\circ$ $-14 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	31551 / 10837 [R(int) = 0,0927]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,43$	98,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2
Daten / Restriktionen / Parameter	10837 / 58 / 403
GOF	0,974
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0421, wR2 = 0,0917
(alle Daten)	R1 = 0,0714, wR2 = 0,1045
Extinktionskoeffizient	0,0016(4)
max./min. Differenzelektronendichte	0,885, -0,694 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	$a = 0,0500, b = 0,00$

Tabelle E.4.2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung **1** mit 0,5 *n*-Pentan, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Sn(1)	6834(1)	6020(1)	6674(1)	33(1)	
Si(1)	8461(1)	7866(1)	6463(1)	29(1)	
Si(11)	6785(1)	8681(1)	5965(1)	37(1)	
Si(12)	10601(1)	9219(1)	7305(1)	43(1)	
Si(13)	8944(1)	7025(1)	5351(1)	40(1)	
Si(2)	7444(2)	5834(2)	8106(1)	33(1)	0,84543(288)
Si(21)	8291(1)	7367(1)	9252(1)	47(1)	
Si(22)	8880(1)	4685(1)	8236(1)	38(1)	0,84543(288)
Si(23)	5162(2)	4736(2)	8011(1)	50(1)	0,84543(288)
Si(2B)	7129(11)	5835(10)	8107(7)	36(3)	0,15457(288)
Si(27)	7846(7)	4184(5)	7989(4)	44(2)	0,15457(288)
Si(28)	4815(9)	5070(11)	8116(7)	54(3)	0,15457(288)
C(111)	5814(4)	9027(3)	6663(2)	51(1)	
C(114)	5080(4)	7930(4)	6869(3)	65(1)	
C(115)	6830(5)	9939(4)	7425(3)	72(1)	
C(116)	4705(5)	9511(4)	6293(3)	82(1)	
C(112)	7634(4)	10056(3)	5739(2)	57(1)	
C(113)	5467(4)	7637(3)	5041(2)	59(1)	
C(121)	11730(4)	8414(3)	7704(2)	61(1)	

C(122)	11485(4)	10111(3)	6747(3)	73(1)	
C(123)	10497(5)	10279(4)	8134(3)	78(1)	
C(131)	7599(4)	5573(3)	4793(2)	58(1)	
C(132)	10666(4)	6804(3)	5612(2)	56(1)	
C(133)	9037(5)	7966(4)	4677(2)	63(1)	
C(211)	8148(6)	6788(4)	10097(2)	79(1)	
C(212)	10154(5)	8274(5)	9488(3)	102(2)	
C(213)	7264(7)	8356(5)	9187(3)	108(2)	
C(221)	10682(4)	5608(4)	8895(2)	56(1)	0,84543(288)
C(222)	9063(4)	3964(3)	7278(2)	40(1)	0,84543(288)
C(224)	10009(9)	3227(6)	7434(5)	59(2)	0,84543(288)
C(225)	9757(7)	4879(4)	6931(3)	50(1)	0,84543(288)
C(226)	7650(4)	3178(3)	6695(3)	55(1)	0,84543(288)
C(223)	8178(7)	3515(6)	8680(4)	65(2)	0,84543(288)
C(231)	4928(9)	4415(9)	8922(5)	89(3)	0,84543(288)
C(232)	4485(5)	3322(4)	7243(3)	79(2)	0,84543(288)
C(233)	3967(5)	5549(6)	7703(4)	90(2)	0,84543(288)
C(271)	6400(20)	2883(16)	7264(13)	66(7)	0,15457(288)
C(272)	9394(16)	4347(16)	7626(11)	48(6)	0,15457(288)
C(274)	9760(30)	3210(20)	7540(20)	33(8)	0,15457(288)
C(275)	9160(40)	4600(40)	6850(16)	103(19)	0,15457(288)
C(276)	10640(20)	5340(20)	8246(16)	81(9)	0,15457(288)
C(273)	8240(40)	3840(30)	8943(12)	61(11)	0,15457(288)
C(281)	3540(20)	4250(20)	7133(11)	69(7)	0,15457(288)
C(282)	4250(30)	6260(20)	8517(18)	91(10)	0,15457(288)
C(283)	4710(40)	4080(30)	8760(20)	84(17)	0,15457(288)
kokkristallisiertes <i>n</i> -Pentan					
C(01)	14210(40)	8310(30)	10320(19)	260(20)	0,5
C(02)	14410(30)	9080(20)	10050(20)	217(14)	0,5
C(03)	15392(19)	10267(16)	10192(10)	119(6)	0,5
C(04)	15070(30)	10620(20)	9464(10)	194(11)	0,5
C(05)	15190(30)	11310(20)	9147(16)	191(11)	0,5

Tabelle E.4.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **1** mit 0,5 *n*-Pentan.

Sn(1)-Si(1)	2,6295(8)	C(222)-C(226)	1,530(5)
Sn(1)-Si(2)	2,6408(17)	C(222)-C(224)	1,550(6)
Sn(1)-Si(2B)	2,659(12)	Si(23)-C(231)	1,868(6)
Si(1)-Si(12)	2,3506(11)	Si(23)-C(232)	1,868(5)
Si(1)-Si(11)	2,3617(11)	Si(23)-C(233)	1,879(6)
Si(1)-Si(13)	2,3691(12)	Si(2B)-Si(28)	2,372(12)
Si(11)-C(113)	1,878(4)	Si(2B)-Si(27)	2,380(11)
Si(11)-C(112)	1,881(3)	Si(27)-C(273)	1,869(16)
Si(11)-C(111)	1,901(4)	Si(27)-C(271)	1,882(15)
Si(12)-C(121)	1,870(4)	Si(27)-C(272)	1,896(14)
Si(12)-C(123)	1,877(4)	C(272)-C(275)	1,507(17)
Si(12)-C(122)	1,879(4)	C(272)-C(276)	1,549(17)
Si(21)-C(213)	1,860(5)	C(272)-C(274)	1,561(17)
Si(21)-C(211)	1,869(4)	Si(28)-C(282)	1,852(17)
Si(21)-C(212)	1,870(5)	Si(28)-C(281)	1,864(17)
Si(21)-Si(2B)	2,350(12)	Si(28)-C(283)	1,874(18)
Si(21)-Si(2)	2,353(2)	C(111)-C(116)	1,536(5)
Si(2)-Si(23)	2,365(3)	C(111)-C(114)	1,544(5)
Si(2)-Si(22)	2,365(2)	C(111)-C(115)	1,549(6)
Si(22)-C(223)	1,878(5)	Si(13)-C(131)	1,872(4)
Si(22)-C(221)	1,880(4)	Si(13)-C(133)	1,875(4)
Si(22)-C(222)	1,913(4)	Si(13)-C(132)	1,875(4)
C(222)-C(225)	1,521(6)	C(01)-C(02)	1,15(2)
C(02)-C(03)	1,488(17)	C(225)-C(222)-C(226)	109,5(4)
C(03)-C(04)	1,487(18)	C(225)-C(222)-C(224)	107,4(4)
C(04)-C(05)	1,129(18)	C(226)-C(222)-C(224)	108,9(4)
Si(1)-Sn(1)-Si(2)	115,86(5)	C(225)-C(222)-Si(22)	110,3(3)
Si(1)-Sn(1)-Si(2B)	119,3(3)	C(226)-C(222)-Si(22)	111,4(3)
Si(2)-Sn(1)-Si(2B)	7,2(2)	C(224)-C(222)-Si(22)	109,3(4)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	114,80(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,4(4)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	105,36(5)	C(231)-Si(23)-C(233)	106,5(4)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	103,62(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,0(3)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	129,36(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	115,8(3)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	99,45(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,64(19)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	101,06(3)	Si(28)-Si(2B)-Si(27)	102,9(5)
C(113)-Si(11)-C(112)	108,04(18)	Si(21)-Si(2B)-Sn(1)	125,5(5)

C(113)-Si(11)-C(111)	107,62(18)	Si(28)-Si(2B)-Sn(1)	104,0(5)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,28(17)	Si(27)-Si(2B)-Sn(1)	98,3(4)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109,72(13)	C(273)-Si(27)-C(271)	107,6(12)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,33(12)	C(273)-Si(27)-C(272)	109,7(12)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,70(11)	C(271)-Si(27)-C(272)	105,6(10)
C(121)-Si(12)-C(123)	108,74(19)	C(273)-Si(27)-Si(2B)	109,7(10)
C(121)-Si(12)-C(122)	108,3(2)	C(271)-Si(27)-Si(2B)	110,1(8)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,1(2)	C(272)-Si(27)-Si(2B)	113,9(7)
C(121)-Si(12)-Si(1)	108,61(12)	C(275)-C(272)-C(276)	110,0(19)
C(123)-Si(12)-Si(1)	115,45(15)	C(275)-C(272)-C(274)	107,2(19)
C(122)-Si(12)-Si(1)	109,45(15)	C(276)-C(272)-C(274)	108,3(18)
C(213)-Si(21)-C(211)	107,6(3)	C(275)-C(272)-Si(27)	113,7(17)
C(213)-Si(21)-C(212)	107,1(3)	C(276)-C(272)-Si(27)	107,2(14)
C(211)-Si(21)-C(212)	107,0(3)	C(274)-C(272)-Si(27)	110,5(14)
C(213)-Si(21)-Si(2B)	104,5(3)	C(282)-Si(28)-C(281)	107,8(13)
C(211)-Si(21)-Si(2B)	108,6(3)	C(282)-Si(28)-C(283)	107,1(16)
C(212)-Si(21)-Si(2B)	121,4(3)	C(281)-Si(28)-C(283)	108,0(15)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,91(19)	C(282)-Si(28)-Si(2B)	110,0(11)
C(211)-Si(21)-Si(2)	110,16(15)	C(281)-Si(28)-Si(2B)	113,4(10)
C(212)-Si(21)-Si(2)	113,79(18)	C(283)-Si(28)-Si(2B)	110,3(14)
Si(2B)-Si(21)-Si(2)	8,1(3)	C(116)-C(111)-C(114)	108,2(3)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	106,74(10)	C(116)-C(111)-C(115)	108,7(4)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,81(9)	C(114)-C(111)-C(115)	108,1(3)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	109,78(9)	C(116)-C(111)-Si(11)	110,1(3)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	126,22(7)	C(114)-C(111)-Si(11)	111,0(3)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	96,41(9)	C(115)-C(111)-Si(11)	110,5(3)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	108,67(8)	C(131)-Si(13)-C(133)	108,03(19)
C(223)-Si(22)-C(221)	108,0(3)	C(131)-Si(13)-C(132)	106,98(18)
C(223)-Si(22)-C(222)	108,1(3)	C(133)-Si(13)-C(132)	105,76(19)
C(221)-Si(22)-C(222)	106,8(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,70(13)
C(223)-Si(22)-Si(2)	110,0(2)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,10(14)
C(221)-Si(22)-Si(2)	109,82(16)	C(132)-Si(13)-Si(1)	111,95(13)
C(222)-Si(22)-Si(2)	113,96(12)	C(01)-C(02)-C(03)	142(3)
C(233)-Si(23)-Si(2)	108,92(19)	C(04)-C(03)-C(02)	108,5(14)
Si(21)-Si(2B)-Si(28)	105,7(5)	C(05)-C(04)-C(03)	150(3)
Si(21)-Si(2B)-Si(27)	117,8(5)		

E.4.2 Pb[Si(SiMe₃)₂SiMe₂t-Bu]₂ (2)Tabelle E.4.4. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **2** mit 0,5 *n*-Pentan.

Summenformel	C _{26,50} H ₇₂ Si ₆ Pb
Molmasse	822,75 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 10,5770(3) Å, α = 101,536(2)° b = 12,5656(3) Å, β = 104,190(2)° c = 18,6117(5) Å, γ = 106,058(2)°
Zellvolumen	2207,31(10) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,238 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,053 mm ⁻¹
F(000)	850
Kristallgröße	0,983 x 0,776 x 0,865 mm ³
Messbereich	2,07 < θ < 28,38° -14 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	43770 / 10973 [R(int) = 0,0447]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,38$	99,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen Fo ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10973 / 40 / 365
GOF	1,008
Gütefaktoren [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0249, wR2 = 0,0616
(alle Daten)	R1 = 0,0321, wR2 = 0,0635
Max./min. Differenzelektronendichte	2,363, -0,813 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0370, b = 0,00

Tabelle E.4.5 Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å x 10³) von Verbindung **2** mit 0,5 *n*-Pentan, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	6793(1)	980(1)	1655(1)	32(1)	
Si(1)	8443(1)	2880(1)	1447(1)	27(1)	
Si(2)	7433(1)	797(1)	3120(1)	34(1)	
Si(11)	6764(1)	3691(1)	959(1)	35(1)	
Si(12)	8935(1)	2034(1)	339(1)	38(1)	
Si(13)	10576(1)	4215(1)	2308(1)	41(1)	
Si(21)	8904(1)	-337(1)	3244(1)	42(1)	
Si(22)	8282(1)	2360(1)	4250(1)	43(1)	
Si(23)	5157(1)	-285(1)	3020(1)	55(1)	
C(113)	5787(3)	4044(3)	1659(2)	49(1)	
C(213)	9107(3)	-1034(3)	2292(2)	44(1)	
C(216)	10006(4)	-1789(3)	2449(2)	56(1)	
C(123)	10651(3)	1793(3)	605(2)	55(1)	
C(122)	7593(4)	576(3)	-219(2)	57(1)	
C(215)	9797(4)	-128(3)	1949(2)	56(1)	
C(112)	7596(4)	5055(3)	728(2)	55(1)	
C(133)	11683(3)	3396(3)	2694(2)	59(1)	
C(121)	9046(4)	2968(4)	-330(2)	62(1)	
C(214)	7687(4)	-1811(3)	1689(2)	60(1)	
C(111)	5424(4)	2618(3)	29(2)	65(1)	
C(114)	5046(4)	2976(3)	1855(2)	64(1)	
C(115)	6779(4)	4952(4)	2404(2)	72(1)	
C(212)	8151(5)	-1514(4)	3677(2)	73(1)	

C(211)	10702(4)	595(4)	3911(2)	67(1)	
C(132)	10455(4)	5251(3)	3151(2)	77(1)	
C(221)	8134(5)	1806(4)	5098(2)	78(1)	
C(131)	11475(3)	5130(3)	1772(3)	74(1)	
C(222)	10146(4)	3265(4)	4491(3)	89(2)	
C(116)	4693(4)	4535(4)	1285(3)	84(1)	
C(231)	4918(5)	-642(5)	3914(3)	96(2)	
C(232)	4489(4)	-1703(4)	2243(3)	89(2)	
C(223)	7240(5)	3330(4)	4154(3)	92(2)	
C(233)	4002(4)	545(5)	2724(4)	112(2)	
kokkristallisiertes <i>n</i> -Pentan					
C(01)	15760(30)	6810(20)	4626(14)	232(15)	0,5
C(02)	14950(20)	5567(15)	4465(9)	199(9)	0,5
C(03)	15361(10)	5219(10)	5190(7)	104(4)	0,5
C(04)	14395(17)	4024(14)	5093(11)	185(8)	0,5
C(05)	14830(30)	3734(17)	5848(14)	210(11)	0,5

Tabelle E.4.6 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 2 mit 0,5 *n*-Pentan.

Pb(1)-Si(1)	2,7001(7)	C(112)-Si(11)-C(113)	108,23(16)
Pb(1)-Si(2)	2,7169(7)	C(111)-Si(11)-C(113)	107,29(16)
Si(1)-Si(13)	2,3511(10)	C(112)-Si(11)-Si(1)	110,70(11)
Si(1)-Si(11)	2,3656(9)	C(111)-Si(11)-Si(1)	109,34(12)
Si(1)-Si(12)	2,3683(10)	C(113)-Si(11)-Si(1)	113,00(10)
Si(2)-Si(22)	2,3522(11)	C(121)-Si(12)-C(122)	108,53(18)
Si(2)-Si(23)	2,3545(11)	C(121)-Si(12)-C(123)	106,23(17)
Si(2)-Si(21)	2,3854(11)	C(122)-Si(12)-C(123)	106,10(16)
Si(11)-C(112)	1,883(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	112,30(12)
Si(11)-C(111)	1,905(3)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111,57(11)
Si(11)-C(113)	1,909(3)	C(123)-Si(12)-Si(1)	111,77(11)
Si(12)-C(121)	1,877(3)	C(133)-Si(13)-C(131)	108,90(18)
Si(12)-C(122)	1,878(3)	C(133)-Si(13)-C(132)	108,41(17)
Si(12)-C(123)	1,886(3)	C(131)-Si(13)-C(132)	106,2(2)
Si(13)-C(133)	1,870(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	108,53(12)
Si(13)-C(131)	1,881(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	109,32(14)
Si(13)-C(132)	1,883(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	115,33(13)
Si(21)-C(211)	1,886(3)	C(211)-Si(21)-C(212)	108,95(19)
Si(21)-C(212)	1,901(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,75(16)
Si(21)-C(213)	1,903(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	109,04(17)
Si(22)-C(223)	1,860(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110,05(13)
Si(22)-C(221)	1,872(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	108,15(14)
Si(22)-C(222)	1,872(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	113,82(9)
Si(23)-C(231)	1,865(4)	C(223)-Si(22)-C(221)	108,5(2)
Si(23)-C(233)	1,867(5)	C(223)-Si(22)-C(222)	107,5(2)
Si(23)-C(232)	1,881(4)	C(221)-Si(22)-C(222)	106,7(2)
C(113)-C(114)	1,517(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109,89(14)
C(113)-C(115)	1,523(5)	C(221)-Si(22)-Si(2)	109,59(14)
C(113)-C(116)	1,541(4)	C(222)-Si(22)-Si(2)	114,47(15)
C(213)-C(215)	1,515(5)	C(231)-Si(23)-C(233)	108,2(3)
C(213)-C(216)	1,538(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,2(2)
C(213)-C(214)	1,546(4)	C(233)-Si(23)-C(232)	106,9(3)
C(01)-C(02)	1,486(14)	C(231)-Si(23)-Si(2)	115,95(16)
C(02)-C(03)	1,501(12)	C(233)-Si(23)-Si(2)	108,15(15)
C(03)-C(04)	1,512(13)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,12(14)
C(04)-C(05)	1,516(15)	C(114)-C(113)-C(115)	108,9(3)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	115,70(2)	C(114)-C(113)-C(116)	108,3(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	115,43(4)	C(115)-C(113)-C(116)	108,1(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,87(4)	C(114)-C(113)-Si(11)	111,5(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,01(4)	C(115)-C(113)-Si(11)	110,6(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	128,08(3)	C(116)-C(113)-Si(11)	109,3(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	99,88(3)	C(215)-C(213)-C(216)	109,3(3)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	100,55(3)	C(215)-C(213)-C(214)	108,0(3)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	107,35(4)	C(216)-C(213)-C(214)	108,5(3)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,20(4)	C(215)-C(213)-Si(21)	111,2(2)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	110,85(5)	C(216)-C(213)-Si(21)	108,3(2)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	124,91(4)	C(214)-C(213)-Si(21)	111,5(2)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	95,83(3)	C(01)-C(02)-C(03)	108,3(11)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	108,77(3)	C(03)-C(04)-C(05)	107,6(11)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,11(18)	C(02)-C(03)-C(04)	109,9(9)

E.4.3 Sn[Si(SiMe₃)₂Sii-Pr₃]₂ (3)Tabelle E.4.7. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **3**.

Summenformel	C ₃₀ H ₇₈ Si ₈ Sn
Molmasse	782,33 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n
Metrik	a = 10,2150(8) Å, α = 90° b = 17,2062(14) Å, β = 91,268(2)° c = 25,700(2) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4516,0(6) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,151 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,796 mm ⁻¹
F(000)	1680
Kristallgröße	0,34 x 0,8 x 1,2 mm ³
Messbereich	2,32 < θ < 28,32° -13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -34 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	71220 / 11198 [R(int) = 0,1368]
Vollständigkeit bis θ = 28,32	99,6 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11198 / 10 / 381
GOF	1,116
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0448, wR2 = 0,1174
(alle Daten)	R1 = 0,0527, wR2 = 0,1233
Extinktionskoeffizient	0,0054(4)
Max./min. Differenzelektronendichte	1,435, -1,229 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0700, b = 0,00

Tabelle E.4.8 Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å x 10³) von Verbindung **3**, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Sn(1)	6556(1)	7950(1)	465(1)	25(1)	
Si(1)	6655(1)	7502(1)	-530(1)	24(1)	
Si(11)	7823(1)	6479(1)	-930(1)	32(1)	
C(111)	7053(4)	6204(2)	-1576(1)	58(1)	
C(112)	9573(3)	6710(2)	-1075(1)	44(1)	
C(113)	7760(3)	5589(2)	-508(1)	45(1)	
Si(12)	4408(1)	7148(1)	-632(1)	35(1)	
C(121)	4206(3)	6121(2)	-407(1)	52(1)	
C(122)	3714(3)	7168(2)	-1316(1)	59(1)	
C(123)	3306(3)	7770(2)	-229(1)	48(1)	
Si(13)	7131(1)	8760(1)	-873(1)	23(1)	
C(131)	8683(2)	9159(2)	-543(1)	29(1)	
C(134)	9941(2)	8715(2)	-660(1)	44(1)	
C(135)	8573(3)	9238(2)	50(1)	39(1)	
C(132)	7492(2)	8725(2)	-1594(1)	32(1)	
C(136)	6439(3)	8336(2)	-1937(1)	49(1)	
C(137)	7850(3)	9518(2)	-1822(1)	47(1)	
C(133)	5765(2)	9471(2)	-704(1)	35(1)	
C(138)	6202(3)	10325(2)	-685(1)	52(1)	
C(139)	4544(3)	9401(2)	-1061(1)	56(1)	
Si(2)	8038(1)	7303(1)	1209(1)	24(1)	

Si(21)	9494(1)	6287(1)	1015(1)	30(1)	
C(211)	10280(3)	6542(2)	384(1)	42(1)	
C(212)	8642(3)	5326(2)	939(1)	47(1)	
C(213)	10865(3)	6157(2)	1509(1)	46(1)	
Si(22)	6379(1)	7098(1)	1837(1)	35(1)	
C(221)	5559(3)	8089(2)	1977(1)	57(1)	
C(224)	4098(4)	8070(3)	2088(2)	87(2)	
C(225)	6256(4)	8552(3)	2398(2)	68(1)	
C(222)	4972(4)	6471(3)	1566(2)	44(1)	0,79056(1002)
C(226)	4472(5)	6763(5)	1032(2)	60(2)	0,79056(1002)
C(227)	5308(5)	5611(3)	1544(3)	77(2)	0,79056(1002)
C(22A)	5445(16)	6203(11)	1542(6)	46(5)	0,20944(1002)
C(22B)	4431(16)	5818(14)	1891(7)	75(8)	0,20944(1002)
C(22C)	4910(20)	6361(16)	994(7)	62(6)	0,20944(1002)
C(223)	7102(3)	6694(2)	2470(1)	49(1)	
C(228)	6049(4)	6550(3)	2877(1)	73(1)	
C(229)	7946(3)	5985(3)	2416(1)	72(1)	
Si(23)	9398(1)	8346(1)	1488(1)	29(1)	
C(231)	10893(2)	8388(2)	1074(1)	43(1)	
C(232)	10033(3)	8208(2)	2174(1)	51(1)	
C(233)	8568(3)	9320(2)	1447(1)	39(1)	

Tabelle E.4.9 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 3.

Sn(1)-Si(2)	2,6570(6)	C(112)-Si(11)-C(113)	109,38(14)
Sn(1)-Si(1)	2,6731(6)	C(112)-Si(11)-C(111)	104,95(16)
Si(1)-Si(11)	2,3728(9)	C(113)-Si(11)-C(111)	106,54(15)
Si(1)-Si(12)	2,3832(9)	C(112)-Si(11)-Si(1)	114,82(10)
Si(1)-Si(13)	2,3909(9)	C(113)-Si(11)-Si(1)	109,38(10)
Si(11)-C(112)	1,877(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111,40(11)
Si(11)-C(113)	1,879(3)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,19(16)
Si(11)-C(111)	1,883(3)	C(121)-Si(12)-C(122)	105,33(16)
Si(12)-C(121)	1,871(3)	C(123)-Si(12)-C(122)	106,62(16)
Si(12)-C(123)	1,880(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	108,67(11)
Si(12)-C(122)	1,883(3)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112,38(9)
Si(13)-C(132)	1,898(2)	C(122)-Si(12)-Si(1)	116,10(12)
Si(13)-C(131)	1,909(2)	C(132)-Si(13)-C(131)	105,54(11)
Si(13)-C(133)	1,912(2)	C(132)-Si(13)-C(133)	113,61(11)
C(131)-C(134)	1,530(4)	C(131)-Si(13)-C(133)	105,78(11)
C(131)-C(135)	1,535(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,16(8)
C(132)-C(136)	1,530(3)	C(131)-Si(13)-Si(1)	109,57(8)
C(132)-C(137)	1,532(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	109,84(9)
C(133)-C(139)	1,536(4)	C(134)-C(131)-C(135)	108,7(2)
C(133)-C(138)	1,537(4)	C(134)-C(131)-Si(13)	115,21(17)
Si(2)-Si(21)	2,3565(9)	C(135)-C(131)-Si(13)	113,22(17)
Si(2)-Si(23)	2,3694(9)	C(136)-C(132)-C(137)	109,8(2)
Si(2)-Si(22)	2,3919(9)	C(136)-C(132)-Si(13)	115,32(19)
Si(21)-C(212)	1,876(3)	C(137)-C(132)-Si(13)	113,52(18)
Si(21)-C(211)	1,878(3)	C(139)-C(133)-C(138)	108,9(2)
Si(21)-C(213)	1,883(3)	C(139)-C(133)-Si(13)	113,7(2)
Si(22)-C(223)	1,903(3)	C(138)-C(133)-Si(13)	113,97(18)
Si(22)-C(222)	1,915(4)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	104,92(3)
Si(22)-C(221)	1,937(4)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	119,52(4)
Si(22)-C(22A)	1,955(14)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	109,10(3)
C(221)-C(225)	1,511(5)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	120,71(3)
C(221)-C(224)	1,525(5)	Si(23)-Si(2)-Sn(1)	102,81(3)
C(222)-C(227)	1,521(8)	Si(22)-Si(2)-Sn(1)	98,42(3)
C(222)-C(226)	1,536(7)	C(212)-Si(21)-C(211)	108,87(14)
C(22A)-C(22C)	1,526(16)	C(212)-Si(21)-C(213)	107,56(14)
C(22A)-C(22B)	1,536(16)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,53(14)
C(223)-C(229)	1,504(6)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,52(10)
C(223)-C(228)	1,537(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	107,00(10)
Si(23)-C(233)	1,880(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	114,10(10)
Si(23)-C(231)	1,881(3)	C(223)-Si(22)-C(222)	112,3(2)
Si(23)-C(232)	1,882(3)	C(223)-Si(22)-C(221)	108,90(16)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	122,32(2)	C(222)-Si(22)-C(221)	103,8(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,76(3)	C(223)-Si(22)-C(22A)	102,7(5)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	113,78(3)	C(222)-Si(22)-C(22A)	20,0(5)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	113,23(3)	C(221)-Si(22)-C(22A)	123,8(6)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	131,12(3)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,32(10)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	97,01(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	112,02(15)

Si(13)-Si(1)-Sn(1)	95,99(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	108,13(12)
C(22A)-Si(22)-Si(2)	101,7(5)	C(229)-C(223)-C(228)	110,1(3)
C(225)-C(221)-C(224)	108,9(3)	C(229)-C(223)-Si(22)	115,5(2)
C(225)-C(221)-Si(22)	113,5(2)	C(228)-C(223)-Si(22)	112,2(2)
C(224)-C(221)-Si(22)	116,4(3)	C(233)-Si(23)-C(231)	107,75(14)
C(227)-C(222)-C(226)	110,8(5)	C(233)-Si(23)-C(232)	108,01(14)
C(227)-C(222)-Si(22)	113,2(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	105,47(14)
C(226)-C(222)-Si(22)	111,9(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	113,43(9)
C(22C)-C(22A)-C(22B)	112,4(12)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,69(10)
C(22C)-C(22A)-Si(22)	112,4(12)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,10(11)
C(22B)-C(22A)-Si(22)	116,3(13)		

E.4.4 Pb[Si(SiMe₃)₂Sii-Pr₃]₂ (4)

Tabelle E.4.10. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 4.

Summenformel	C ₃₀ H ₇₈ Si ₈ Pb
Molmasse	870,83 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C ₂
Metrik	a = 10,6716(18) Å, α = 90° b = 48,931(7) Å, β = 117,262(6)° c = 9,8164(13) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4556,5(12) Å ³
Z, röntgenographische Dichte	4, 1,269 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,931 mm ⁻¹
F(000)	1808
Kristallgröße	0,761 x 0,435 x 0,006 mm ³
Messbereich	2,33 < θ < 28,47° -14 ≤ h ≤ 14, -63 ≤ k ≤ 65, -13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	30422 / 11217 [R(int) = 0,2200]
Vollständigkeit bis θ = 28,47	97,1 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11217 / 19 / 353
GOF	1,319
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0858, wR2 = 0,2082
(alle Daten)	R1 = 0,1170, wR2 = 0,2400
Extinktionskoeffizient	0,0031(4)
Max./min. Differenzelektronendichte	4,382, -4,164 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,1000, b = 0,00
pseudo-meroedrisch verzwilligt:	BASF: 0,35328(197), Transformation: (1 0 0), (0 -1 0), (0 0 1)

Tabelle E.4.11 Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å x 10³) von Verbindung 4, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	-2467(1)	1327(1)	-611(1)	41(1)	
Si(1)	-2880(4)	788(1)	-1427(5)	34(1)	
Si(11)	-5287(4)	709(1)	-1989(6)	51(1)	
C(111)	-6590(20)	984(3)	-3140(20)	35(5)	0,63197(4692)
C(114)	-6920(60)	983(9)	-4840(30)	113(17)	0,63197(4692)
C(115)	-6210(40)	1278(5)	-2670(50)	95(14)	0,63197(4692)
C(112)	-5930(20)	384(4)	-3080(30)	65(5)	

C(113)	-5370(20)	668(4)	-50(20)	57(5)	
C(116)	-5140(30)	134(4)	-2190(40)	102(10)	
C(117)	-7520(20)	343(5)	-3790(30)	86(8)	
C(118)	-5070(30)	945(5)	830(40)	93(9)	
C(119)	-6620(30)	541(6)	-50(30)	86(7)	
C(11C)	-6120(40)	1025(6)	-3190(40)	53(12)	0,36803(4692)
C(11A)	-6370(60)	1005(9)	-4850(40)	60(13)	0,36803(4692)
C(11B)	-7460(50)	1134(11)	-3250(70)	80(20)	0,36803(4692)
Si(12)	-1296(4)	603(1)	1011(5)	41(1)	
C(121)	-1720(20)	247(4)	1460(30)	72(6)	
C(122)	549(19)	582(4)	1140(30)	72(7)	
C(123)	-1140(20)	832(5)	2620(20)	79(7)	
Si(13)	-2221(7)	570(1)	-3145(7)	64(1)	
C(131)	-3570(40)	570(6)	-5190(30)	105(10)	
C(132)	-1690(40)	204(5)	-2560(30)	112(12)	
C(133)	-610(30)	760(6)	-3000(30)	86(7)	
Si(2)	-1963(3)	1725(1)	-2298(4)	33(1)	
Si(21)	311(3)	1901(1)	-651(5)	35(1)	
C(211)	269(14)	2068(3)	1063(16)	36(3)	
C(212)	962(14)	2180(3)	-1560(18)	41(3)	
C(213)	1642(15)	1610(3)	-70(20)	44(3)	
C(214)	1499(15)	2264(3)	2000(20)	50(4)	
C(215)	70(20)	1885(4)	2170(20)	68(6)	
C(216)	19(16)	2428(3)	-2080(30)	62(5)	
C(217)	1280(20)	2084(4)	-2880(30)	64(5)	
C(218)	3168(18)	1697(4)	1040(40)	88(9)	
C(219)	1302(18)	1353(4)	560(20)	61(4)	
Si(22)	-3817(4)	2020(1)	-2565(5)	40(1)	
C(221)	-3970(20)	2039(4)	-780(20)	64(5)	
C(222)	-3620(30)	2387(4)	-3060(40)	106(11)	
C(223)	-5550(20)	1898(7)	-4120(30)	98(9)	
Si(23)	-2264(5)	1618(1)	-4763(5)	50(1)	
C(231)	-2870(20)	1927(4)	-6130(20)	63(5)	
C(232)	-630(30)	1464(4)	-4730(30)	82(7)	
C(233)	-3700(30)	1354(6)	-5610(30)	100(9)	

Tabelle E.4.12 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 4.

Pb(1)-Si(1)	2,732(3)	C(213)-C(218)	1,55(2)
Pb(1)-Si(2)	2,763(3)	Si(22)-C(221)	1,835(19)
Si(1)-Si(13)	2,358(7)	Si(22)-C(223)	1,88(2)
Si(1)-Si(12)	2,387(6)	Si(22)-C(222)	1,895(18)
Si(1)-Si(11)	2,398(6)	Si(23)-C(233)	1,880(19)
Si(11)-C(112)	1,866(17)	Si(23)-C(232)	1,88(2)
Si(11)-C(111)	1,891(15)	Si(23)-C(231)	1,923(19)
Si(11)-C(11C)	1,900(19)	Si(1)-Pb(1)-Si(2)	123,61(11)
Si(11)-C(113)	1,953(19)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	103,9(2)
C(111)-C(115)	1,50(2)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	113,7(2)
C(111)-C(114)	1,54(2)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	111,2(2)
C(112)-C(116)	1,51(3)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	125,77(19)
C(112)-C(117)	1,52(3)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	97,29(16)
C(113)-C(119)	1,47(3)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	103,56(16)
C(113)-C(118)	1,56(3)	C(112)-Si(11)-C(111)	106,7(9)
C(11C)-C(11B)	1,50(3)	C(112)-Si(11)-C(11C)	113,2(14)
C(11C)-C(11A)	1,53(2)	C(111)-Si(11)-C(11C)	17,0(12)
Si(12)-C(123)	1,88(2)	C(112)-Si(11)-C(113)	107,4(9)
Si(12)-C(121)	1,905(18)	C(111)-Si(11)-C(113)	107,9(10)
Si(12)-C(122)	1,92(2)	C(11C)-Si(11)-C(113)	118,1(13)
Si(13)-C(131)	1,86(3)	C(112)-Si(11)-Si(1)	110,2(7)
Si(13)-C(132)	1,89(2)	C(111)-Si(11)-Si(1)	116,0(7)
Si(13)-C(133)	1,90(2)	C(11C)-Si(11)-Si(1)	99,1(13)
Si(2)-Si(23)	2,349(6)	C(113)-Si(11)-Si(1)	108,3(6)
Si(2)-Si(22)	2,365(5)	C(115)-C(111)-C(114)	103(2)
Si(2)-Si(21)	2,379(4)	C(115)-C(111)-Si(11)	118,4(17)
Si(21)-C(211)	1,889(14)	C(114)-C(111)-Si(11)	112,8(18)
Si(21)-C(213)	1,905(14)	C(116)-C(112)-C(117)	111,9(16)
Si(21)-C(212)	1,923(14)	C(116)-C(112)-Si(11)	113,3(16)
C(211)-C(215)	1,50(2)	C(117)-C(112)-Si(11)	114,7(16)
C(211)-C(214)	1,543(16)	C(119)-C(113)-C(118)	108,6(19)
C(212)-C(216)	1,51(2)	C(119)-C(113)-Si(11)	119,3(15)
C(212)-C(217)	1,56(3)	C(118)-C(113)-Si(11)	111,4(16)

C(213)-C(219)	1,52(2)	C(11B)-C(11C)-C(11A)	106(2)
C(11B)-C(11C)-Si(11)	119(2)	C(213)-Si(21)-Si(2)	108,7(5)
C(11A)-C(11C)-Si(11)	114(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	114,5(5)
C(123)-Si(12)-C(121)	106,5(12)	C(215)-C(211)-C(214)	107,9(12)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,7(11)	C(215)-C(211)-Si(21)	117,2(10)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,4(9)	C(214)-C(211)-Si(21)	115,9(9)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,5(6)	C(216)-C(212)-C(217)	108,9(15)
C(121)-Si(12)-Si(1)	116,5(6)	C(216)-C(212)-Si(21)	113,7(10)
C(122)-Si(12)-Si(1)	108,7(7)	C(217)-C(212)-Si(21)	115,9(11)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,7(13)	C(219)-C(213)-C(218)	108,1(16)
C(131)-Si(13)-C(133)	107,9(13)	C(219)-C(213)-Si(21)	117,3(11)
C(132)-Si(13)-C(133)	107,9(15)	C(218)-C(213)-Si(21)	114,0(10)
C(131)-Si(13)-Si(1)	115,8(12)	C(221)-Si(22)-C(223)	107,8(12)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110,9(8)	C(221)-Si(22)-C(222)	105,3(13)
C(133)-Si(13)-Si(1)	106,5(9)	C(223)-Si(22)-C(222)	106,0(15)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,0(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,2(6)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	113,3(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,0(10)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	113,24(18)	C(222)-Si(22)-Si(2)	115,1(7)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	119,28(15)	C(233)-Si(23)-C(232)	106,8(13)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	96,55(15)	C(233)-Si(23)-C(231)	106,5(11)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	105,46(16)	C(232)-Si(23)-C(231)	110,1(10)
C(211)-Si(21)-C(213)	112,0(7)	C(233)-Si(23)-Si(2)	108,1(8)
C(211)-Si(21)-C(212)	105,6(6)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,3(8)
C(213)-Si(21)-C(212)	106,9(7)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,7(7)
C(211)-Si(21)-Si(2)	109,2(4)		

E.4.5 Sn[Si(SiMe₃)₃]₂H(AlH₂NMe₃) (5)

Tabelle E.4.13. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 5.

Summenformel	C ₂₁ H ₆₆ AlNSi ₈ Sn
Molmasse	703,14 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Metrik	a = 12,839(3) Å, α = 90° b = 18,132(3) Å, β = 107,017(8)° c = 18,570(3) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4133,5(13) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,130 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,883 mm ⁻¹
F(000)	1496
Messbereich	2,29 < θ < 28,35°, -16 ≤ h ≤ 17, -24 ≤ k ≤ 24, -20 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	44843 / 10254 [R(int) = 0,3106]
Vollständigkeit bis Theta = 28,35	99,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10254 / 29 / 364
GOF	0,833
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0636, wR2 = 0,1399
(alle Daten)	R1 = 0,1974, wR2 = 0,1911
Extinktionskoeffizient	0,0044(5)
Max./min, Differenzelektronendichte	0,750, -1,127 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0671, b = 0,00
Al-H, Sn-H verfeinert mit Restriktion SADI	

Tabelle E.4.14. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å x 10³) von Verbindung 5, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Sn(1A)	2231(3)	5202(2)	1947(3)	47(1)	0,59230(500)
Al(1A)	2868(3)	3858(2)	1587(2)	66(1)	0,59230(500)
N(1A)	1698(13)	3407(6)	720(8)	65(5)	0,59230(500)
C(11A)	960(20)	2972(14)	996(12)	186(18)	0,59230(500)
C(12A)	1133(19)	3910(11)	134(11)	208(17)	0,59230(500)
C(13A)	2250(20)	2902(17)	354(17)	290(20)	0,59230(500)
Sn(1B)	2447(4)	5053(3)	2001(4)	46(1)	0,40770(500)
Al(1B)	1031(4)	4586(3)	678(3)	61(2)	0,40770(500)
N(1B)	1374(15)	3533(7)	464(9)	68(9)	0,40770(500)
C(11B)	611(15)	3282(13)	-226(12)	124(10)	0,40770(500)
C(12B)	2487(14)	3389(10)	485(17)	110(10)	0,40770(500)
C(13B)	1190(30)	3087(11)	1060(14)	117(16)	0,40770(500)
Si(1)	3717(2)	6156(1)	1860(1)	56(1)	
Si(11)	3351(2)	7394(1)	2083(2)	81(1)	
C(111)	3769(8)	7655(5)	3095(5)	107(3)	
C(112)	1883(8)	7594(6)	1646(6)	133(4)	
C(113)	4133(9)	8023(4)	1628(5)	120(4)	
Si(12)	5470(2)	5763(1)	2550(1)	72(1)	
C(121)	5915(7)	5000(4)	2026(6)	95(3)	
C(122)	6478(7)	6534(5)	2685(6)	122(4)	
C(123)	5544(7)	5398(6)	3507(5)	126(4)	

Si(13)	3708(2)	6170(1)	583(1)	73(1)
C(131)	4997(7)	6602(5)	475(5)	100(3)
C(132)	2521(7)	6697(5)	-2(5)	106(3)
C(133)	3596(8)	5235(4)	153(6)	105(3)
Si(2)	1513(1)	5066(1)	3111(1)	53(1)
Si(21)	2121(2)	3997(1)	3828(1)	74(1)
C(211)	3634(7)	3965(5)	4174(6)	132(4)
C(212)	1639(10)	3998(6)	4676(6)	165(6)
C(213)	1662(11)	3140(5)	3298(6)	168(6)
Si(22)	1865(2)	6076(1)	3944(1)	72(1)
C(221)	3366(7)	6178(5)	4364(5)	108(3)
C(222)	1232(7)	6923(4)	3415(5)	112(3)
C(223)	1256(11)	5978(7)	4732(7)	187(7)
Si(23)	-399(2)	5000(1)	2622(1)	70(1)
C(231)	-1017(7)	4944(6)	3402(6)	125(4)
C(232)	-953(7)	5825(6)	2041(6)	135(4)
C(233)	-854(7)	4176(6)	2003(7)	143(4)

Tabelle E.4.15. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 5.

Sn(1A)-Si(2)	2,597(6)	Si(2)-Sn(1A)-Al(1A)	109,0(2)
Sn(1A)-Al(1A)	2,715(4)	Si(2)-Sn(1A)-Si(1)	123,83(14)
Sn(1A)-Si(1)	2,614(6)	Al(1A)-Sn(1A)-Si(1)	107,51(18)
Sn(1A)-H(1A)	1,49(8)	N(1A)-Al(1A)-Sn(1A)	110,6(4)
Sn(1A)-H(1B)	1,88(9)	Si(2)-Sn(1A)-H(1A)	110(3)
Al(1A)-N(1A)	2,025(13)	Si(1)-Sn(1A)-H(1A)	95(3)
Al(1A)-H(01A)	1,46(6)	Al(1A)-Sn(1A)-H(1A)	110(3)
Al(1A)-H(02A)	1,45(6)	Si(2)-Sn(1A)-H(1B)	98(2)
Al(1A)-H(1B)	1,66(8)	Si(1)-Sn(1A)-H(1B)	87(2)
N(1A)-C(13A)	1,446(19)	Al(1A)-Sn(1A)-H(1B)	37(2)
N(1A)-C(12A)	1,442(19)	H(1A)-Sn(1A)-H(1B)	144(6)
N(1A)-C(11A)	1,437(18)	N(1A)-Al(1A)-H(01A)	103(4)
Sn(1B)-Si(1)	2,641(8)	Sn(1A)-Al(1A)-H(01A)	116(4)
Sn(1B)-Si(2)	2,671(8)	N(1A)-Al(1A)-H(02A)	105(4)
Sn(1B)-Al(1B)	2,728(5)	Sn(1A)-Al(1A)-H(02A)	109(4)
Sn(1B)-H(1A)	1,81(8)	H(01A)-Al(1A)-H(02A)	112(5)
Sn(1B)-H(1B)	1,50(9)	N(1A)-Al(1A)-H(1B)	154(3)
Al(1B)-N(1B)	2,026(13)	Sn(1A)-Al(1A)-H(1B)	43(3)
Al(1B)-H(1A)	1,99(8)	H(01A)-Al(1A)-H(1B)	91(5)
Al(1B)-H(01B)	1,46(6)	H(02A)-Al(1A)-H(1B)	90(5)
Al(1B)-H(02B)	1,45(6)	C(13A)-N(1A)-C(12A)	104,7(17)
N(1B)-C(13B)	1,44(2)	C(13A)-N(1A)-C(11A)	106,5(15)
N(1B)-C(12B)	1,441(19)	C(12A)-N(1A)-C(11A)	112,2(16)
N(1B)-C(11B)	1,439(18)	C(13A)-N(1A)-Al(1A)	106,2(12)
Si(1)-Si(12)	2,351(3)	C(12A)-N(1A)-Al(1A)	115,9(9)
Si(1)-Si(11)	2,354(3)	C(11A)-N(1A)-Al(1A)	110,6(11)
Si(1)-Si(13)	2,369(3)	Si(1)-Sn(1B)-Si(2)	119,89(19)
Si(11)-C(111)	1,858(9)	Si(1)-Sn(1B)-Al(1B)	114,4(3)
Si(11)-C(112)	1,856(9)	Si(2)-Sn(1B)-Al(1B)	111,5(3)
Si(11)-C(113)	1,875(9)	N(1B)-Al(1B)-Sn(1B)	110,1(4)
Si(12)-C(123)	1,873(9)	Si(1)-Sn(1B)-H(1A)	87(3)
Si(12)-C(122)	1,872(8)	Si(2)-Sn(1B)-H(1A)	97(3)
Si(12)-C(121)	1,874(8)	Al(1B)-Sn(1B)-H(1A)	47(3)
Si(13)-C(132)	1,857(9)	Si(1)-Sn(1B)-H(1B)	94(3)
Si(13)-C(133)	1,863(8)	Si(2)-Sn(1B)-H(1B)	106(3)
Si(13)-C(131)	1,893(8)	Al(1B)-Sn(1B)-H(1B)	108(3)
Si(2)-Si(21)	2,353(3)	H(1A)-Sn(1B)-H(1B)	152(6)
Si(2)-Si(22)	2,353(3)	N(1B)-Al(1B)-H(1A)	151(2)
Si(2)-Si(23)	2,358(3)	Sn(1B)-Al(1B)-H(1A)	42(2)
Si(21)-C(213)	1,841(10)	N(1B)-Al(1B)-H(01B)	100(6)
Si(21)-C(212)	1,853(9)	Sn(1B)-Al(1B)-H(01B)	111(5)
Si(21)-C(211)	1,859(9)	H(1A)-Al(1B)-H(01B)	95(6)
Si(22)-C(223)	1,858(9)	N(1B)-Al(1B)-H(02B)	96(6)
Si(22)-C(221)	1,865(9)	Sn(1B)-Al(1B)-H(02B)	124(5)
Si(22)-C(222)	1,875(8)	H(1A)-Al(1B)-H(02B)	100(6)
Si(23)-C(231)	1,847(9)	H(01B)-Al(1B)-H(02B)	112(5)
Si(23)-C(232)	1,859(9)	C(13B)-N(1B)-C(12B)	104,9(17)
Si(23)-C(233)	1,871(9)	C(13B)-N(1B)-C(11B)	106,6(15)
C(12B)-N(1B)-C(11B)	112,3(16)	C(133)-Si(13)-Si(1)	113,4(3)
C(13B)-N(1B)-Al(1B)	106,5(12)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,3(3)
C(12B)-N(1B)-Al(1B)	115,8(9)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,51(12)

C(11B)-N(1B)-Al(1B)	110,0(11)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	108,15(10)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	113,68(12)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	105,70(10)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	105,76(11)	Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	106,27(14)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	102,87(11)	Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	118,11(15)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	103,70(14)	Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	110,75(14)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	122,98(14)	Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	114,21(11)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	106,55(16)	Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	115,24(12)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	111,44(12)	Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	105,50(13)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	115,68(11)	Sn(1B)-Si(2)-Sn(1A)	8,12(16)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	106,20(13)	C(213)-Si(21)-C(212)	108,7(6)
Sn(1B)-Si(1)-Sn(1A)	8,28(14)	C(213)-Si(21)-C(211)	107,3(5)
C(111)-Si(11)-C(112)	110,3(5)	C(212)-Si(21)-C(211)	106,4(5)
C(111)-Si(11)-C(113)	105,4(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	113,0(3)
C(112)-Si(11)-C(113)	107,1(5)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,0(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	114,0(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,1(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	109,8(4)	C(223)-Si(22)-C(221)	107,5(5)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109,9(3)	C(223)-Si(22)-C(222)	105,8(5)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,2(5)	C(221)-Si(22)-C(222)	112,0(4)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,1(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	113,5(3)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,5(4)	C(221)-Si(22)-Si(2)	109,2(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	113,5(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	108,8(3)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,2(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	108,6(5)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,2(3)	C(231)-Si(23)-C(233)	108,0(5)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,6(5)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,8(6)
C(132)-Si(13)-C(131)	108,6(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,8(3)
C(133)-Si(13)-C(131)	106,9(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,2(3)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110,7(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,3(3)

E.4.6 Sn[Si(SiMe₃)₂SiMe₂t-Bu]₂H(AlH₂NMe₃) (6)

Tabelle E.4.16. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 6.

Summenformel	C ₂₇ H ₇₈ AlNSi ₈ Sn
Molmasse	787,29 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 10,8613(12) Å, α = 104,868(3)° b = 12,3624(14) Å, β = 98,987(3)° c = 18,7423(19) Å, γ = 97,821(3)°
Zellvolumen	2361,2(4) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,107 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,779 mm ⁻¹
F(000)	844
Kristallgröße	0,42 x 0,36 x 0,35 mm ³
Messbereich	2,29 < θ < 28,44°,
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	38498 / 11733 [R(int) = 0,0974]
Vollständigkeit bis θ = 28,44	98,5 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11733 / 209 / 530
GOF	1,045
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0440, wR2 = 0,1029
(alle Daten)	R1 = 0,0681, wR2 = 0,1152
Extinktionskoeffizient	0,0004(5)
Max./min. Differenzelektronendichte	1,463, -0,881 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0524, b = 0,16
Sn-H, Al-H frei verfeinert	

Tabelle E.4.17. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung 6, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Sn(1)	2869(1)	3026(1)	-2060(1)	42(1)	
Al(1)	1216(1)	4342(1)	-1529(1)	57(1)	0,93081(258)
N(1)	2121(3)	5680(3)	-657(2)	62(1)	0,93081(258)
C(11)	2844(7)	6526(5)	-925(3)	135(3)	0,93081(258)
C(12)	2965(8)	5387(5)	-90(3)	149(3)	0,93081(258)
C(13)	1171(6)	6241(6)	-309(5)	190(5)	0,93081(258)
Al(1A)	3544(11)	4681(8)	-746(4)	53(4)	0,06919(258)
N(1A)	2410(30)	5810(30)	-520(20)	53	0,06919(258)
C(11A)	2850(60)	6860(30)	-700(40)	79	0,06919(258)
C(12A)	2390(50)	6090(40)	270(20)	79	0,06919(258)
C(13A)	1150(30)	5320(40)	-960(30)	79	0,06919(258)
Si(1)	2254(1)	986(1)	-1876(1)	56(1)	
Si(11)	3940(1)	-12(1)	-2080(1)	78(1)	
C(111)	5461(4)	1049(4)	-1805(3)	96(1)	
C(112)	4166(6)	-1002(4)	-1475(3)	118(2)	
C(113)	3717(7)	-926(4)	-3085(3)	133(2)	
Si(12)	2306(1)	1285(1)	-570(1)	68(1)	
C(121)	1132(5)	2118(4)	-189(2)	96(1)	
C(122)	2037(4)	-82(4)	-296(3)	96(1)	
C(123)	3926(5)	2090(6)	-52(2)	132(2)	
Si(13)	85(2)	328(1)	-2567(1)	53(1)	0,55366(304)
C(131)	224(9)	11(8)	-3587(4)	85(3)	0,55366(304)

C(132)	-929(11)	1439(9)	-2387(6)	65(2)	0,55366(304)
C(133)	-775(6)	-1014(5)	-2403(4)	69(2)	0,55366(304)
C(134)	-1137(10)	-725(8)	-1642(6)	91(4)	0,55366(304)
C(135)	61(10)	-1913(11)	-2478(11)	106(4)	0,55366(304)
C(136)	-2009(8)	-1470(8)	-2998(5)	85(3)	0,55366(304)
Si(14)	553(2)	-428(2)	-2668(1)	46(1)	0,44634(304)
C(141)	603(10)	-1826(11)	-2442(12)	82(4)	0,44634(304)
C(142)	537(10)	-705(10)	-3709(5)	91(4)	0,44634(304)
C(143)	-1025(6)	-2(7)	-2510(4)	64(2)	0,44634(304)
C(144)	-2111(8)	-843(8)	-3078(6)	70(2)	0,44634(304)
C(145)	-1188(14)	20(20)	-1719(7)	179(10)	0,44634(304)
C(146)	-1053(19)	1158(13)	-2663(12)	144(10)	0,44634(304)
Si(21)	1783(2)	3858(2)	-3987(1)	60(1)	0,60995(229)
C(211)	1640(7)	5387(6)	-3542(4)	87(2)	0,60995(229)
C(212)	1950(7)	3728(7)	-4991(3)	78(2)	0,60995(229)
C(213)	277(15)	2923(15)	-4023(10)	84(4)	0,60995(229)
Si(22)	4175(1)	1854(1)	-4179(1)	57(1)	
C(221)	2744(4)	705(3)	-4633(3)	96(1)	
C(222)	5490(5)	1187(4)	-3803(2)	95(1)	
C(223)	4712(4)	2386(3)	-4953(2)	71(1)	
Si(2A)	3521(3)	3322(4)	-3311(2)	41(1)	0,60995(229)
Si(23)	5161(1)	4953(1)	-2972(1)	52(1)	0,60995(229)
C(231)	4763(7)	6065(5)	-2200(4)	89(2)	0,60995(229)
C(232)	5187(7)	5581(6)	-3789(3)	82(2)	0,60995(229)
C(233)	6852(6)	4760(5)	-2619(3)	70(2)	0,60995(229)
C(234)	7687(7)	5943(7)	-2234(5)	118(3)	0,60995(229)
C(235)	7435(7)	4183(9)	-3267(5)	101(3)	0,60995(229)
C(236)	6888(17)	4107(16)	-2055(10)	101(5)	0,60995(229)
Si(2B)	3946(4)	3412(5)	-3185(3)	37(1)	0,39005(229)
Si(24)	2737(3)	4537(2)	-3746(1)	55(1)	0,39005(229)
C(241)	2522(10)	5793(7)	-2990(5)	72(2)	0,39005(229)
C(242)	3626(11)	5170(10)	-4373(6)	95(4)	0,39005(229)
C(243)	1075(9)	3711(9)	-4310(5)	75(3)	0,39005(229)
C(244)	1228(13)	3095(12)	-5108(5)	94(4)	0,39005(229)
C(245)	211(12)	4571(11)	-4416(6)	105(4)	0,39005(229)
C(246)	530(30)	2940(20)	-3927(15)	100(9)	0,39005(229)
Si(25)	5994(2)	4552(2)	-2646(1)	51(1)	0,39005(229)
C(251)	6930(11)	4776(11)	-3375(6)	84(3)	0,39005(229)
C(252)	5940(11)	5989(9)	-2031(8)	112(5)	0,39005(229)
C(253)	6890(30)	3820(20)	-2041(13)	77(5)	0,39005(229)

Tabelle E.4.18. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 6.

Sn(1)-Si(1)	2,6427(8)	Si(12)-C(121)	1,860(5)
Sn(1)-Si(2A)	2,651(4)	Si(12)-C(123)	1,877(4)
Sn(1)-Si(2B)	2,679(5)	Si(12)-C(122)	1,888(4)
Sn(1)-Al(1A)	2,688(5)	Si(13)-C(132)	1,871(11)
Sn(1)-Al(1)	2,7166(11)	Si(13)-C(131)	1,886(7)
Sn(1)-H(2)	1,72(3)	Si(13)-C(133)	1,910(6)
Sn(1)-H(2A)	1,87(3)	C(133)-C(134)	1,506(11)
Al(1)-N(1)	2,011(3)	C(133)-C(135)	1,521(14)
Al(1)-H(1A)	1,50(4)	C(133)-C(136)	1,538(10)
Al(1)-H(1B)	1,52(3)	Si(14)-C(141)	1,887(12)
Al(1)-H(2A)	1,71(4)	Si(14)-C(142)	1,890(9)
N(1)-C(12)	1,444(6)	Si(14)-C(143)	1,904(7)
N(1)-C(11)	1,461(5)	C(143)-C(145)	1,515(14)
N(1)-C(13)	1,463(6)	C(143)-C(144)	1,521(11)
Al(1A)-N(1A)	1,998(18)	C(143)-C(146)	1,536(16)
Al(1A)-H(2)	1,89(3)	Si(21)-C(213)	1,852(12)
Al(1A)-H(0A)	1,50(4)	Si(21)-C(212)	1,885(6)
Al(1A)-H(0B)	1,50(4)	Si(21)-C(211)	1,899(6)
N(1A)-C(13A)	1,443(19)	Si(21)-Si(2A)	2,373(4)
N(1A)-C(12A)	1,444(19)	Si(22)-C(223)	1,877(3)
N(1A)-C(11A)	1,457(19)	Si(22)-C(222)	1,877(4)
Si(1)-Si(14)	2,3681(19)	Si(22)-C(221)	1,877(4)
Si(1)-Si(12)	2,3692(12)	Si(22)-Si(2A)	2,376(4)
Si(1)-Si(11)	2,3691(16)	Si(22)-Si(2B)	2,384(7)
Si(1)-Si(13)	2,4242(17)	Si(2A)-Si(23)	2,378(4)
Si(11)-C(111)	1,875(5)	Si(23)-C(231)	1,872(6)
Si(11)-C(112)	1,885(4)	Si(23)-C(232)	1,889(5)
Si(11)-C(113)	1,891(5)	Si(23)-C(233)	1,921(6)

C(233)-C(236)	1,485(16)	C(111)-Si(11)-Si(1)	108,42(15)
C(233)-C(235)	1,517(9)	C(112)-Si(11)-Si(1)	113,79(17)
C(233)-C(234)	1,541(9)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,7(2)
Si(2B)-Si(24)	2,362(6)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,3(3)
Si(2B)-Si(25)	2,381(5)	C(121)-Si(12)-C(122)	105,58(19)
Si(24)-C(242)	1,882(8)	C(123)-Si(12)-C(122)	107,4(2)
Si(24)-C(241)	1,884(8)	C(121)-Si(12)-Si(1)	115,28(14)
Si(24)-C(243)	1,941(10)	C(123)-Si(12)-Si(1)	107,64(15)
C(243)-C(246)	1,46(2)	C(122)-Si(12)-Si(1)	113,24(16)
C(243)-C(245)	1,540(12)	C(132)-Si(13)-C(131)	107,6(5)
C(243)-C(244)	1,540(12)	C(132)-Si(13)-C(133)	107,7(4)
Si(25)-C(253)	1,866(16)	C(131)-Si(13)-C(133)	108,8(3)
Si(25)-C(252)	1,868(9)	C(132)-Si(13)-Si(1)	113,2(4)
Si(25)-C(251)	1,878(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	104,3(3)
Si(1)-Sn(1)-Si(2A)	122,47(9)	C(133)-Si(13)-Si(1)	114,9(2)
Si(1)-Sn(1)-Si(2B)	123,97(14)	C(134)-C(133)-C(135)	111,8(10)
Si(2A)-Sn(1)-Si(2B)	10,07(10)	C(134)-C(133)-C(136)	107,4(6)
Si(1)-Sn(1)-Al(1A)	112,6(3)	C(135)-C(133)-C(136)	109,4(8)
Si(2A)-Sn(1)-Al(1A)	121,7(3)	C(134)-C(133)-Si(13)	109,8(5)
Si(2B)-Sn(1)-Al(1A)	115,8(3)	C(135)-C(133)-Si(13)	109,8(6)
Si(1)-Sn(1)-Al(1)	108,94(3)	C(136)-C(133)-Si(13)	108,7(5)
Si(2A)-Sn(1)-Al(1)	114,25(9)	C(141)-Si(14)-C(142)	107,1(7)
Si(2B)-Sn(1)-Al(1)	119,43(13)	C(141)-Si(14)-C(143)	107,9(5)
Al(1A)-Sn(1)-Al(1)	58,4(3)	C(142)-Si(14)-C(143)	106,8(4)
Si(1)-Sn(1)-H(2)	98,9(10)	C(141)-Si(14)-Si(1)	110,1(5)
Si(2A)-Sn(1)-H(2)	106,4(10)	C(142)-Si(14)-Si(1)	114,6(3)
Si(2B)-Sn(1)-H(2)	96,5(10)	C(143)-Si(14)-Si(1)	110,2(2)
Al(1A)-Sn(1)-H(2)	44,4(10)	C(145)-C(143)-C(144)	109,5(10)
Al(1)-Sn(1)-H(2)	102,8(10)	C(145)-C(143)-C(146)	112,7(12)
Si(1)-Sn(1)-H(2A)	92,3(11)	C(144)-C(143)-C(146)	106,6(9)
Si(2A)-Sn(1)-H(2A)	98,5(11)	C(145)-C(143)-Si(14)	109,7(7)
Si(2B)-Sn(1)-H(2A)	108,0(11)	C(144)-C(143)-Si(14)	110,0(6)
Al(1A)-Sn(1)-H(2A)	96,8(11)	C(146)-C(143)-Si(14)	108,2(9)
Al(1)-Sn(1)-H(2A)	38,5(11)	C(213)-Si(21)-C(212)	107,2(6)
H(2)-Sn(1)-H(2A)	141(2)	C(213)-Si(21)-C(211)	108,2(7)
N(1)-Al(1)-Sn(1)	110,81(10)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,5(3)
N(1)-Al(1)-H(1A)	98,6(14)	C(213)-Si(21)-Si(2A)	110,7(6)
Sn(1)-Al(1)-H(1A)	118,3(14)	C(212)-Si(21)-Si(2A)	111,3(2)
N(1)-Al(1)-H(1B)	100,1(13)	C(211)-Si(21)-Si(2A)	111,8(3)
Sn(1)-Al(1)-H(1B)	113,0(13)	C(223)-Si(22)-C(222)	105,87(19)
H(1A)-Al(1)-H(1B)	113,3(19)	C(223)-Si(22)-C(221)	106,7(2)
N(1)-Al(1)-H(2A)	153,2(11)	C(222)-Si(22)-C(221)	108,3(2)
Sn(1)-Al(1)-H(2A)	42,8(11)	C(223)-Si(22)-Si(2A)	110,59(15)
H(1A)-Al(1)-H(2A)	93,6(18)	C(222)-Si(22)-Si(2A)	117,58(15)
H(1B)-Al(1)-H(2A)	96,8(18)	C(221)-Si(22)-Si(2A)	107,24(15)
N(1)-Al(1)-Sn(1)	110,81(10)	C(223)-Si(22)-Si(2B)	110,07(17)
C(12)-N(1)-C(11)	108,6(5)	C(222)-Si(22)-Si(2B)	107,88(17)
C(12)-N(1)-C(13)	109,2(5)	C(221)-Si(22)-Si(2B)	117,36(16)
C(11)-N(1)-C(13)	105,9(5)	Si(2A)-Si(22)-Si(2B)	11,30(12)
C(12)-N(1)-Al(1)	114,1(3)	Si(21)-Si(2A)-Si(22)	107,17(14)
C(11)-N(1)-Al(1)	110,2(3)	Si(21)-Si(2A)-Si(23)	104,24(17)
C(13)-N(1)-Al(1)	108,5(3)	Si(22)-Si(2A)-Si(23)	107,14(14)
N(1A)-Al(1A)-Sn(1)	117,9(11)	Si(21)-Si(2A)-Sn(1)	107,33(14)
C(13A)-N(1A)-C(12A)	110(2)	Si(22)-Si(2A)-Sn(1)	121,56(16)
C(13A)-N(1A)-C(11A)	109(2)	Si(23)-Si(2A)-Sn(1)	108,12(13)
C(12A)-N(1A)-C(11A)	108(2)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,1(3)
C(13A)-N(1A)-Al(1A)	109(2)	C(231)-Si(23)-C(233)	106,8(3)
C(12A)-N(1A)-Al(1A)	108(2)	C(232)-Si(23)-C(233)	108,1(3)
C(11A)-N(1A)-Al(1A)	112(2)	C(231)-Si(23)-Si(2A)	108,0(3)
Si(14)-Si(1)-Si(12)	114,38(6)	C(232)-Si(23)-Si(2A)	110,0(2)
Si(14)-Si(1)-Si(11)	98,82(7)	C(233)-Si(23)-Si(2A)	117,3(2)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	102,97(5)	C(236)-C(233)-C(235)	109,9(10)
Si(14)-Si(1)-Si(13)	26,82(6)	C(236)-C(233)-C(234)	107,6(9)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	109,64(6)	C(235)-C(233)-C(234)	107,3(6)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	124,69(6)	C(236)-C(233)-Si(23)	111,8(8)
Si(14)-Si(1)-Sn(1)	123,76(6)	C(235)-C(233)-Si(23)	111,3(5)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	106,04(4)	C(234)-C(233)-Si(23)	108,8(5)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	108,61(4)	Si(24)-Si(2B)-Si(25)	106,5(2)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	103,72(5)	Si(24)-Si(2B)-Si(22)	106,8(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,0(2)	Si(25)-Si(2B)-Si(22)	107,7(2)
C(111)-Si(11)-C(113)	110,9(2)	Si(24)-Si(2B)-Sn(1)	107,0(2)
C(112)-Si(11)-C(113)	105,7(2)	Si(25)-Si(2B)-Sn(1)	107,96(19)

Si(22)-Si(2B)-Sn(1)	120,1(2)	C(246)-C(243)-Si(24)	110,9(12)
C(242)-Si(24)-C(241)	105,2(5)	C(245)-C(243)-Si(24)	109,0(8)
C(242)-Si(24)-C(243)	109,9(5)	C(244)-C(243)-Si(24)	107,5(7)
C(241)-Si(24)-C(243)	108,5(4)	C(253)-Si(25)-C(252)	106,9(9)
C(242)-Si(24)-Si(2B)	110,6(4)	C(253)-Si(25)-C(251)	108,2(10)
C(241)-Si(24)-Si(2B)	109,1(4)	C(252)-Si(25)-C(251)	107,3(6)
C(243)-Si(24)-Si(2B)	113,3(3)	C(253)-Si(25)-Si(2B)	108,3(10)
C(246)-C(243)-C(245)	110,8(15)	C(252)-Si(25)-Si(2B)	113,0(4)
C(246)-C(243)-C(244)	112,8(14)	C(251)-Si(25)-Si(2B)	112,8(4)
C(245)-C(243)-C(244)	105,6(9)		

E.4.7 Sn[Si(SiMe₃)₂Sii-Pr₃]₂H(AlH₂NMe₃) (7)

Tabelle E.4.19. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **7**.

Summenformel	C ₃₃ H ₉₀ AlNSi ₈ Sn
Molmasse	871,45 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 11,1049(12) Å, α = 72,322(5)° b = 12,7496(13) Å, β = 87,158(5)° c = 19,385(2) Å, γ = 85,650(5)°
Zellvolumen	2606,5(5) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,110 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,712 mm ⁻¹
F(000)	940
Kristallgröße	0,66 x 0,61 x 0,25 mm ³
Messbereich	2,27 < θ < 28,36° -14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	50678 / 12922 [R(int) = 0,0975]
Vollständigkeit bis θ = 28,36	99,2 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	12922 / 0 / 410
GOF	1,039
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0375, wR2 = 0,0941
(alle Daten)	R1 = 0,0485, wR2 = 0,1014
Max./min. Differenzelektronendichte	1,216, -0,591 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0516, b = 0,37
Sn-H, Al-H frei verfeinert	

Tabelle E.4.20. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung **7**, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Sn(1)	8166(1)	2099(1)	3137(1)	26(1)	
Al(1)	6720(1)	469(1)	3896(1)	34(1)	
N(1)	7466(2)	-536(2)	4824(1)	41(1)	
C(1)	8782(3)	-792(3)	4727(2)	79(1)	
C(2)	7289(3)	-36(3)	5425(2)	61(1)	
C(3)	6853(3)	-1581(2)	5033(2)	56(1)	
Si(1)	7737(1)	4129(1)	3266(1)	25(1)	
Si(11)	6046(1)	5233(1)	2642(1)	26(1)	
C(111)	6623(2)	6226(2)	1770(1)	36(1)	

C(11A)	7103(3)	5590(2)	1243(1)	51(1)
C(11B)	5739(3)	7189(2)	1378(2)	52(1)
C(112)	5289(2)	6040(2)	3244(1)	34(1)
C(11C)	6087(3)	6943(2)	3291(2)	46(1)
C(11D)	3993(2)	6533(2)	3050(2)	49(1)
C(113)	4991(2)	4254(2)	2447(1)	31(1)
C(11E)	3998(2)	4780(2)	1897(1)	47(1)
C(11F)	4441(2)	3502(2)	3146(1)	39(1)
Si(12)	7387(1)	3728(1)	4538(1)	32(1)
C(121)	5996(2)	2945(2)	4866(1)	45(1)
C(122)	7184(3)	4947(2)	4901(1)	45(1)
C(123)	8720(2)	2851(2)	5004(1)	44(1)
Si(13)	9608(1)	5000(1)	3083(1)	36(1)
C(131)	9831(3)	6092(2)	2188(2)	52(1)
C(132)	9824(3)	5711(2)	3783(2)	52(1)
C(133)	10903(2)	3937(3)	3189(2)	66(1)
Si(2)	8777(1)	1634(1)	1906(1)	27(1)
Si(21)	7078(1)	1580(1)	1190(1)	33(1)
C(211)	7608(2)	917(3)	455(2)	54(1)
C(21A)	7909(4)	-309(4)	745(3)	88(1)
C(21B)	6744(3)	1148(4)	-181(2)	83(1)
C(212)	5875(2)	746(2)	1816(2)	40(1)
C(21C)	5217(2)	1375(2)	2300(1)	42(1)
C(21D)	4917(3)	303(3)	1445(2)	62(1)
C(213)	6465(2)	3064(2)	761(1)	40(1)
C(21E)	5169(3)	3215(3)	483(2)	57(1)
C(21F)	7309(3)	3724(3)	166(2)	57(1)
Si(22)	10373(1)	2660(1)	1238(1)	43(1)
C(221)	10158(3)	4181(2)	1080(2)	61(1)
C(222)	11827(3)	2231(3)	1741(2)	74(1)
C(223)	10649(4)	2408(3)	331(2)	77(1)
Si(23)	9824(1)	-137(1)	2332(1)	43(1)
C(231)	8774(3)	-1278(3)	2697(2)	74(1)
C(232)	10868(3)	-201(3)	3084(2)	66(1)
C(233)	10849(3)	-514(3)	1625(2)	64(1)

Tabelle E.4 21. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 7.

Sn(1)-Si(2)	2,6735(6)	Si(21)-C(211)	1,914(3)
Sn(1)-Si(1)	2,6800(6)	C(211)-C(21A)	1,509(5)
Sn(1)-Al(1)	2,7340(7)	C(211)-C(21B)	1,544(4)
Sn(1)-H(1)	1,70(3)	C(212)-C(21C)	1,534(3)
Al(1)-H(11)	1,57(3)	C(212)-C(21D)	1,544(4)
Al(1)-H(12)	1,53(3)	C(213)-C(21F)	1,529(4)
Al(1)-N(1)	2,038(2)	C(213)-C(21E)	1,540(4)
N(1)-C(3)	1,479(3)	Si(22)-C(221)	1,867(3)
N(1)-C(2)	1,487(4)	Si(22)-C(222)	1,884(3)
N(1)-C(1)	1,488(3)	Si(22)-C(223)	1,889(3)
Si(1)-Si(12)	2,3791(8)	Si(23)-C(231)	1,879(3)
Si(1)-Si(13)	2,3898(9)	Si(23)-C(232)	1,886(3)
Si(1)-Si(11)	2,4010(8)	Si(23)-C(233)	1,889(3)
Si(11)-C(111)	1,894(2)	Si(2)-Sn(1)-Si(1)	125,460(19)
Si(11)-C(113)	1,904(2)	Si(2)-Sn(1)-Al(1)	105,25(2)
Si(11)-C(112)	1,905(2)	Si(1)-Sn(1)-Al(1)	118,90(2)
C(111)-C(11A)	1,540(4)	N(1)-Al(1)-Sn(1)	113,41(7)
C(111)-C(11B)	1,540(3)	Si(2)-Sn(1)-H(1)	100,9(11)
C(112)-C(11C)	1,531(3)	Si(1)-Sn(1)-H(1)	96,7(12)
C(112)-C(11D)	1,544(3)	Al(1)-Sn(1)-H(1)	105,5(12)
C(113)-C(11F)	1,531(3)	N(1)-Al(1)-H(11)	99,3(9)
C(113)-C(11E)	1,540(3)	Sn(1)-Al(1)-H(11)	112,4(9)
Si(12)-C(123)	1,877(3)	N(1)-Al(1)-H(12)	101,8(10)
Si(12)-C(121)	1,881(3)	Sn(1)-Al(1)-H(12)	116,0(10)
Si(12)-C(122)	1,887(3)	H(11)-Al(1)-H(12)	112,2(14)
Si(13)-C(133)	1,875(3)	C(3)-N(1)-C(2)	108,4(2)
Si(13)-C(132)	1,879(3)	C(3)-N(1)-C(1)	108,4(2)
Si(13)-C(131)	1,885(3)	C(2)-N(1)-C(1)	108,6(3)
Si(2)-Si(22)	2,3718(9)	C(3)-N(1)-Al(1)	107,90(18)
Si(2)-Si(23)	2,3856(9)	C(2)-N(1)-Al(1)	111,29(17)
Si(2)-Si(21)	2,4143(9)	C(1)-N(1)-Al(1)	112,23(18)
Si(21)-C(213)	1,908(3)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	102,34(3)
Si(21)-C(212)	1,913(3)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	109,47(3)

Si(13)-Si(1)-Si(11)	115,79(3)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	114,36(4)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	101,38(3)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	111,30(3)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	108,23(3)	Si(22)-Si(2)-Sn(1)	113,54(3)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	117,57(3)	Si(23)-Si(2)-Sn(1)	102,34(3)
C(111)-Si(11)-C(113)	110,87(10)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	114,04(3)
C(111)-Si(11)-C(112)	109,65(11)	C(213)-Si(21)-C(212)	110,35(11)
C(113)-Si(11)-C(112)	112,13(10)	C(213)-Si(21)-C(211)	110,33(13)
C(111)-Si(11)-Si(1)	108,49(8)	C(212)-Si(21)-C(211)	110,84(13)
C(113)-Si(11)-Si(1)	107,23(7)	C(213)-Si(21)-Si(2)	107,52(8)
C(112)-Si(11)-Si(1)	108,35(7)	C(212)-Si(21)-Si(2)	108,52(8)
C(11A)-C(111)-C(11B)	109,6(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	109,18(9)
C(11A)-C(111)-Si(11)	110,07(17)	C(21A)-C(211)-C(21B)	109,2(3)
C(11B)-C(111)-Si(11)	116,71(18)	C(21A)-C(211)-Si(21)	113,5(2)
C(11C)-C(112)-C(11D)	110,0(2)	C(21B)-C(211)-Si(21)	114,8(2)
C(11C)-C(112)-Si(11)	110,56(16)	C(21C)-C(212)-C(21D)	108,3(2)
C(11D)-C(112)-Si(11)	116,21(16)	C(21C)-C(212)-Si(21)	112,61(17)
C(11F)-C(113)-C(11E)	110,37(19)	C(21D)-C(212)-Si(21)	116,1(2)
C(11F)-C(113)-Si(11)	111,56(15)	C(21F)-C(213)-C(21E)	109,7(2)
C(11E)-C(113)-Si(11)	116,52(17)	C(21F)-C(213)-Si(21)	112,75(18)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,94(13)	C(21E)-C(213)-Si(21)	116,1(2)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,63(12)	C(221)-Si(22)-C(222)	104,98(16)
C(121)-Si(12)-C(122)	104,60(13)	C(221)-Si(22)-C(223)	108,10(16)
C(123)-Si(12)-Si(1)	108,06(9)	C(222)-Si(22)-C(223)	106,74(18)
C(121)-Si(12)-Si(1)	112,61(8)	C(221)-Si(22)-Si(2)	114,74(10)
C(122)-Si(12)-Si(1)	116,57(9)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,37(12)
C(133)-Si(13)-C(132)	105,37(16)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111,43(12)
C(133)-Si(13)-C(131)	107,80(15)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,83(19)
C(132)-Si(13)-C(131)	104,70(13)	C(231)-Si(23)-C(233)	107,37(16)
C(133)-Si(13)-Si(1)	109,95(10)	C(232)-Si(23)-C(233)	104,04(15)
C(132)-Si(13)-Si(1)	111,99(10)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,69(11)
C(131)-Si(13)-Si(1)	116,34(10)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,42(11)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	99,54(3)	C(233)-Si(23)-Si(2)	113,88(11)

E.4.8 [Li(THF)₄][Sn{Si(SiMe₃)₃}₂H(AlH₃)] (8)

Tabelle E.4.22. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 8.

Summenformel	C ₃₄ H ₉₀ AlLiO ₄ Si ₈ Sn
Molmasse	940,39 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Metrik	a = 19,6743(10) Å, α = 90° b = 14,5699(7) Å, β = 91,451(2)° c = 19,9701(10) Å, γ = 90°
Zellvolumen	5722,6(5) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,091 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,657 mm ⁻¹
F(000)	2016
Kristallgröße	0,90 x 0,52 x 0,36 mm ³
Messbereich	2,26 < θ < 28,37° -26 ≤ h ≤ 26, -19 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	108835 / 14262 [R(int) = 0,1434]
Vollständigkeit bis θ = 28,37	99,5 %
Max., min. Transmission	0,7979, 0,5894
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	14262 / 539 / 652
GOF	1,037
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0476, wR2 = 0,1122
(alle Daten)	R1 = 0,0813, wR2 = 0,1256
Max./min. Differenzelektronendichte	0,665, -0,558 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0600, b = 0,00
Sn-H, Al-H freiverfeinert	

Tabelle E.4.23. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å x 10³) von Verbindung 8, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Al(1)	1217(1)	10106(1)	2228(1)	78(1)	
Sn(1A)	2530(1)	9588(1)	2440(1)	38(1)	0,97768(92)
Sn(1B)	2495(3)	10382(6)	2453(3)	31(3)	0,02232(92)
Si(1)	2893(1)	9849(1)	3692(1)	43(1)	
Si(11)	2928(1)	11359(1)	4082(1)	74(1)	
C(111)	3747(2)	11954(3)	3910(2)	101(2)	
C(112)	2844(3)	11352(3)	5025(2)	115(2)	
C(113)	2217(3)	12069(3)	3720(3)	117(2)	
Si(12)	3895(1)	9082(1)	4036(1)	74(1)	
C(121)	3771(2)	7823(3)	3874(2)	105(2)	
C(122)	4650(2)	9518(4)	3577(3)	142(3)	
C(123)	4125(3)	9259(4)	4944(2)	126(2)	
Si(13)	2007(1)	9133(1)	4270(1)	59(1)	
C(131)	2265(2)	8841(3)	5160(2)	93(1)	
C(132)	1238(2)	9903(3)	4315(2)	90(1)	
C(133)	1731(2)	8042(3)	3848(2)	79(1)	
Si(2)	3382(1)	9988(1)	1500(1)	40(1)	
Si(21)	4177(1)	8825(1)	1296(1)	67(1)	
C(211)	3890(5)	7698(5)	1660(5)	86(3)	0,46594(787)
C(212)	4181(6)	8605(7)	343(4)	98(4)	0,46594(787)
C(213)	5035(4)	9085(7)	1548(6)	106(5)	0,46594(787)
C(214)	4739(5)	8558(7)	2079(4)	120(4)	0,53406(787)

C(215)	4828(6)	9194(9)	662(6)	155(7)	0,53406(787)
C(216)	3806(7)	7751(7)	1042(9)	190(8)	0,53406(787)
Si(22)	3908(1)	11421(1)	1604(1)	52(1)	
C(221)	3291(2)	12284(3)	1926(2)	90(1)	
C(222)	4666(2)	11390(3)	2185(2)	88(1)	
C(223)	4209(2)	11851(3)	777(2)	90(1)	
Si(23)	2673(1)	10061(1)	539(1)	73(1)	
C(231)	2099(2)	11093(3)	584(3)	115(2)	
C(232)	2131(2)	8998(3)	470(2)	92(1)	
C(233)	3144(3)	10165(5)	-268(2)	151(3)	
Li(1)	-1382(4)	10166(5)	2711(4)	78(2)	
O(1A)	-1070(6)	10199(6)	1805(4)	75(2)	0,67064(1060)
C(11A)	-589(3)	10882(4)	1599(3)	65(2)	0,67064(1060)
C(12A)	-449(8)	10715(8)	890(6)	82(3)	0,67064(1060)
C(13A)	-622(9)	9741(8)	799(5)	97(4)	0,67064(1060)
C(14A)	-1161(6)	9551(7)	1267(4)	125(4)	0,67064(1060)
O(1B)	-939(15)	10016(12)	1900(9)	92(6)	0,32936(1060)
C(11B)	-950(15)	10740(14)	1401(12)	129(6)	0,32936(1060)
C(12B)	-550(20)	10446(17)	829(14)	106(8)	0,32936(1060)
C(13B)	-550(20)	9440(17)	852(13)	109(8)	0,32936(1060)
C(14B)	-692(7)	9236(8)	1535(8)	78(4)	0,32936(1060)
O(3A)	-956(11)	11191(17)	3064(15)	86(7)	0,25855(354)
C(31A)	-1318(11)	12030(20)	3190(20)	104(8)	0,25855(354)
C(32A)	-696(12)	12630(13)	3251(17)	118(7)	0,25855(354)
C(33A)	-164(13)	12129(17)	3584(18)	114(8)	0,25855(354)
C(34A)	-248(10)	11375(18)	3145(17)	130(7)	0,25855(354)
O(3B)	-1019(4)	11159(5)	3265(4)	75(2)	0,74145(345)
C(31B)	-1187(5)	12120(6)	3291(8)	103(3)	0,74145(345)
C(32B)	-703(4)	12488(5)	3819(5)	109(3)	0,74145(345)
C(33B)	-117(6)	11911(6)	3804(7)	134(4)	0,74145(345)
C(34B)	-400(3)	11030(4)	3630(4)	86(2)	0,74145(345)
O(2A)	-1179(5)	9084(7)	3170(4)	77(2)	0,72110(1228)
C(21A)	-1446(4)	8678(7)	3735(4)	108(3)	0,72110(1228)
C(22A)	-777(6)	8351(8)	4120(6)	138(4)	0,72110(1228)
C(23A)	-474(6)	7904(8)	3558(6)	136(4)	0,72110(1228)
C(24A)	-735(6)	8387(7)	2932(5)	119(3)	0,72110(1228)
O(2B)	-1059(15)	8950(20)	3163(12)	97(6)	0,2789(1228)
C(21B)	-1101(18)	9081(16)	3848(13)	155(8)	0,2789(1228)
C(22B)	-1033(14)	8040(19)	4104(16)	144(9)	0,2789(1228)
C(23B)	-330(11)	8050(20)	3886(15)	133(8)	0,2789(1228)
C(24B)	-454(12)	8400(20)	3194(13)	121(8)	0,2789(1228)
O(4A)	-2353(5)	10479(8)	2724(7)	53(3)	0,25855(354)
C(41A)	-2821(8)	9619(10)	2837(9)	75(4)	0,25855(354)
C(42A)	-3439(9)	9794(11)	2473(18)	107(7)	0,25855(354)
C(43A)	-3455(7)	10905(10)	2458(13)	85(5)	0,25855(354)
C(44A)	-2729(7)	11093(10)	2355(10)	74(4)	0,25855(354)
O(4B)	-2348(5)	10189(9)	2704(8)	75(4)	0,34983(593)
C(41B)	-2738(7)	9590(10)	2179(8)	118(5)	0,34983(593)
C(42B)	-3406(7)	9949(16)	2139(9)	116(6)	0,34983(593)
C(43B)	-3476(8)	10467(17)	2844(10)	126(8)	0,34983(593)
C(44B)	-2782(7)	10899(10)	2890(8)	113(5)	0,34983(593)
O(4C)	-2345(4)	10264(8)	2524(5)	67(3)	0,39162(646)
C(41C)	-2876(5)	10053(8)	3116(5)	71(3)	0,39162(646)
C(42C)	-3518(5)	10101(11)	2817(7)	73(3)	0,39162(646)
C(43C)	-3412(5)	10643(11)	2141(6)	81(3)	0,39162(646)
C(44C)	-2681(7)	10834(12)	2104(8)	122(5)	0,39162(646)

Tabelle E.4.24. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 8.

Al(1)-Sn(1B)	2,574(6)	Si(11)-C(112)	1,895(4)
Al(1)-Sn(1A)	2,7135(11)	Si(12)-C(122)	1,876(5)
Sn(1A)-Si(1)	2,6111(8)	Si(12)-C(123)	1,877(5)
Sn(1A)-Si(2)	2,6146(8)	Si(12)-C(121)	1,877(5)
Sn(1B)-Si(2)	2,678(6)	Si(13)-C(133)	1,874(4)
Sn(1B)-Si(1)	2,691(7)	Si(13)-C(131)	1,886(4)
Al(1)-H(1A)	1,58(4)	Si(13)-C(132)	1,888(4)
Al(1)-H(1B)	1,40(4)	Si(2)-Si(22)	2,3361(11)
Al(1)-H(1C)	1,59(5)	Si(2)-Si(23)	2,3458(12)
Sn(1A)-H(0A)	1,76(4)	Si(2)-Si(21)	2,3486(12)
Si(1)-Si(11)	2,3352(12)	Si(21)-C(213)	1,788(9)
Si(1)-Si(12)	2,3523(13)	Si(21)-C(216)	1,795(10)

Si(1)-Si(13)	2,3565(12)	Si(21)-C(211)	1,888(7)
Si(11)-C(111)	1,868(4)	Si(21)-C(215)	1,901(8)
Si(11)-C(113)	1,871(5)	Si(21)-C(214)	1,931(8)
Si(21)-C(212)	1,932(8)	Si(2)-Sn(1A)-H(OA)	99,6(9)
Si(22)-C(222)	1,868(4)	Al(1)-Sn(1A)-H(OA)	108,5(9)
Si(22)-C(221)	1,872(4)	Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	119,35(3)
Si(22)-C(223)	1,877(4)	Si(1)-Sn(1A)-Al(1)	110,20(3)
Si(23)-C(231)	1,884(5)	Si(2)-Sn(1A)-Al(1)	116,85(3)
Si(23)-C(232)	1,884(4)	Al(1)-Sn(1B)-Si(2)	119,6(2)
Si(23)-C(233)	1,886(5)	Al(1)-Sn(1B)-Si(1)	112,1(3)
Li(1)-O(3A)	1,84(2)	Si(2)-Sn(1B)-Si(1)	114,3(2)
Li(1)-O(2A)	1,862(11)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	109,42(5)
Li(1)-O(1B)	1,872(19)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	105,64(5)
Li(1)-O(4B)	1,901(13)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	105,75(5)
Li(1)-O(1A)	1,927(10)	Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	117,47(4)
Li(1)-O(4C)	1,926(11)	Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	114,68(4)
Li(1)-O(3B)	1,946(10)	Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	102,53(4)
Li(1)-O(4A)	1,965(12)	Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	92,27(19)
Li(1)-O(2B)	2,09(2)	Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	128,89(13)
O(1A)-C(14A)	1,436(10)	Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	112,10(16)
O(1A)-C(11A)	1,440(10)	Sn(1A)-Si(1)-Sn(1B)	25,20(18)
C(11A)-C(12A)	1,470(10)	C(111)-Si(11)-C(113)	108,2(2)
C(12A)-C(13A)	1,470(12)	C(111)-Si(11)-C(112)	106,4(2)
C(13A)-C(14A)	1,458(13)	C(113)-Si(11)-C(112)	107,7(2)
O(1B)-C(14B)	1,441(14)	C(111)-Si(11)-Si(1)	113,22(15)
O(1B)-C(11B)	1,451(16)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,12(16)
C(11B)-C(12B)	1,468(17)	C(112)-Si(11)-Si(1)	108,88(15)
C(12B)-C(13B)	1,466(17)	C(122)-Si(12)-C(123)	104,5(3)
C(13B)-C(14B)	1,432(17)	C(122)-Si(12)-C(121)	110,4(3)
O(3A)-C(34A)	1,422(16)	C(123)-Si(12)-C(121)	109,1(2)
O(3A)-C(31A)	1,443(16)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111,39(16)
C(31A)-C(32A)	1,506(18)	C(123)-Si(12)-Si(1)	113,4(2)
C(32A)-C(33A)	1,427(18)	C(121)-Si(12)-Si(1)	108,02(14)
C(33A)-C(34A)	1,414(17)	C(133)-Si(13)-C(131)	107,5(2)
O(3B)-C(34B)	1,416(8)	C(133)-Si(13)-C(132)	107,58(19)
O(3B)-C(31B)	1,440(7)	C(131)-Si(13)-C(132)	106,6(2)
C(31B)-C(32B)	1,502(11)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111,43(12)
C(32B)-C(33B)	1,428(11)	C(131)-Si(13)-Si(1)	112,19(13)
C(33B)-C(34B)	1,438(9)	C(132)-Si(13)-Si(1)	111,36(14)
O(2A)-C(21A)	1,389(9)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	106,56(4)
O(2A)-C(24A)	1,429(9)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	111,40(5)
C(21A)-C(22A)	1,581(11)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	106,02(5)
C(22A)-C(23A)	1,439(12)	Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	115,20(4)
C(23A)-C(24A)	1,513(11)	Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	102,60(4)
O(2B)-C(21B)	1,387(18)	Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	113,92(4)
O(2B)-C(24B)	1,427(17)	Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	92,31(19)
C(21B)-C(22B)	1,606(18)	Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	100,75(14)
C(22B)-C(23B)	1,460(19)	Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	136,63(18)
C(23B)-C(24B)	1,491(19)	Sn(1A)-Si(2)-Sn(1B)	25,28(19)
O(4A)-C(44A)	1,366(14)	C(213)-Si(21)-C(216)	129,6(6)
O(4A)-C(41A)	1,574(14)	C(213)-Si(21)-C(211)	111,4(5)
C(41A)-C(42A)	1,424(16)	C(216)-Si(21)-C(211)	39,3(5)
C(42A)-C(43A)	1,619(15)	C(213)-Si(21)-C(215)	58,8(6)
C(43A)-C(44A)	1,475(14)	C(216)-Si(21)-C(215)	109,5(6)
O(4B)-C(44B)	1,397(15)	C(211)-Si(21)-C(215)	135,7(4)
O(4B)-C(41B)	1,551(15)	C(213)-Si(21)-C(214)	45,5(5)
C(41B)-C(42B)	1,414(16)	C(216)-Si(21)-C(214)	105,9(6)
C(42B)-C(43B)	1,607(14)	C(211)-Si(21)-C(214)	71,6(5)
C(43B)-C(44B)	1,504(15)	C(215)-Si(21)-C(214)	102,4(5)
O(4C)-C(44C)	1,344(12)	C(213)-Si(21)-C(212)	106,5(5)
O(4C)-C(41C)	1,626(11)	C(216)-Si(21)-C(212)	65,7(6)
C(41C)-C(42C)	1,385(12)	C(211)-Si(21)-C(212)	104,1(4)
C(42C)-C(43C)	1,583(12)	C(215)-Si(21)-C(212)	51,0(5)
C(43C)-C(44C)	1,468(13)	C(214)-Si(21)-C(212)	138,4(4)
Sn(1B)-Al(1)-Sn(1A)	25,16(19)	C(213)-Si(21)-Si(2)	115,3(3)
Sn(1B)-Al(1)-H(1A)	118,2(13)	C(216)-Si(21)-Si(2)	114,2(4)
Sn(1A)-Al(1)-H(1A)	114,7(13)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110,7(3)
Sn(1B)-Al(1)-H(1B)	79,1(16)	C(215)-Si(21)-Si(2)	112,0(3)
Sn(1A)-Al(1)-H(1B)	103,8(16)	C(214)-Si(21)-Si(2)	112,0(2)
H(1A)-Al(1)-H(1B)	106(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	108,1(3)
Sn(1B)-Al(1)-H(1C)	123,4(17)	C(222)-Si(22)-C(221)	108,5(2)
Sn(1A)-Al(1)-H(1C)	107,1(17)	C(222)-Si(22)-C(223)	106,8(2)

H(1A)-Al(1)-H(1C)	109,2	C(221)-Si(22)-C(223)	107,4(2)
H(1B)-Al(1)-H(1C)	116(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	112,23(13)
Si(1)-Sn(1A)-H(0A)	99,5(9)	C(221)-Si(22)-Si(2)	109,97(14)
C(223)-Si(22)-Si(2)	111,67(14)	O(1B)-C(11B)-C(12B)	108,9(15)
C(231)-Si(23)-C(232)	108,7(2)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	105,4(14)
C(231)-Si(23)-C(233)	106,6(3)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	103,8(14)
C(232)-Si(23)-C(233)	107,0(2)	C(13B)-C(14B)-O(1B)	113,2(13)
C(231)-Si(23)-Si(2)	110,00(15)	C(34A)-O(3A)-C(31A)	107,9(15)
C(232)-Si(23)-Si(2)	110,28(14)	C(34A)-O(3A)-Li(1)	129,1(18)
C(233)-Si(23)-Si(2)	114,05(19)	C(31A)-O(3A)-Li(1)	122,1(17)
O(3A)-Li(1)-O(2A)	114,0(11)	O(3A)-C(31A)-C(32A)	95,8(14)
O(3A)-Li(1)-O(1B)	102,0(12)	C(33A)-C(32A)-C(31A)	109,2(18)
O(2A)-Li(1)-O(1B)	103,2(7)	C(34A)-C(33A)-C(32A)	92,0(17)
O(3A)-Li(1)-O(4B)	115,7(9)	C(33A)-C(34A)-O(3A)	108,4(15)
O(2A)-Li(1)-O(4B)	102,8(6)	C(34B)-O(3B)-C(31B)	107,8(6)
O(1B)-Li(1)-O(4B)	118,9(11)	C(34B)-O(3B)-Li(1)	119,5(5)
O(3A)-Li(1)-O(1A)	100,7(10)	C(31B)-O(3B)-Li(1)	131,5(6)
O(2A)-Li(1)-O(1A)	114,5(5)	O(3B)-C(31B)-C(32B)	103,3(6)
O(1B)-Li(1)-O(1A)	12,4(9)	C(33B)-C(32B)-C(31B)	105,8(7)
O(4B)-Li(1)-O(1A)	109,6(7)	C(32B)-C(33B)-C(34B)	102,9(7)
O(3A)-Li(1)-O(4C)	116,7(9)	O(3B)-C(34B)-C(33B)	109,2(6)
O(2A)-Li(1)-O(4C)	110,8(5)	C(21A)-O(2A)-C(24A)	102,4(7)
O(1B)-Li(1)-O(4C)	108,5(10)	C(21A)-O(2A)-Li(1)	132,8(7)
O(4B)-Li(1)-O(4C)	11,2(6)	C(24A)-O(2A)-Li(1)	124,3(7)
O(1A)-Li(1)-O(4C)	98,7(6)	O(2A)-C(21A)-C(22A)	101,3(7)
O(3A)-Li(1)-O(3B)	12,5(11)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	96,5(9)
O(2A)-Li(1)-O(3B)	106,2(5)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	107,2(7)
O(1B)-Li(1)-O(3B)	114,0(9)	O(2A)-C(24A)-C(23A)	104,7(7)
O(4B)-Li(1)-O(3B)	110,1(6)	C(21B)-O(2B)-C(24B)	96,1(17)
O(1A)-Li(1)-O(3B)	113,2(5)	C(21B)-O(2B)-Li(1)	106,2(17)
O(4C)-Li(1)-O(3B)	113,6(5)	C(24B)-O(2B)-Li(1)	137(2)
O(3A)-Li(1)-O(4A)	103,9(9)	O(2B)-C(21B)-C(22B)	100,0(19)
O(2A)-Li(1)-O(4A)	112,7(6)	C(23B)-C(22B)-C(21B)	88,3(17)
O(1B)-Li(1)-O(4A)	120,9(10)	C(22B)-C(23B)-C(24B)	98,3(17)
O(4B)-Li(1)-O(4A)	12,5(5)	O(2B)-C(24B)-C(23B)	110,6(14)
O(1A)-Li(1)-O(4A)	109,9(7)	C(44A)-O(4A)-C(41A)	106,8(9)
O(4C)-Li(1)-O(4A)	15,0(4)	C(44A)-O(4A)-Li(1)	131,1(11)
O(3B)-Li(1)-O(4A)	99,4(5)	C(41A)-O(4A)-Li(1)	112,9(9)
O(3A)-Li(1)-O(2B)	113,2(14)	C(42A)-C(41A)-O(4A)	106,3(11)
O(2A)-Li(1)-O(2B)	6,3(9)	C(41A)-C(42A)-C(43A)	101,8(13)
O(1B)-Li(1)-O(2B)	97,5(9)	C(44A)-C(43A)-C(42A)	99,8(12)
O(4B)-Li(1)-O(2B)	108,2(10)	O(4A)-C(44A)-C(43A)	108,3(12)
O(1A)-Li(1)-O(2B)	109,0(8)	C(44B)-O(4B)-C(41B)	107,5(10)
O(4C)-Li(1)-O(2B)	115,7(11)	C(44B)-O(4B)-Li(1)	128,9(10)
O(3B)-Li(1)-O(2B)	106,5(11)	C(41B)-O(4B)-Li(1)	118,2(10)
O(4A)-Li(1)-O(2B)	118,6(10)	C(42B)-C(41B)-O(4B)	105,9(11)
C(14A)-O(1A)-C(11A)	108,1(6)	C(41B)-C(42B)-C(43B)	102,9(13)
C(14A)-O(1A)-Li(1)	130,5(7)	C(44B)-C(43B)-C(42B)	98,8(12)
C(11A)-O(1A)-Li(1)	120,8(6)	O(4B)-C(44B)-C(43B)	103,5(12)
O(1A)-C(11A)-C(12A)	107,5(6)	C(44C)-O(4C)-C(41C)	104,8(9)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	103,3(7)	C(44C)-O(4C)-Li(1)	129,3(8)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	105,9(8)	C(41C)-O(4C)-Li(1)	119,5(7)
O(1A)-C(14A)-C(13A)	106,0(8)	C(42C)-C(41C)-O(4C)	105,9(8)
C(14B)-O(1B)-C(11B)	103,1(12)	C(41C)-C(42C)-C(43C)	104,7(8)
C(14B)-O(1B)-Li(1)	134,4(14)	C(44C)-C(43C)-C(42C)	106,8(9)
C(11B)-O(1B)-Li(1)	120,7(14)	O(4C)-C(44C)-C(43C)	108,5(10)

E.4.9 $\text{AlH}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\text{NMe}_3$ (9)

Tabelle E.4.25. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 9.

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{44}\text{AlNSi}_4$
Molmasse	377,85 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Metrik	$a = 11,7512(11)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,8222(13)$ Å, $\beta = 92,510(5)^\circ$ $c = 16,1888(15)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2627,0(4)$ Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 0,955 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,257 mm ⁻¹
F(000)	840
Kristallgröße	1,2 x 0,88 x 0,18 mm ³
Messbereich	$2,28 < \theta < 28,44^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	39837 / 6563 [R(int) = 0,1121]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,44$	99,1 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2
Daten / Restriktionen / Parameter	6563 / 1 / 198
GOF	1,044
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0435$, $wR2 = 0,1205$
(alle Daten)	$R1 = 0,0593$, $wR2 = 0,1306$
Max./min. Differenzelektronendichte	0,596, -0,390 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	$a = 0,0726$, 0,22
Al-H frei verfeinert mit Restriktion SADI	

Tabelle E.4.26. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung 9, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Al(1)	4369(1)	10548(1)	1657(1)	37(1)	
N(1)	5750(1)	9686(1)	1789(1)	37(1)	
C(1)	6675(2)	10131(2)	1321(2)	61(1)	
C(2)	6143(2)	9628(2)	2668(1)	57(1)	
C(3)	5535(2)	8701(2)	1458(2)	66(1)	
Si(1)	2624(1)	9852(1)	2212(1)	27(1)	
Si(11)	2492(1)	9485(1)	3630(1)	38(1)	
C(111)	2685(2)	10571(2)	4354(1)	54(1)	
C(11A)	3796(2)	11102(2)	4179(2)	74(1)	
C(11B)	2735(3)	10218(2)	5259(1)	85(1)	
C(11C)	1678(3)	11269(2)	4248(2)	82(1)	
C(112)	3622(2)	8571(2)	3949(1)	53(1)	
C(113)	1065(2)	8906(2)	3819(2)	65(1)	
Si(12)	1960(1)	8465(1)	1492(1)	36(1)	
C(121)	366(2)	8344(1)	1508(1)	49(1)	
C(122)	2583(2)	7308(1)	1930(2)	58(1)	
C(123)	2325(2)	8505(2)	375(1)	58(1)	
Si(13)	1346(1)	11067(1)	1737(1)	36(1)	
C(131)	1927(2)	12316(1)	1963(1)	51(1)	
C(132)	-119(2)	10970(2)	2157(2)	57(1)	
C(133)	1164(2)	11009(2)	583(1)	61(1)	

Tabelle E.4.27. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **9**.

Al(1)-N(1)	2,0167(15)	C(3)-N(1)-Al(1)	112,41(12)
Al(1)-Si(1)	2,4693(7)	C(1)-N(1)-Al(1)	107,80(12)
Al(1)-H(1)	1,663(17)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	103,00(2)
Al(1)-H(2)	1,620(17)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	105,76(2)
N(1)-C(2)	1,479(2)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	113,69(2)
N(1)-C(3)	1,480(2)	Si(12)-Si(1)-Al(1)	113,50(2)
N(1)-C(1)	1,486(2)	Si(13)-Si(1)-Al(1)	97,52(2)
Si(1)-Si(12)	2,3578(6)	Si(11)-Si(1)-Al(1)	121,86(2)
Si(1)-Si(13)	2,3596(6)	C(112)-Si(11)-C(113)	106,84(11)
Si(1)-Si(11)	2,3626(6)	C(112)-Si(11)-C(111)	107,14(9)
Si(11)-C(112)	1,888(2)	C(113)-Si(11)-C(111)	108,38(12)
Si(11)-C(113)	1,895(2)	C(112)-Si(11)-Si(1)	109,47(7)
Si(11)-C(111)	1,912(2)	C(113)-Si(11)-Si(1)	110,09(7)
C(111)-C(11C)	1,531(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	114,59(7)
C(111)-C(11A)	1,535(4)	C(11C)-C(111)-C(11A)	109,7(2)
C(111)-C(11B)	1,542(3)	C(11C)-C(111)-C(11B)	107,6(2)
Si(12)-C(123)	1,878(2)	C(11A)-C(111)-C(11B)	109,2(2)
Si(12)-C(121)	1,883(2)	C(11C)-C(111)-Si(11)	110,82(15)
Si(12)-C(122)	1,885(2)	C(11A)-C(111)-Si(11)	109,97(15)
Si(13)-C(133)	1,873(2)	C(11B)-C(111)-Si(11)	109,43(16)
Si(13)-C(132)	1,882(2)	C(123)-Si(12)-C(121)	106,56(10)
Si(13)-C(131)	1,8872(19)	C(123)-Si(12)-C(122)	106,58(11)
N(1)-Al(1)-Si(1)	114,13(5)	C(121)-Si(12)-C(122)	106,86(9)
N(1)-Al(1)-H(1)	107,3(7)	C(123)-Si(12)-Si(1)	111,57(7)
Si(1)-Al(1)-H(1)	115,5(7)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,93(7)
N(1)-Al(1)-H(2)	101,2(8)	C(122)-Si(12)-Si(1)	112,94(7)
Si(1)-Al(1)-H(2)	118,3(8)	C(133)-Si(13)-C(132)	106,93(11)
H(1)-Al(1)-H(2)	98,3(10)	C(133)-Si(13)-C(131)	104,93(10)
C(2)-N(1)-C(3)	109,79(17)	C(132)-Si(13)-C(131)	108,86(10)
C(2)-N(1)-C(1)	107,96(16)	C(133)-Si(13)-Si(1)	109,77(8)
C(3)-N(1)-C(1)	108,25(17)	C(132)-Si(13)-Si(1)	114,25(7)
C(2)-N(1)-Al(1)	110,49(12)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,58(6)

E.4.10. $[LiAlH_3\{Si(SiMe_3)_3\}]_3(t-BuOMe)_3THF$ (10)Tabelle E.4.28. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **10** mit Toluol.

Summenformel	$C_{53}H_{139}Al_3Li_3O_4Si_{12}$
Molmasse	1279,48 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Metrik	$a = 16,1786(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,1724(5)$ Å, $\beta = 98,4310(10)^\circ$ $c = 33,0899(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$9093,9(5)$ Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 0,935 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,230 mm ⁻¹
F(000)	2820
Messbereich	$2,37 < \theta < 26,00^\circ$ $-19 \leq h \leq 19, -21 \leq k \leq 21, -30 \leq l \leq 40$
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	81172 / 17839 [R(int) = 0,1429]
Vollständigkeit bis $\theta = 26,00$	99,9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2
Daten / Restriktionen / Parameter	17839 / 235 / 866
GOF	0,987
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0764, wR2 = 0,2142$
(alle Daten)	$R1 = 0,1598, wR2 = 0,2678$
Max./min. Differenzelektronendichte	0,541, -0,428 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	$a = 0,1420, b = 0,00$
Al-H frei verfeinert	

Tabelle E.4.29. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung **10** mit Toluol, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Al(1)	8631(1)	2458(1)	1725(1)	50(1)	
Si(1)	10120(1)	2492(1)	2015(1)	47(1)	
Si(11)	10807(1)	1462(1)	1747(1)	65(1)	
C(111)	10565(4)	1440(3)	1171(2)	93(2)	
C(112)	11979(3)	1522(4)	1888(2)	114(2)	
C(113)	10456(4)	519(3)	1949(2)	110(2)	
Si(12)	10291(1)	2380(1)	2723(1)	86(1)	
C(121)	10030(5)	3302(4)	2969(2)	137(3)	
C(122)	9548(6)	1630(4)	2873(2)	165(4)	
C(123)	11381(5)	2097(7)	2955(2)	202(5)	
Si(13)	10728(1)	3658(1)	1854(1)	94(1)	
C(131)	10883(5)	3681(4)	1312(2)	138(3)	
C(132)	10010(6)	4489(3)	1948(3)	186(4)	
C(133)	11756(5)	3847(6)	2170(3)	211(5)	
Al(2)	6183(1)	2470(1)	1169(1)	48(1)	
Si(2)	4742(1)	2502(1)	812(1)	52(1)	0,97525(223)
Si(21)	4011(1)	3522(1)	1063(1)	77(1)	0,97525(223)
C(211)	2964(4)	3718(4)	752(2)	124(2)	0,97525(223)
C(212)	3834(4)	3283(4)	1603(2)	117(2)	0,97525(223)
C(213)	4615(4)	4447(3)	1088(2)	114(2)	0,97525(223)
Si(22)	4058(1)	1333(1)	911(1)	84(1)	0,97525(223)
C(221)	2893(3)	1442(4)	798(3)	132(3)	0,97525(223)

C(222)	4324(4)	996(4)	1442(2)	132(3)	0,97525(223)
C(223)	4388(5)	553(3)	578(2)	134(3)	0,97525(223)
Si(23)	4714(1)	2660(1)	110(1)	81(1)	0,97525(223)
C(231)	5030(5)	3686(4)	-6(2)	124(2)	0,97525(223)
C(232)	3632(5)	2465(4)	-176(2)	122(3)	0,97525(223)
C(233)	5463(5)	1973(6)	-85(2)	137(3)	0,97525(223)
Si(2A)	4750(30)	2460(20)	838(11)	52(1)	0,02475(223)
Si(24)	4060(20)	1580(20)	1205(11)	38(11)	0,02475(223)
C(241)	3010(40)	1270(70)	950(30)	60	0,02475(223)
C(242)	4740(50)	670(40)	1310(40)	60	0,02475(223)
C(243)	3960(70)	1990(50)	1718(18)	60	0,02475(223)
Si(25)	4150(20)	3707(18)	827(12)	41(12)	0,02475(223)
C(251)	3970(70)	4110(50)	293(18)	60	0,02475(223)
C(252)	3150(50)	3710(50)	1020(40)	60	0,02475(223)
C(253)	4870(60)	4380(40)	1150(40)	60	0,02475(223)
Si(26)	4610(20)	2060(20)	160(10)	50(13)	0,02475(223)
C(261)	3900(70)	2770(50)	-170(20)	60	0,02475(223)
C(262)	5650(40)	2010(80)	-30(30)	60	0,02475(223)
C(263)	4080(70)	1090(40)	100(20)	60	0,02475(223)
Al(3)	8280(1)	2445(1)	372(1)	80(1)	0,02475(223)
Si(3)	8724(1)	2441(1)	-305(1)	52(1)	0,96752(217)
Si(31)	8234(1)	3551(1)	-664(1)	90(1)	0,96752(217)
C(311)	7118(5)	3663(5)	-669(3)	159(4)	0,96752(217)
C(312)	8393(7)	3501(7)	-1212(2)	262(8)	0,96752(217)
C(313)	8823(7)	4426(4)	-441(4)	227(6)	0,96752(217)
Si(32)	8231(2)	1323(1)	-666(1)	84(1)	0,96752(217)
C(321)	7099(4)	1387(5)	-866(3)	165(4)	0,96752(217)
C(322)	8764(6)	1079(6)	-1105(2)	149(3)	0,96752(217)
C(323)	8388(9)	451(4)	-310(3)	240(7)	0,96752(217)
Si(33)	10177(1)	2424(1)	-238(1)	88(1)	0,96752(217)
C(331)	10562(4)	2564(4)	-747(2)	115(2)	0,96752(217)
C(332)	10580(4)	1460(5)	-19(2)	145(3)	0,96752(217)
C(333)	10643(4)	3240(7)	104(2)	183(5)	0,96752(217)
Si(3A)	8619(15)	2579(15)	-328(10)	55(1)	0,03248(217)
Si(34)	10022(12)	2926(13)	-280(6)	15(6)	0,03248(217)
C(341)	10100(30)	3850(20)	-546(16)	13	0,03248(217)
C(342)	10640(30)	2250(30)	-560(17)	13	0,03248(217)
C(343)	10530(30)	3010(40)	259(10)	13	0,03248(217)
Si(35)	7847(16)	3320(15)	-839(9)	44(9)	0,03248(217)
C(351)	7250(30)	2720(30)	-1254(13)	13	0,03248(217)
C(352)	7050(30)	3950(30)	-658(18)	13	0,03248(217)
C(353)	8570(30)	3980(30)	-1074(17)	13	0,03248(217)
Si(36)	8479(15)	1296(14)	-555(8)	11(7)	0,03248(217)
C(361)	7327(19)	1020(30)	-616(19)	13	0,03248(217)
C(362)	9050(30)	610(30)	-163(15)	13	0,03248(217)
C(363)	8860(40)	1150(40)	-1061(13)	13	0,03248(217)
Li(1)	7712(4)	1304(4)	996(2)	59(2)	
O(4A)	7904(4)	205(3)	1032(2)	97(2)	0,61423(731)
C(40A)	8718(6)	-121(7)	938(4)	137(4)	0,61423(731)
C(41A)	7343(6)	-372(5)	1121(4)	143(4)	0,61423(731)
C(42A)	7684(9)	-1176(5)	1159(5)	83(5)	0,30712(731)
C(43A)	7181(16)	6(11)	1520(6)	193(13)	0,30712(731)
C(44A)	6592(11)	-380(13)	791(7)	214(15)	0,30712(731)
O(4B)	7427(6)	225(3)	911(3)	82(3)	0,38577(731)
C(40B)	7061(11)	-22(10)	482(4)	141(7)	0,38577(731)
C(41B)	7736(9)	-430(7)	1140(4)	143(4)	0,38577(731)
C(42B)	7127(16)	-1082(9)	1132(7)	225(14)	0,38577(731)
C(43B)	8459(17)	-567(18)	902(11)	1210(180)	0,38577(731)
C(44B)	7981(15)	-199(13)	1582(5)	207(12)	0,38577(731)
C(42C)	6538(10)	-55(13)	1218(9)	166(11)	0,30712(731)
C(43C)	7922(15)	-718(17)	1480(8)	450(50)	0,30712(731)
C(44C)	7140(20)	-905(17)	758(8)	2000(500)	0,30712(731)
Li(2)	7745(4)	3486(4)	956(2)	60(2)	
O(3)	7948(4)	4548(3)	882(2)	148(2)	
C(30)	8877(6)	4775(6)	845(4)	261(7)	
C(31)	7595(9)	5230(7)	825(4)	223(6)	
C(32)	6749(7)	4919(7)	777(5)	316(11)	
C(33)	7723(11)	5530(10)	404(4)	405(13)	
C(34)	7812(9)	5851(9)	1102(5)	268(6)	
Li(3)	6936(4)	2505(4)	2135(2)	66(2)	
O(1)	6636(3)	1694(3)	2482(1)	131(2)	
C(11)	6943(13)	981(7)	2538(5)	348(12)	

C(12)	6435(15)	529(9)	2745(10)	510(20)	
C(13)	5916(14)	950(13)	2835(9)	510(20)	
C(14)	5767(8)	1786(9)	2608(4)	272(7)	
O(2)	6913(3)	3442(3)	2464(2)	143(2)	
C(20)	7501(9)	3321(8)	2866(3)	364(11)	
C(21)	6830(5)	4250(6)	2401(3)	184(4)	
C(22)	6613(6)	4676(5)	2761(3)	231(6)	
C(23)	6123(8)	4171(6)	2046(3)	312(9)	
C(24)	7631(7)	4584(7)	2299(4)	297(8)	
kokkristallisiertes Toluol					
C(011)	4681(5)	1977(18)	-1585(9)	210(50)	0,35090(2499)
C(012)	4115(7)	2179(18)	-1924(8)	118(11)	0,35090(2499)
C(013)	3746(15)	2910(20)	-1983(11)	470(110)	0,35090(2499)
C(014)	4010(20)	3410(20)	-1664(12)	210(30)	0,35090(2499)
C(015)	4570(30)	3270(20)	-1314(13)	250(30)	0,35090(2499)
C(016)	4901(17)	2530(20)	-1284(9)	148(16)	0,35090(2499)
C(017)	4910(30)	1490(30)	-1559(18)	530(90)	0,35090(2499)
C(021)	4426(16)	2659(17)	-1572(7)	213(18)	0,64910(2499)
C(022)	4859(17)	1973(16)	-1482(9)	208(19)	0,64910(2499)
C(023)	4790(20)	1336(17)	-1745(11)	350(30)	0,64910(2499)
C(024)	4260(20)	1490(20)	-2102(11)	247(17)	0,64910(2499)
C(025)	3820(18)	2160(20)	-2222(10)	310(30)	0,64910(2499)
C(026)	3905(15)	2760(18)	-1941(8)	210(20)	0,64910(2499)
C(027)	4430(30)	3040(30)	-1379(12)	320(40)	0,64910(2499)

Tabelle E.4.30. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **10** mit Toluol.

Si(1)-Si(12)	2,3261(17)	Si(34)-C(342)	1,86(2)
Si(1)-Si(13)	2,3270(18)	Si(35)-C(352)	1,84(2)
Si(1)-Si(11)	2,3315(15)	Si(35)-C(351)	1,86(2)
Si(1)-Al(1)	2,4600(14)	Si(35)-C(353)	1,89(2)
Al(2)-Si(2A)	2,42(5)	Si(36)-C(363)	1,88(2)
Al(2)-Si(2)	2,4541(18)	Si(36)-C(362)	1,89(2)
Al(2)-Li(2)	3,232(7)	Si(36)-C(361)	1,91(2)
Al(2)-Li(3)	3,250(7)	Si(2)-Si(21)	2,3333(19)
Al(2)-H(21)	1,56(5)	Si(2)-Si(23)	2,3332(19)
Al(2)-H(22)	1,56(4)	Si(2)-Si(22)	2,338(2)
Al(2)-H(23)	1,63(5)	Si(21)-C(213)	1,860(6)
Al(1)-Li(3)	3,234(7)	Si(21)-C(211)	1,880(6)
Al(1)-Li(2)	3,252(7)	Si(21)-C(212)	1,894(6)
Al(1)-H(11)	1,62(4)	Si(22)-C(222)	1,841(7)
Al(1)-H(12)	1,63(4)	Si(22)-C(223)	1,863(6)
Al(1)-H(13)	1,57(4)	Si(22)-C(221)	1,876(6)
Si(11)-C(113)	1,870(5)	Si(23)-C(233)	1,874(7)
Si(11)-C(112)	1,888(5)	Si(23)-C(232)	1,893(6)
Si(11)-C(111)	1,889(5)	Si(23)-C(231)	1,890(6)
Si(12)-C(121)	1,856(6)	Si(2A)-Si(24)	2,326(19)
Si(12)-C(122)	1,878(8)	Si(2A)-Si(26)	2,328(19)
Si(12)-C(123)	1,881(7)	Si(2A)-Si(25)	2,342(19)
Si(13)-C(131)	1,847(7)	Si(24)-C(243)	1,86(2)
Si(13)-C(133)	1,858(8)	Si(24)-C(241)	1,87(2)
Si(13)-C(132)	1,894(7)	Si(24)-C(242)	1,90(2)
Si(3)-Si(31)	2,3223(19)	Si(25)-C(252)	1,84(2)
Si(3)-Si(33)	2,328(2)	Si(25)-C(253)	1,87(2)
Si(3)-Si(32)	2,338(2)	Si(25)-C(251)	1,88(2)
Si(3)-Al(3)	2,4524(19)	Si(26)-C(263)	1,88(2)
Si(31)-C(311)	1,812(8)	Si(26)-C(262)	1,88(2)
Si(31)-C(313)	1,872(9)	Si(26)-C(261)	1,90(2)
Si(31)-C(312)	1,873(8)	Al(3)-Li(2)	2,858(7)
Si(32)-C(322)	1,841(7)	Al(3)-Li(1)	3,081(7)
Si(32)-C(321)	1,857(8)	Al(3)-H(31)	1,62(5)
Si(32)-C(323)	1,899(8)	Al(3)-H(32)	1,47(5)
Si(33)-C(332)	1,884(7)	Al(3)-H(33)	1,61(5)
Si(33)-C(333)	1,887(8)	O(1)-C(11)	1,324(14)
Si(33)-C(331)	1,897(6)	O(1)-C(14)	1,532(11)
Si(3A)-Si(35)	2,327(18)	O(1)-Li(3)	1,914(8)
Si(3A)-Si(36)	2,328(18)	O(2)-C(21)	1,406(8)
Si(3A)-Si(34)	2,328(18)	O(2)-C(20)	1,532(7)
Si(3A)-Al(3)	2,47(3)	O(2)-Li(3)	1,947(8)
Si(34)-C(341)	1,83(2)	C(21)-C(22)	1,484(8)
Si(34)-C(343)	1,86(2)	C(21)-C(24)	1,500(10)

C(21)-C(23)	1,521(10)	H(21)-Al(2)-H(23)	104(2)
O(3)-C(31)	1,304(12)	H(22)-Al(2)-H(23)	108(2)
O(3)-C(30)	1,576(9)	Si(1)-Al(1)-Li(3)	132,67(14)
O(3)-Li(2)	1,876(8)	Si(1)-Al(1)-Li(2)	125,93(13)
C(31)-C(34)	1,415(13)	Li(3)-Al(1)-Li(2)	90,61(18)
C(31)-C(32)	1,455(12)	Si(1)-Al(1)-H(11)	114,9(15)
C(31)-C(33)	1,528(13)	Li(3)-Al(1)-H(11)	19,0(15)
Li(3)-H(21)	1,84(5)	Li(2)-Al(1)-H(11)	109,0(14)
Li(3)-H(11)	1,78(4)	Si(1)-Al(1)-H(12)	114,5(14)
Li(1)-O(4A)	1,915(8)	Li(3)-Al(1)-H(12)	89,8(14)
Li(1)-O(4B)	1,921(8)	Li(2)-Al(1)-H(12)	19,8(14)
Li(1)-H(23)	1,84(5)	H(11)-Al(1)-H(12)	105,6(19)
Li(1)-H(13)	1,98(4)	Si(1)-Al(1)-H(13)	105,8(14)
Li(1)-H(32)	1,93(6)	Li(3)-Al(1)-H(13)	102,5(15)
Li(2)-H(22)	1,89(4)	Li(2)-Al(1)-H(13)	90,4(15)
Li(2)-H(12)	1,81(4)	H(11)-Al(1)-H(13)	106(2)
Li(2)-H(31)	2,03(5)	H(12)-Al(1)-H(13)	110(2)
C(14)-C(13)	1,62(2)	C(113)-Si(11)-C(112)	107,8(3)
C(11)-C(12)	1,38(2)	C(113)-Si(11)-C(111)	108,3(3)
C(12)-C(13)	1,178(18)	C(112)-Si(11)-C(111)	107,6(3)
C(011)-C(017)	0,92(6)	C(113)-Si(11)-Si(1)	6(18)
C(011)-C(016)	1,378(16)	C(112)-Si(11)-Si(1)	112,4(2)
C(011)-C(012)	1,385(15)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111,08(16)
C(012)-C(013)	1,387(17)	C(121)-Si(12)-C(122)	105,9(4)
C(013)-C(014)	1,386(17)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,6(4)
C(014)-C(015)	1,384(16)	C(122)-Si(12)-C(123)	108,2(4)
C(015)-C(016)	1,389(17)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,7(2)
C(021)-C(027)	0,92(6)	C(122)-Si(12)-Si(1)	109,7(3)
C(021)-C(022)	1,382(16)	C(123)-Si(12)-Si(1)	113,4(2)
C(021)-C(026)	1,387(15)	C(131)-Si(13)-C(133)	107,7(4)
C(022)-C(023)	1,391(16)	C(131)-Si(13)-C(132)	108,5(4)
C(023)-C(024)	1,383(17)	C(133)-Si(13)-C(132)	107,2(4)
C(024)-C(025)	1,385(16)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,3(2)
C(025)-C(026)	1,379(16)	C(133)-Si(13)-Si(1)	113,3(3)
O(4A)-C(41A)	1,403(8)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108,7(2)
O(4A)-C(40A)	1,504(8)	Si(31)-Si(3)-Si(33)	108,91(8)
C(41A)-C(42A)	1,486(8)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	110,37(10)
C(41A)-C(42C)	1,489(8)	Si(33)-Si(3)-Si(32)	107,64(8)
C(41A)-C(44A)	1,508(11)	Si(31)-Si(3)-Al(3)	109,89(8)
C(41A)-C(44C)	1,507(11)	Si(33)-Si(3)-Al(3)	109,82(8)
C(41A)-C(43C)	1,523(11)	Si(32)-Si(3)-Al(3)	110,17(8)
C(41A)-C(43A)	1,529(11)	C(311)-Si(31)-C(313)	111,6(5)
O(4B)-C(41B)	1,407(8)	C(311)-Si(31)-C(312)	105,9(5)
O(4B)-C(40B)	1,515(8)	C(313)-Si(31)-C(312)	106,4(6)
C(41B)-C(42B)	1,488(8)	C(311)-Si(31)-Si(3)	111,0(3)
C(41B)-C(44B)	1,510(11)	C(313)-Si(31)-Si(3)	110,0(3)
C(41B)-C(43B)	1,522(11)	C(312)-Si(31)-Si(3)	111,9(3)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,05(7)	C(322)-Si(32)-C(321)	106,5(4)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	109,16(6)	C(322)-Si(32)-C(323)	105,9(5)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	108,96(7)	C(321)-Si(32)-C(323)	107,6(5)
Si(12)-Si(1)-Al(1)	110,87(6)	C(322)-Si(32)-Si(3)	115,2(3)
Si(13)-Si(1)-Al(1)	110,68(7)	C(321)-Si(32)-Si(3)	112,2(3)
Si(11)-Si(1)-Al(1)	109,10(6)	C(323)-Si(32)-Si(3)	109,0(3)
Si(2A)-Al(2)-Si(2)	2,3(8)	C(332)-Si(33)-C(333)	109,7(5)
Si(2A)-Al(2)-Li(2)	129,3(8)	C(332)-Si(33)-C(331)	108,2(3)
Si(2)-Al(2)-Li(2)	126,95(14)	C(333)-Si(33)-C(331)	106,5(3)
Si(2A)-Al(2)-Li(3)	130,0(8)	C(332)-Si(33)-Si(3)	109,6(3)
Si(2)-Al(2)-Li(3)	131,66(13)	C(333)-Si(33)-Si(3)	110,9(3)
Li(2)-Al(2)-Li(3)	90,66(18)	C(331)-Si(33)-Si(3)	111,8(2)
Si(2A)-Al(2)-H(21)	112,7(19)	Si(35)-Si(3A)-Si(36)	105,4(12)
Si(2)-Al(2)-H(21)	114,7(18)	Si(35)-Si(3A)-Si(34)	108,9(12)
Li(2)-Al(2)-H(21)	109,2(17)	Si(36)-Si(3A)-Si(34)	108,2(12)
Li(3)-Al(2)-H(21)	18,7(17)	Si(35)-Si(3A)-Al(3)	124,3(13)
Si(2A)-Al(2)-H(22)	114,6(15)	Si(36)-Si(3A)-Al(3)	100,9(12)
Si(2)-Al(2)-H(22)	112,5(13)	Si(34)-Si(3A)-Al(3)	108,0(11)
Li(2)-Al(2)-H(22)	22,6(13)	C(341)-Si(34)-C(343)	109,9(19)
Li(3)-Al(2)-H(22)	91,2(13)	C(341)-Si(34)-C(342)	103,0(19)
H(21)-Al(2)-H(22)	107(2)	C(343)-Si(34)-C(342)	109(2)
Si(2A)-Al(2)-H(23)	109,7(18)	C(341)-Si(34)-Si(3A)	108,9(16)
Si(2)-Al(2)-H(23)	110,0(16)	C(343)-Si(34)-Si(3A)	112,2(17)
Li(2)-Al(2)-H(23)	86,0(16)	C(342)-Si(34)-Si(3A)	113,3(17)
Li(3)-Al(2)-H(23)	100,7(16)	C(352)-Si(35)-C(351)	104,7(19)

C(352)-Si(35)-C(353)	107(2)	Li(1)-Al(3)-H(32)	29(2)
C(351)-Si(35)-C(353)	108,2(19)	H(31)-Al(3)-H(32)	112(3)
C(352)-Si(35)-Si(3A)	114,2(18)	Si(3)-Al(3)-H(33)	112,8(17)
C(351)-Si(35)-Si(3A)	113,6(16)	Si(3A)-Al(3)-H(33)	113,5(18)
C(353)-Si(35)-Si(3A)	109,2(16)	Li(2)-Al(3)-H(33)	59,1(17)
C(363)-Si(36)-C(362)	109,6(19)	Li(1)-Al(3)-H(33)	92,6(18)
C(363)-Si(36)-C(361)	108(2)	H(31)-Al(3)-H(33)	101(2)
C(362)-Si(36)-C(361)	106,5(18)	H(32)-Al(3)-H(33)	104(3)
C(363)-Si(36)-Si(3A)	112,8(18)	C(11)-O(1)-C(14)	113,4(10)
C(362)-Si(36)-Si(3A)	110,9(16)	C(11)-O(1)-Li(3)	129,5(9)
C(361)-Si(36)-Si(3A)	108,6(16)	C(14)-O(1)-Li(3)	114,3(7)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	109,29(8)	C(21)-O(2)-C(20)	107,2(6)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,62(8)	C(21)-O(2)-Li(3)	137,8(5)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,38(8)	C(20)-O(2)-Li(3)	108,3(6)
Si(21)-Si(2)-Al(2)	109,95(7)	O(2)-C(21)-C(22)	113,3(7)
Si(23)-Si(2)-Al(2)	111,10(7)	O(2)-C(21)-C(24)	110,2(7)
Si(22)-Si(2)-Al(2)	110,44(7)	C(22)-C(21)-C(24)	107,8(8)
C(213)-Si(21)-C(211)	107,2(3)	O(2)-C(21)-C(23)	94,1(7)
C(213)-Si(21)-C(212)	107,2(3)	C(22)-C(21)-C(23)	115,1(8)
C(211)-Si(21)-C(212)	107,8(3)	C(24)-C(21)-C(23)	115,9(9)
C(213)-Si(21)-Si(2)	111,5(2)	O(2)-C(20)-H(20B)	109,4
C(211)-Si(21)-Si(2)	113,8(2)	C(31)-O(3)-C(30)	99,8(8)
C(212)-Si(21)-Si(2)	109,2(2)	C(31)-O(3)-Li(2)	144,2(8)
C(222)-Si(22)-C(223)	107,0(4)	C(30)-O(3)-Li(2)	115,9(6)
C(222)-Si(22)-C(221)	108,0(3)	O(3)-C(31)-C(34)	121,4(12)
C(223)-Si(22)-C(221)	108,7(3)	O(3)-C(31)-C(32)	94,1(9)
C(222)-Si(22)-Si(2)	110,8(2)	C(34)-C(31)-C(32)	119,2(13)
C(223)-Si(22)-Si(2)	110,6(2)	O(3)-C(31)-C(33)	108,7(10)
C(221)-Si(22)-Si(2)	111,6(2)	C(34)-C(31)-C(33)	106,3(12)
C(233)-Si(23)-C(232)	108,3(3)	C(32)-C(31)-C(33)	105,9(12)
C(233)-Si(23)-C(231)	108,0(4)	O(1)-Li(3)-O(2)	103,8(4)
C(232)-Si(23)-C(231)	108,8(3)	O(1)-Li(3)-Al(1)	122,6(3)
C(233)-Si(23)-Si(2)	110,5(2)	O(2)-Li(3)-Al(1)	110,1(3)
C(232)-Si(23)-Si(2)	111,0(2)	O(1)-Li(3)-Al(2)	119,0(3)
C(231)-Si(23)-Si(2)	110,1(2)	O(2)-Li(3)-Al(2)	122,1(4)
Si(24)-Si(2A)-Si(26)	108,9(16)	Al(1)-Li(3)-Al(2)	78,80(15)
Si(24)-Si(2A)-Si(25)	112,1(17)	O(1)-Li(3)-H(21)	105,5(14)
Si(26)-Si(2A)-Si(25)	106,0(15)	O(2)-Li(3)-H(21)	123,3(13)
Si(24)-Si(2A)-Al(2)	105,4(16)	Al(1)-Li(3)-H(21)	93,0(15)
Si(26)-Si(2A)-Al(2)	112,8(18)	Al(2)-Li(3)-H(21)	15,8(15)
Si(25)-Si(2A)-Al(2)	111,8(17)	O(1)-Li(3)-H(11)	109,2(13)
C(243)-Si(24)-C(241)	109(2)	O(2)-Li(3)-H(11)	106,3(13)
C(243)-Si(24)-C(242)	106(2)	Al(1)-Li(3)-H(11)	17,2(14)
C(241)-Si(24)-C(242)	108(2)	Al(2)-Li(3)-H(11)	95,0(14)
C(243)-Si(24)-Si(2A)	110,2(19)	H(21)-Li(3)-H(11)	108(2)
C(241)-Si(24)-Si(2A)	115(2)	O(4A)-Li(1)-O(4B)	24,6(3)
C(242)-Si(24)-Si(2A)	108,9(19)	O(4A)-Li(1)-Al(3)	127,4(3)
C(252)-Si(25)-C(253)	108(2)	O(4B)-Li(1)-Al(3)	127,1(4)
C(252)-Si(25)-C(251)	108(2)	O(4A)-Li(1)-H(23)	121,5(15)
C(253)-Si(25)-C(251)	108(2)	O(4B)-Li(1)-H(23)	100,4(15)
C(252)-Si(25)-Si(2A)	112(2)	Al(3)-Li(1)-H(23)	98,4(15)
C(253)-Si(25)-Si(2A)	110(2)	O(4A)-Li(1)-H(13)	102,1(12)
C(251)-Si(25)-Si(2A)	111,1(19)	O(4B)-Li(1)-H(13)	124,2(12)
C(263)-Si(26)-C(262)	110(2)	Al(3)-Li(1)-H(13)	94,2(12)
C(263)-Si(26)-C(261)	106(2)	H(23)-Li(1)-H(13)	(19)
C(262)-Si(26)-C(261)	109(2)	O(4A)-Li(1)-H(32)	105,8(17)
C(263)-Si(26)-Si(2A)	110,1(19)	O(4B)-Li(1)-H(32)	107,3(17)
C(262)-Si(26)-Si(2A)	112(2)	Al(3)-Li(1)-H(32)	21,7(16)
C(261)-Si(26)-Si(2A)	109,0(19)	H(23)-Li(1)-H(32)	114(2)
Si(3)-Al(3)-Si(3A)	6,9(6)	H(13)-Li(1)-H(32)	102(2)
Si(3)-Al(3)-Li(2)	141,07(15)	O(3)-Li(2)-Al(3)	116,4(3)
Si(3A)-Al(3)-Li(2)	135,0(6)	O(3)-Li(2)-Al(2)	135,3(4)
Si(3)-Al(3)-Li(1)	140,06(14)	Al(3)-Li(2)-Al(2)	97,7(2)
Si(3A)-Al(3)-Li(1)	144,8(6)	O(3)-Li(2)-Al(1)	124,3(3)
Li(2)-Al(3)-Li(1)	78,19(19)	Al(3)-Li(2)-Al(1)	92,7(2)
Si(3)-Al(3)-H(31)	114,5(17)	Al(2)-Li(2)-Al(1)	78,79(15)
Si(3A)-Al(3)-H(31)	107,9(18)	O(3)-Li(2)-H(22)	116,7(12)
Li(2)-Al(3)-H(31)	43,8(18)	Al(3)-Li(2)-H(22)	112,3(11)
Li(1)-Al(3)-H(31)	88,7(18)	O(3)-Li(2)-H(22)	18,5(11)
Si(3)-Al(3)-H(32)	112(2)	Al(1)-Li(2)-H(22)	89,8(11)
Si(3A)-Al(3)-H(32)	118(2)	O(3)-Li(2)-H(12)	107,2(13)
Li(2)-Al(3)-H(32)	107(2)	Al(3)-Li(2)-H(12)	106,3(13)

Al(2)-Li(2)-H(12)	88,4(13)	C(41A)-O(4A)-Li(1)	127,2(5)
Al(1)-Li(2)-H(12)	17,7(13)	C(40A)-O(4A)-Li(1)	119,5(6)
H(22)-Li(2)-H(12)	94,8(17)	O(4A)-C(41A)-C(42A)	115,4(7)
O(3)-Li(2)-H(31)	109,6(15)	O(4A)-C(41A)-C(42C)	113,6(7)
Al(3)-Li(2)-H(31)	33,5(14)	C(42A)-C(41A)-C(42C)	130,3(12)
Al(2)-Li(2)-H(31)	82,7(14)	O(4A)-C(41A)-C(44A)	109,4(9)
Al(1)-Li(2)-H(31)	118,8(15)	C(42C)-C(41A)-C(44A)	107,7(9)
H(22)-Li(2)-H(31)	90,3(18)	C(42C)-C(41A)-C(44A)	61,5(13)
H(12)-Li(2)-H(31)	135,6(19)	O(4A)-C(41A)-C(44C)	109,6(9)
O(1)-C(14)-C(13)	87,4(10)	C(42A)-C(41A)-C(44C)	62,5(14)
O(1)-C(11)-C(12)	110,6(16)	C(42C)-C(41A)-C(44C)	107,4(9)
C(13)-C(12)-C(11)	106,1(16)	C(44A)-C(41A)-C(44C)	50,2(18)
C(12)-C(13)-C(14)	119,3(17)	O(4A)-C(41A)-C(43C)	95,4(8)
C(017)-C(011)-C(016)	120(3)	C(42A)-C(41A)-C(43C)	52,6(13)
C(017)-C(011)-C(012)	121(3)	C(42C)-C(41A)-C(43C)	115,5(10)
C(016)-C(011)-C(012)	119(2)	C(44A)-C(41A)-C(43C)	154,1(13)
C(011)-C(012)-C(013)	124(2)	C(44C)-C(41A)-C(43C)	115,0(11)
C(012)-C(013)-C(014)	112(3)	O(4A)-C(41A)-C(43A)	94,5(8)
C(015)-C(014)-C(013)	128(3)	C(42A)-C(41A)-C(43A)	115,4(9)
C(014)-C(015)-C(016)	115(3)	C(42C)-C(41A)-C(43A)	52,6(11)
C(014)-C(015)-H(015)	122,7	C(44A)-C(41A)-C(43A)	114,0(10)
C(011)-C(016)-C(015)	122(2)	C(44C)-C(41A)-C(43A)	154,3(12)
C(027)-C(021)-C(022)	120,3(19)	C(43C)-C(41A)-C(43A)	69,8(17)
C(027)-C(021)-C(026)	118,1(18)	C(41B)-O(4B)-C(40B)	109,9(7)
C(022)-C(021)-C(026)	121(2)	C(41B)-O(4B)-Li(1)	129,3(8)
C(021)-C(022)-C(023)	123(3)	C(40B)-O(4B)-Li(1)	117,4(8)
C(024)-C(023)-C(022)	111(3)	O(4B)-C(41B)-C(42B)	114,2(8)
C(023)-C(024)-C(025)	129(3)	O(4B)-C(41B)-C(44B)	109,6(9)
C(023)-C(024)-H(024)	115,5	C(42B)-C(41B)-C(44B)	107,1(9)
C(026)-C(025)-C(024)	116(3)	O(4B)-C(41B)-C(43B)	94,7(9)
C(025)-C(026)-C(021)	119(2)	C(42B)-C(41B)-C(43B)	115,5(10)
C(41A)-O(4A)-C(40A)	113,2(6)	C(44B)-C(41B)-C(43B)	115,5(11)

E.4.11 [Li(MeOt-Bu)₂AlH₄]₂ (11)

Tabelle E.4.31. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 11.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₈ AlLiO ₂
Molmasse	214,24 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 8,207(3) Å, α = 94,779(17)° b = 10,094(4) Å, β = 100,918(15)° c = 10,894(4) Å, γ = 113,930(16)°
Zellvolumen	797,0(5) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 0,893 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,108 mm ⁻¹
F(000)	240
Messbereich	1,93 < θ < 29,00°, -11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	14464 / 4081 [R(int) = 0,0255]
Vollständigkeit bis θ = 29,00	96,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	4081 / 0 / 240
GOF	1,045
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0385, wR2 = 0,1070
(alle Daten)	R1 = 0,0498, wR2 = 0,1166
Extinktionskoeffizient	0,076(9)
Max./min. Differenzelektronendichte	0,253, -0,160 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0649, b = 0,07

Tabelle E.4.32. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å x 10³) von Verbindung 11, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Al(1)	-10703(1)	1128(1)	-11598(1)	42(1)	
O(1)	-8476(1)	4090(1)	-8088(1)	42(1)	
O(2)	-11921(1)	1567(1)	-7592(1)	45(1)	
C(11)	-6513(2)	4945(1)	-7954(1)	46(1)	
C(111)	-5625(3)	5890(3)	-6632(2)	87(1)	
C(112)	-5819(2)	3777(2)	-8122(2)	75(1)	
C(113)	-6193(2)	5871(2)	-8982(2)	69(1)	
C(12)	-9514(2)	4924(2)	-8042(2)	55(1)	
C(21)	-11835(2)	1513(1)	-6245(1)	47(1)	
C(211)	-12888(3)	2289(3)	-5773(2)	76(1)	
C(212)	-9792(2)	2332(2)	-5595(1)	70(1)	
C(213)	-12624(3)	-78(2)	-6051(2)	74(1)	
C(22)	-13715(2)	832(2)	-8437(2)	71(1)	
Li(1)	-9927(3)	1941(2)	-8454(2)	43(1)	

Tabelle E.4.33. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **11**.

Al(1)-H(1)	1,565(15)	H(3)-Al(1)-H(4)	112,4(10)
Al(1)-H(2)	1,513(19)	C(12)-O(1)-C(11)	115,59(10)
Al(1)-H(3)	1,550(18)	C(12)-O(1)-Li(1)	115,17(10)
Al(1)-H(4)	1,47(2)	C(11)-O(1)-Li(1)	129,06(9)
O(1)-C(12)	1,4241(15)	C(22)-O(2)-C(21)	115,98(11)
O(1)-C(11)	1,4573(15)	C(22)-O(2)-Li(1)	113,34(11)
O(1)-Li(1)	1,966(2)	C(21)-O(2)-Li(1)	127,63(9)
O(2)-C(22)	1,4321(17)	O(1)-C(11)-C(113)	110,35(11)
O(2)-C(21)	1,4619(14)	O(1)-C(11)-C(112)	103,42(11)
O(2)-Li(1)	1,960(2)	C(113)-C(11)-C(112)	110,50(14)
C(11)-C(113)	1,512(2)	O(1)-C(11)-C(111)	109,85(12)
C(11)-C(112)	1,515(2)	C(113)-C(11)-C(111)	111,61(16)
C(11)-C(111)	1,524(2)	C(112)-C(11)-C(111)	110,81(17)
C(21)-C(211)	1,508(2)	O(2)-C(21)-C(211)	109,87(11)
C(21)-C(213)	1,519(2)	O(2)-C(21)-C(213)	109,94(12)
C(21)-C(212)	1,525(2)	C(211)-C(21)-C(213)	110,28(15)
Li(1)-H(1)	1,928(16)	O(2)-C(21)-C(212)	104,38(10)
H(1)-Al(1)-H(2)	109,6(9)	C(211)-C(21)-C(212)	110,59(15)
H(1)-Al(1)-H(3)	109,6(9)	C(213)-C(21)-C(212)	111,62(14)
H(2)-Al(1)-H(3)	103,2(10)	O(2)-Li(1)-O(1)	105,31(9)
H(1)-Al(1)-H(4)	110,0(10)	O(2)-Li(1)-H(1)	107,5(5)
H(2)-Al(1)-H(4)	111,9(10)	O(1)-Li(1)-H(1)	104,7(5)

E.4.12 Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃ (12)

Tabelle E.4.34. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 12.

Summenformel	C ₂₄ H ₆₉ PbSi ₉
Molmasse	817,79 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 9,9521(8) Å, α = 78,620(4)° b = 20,1737(12) Å, β = 84,955(4)° c = 33,873(2) Å, γ = 86,354(5)°
Zellvolumen	6633,8(8) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	6, 1,228 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,071 mm ⁻¹
F(000)	2526
Kristallgröße	1,05 x 0,33 x 0,23 mm ³
Messbereich	2,28 < θ < 28,44° -13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -45 ≤ l ≤ 45
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	109482 / 32937 [R(int) = 0,1467]
Vollständigkeit bis θ = 28,44	98,5 %
Max., min. Transmission	0,4545, 0,0998
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	32937 / 72 / 947
GOF	0,851
Gütefaktoren [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0617, wR2 = 0,1078
(alle Daten)	R1 = 0,2261, wR2 = 0,1347
Extinktionskoeffizient	0,00029(3)
Max./min. Differenzelektronendichte	0,846, -1,082 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,040, b = 0,00

Tabelle E.4.35. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung 12, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Molekül A					
Pb(1A)	5879(5)	-1804(1)	8049(1)	51(1)	0,52555(876)
Pb(1B)	5210(6)	-1832(1)	7989(1)	49(1)	0,47445(876)
Si(1)	6495(2)	-2565(1)	7504(1)	46(1)	
Si(11)	5239(3)	-3522(1)	7526(1)	62(1)	
C(111)	5837(10)	-4274(4)	7931(3)	89(3)	
C(112)	3347(9)	-3325(5)	7653(4)	116(4)	
C(113)	5468(12)	-3805(5)	7021(3)	121(4)	
Si(12)	8775(3)	-2906(1)	7609(1)	57(1)	
C(121)	9385(10)	-3526(5)	7289(3)	88(3)	
C(122)	8909(10)	-3363(5)	8143(3)	86(3)	
C(123)	9876(9)	-2175(4)	7512(3)	91(3)	
C(101)	6321(9)	-1982(4)	7004(2)	59(3)	
C(102)	7294(10)	-2125(5)	6641(2)	94(4)	
Si(2)	4807(3)	-2315(1)	8774(1)	53(1)	
Si(21)	6055(3)	-1850(2)	9206(1)	73(1)	
C(211)	5811(10)	-2316(5)	9739(2)	91(3)	
C(212)	7865(10)	-1916(9)	9037(3)	200(9)	
C(213)	5575(18)	-964(6)	9217(4)	222(9)	
Si(22)	2466(3)	-2177(1)	8897(1)	66(1)	
C(221)	1646(12)	-2908(7)	8813(5)	182(7)	

C(222)	2015(12)	-2077(8)	9424(4)	168(6)	
C(223)	1712(13)	-1412(7)	8613(5)	212(8)	
C(201)	5353(11)	-3287(5)	8820(3)	107(4)	
C(202)	5161(14)	-3678(6)	9228(4)	155(6)	
Si(3)	5222(3)	-508(1)	7753(1)	57(1)	
C(301)	4311(16)	-142(7)	8193(4)	96(7)	0,75852(1131)
C(302)	4607(13)	546(5)	8238(3)	80(4)	0,75852(1131)
C(303)	4690(30)	-171(16)	8239(5)	40(13)	0,24148(1131)
C(304)	5360(20)	-460(11)	8610(3)	16(7)	0,24148(1131)
Si(31)	7384(3)	-82(1)	7546(1)	79(1)	
C(311)	8155(9)	-383(5)	7101(3)	96(4)	
C(312)	7225(14)	896(5)	7389(3)	142(6)	
C(313)	8490(11)	-344(7)	7955(3)	154(6)	
Si(32)	3711(3)	-258(2)	7246(1)	77(1)	
C(321)	4581(10)	-75(5)	6732(3)	103(4)	
C(322)	2564(14)	-959(7)	7290(4)	190(8)	
C(323)	2666(16)	558(8)	7266(4)	205(8)	
Molekül B					
Pb(2A)	8347(3)	2624(1)	4803(1)	45(1)	0,75809(839)
Pb(2B)	7716(11)	2725(2)	4843(2)	47(1)	0,24191(839)
Si(4)	7989(2)	2120(1)	5586(1)	46(1)	
Si(41)	6031(3)	2566(1)	5911(1)	75(1)	
C(411)	6502(11)	3301(5)	6112(3)	106(4)	
C(412)	4664(9)	2864(5)	5555(3)	98(4)	
C(413)	5245(14)	1932(6)	6339(4)	193(8)	
Si(42)	9961(3)	2214(1)	5900(1)	54(1)	
C(421)	10393(8)	3102(4)	5872(3)	65(3)	
C(422)	11364(9)	1772(4)	5640(3)	85(3)	
C(423)	9821(11)	1812(5)	6440(3)	109(4)	
C(401)	7925(8)	1169(4)	5573(3)	64(3)	
C(402)	7650(11)	695(4)	5953(3)	85(3)	
Si(5)	7364(2)	1876(1)	4355(1)	43(1)	
C(501)	7166(16)	2344(10)	3814(4)	70(7)	0,59331(1402)
C(502)	8475(14)	2550(7)	3586(4)	73(6)	0,59331(1402)
C(503)	7490(30)	2485(9)	3849(4)	51(9)	0,40669(1402)
C(504)	7070(20)	2268(9)	3489(5)	55(7)	0,40669(1402)
Si(51)	8925(3)	945(1)	4324(1)	52(1)	
C(511)	8383(9)	189(4)	4713(2)	64(3)	
C(512)	10607(9)	1165(5)	4383(3)	81(3)	
C(513)	8961(11)	685(5)	3830(3)	93(3)	
Si(52)	5156(3)	1513(1)	4531(1)	54(1)	
C(521)	4785(9)	908(4)	4209(3)	81(3)	
C(522)	4859(9)	1081(4)	5061(2)	73(3)	
C(523)	3927(9)	2255(4)	4431(3)	83(3)	
Si(6)	8514(2)	3939(1)	4526(1)	41(1)	
Si(61)	7159(2)	4499(1)	4005(1)	48(1)	
C(611)	7839(9)	4406(4)	3493(2)	62(3)	
C(612)	5370(8)	4223(5)	4096(3)	80(3)	
C(613)	7122(9)	5429(3)	4010(2)	66(3)	
Si(62)	10805(2)	4035(1)	4299(1)	43(1)	
C(621)	11848(8)	3772(4)	4750(2)	52(2)	
C(622)	11142(8)	4929(4)	4075(2)	64(3)	
C(623)	11340(8)	3522(4)	3910(2)	63(3)	
C(601)	8199(8)	4422(4)	4968(2)	56(2)	
C(602)	6747(8)	4528(5)	5102(2)	72(3)	
Molekül C					
Pb(3A)	9718(5)	6966(1)	1364(1)	61(1)	0,62880(1010)
Pb(3B)	9042(9)	7025(2)	1372(1)	65(1)	0,37120(1010)
Si(7)	8993(3)	6472(1)	2135(1)	72(1)	
Si(71)	10923(4)	6463(2)	2495(1)	95(1)	
C(711)	11386(13)	7331(6)	2530(4)	149(6)	
C(712)	12453(13)	6071(7)	2231(4)	165(6)	
C(713)	10510(17)	6048(9)	3029(4)	236(10)	
Si(72)	7093(4)	6960(2)	2443(1)	103(1)	
C(721)	6151(12)	6311(6)	2783(3)	167(6)	
C(722)	5995(12)	7458(6)	2084(4)	150(6)	
C(723)	7564(16)	7603(11)	2742(6)	329(15)	
C(701)	8457(15)	5496(7)	2210(5)	185(8)	
C(702)	9358(14)	5169(5)	1973(3)	134(5)	
Si(8)	9765(3)	8282(1)	1143(1)	68(1)	
C(801)	9150(30)	8734(12)	1584(5)	73(10)	0,43032(1429)
C(802)	9700(20)	8416(9)	1979(4)	56(7)	0,43032(1429)

C(803)	9300(20)	8509(10)	1664(5)	85(8)	0,56968(1429)
C(804)	9801(19)	9194(8)	1678(5)	97(7)	0,56968(1429)
Si(81)	8394(3)	8858(1)	641(1)	75(1)	
C(811)	9143(10)	8827(5)	122(2)	89(3)	
C(812)	8188(15)	9778(5)	671(4)	159(6)	
C(813)	6686(10)	8513(6)	705(3)	108(4)	
Si(82)	12089(3)	8424(2)	937(1)	85(1)	
C(821)	12391(12)	9336(6)	742(4)	168(6)	
C(822)	13138(11)	8118(7)	1383(3)	146(6)	
C(823)	12628(13)	7921(7)	545(4)	175(7)	
Si(9)	9267(3)	6259(1)	809(1)	64(1)	
Si(91)	11153(3)	5512(2)	780(1)	79(1)	
C(911)	10758(14)	4684(6)	729(5)	206(8)	
C(912)	12214(13)	5366(7)	1209(4)	172(6)	
C(913)	12413(14)	5878(8)	377(5)	234(9)	
Si(92)	7182(4)	5751(2)	902(1)	99(1)	
C(921)	7137(16)	4951(7)	1285(4)	221(9)	
C(922)	6706(17)	5511(9)	440(4)	248(11)	
C(923)	5876(16)	6350(10)	1019(9)	420(20)	
C(901)	9273(10)	6891(5)	331(3)	88(3)	
C(902)	9278(12)	6647(6)	-52(3)	121(4)	

Tabelle E.4.36. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 12.

Pb(1A)-Si(2)	2,630(3)	Si(41)-C(411)	1,850(10)
Pb(1A)-Si(1)	2,635(3)	Si(41)-C(413)	1,883(10)
Pb(1A)-Si(3)	2,669(3)	Si(41)-C(412)	1,888(10)
Pb(1B)-Si(1)	2,621(3)	Si(42)-C(423)	1,845(8)
Pb(1B)-Si(3)	2,632(3)	Si(42)-C(421)	1,852(7)
Pb(1B)-Si(2)	2,650(3)	Si(42)-C(422)	1,858(9)
Si(1)-C(101)	1,875(8)	C(401)-C(402)	1,460(10)
Si(1)-Si(11)	2,351(3)	Si(5)-C(503)	1,901(12)
Si(1)-Si(12)	2,367(4)	Si(5)-C(501)	1,910(11)
Si(11)-C(113)	1,900(10)	Si(5)-Si(52)	2,350(3)
Si(11)-C(112)	1,928(10)	Si(5)-Si(51)	2,373(3)
Si(11)-C(111)	1,934(9)	C(501)-C(502)	1,493(14)
Si(12)-C(123)	1,852(8)	C(503)-C(504)	1,472(15)
Si(12)-C(121)	1,853(9)	Si(51)-C(512)	1,797(9)
Si(12)-C(122)	1,872(9)	Si(51)-C(513)	1,847(8)
C(101)-C(102)	1,558(10)	Si(51)-C(511)	1,881(8)
Si(2)-C(201)	1,981(10)	Si(52)-C(522)	1,843(8)
Si(2)-Si(22)	2,339(4)	Si(52)-C(521)	1,863(8)
Si(2)-Si(21)	2,359(3)	Si(52)-C(523)	1,868(9)
Si(21)-C(213)	1,828(14)	Si(6)-C(601)	1,935(7)
Si(21)-C(212)	1,846(11)	Si(6)-Si(62)	2,349(3)
Si(21)-C(211)	1,868(8)	Si(6)-Si(61)	2,376(3)
Si(22)-C(223)	1,807(14)	Si(61)-C(611)	1,847(7)
Si(22)-C(221)	1,811(10)	Si(61)-C(613)	1,877(7)
Si(22)-C(222)	1,849(11)	Si(61)-C(612)	1,880(8)
C(201)-C(202)	1,451(12)	Si(62)-C(622)	1,853(7)
Si(3)-C(303)	1,923(8)	Si(62)-C(623)	1,855(7)
Si(3)-C(301)	1,923(8)	Si(62)-C(621)	1,892(8)
Si(3)-Si(32)	2,341(4)	C(601)-C(602)	1,491(9)
Si(3)-Si(31)	2,365(4)	Pb(3A)-Si(8)	2,616(3)
C(301)-C(302)	1,477(12)	Pb(3A)-Si(7)	2,656(3)
C(303)-C(304)	1,477(12)	Pb(3A)-Si(9)	2,658(3)
Si(31)-C(313)	1,823(10)	Pb(3B)-Si(7)	2,602(4)
Si(31)-C(311)	1,825(10)	Pb(3B)-Si(8)	2,629(4)
Si(31)-C(312)	1,939(10)	Pb(3B)-Si(9)	2,667(4)
Si(32)-C(322)	1,849(10)	Si(7)-C(701)	2,033(13)
Si(32)-C(321)	1,854(9)	Si(7)-Si(72)	2,335(4)
Si(32)-C(323)	1,900(13)	Si(7)-Si(71)	2,362(5)
Pb(2A)-Si(5)	2,625(2)	Si(71)-C(713)	1,859(12)
Pb(2A)-Si(6)	2,644(2)	Si(71)-C(711)	1,867(10)
Pb(2A)-Si(4)	2,649(2)	Si(71)-C(712)	1,904(13)
Pb(2B)-Si(4)	2,602(5)	Si(72)-C(721)	1,814(10)
Pb(2B)-Si(6)	2,615(4)	Si(72)-C(722)	1,815(12)
Pb(2B)-Si(5)	2,663(5)	Si(72)-C(723)	1,901(14)
Si(4)-C(401)	1,934(7)	C(701)-C(702)	1,375(13)
Si(4)-Si(42)	2,348(3)	Si(8)-C(803)	1,918(12)
Si(4)-Si(41)	2,368(4)	Si(8)-C(801)	1,936(13)

Si(8)-Si(81)	2,352(4)	C(303)-Si(3)-C(301)	12,3(9)
Si(8)-Si(82)	2,374(4)	C(303)-Si(3)-Si(32)	115,9(6)
C(801)-C(802)	1,500(15)	C(301)-Si(3)-Si(32)	104,0(6)
C(803)-C(804)	1,508(14)	C(303)-Si(3)-Si(31)	104,3(11)
Si(81)-C(813)	1,856(10)	C(301)-Si(3)-Si(31)	113,6(5)
Si(81)-C(811)	1,860(8)	Si(32)-Si(3)-Si(31)	113,40(14)
Si(81)-C(812)	1,876(11)	C(303)-Si(3)-Pb(1B)	103,8(10)
Si(82)-C(823)	1,848(12)	C(301)-Si(3)-Pb(1B)	105,5(5)
Si(82)-C(821)	1,863(11)	Si(32)-Si(3)-Pb(1B)	104,75(17)
Si(82)-C(822)	1,892(11)	Si(31)-Si(3)-Pb(1B)	114,61(18)
Si(9)-C(901)	1,852(9)	C(303)-Si(3)-Pb(1A)	101,5(9)
Si(9)-Si(91)	2,340(4)	C(301)-Si(3)-Pb(1A)	106,6(5)
Si(9)-Si(92)	2,341(4)	Si(32)-Si(3)-Pb(1A)	118,70(16)
Si(91)-C(911)	1,784(11)	Si(31)-Si(3)-Pb(1A)	100,82(17)
Si(91)-C(912)	1,837(11)	Pb(1B)-Si(3)-Pb(1A)	15,63(4)
Si(91)-C(913)	1,843(13)	C(302)-C(301)-Si(3)	119,0(9)
Si(92)-C(923)	1,789(16)	C(304)-C(303)-Si(3)	119,0(9)
Si(92)-C(922)	1,835(13)	C(313)-Si(31)-C(311)	108,5(6)
Si(92)-C(921)	1,860(14)	C(313)-Si(31)-C(312)	111,4(6)
C(901)-C(902)	1,476(12)	C(311)-Si(31)-C(312)	105,6(5)
Si(2)-Pb(1A)-Si(1)	121,37(10)	C(313)-Si(31)-Si(3)	109,4(4)
Si(2)-Pb(1A)-Si(3)	116,84(11)	C(311)-Si(31)-Si(3)	112,4(3)
Si(1)-Pb(1A)-Si(3)	115,18(11)	C(312)-Si(31)-Si(3)	109,6(4)
Si(1)-Pb(1B)-Si(3)	116,96(10)	C(322)-Si(32)-C(321)	110,3(5)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	121,11(12)	C(322)-Si(32)-C(323)	109,0(8)
Si(3)-Pb(1B)-Si(2)	117,42(11)	C(321)-Si(32)-C(323)	102,1(6)
C(101)-Si(1)-Si(11)	108,6(3)	C(322)-Si(32)-Si(3)	110,1(4)
C(101)-Si(1)-Si(12)	112,0(3)	C(321)-Si(32)-Si(3)	112,6(3)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	109,72(13)	C(323)-Si(32)-Si(3)	112,3(4)
C(101)-Si(1)-Pb(1B)	100,3(3)	Si(5)-Pb(2A)-Si(6)	119,15(9)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	107,79(15)	Si(5)-Pb(2A)-Si(4)	112,95(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	117,80(17)	Si(6)-Pb(2A)-Si(4)	121,62(9)
C(101)-Si(1)-Pb(1A)	105,3(3)	Si(4)-Pb(2B)-Si(6)	124,68(16)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	118,85(14)	Si(4)-Pb(2B)-Si(5)	113,26(15)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	102,33(16)	Si(6)-Pb(2B)-Si(5)	118,9(2)
Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)	15,78(4)	C(401)-Si(4)-Si(42)	105,3(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	109,2(5)	C(401)-Si(4)-Si(41)	113,7(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,3(5)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	112,87(13)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,2(5)	C(401)-Si(4)-Pb(2B)	104,1(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,1(3)	Si(42)-Si(4)-Pb(2B)	120,8(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,7(3)	Si(41)-Si(4)-Pb(2B)	100,1(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,2(3)	C(401)-Si(4)-Pb(2A)	100,0(3)
C(123)-Si(12)-C(121)	110,6(4)	Si(42)-Si(4)-Pb(2A)	109,84(12)
C(123)-Si(12)-C(122)	108,6(4)	Si(41)-Si(4)-Pb(2A)	114,10(14)
C(121)-Si(12)-C(122)	105,6(4)	Pb(2B)-Si(4)-Pb(2A)	14,39(19)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,9(3)	C(411)-Si(41)-C(413)	108,8(6)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,1(3)	C(411)-Si(41)-C(412)	108,1(5)
C(122)-Si(12)-Si(1)	109,8(3)	C(413)-Si(41)-C(412)	106,1(6)
C(102)-C(101)-Si(1)	117,2(6)	C(411)-Si(41)-Si(4)	108,4(4)
C(201)-Si(2)-Si(22)	110,4(3)	C(413)-Si(41)-Si(4)	112,9(4)
C(201)-Si(2)-Si(21)	108,8(4)	C(412)-Si(41)-Si(4)	112,4(3)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	113,90(13)	C(423)-Si(42)-C(421)	106,9(4)
C(201)-Si(2)-Pb(1A)	101,6(3)	C(423)-Si(42)-C(422)	108,6(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	117,76(17)	C(421)-Si(42)-C(422)	109,0(4)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	103,46(15)	C(423)-Si(42)-Si(4)	111,9(3)
C(201)-Si(2)-Pb(1B)	103,1(3)	C(421)-Si(42)-Si(4)	113,1(3)
Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	103,21(17)	C(422)-Si(42)-Si(4)	107,3(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	116,88(16)	C(402)-C(401)-Si(4)	118,5(6)
Pb(1A)-Si(2)-Pb(1B)	15,70(4)	C(503)-Si(5)-C(501)	14,4(8)
C(213)-Si(21)-C(212)	108,7(8)	C(503)-Si(5)-Si(52)	111,5(8)
C(213)-Si(21)-C(211)	105,9(6)	C(501)-Si(5)-Si(52)	99,7(5)
C(212)-Si(21)-C(211)	108,5(5)	C(503)-Si(5)-Si(51)	108,8(8)
C(213)-Si(21)-Si(2)	113,5(4)	C(501)-Si(5)-Si(51)	107,4(6)
C(212)-Si(21)-Si(2)	108,8(5)	Si(52)-Si(5)-Si(51)	111,21(11)
C(211)-Si(21)-Si(2)	111,3(3)	C(503)-Si(5)-Pb(2A)	99,4(6)
C(223)-Si(22)-C(221)	110,0(8)	C(501)-Si(5)-Pb(2A)	113,0(6)
C(223)-Si(22)-C(222)	102,1(7)	Si(52)-Si(5)-Pb(2A)	117,94(12)
C(221)-Si(22)-C(222)	108,4(6)	Si(51)-Si(5)-Pb(2A)	107,17(13)
C(223)-Si(22)-Si(2)	114,9(4)	C(503)-Si(5)-Pb(2B)	99,7(6)
C(221)-Si(22)-Si(2)	110,3(4)	C(501)-Si(5)-Pb(2B)	111,7(6)
C(222)-Si(22)-Si(2)	110,9(4)	Si(52)-Si(5)-Pb(2B)	105,1(3)
C(202)-C(201)-Si(2)	113,8(9)	Si(51)-Si(5)-Pb(2B)	119,9(2)

Pb(2A)-Si(5)-Pb(2B)	14,30(18)	C(721)-Si(72)-C(722)	110,0(6)
C(502)-C(501)-Si(5)	113,4(10)	C(721)-Si(72)-C(723)	108,3(8)
C(504)-C(503)-Si(5)	119,2(13)	C(722)-Si(72)-C(723)	102,7(9)
C(512)-Si(51)-C(513)	107,1(5)	C(721)-Si(72)-Si(7)	110,2(4)
C(512)-Si(51)-C(511)	111,7(4)	C(722)-Si(72)-Si(7)	113,2(4)
C(513)-Si(51)-C(511)	106,1(4)	C(723)-Si(72)-Si(7)	112,0(5)
C(512)-Si(51)-Si(5)	110,8(3)	C(702)-C(701)-Si(7)	108,0(10)
C(513)-Si(51)-Si(5)	110,9(3)	C(803)-Si(8)-C(801)	15,0(9)
C(511)-Si(51)-Si(5)	110,0(3)	C(803)-Si(8)-Si(81)	113,6(8)
C(522)-Si(52)-C(521)	107,2(4)	C(801)-Si(8)-Si(81)	100,3(6)
C(522)-Si(52)-C(523)	108,8(4)	C(803)-Si(8)-Si(82)	111,7(7)
C(521)-Si(52)-C(523)	107,7(4)	C(801)-Si(8)-Si(82)	112,9(8)
C(522)-Si(52)-Si(5)	114,1(3)	Si(81)-Si(8)-Si(82)	111,09(15)
C(521)-Si(52)-Si(5)	109,3(3)	C(803)-Si(8)-Pb(3A)	97,9(6)
C(523)-Si(52)-Si(5)	109,5(3)	C(801)-Si(8)-Pb(3A)	111,6(8)
C(601)-Si(6)-Si(62)	106,7(2)	Si(81)-Si(8)-Pb(3A)	120,13(15)
C(601)-Si(6)-Si(61)	107,1(3)	Si(82)-Si(8)-Pb(3A)	101,30(17)
Si(62)-Si(6)-Si(61)	109,42(11)	C(803)-Si(8)-Pb(3B)	94,2(5)
C(601)-Si(6)-Pb(2B)	103,5(3)	C(801)-Si(8)-Pb(3B)	105,9(8)
Si(62)-Si(6)-Pb(2B)	117,1(3)	Si(81)-Si(8)-Pb(3B)	109,6(2)
Si(61)-Si(6)-Pb(2B)	112,22(18)	Si(82)-Si(8)-Pb(3B)	115,8(2)
C(601)-Si(6)-Pb(2A)	109,9(3)	Pb(3A)-Si(8)-Pb(3B)	14,79(9)
Si(62)-Si(6)-Pb(2A)	102,69(12)	C(802)-C(801)-Si(8)	114,0(12)
Si(61)-Si(6)-Pb(2A)	120,28(11)	C(804)-C(803)-Si(8)	110,7(11)
Pb(2B)-Si(6)-Pb(2A)	14,39(19)	C(813)-Si(81)-C(811)	108,9(4)
C(611)-Si(61)-C(613)	106,1(4)	C(813)-Si(81)-C(812)	107,8(6)
C(611)-Si(61)-C(612)	109,6(4)	C(811)-Si(81)-C(812)	106,0(5)
C(613)-Si(61)-C(612)	107,8(4)	C(813)-Si(81)-Si(8)	111,4(4)
C(611)-Si(61)-Si(6)	113,9(3)	C(811)-Si(81)-Si(8)	112,6(3)
C(613)-Si(61)-Si(6)	107,4(3)	C(812)-Si(81)-Si(8)	110,0(5)
C(612)-Si(61)-Si(6)	111,7(3)	C(823)-Si(82)-C(821)	110,4(6)
C(622)-Si(62)-C(623)	107,5(4)	C(823)-Si(82)-C(822)	108,3(7)
C(622)-Si(62)-C(621)	107,7(4)	C(821)-Si(82)-C(822)	108,2(6)
C(623)-Si(62)-C(621)	110,4(4)	C(823)-Si(82)-Si(8)	110,0(4)
C(622)-Si(62)-Si(6)	110,0(3)	C(821)-Si(82)-Si(8)	110,0(4)
C(623)-Si(62)-Si(6)	112,8(3)	C(822)-Si(82)-Si(8)	109,9(4)
C(621)-Si(62)-Si(6)	108,4(3)	C(901)-Si(9)-Si(91)	109,0(3)
C(602)-C(601)-Si(6)	114,5(5)	C(901)-Si(9)-Si(92)	107,4(4)
Si(8)-Pb(3A)-Si(7)	117,31(12)	Si(91)-Si(9)-Si(92)	114,93(15)
Si(8)-Pb(3A)-Si(9)	117,68(11)	C(901)-Si(9)-Pb(3A)	104,5(3)
Si(7)-Pb(3A)-Si(9)	118,95(11)	Si(91)-Si(9)-Pb(3A)	105,35(16)
Si(7)-Pb(3B)-Si(8)	118,78(16)	Si(92)-Si(9)-Pb(3A)	115,07(17)
Si(7)-Pb(3B)-Si(9)	120,62(15)	C(901)-Si(9)-Pb(3B)	103,1(3)
Si(8)-Pb(3B)-Si(9)	116,88(15)	Si(91)-Si(9)-Pb(3B)	118,9(2)
C(701)-Si(7)-Si(72)	101,0(4)	Si(92)-Si(9)-Pb(3B)	102,5(2)
C(701)-Si(7)-Si(71)	107,0(5)	Pb(3A)-Si(9)-Pb(3B)	14,57(9)
Si(72)-Si(7)-Si(71)	111,80(17)	C(911)-Si(91)-C(912)	104,4(7)
C(701)-Si(7)-Pb(3B)	109,2(4)	C(911)-Si(91)-C(913)	111,2(8)
Si(72)-Si(7)-Pb(3B)	105,9(2)	C(912)-Si(91)-C(913)	98,9(7)
Si(71)-Si(7)-Pb(3B)	120,2(2)	C(911)-Si(91)-Si(9)	114,0(5)
C(701)-Si(7)-Pb(3A)	111,0(4)	C(912)-Si(91)-Si(9)	116,9(4)
Si(72)-Si(7)-Pb(3A)	118,74(18)	C(913)-Si(91)-Si(9)	110,3(5)
Si(71)-Si(7)-Pb(3A)	106,71(16)	C(923)-Si(92)-C(922)	104,7(11)
Pb(3B)-Si(7)-Pb(3A)	14,71(10)	C(923)-Si(92)-C(921)	111,5(10)
C(713)-Si(71)-C(711)	103,9(7)	C(922)-Si(92)-C(921)	104,4(6)
C(713)-Si(71)-C(712)	115,1(8)	C(923)-Si(92)-Si(9)	109,5(5)
C(711)-Si(71)-C(712)	106,2(6)	C(922)-Si(92)-Si(9)	112,4(5)
C(713)-Si(71)-Si(7)	108,3(5)	C(921)-Si(92)-Si(9)	114,0(5)
C(711)-Si(71)-Si(7)	112,7(5)	C(902)-C(901)-Si(9)	118,5(7)
C(712)-Si(71)-Si(7)	110,6(4)		

E.4.13 $K(Et_2O)_2Pb[Si(SiMe_3)_2Et]_3$ (13)**Tabelle E.4.37.** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **13** mit 0,5 Diethylether.

Summenformel	$C_{34}H_{94}KO_{2,50}Si_9Pb$
Molmasse	1042,19
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a
Metrik	a = 15,199(3) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 20,132(4) Å, $\beta = 93,13(3)^\circ$ c = 39,436(8) Å, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	12049(4) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1,149 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,072 mm ⁻¹
F(000)	4360
Kristallgröße	0,95 x 0,28 x 0,18 mm ³
Messbereich	2,27 < θ < 28,33° -20 ≤ h ≤ 20, -26 ≤ k ≤ 26, -51 ≤ l ≤ 52
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	79683 / 14995 [R(int) = 0,1332]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,33$	99,7 %
Max., min. Transmission	0,6078, 0,1584
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2
Daten / Restriktionen / Parameter	14995 / 3 / 423
GOF	1,026
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0545, wR2 = 0,1183
(alle Daten)	R1 = 0,1448, wR2 = 0,1455
Extinktionskoeffizient	0,00053(5)
Max./min. Differenzelektronendichte	3,484, -1,140 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0556, b = 0,00

Tabelle E.4.38. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² $\times 10^3$) von Verbindung **13** mit 0,5 Diethylether, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1)	-9411(1)	7147(1)	3629(1)	32(1)	
Si(1)	-9844(1)	6256(1)	3134(1)	38(1)	
Si(2)	-10178(1)	6647(1)	4180(1)	37(1)	
Si(3)	-10339(1)	8223(1)	3391(1)	38(1)	
Si(21)	-9067(1)	6023(1)	4473(1)	45(1)	
Si(22)	-11441(1)	5980(1)	4222(1)	46(1)	
Si(11)	-11253(2)	6124(1)	2856(1)	56(1)	
Si(31)	-11474(2)	8769(1)	3661(1)	54(1)	
Si(32)	-9165(1)	8982(1)	3382(1)	44(1)	
Si(12)	-8824(1)	6406(1)	2715(1)	41(1)	
K(1)	-7057(1)	7303(1)	3738(1)	73(1)	
O(5)	-6294(4)	8410(3)	4015(2)	77(2)	
O(4)	-5535(5)	6737(4)	3793(3)	116(3)	
C(123)	-9061(6)	7121(4)	2415(2)	61(2)	
C(122)	-8771(6)	5638(4)	2443(2)	58(2)	
C(131)	-8629(6)	5269(4)	3436(2)	64(3)	
C(121)	-7672(5)	6567(4)	2908(2)	54(2)	
C(111)	-12166(5)	6437(5)	3123(2)	72(3)	
C(112)	-11384(6)	6522(5)	2423(2)	73(3)	
C(113)	-11469(7)	5225(5)	2779(3)	89(4)	
C(212)	-9148(6)	5103(4)	4385(2)	58(2)	
C(221)	-12474(5)	6446(5)	4121(3)	67(3)	

C(231)	-9643(6)	7841(4)	4554(2)	64(2)	
C(211)	-7917(6)	6286(4)	4356(3)	71(3)	
C(222)	-11458(6)	5234(4)	3942(3)	68(3)	
C(213)	-9105(7)	6131(5)	4941(2)	74(3)	
C(223)	-11518(6)	5689(5)	4665(3)	75(3)	
C(311)	-11966(6)	9456(4)	3395(3)	73(3)	
C(321)	-9469(6)	9851(4)	3243(3)	81(3)	
C(322)	-8582(7)	9037(5)	3810(2)	72(3)	
C(312)	-11102(7)	9150(5)	4076(2)	82(3)	
C(323)	-8297(6)	8699(5)	3082(3)	73(3)	
C(331)	-10795(6)	8653(5)	2693(2)	68(3)	
C(313)	-12415(7)	8201(6)	3736(4)	109(5)	
C(13)	-9570(5)	5386(4)	3311(2)	52(2)	
C(23)	-10388(5)	7368(4)	4482(2)	49(2)	
C(33)	-10785(6)	8069(4)	2940(2)	55(2)	
C(41)	-5214(11)	6672(8)	4198(5)	134(6)	
C(44)	-5188(13)	6508(8)	3275(4)	146(8)	
C(43)	-4882(13)	6488(8)	3616(8)	230(15)	
C(42)	-4761(14)	7189(10)	4316(5)	177(8)	
C(51)	-6411(10)	8694(7)	4350(4)	116(5)	
C(53)	-5743(9)	8802(6)	3809(3)	106(4)	
C(54)	-5629(10)	8499(6)	3496(3)	122(5)	
C(52)	-6952(8)	8259(8)	4547(3)	125(5)	
kokkristallisierter Diethylether					
C(01)	2280(30)	11900(20)	4862(15)	294(12)	0,5
C(02)	1520(30)	11263(17)	4801(16)	294(12)	0,5
O(03)	1480(20)	10550(20)	4601(11)	294(12)	0,5
C(04)	940(40)	9940(20)	4755(17)	294(12)	0,5
C(05)	70(70)	9870(40)	5020(30)	294(12)	0,5

Tabelle E.4.39. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **13** mit 0,5 Diethylether.

Pb(1)-Si(1)	2,709(2)	O(4)-C(41)	1,649(18)
Pb(1)-Si(2)	2,713(2)	C(131)-C(13)	1,507(11)
Pb(1)-Si(3)	2,723(2)	C(231)-C(23)	1,494(11)
Pb(1)-K(1)	3,593(2)	C(331)-C(33)	1,528(11)
Si(1)-C(13)	1,922(8)	C(41)-C(42)	1,32(2)
Si(1)-Si(12)	2,345(3)	C(44)-C(43)	1,40(3)
Si(1)-Si(11)	2,366(3)	C(51)-C(52)	1,454(17)
Si(2)-C(23)	1,916(8)	C(53)-C(54)	1,395(15)
Si(2)-Si(22)	2,357(3)	C(01)-C(02)	1,73(5)
Si(2)-Si(21)	2,357(3)	C(02)-O(03)	1,63(4)
Si(3)-C(33)	1,894(9)	O(03)-C(04)	1,62(4)
Si(3)-Si(31)	2,349(3)	C(04)-C(05)	1,72(5)
Si(3)-Si(32)	2,351(3)	Si(1)-Pb(1)-Si(2)	103,53(6)
Si(21)-C(213)	1,865(9)	Si(1)-Pb(1)-Si(3)	100,17(7)
Si(21)-C(212)	1,888(8)	Si(2)-Pb(1)-Si(3)	109,50(6)
Si(21)-C(211)	1,906(9)	Si(1)-Pb(1)-K(1)	110,18(6)
Si(22)-C(223)	1,852(9)	Si(2)-Pb(1)-K(1)	113,94(6)
Si(22)-C(221)	1,854(9)	Si(3)-Pb(1)-K(1)	117,72(6)
Si(22)-C(222)	1,864(10)	C(13)-Si(1)-Si(12)	103,6(3)
Si(11)-C(113)	1,862(9)	C(13)-Si(1)-Si(11)	103,8(3)
Si(11)-C(112)	1,887(9)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	107,80(12)
Si(11)-C(111)	1,895(9)	C(13)-Si(1)-Pb(1)	107,6(3)
Si(31)-C(313)	1,867(10)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	106,15(9)
Si(31)-C(311)	1,868(9)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	125,91(11)
Si(31)-C(312)	1,870(10)	C(23)-Si(2)-Si(22)	102,9(3)
Si(32)-C(322)	1,867(10)	C(23)-Si(2)-Si(21)	103,8(3)
Si(32)-C(321)	1,884(9)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	103,08(11)
Si(32)-C(323)	1,904(9)	C(23)-Si(2)-Pb(1)	108,1(3)
Si(12)-C(122)	1,885(8)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	130,97(11)
Si(12)-C(123)	1,885(8)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	105,17(9)
Si(12)-C(121)	1,897(8)	C(33)-Si(3)-Si(31)	105,5(3)
K(1)-O(4)	2,578(8)	C(33)-Si(3)-Si(32)	109,0(3)
K(1)-O(5)	2,715(7)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	106,26(12)
K(1)-C(54)	3,412(12)	C(33)-Si(3)-Pb(1)	110,3(3)
K(1)-C(211)	3,492(10)	Si(31)-Si(3)-Pb(1)	126,53(11)
K(1)-C(41)	3,493(16)	Si(32)-Si(3)-Pb(1)	98,20(9)
O(5)-C(53)	1,435(12)	C(213)-Si(21)-C(212)	106,8(4)
O(5)-C(51)	1,460(14)	C(213)-Si(21)-C(211)	106,6(5)
O(4)-C(43)	1,34(2)	C(212)-Si(21)-C(211)	106,3(4)

C(213)-Si(21)-Si(2)	111,3(3)	O(4)-K(1)-C(54)	75,7(3)
C(212)-Si(21)-Si(2)	113,3(3)	O(5)-K(1)-C(54)	43,0(3)
C(211)-Si(21)-Si(2)	112,1(3)	O(4)-K(1)-C(211)	92,8(3)
C(223)-Si(22)-C(221)	105,5(4)	O(5)-K(1)-C(211)	111,6(2)
C(223)-Si(22)-C(222)	107,7(5)	C(54)-K(1)-C(211)	151,2(3)
C(221)-Si(22)-C(222)	107,2(4)	O(4)-K(1)-C(41)	26,4(4)
C(223)-Si(22)-Si(2)	109,9(3)	O(5)-K(1)-C(41)	77,1(3)
C(221)-Si(22)-Si(2)	112,3(3)	C(54)-K(1)-C(41)	84,1(4)
C(222)-Si(22)-Si(2)	113,7(3)	C(211)-K(1)-C(41)	75,2(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	104,9(5)	O(4)-K(1)-Pb(1)	148,7(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	106,6(5)	O(5)-K(1)-Pb(1)	121,36(16)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,5(4)	C(54)-K(1)-Pb(1)	132,3(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109,3(4)	C(211)-K(1)-Pb(1)	67,92(14)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,8(3)	C(41)-K(1)-Pb(1)	142,7(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,2(3)	C(53)-O(5)-C(51)	113,6(9)
C(313)-Si(31)-C(311)	104,9(5)	C(53)-O(5)-K(1)	118,2(7)
C(313)-Si(31)-C(312)	108,0(6)	C(51)-O(5)-K(1)	128,1(7)
C(311)-Si(31)-C(312)	106,3(4)	C(43)-O(4)-C(41)	106,6(15)
C(313)-Si(31)-Si(3)	111,9(4)	C(43)-O(4)-K(1)	143,9(15)
C(311)-Si(31)-Si(3)	112,0(3)	C(41)-O(4)-K(1)	109,5(8)
C(312)-Si(31)-Si(3)	113,2(3)	Si(21)-C(211)-K(1)	135,5(4)
C(322)-Si(32)-C(321)	107,7(5)	C(131)-C(13)-Si(1)	116,4(6)
C(322)-Si(32)-C(323)	105,6(5)	C(231)-C(23)-Si(2)	116,7(6)
C(321)-Si(32)-C(323)	105,3(5)	C(331)-C(33)-Si(3)	117,7(6)
C(322)-Si(32)-Si(3)	110,4(3)	C(42)-C(41)-O(4)	113,6(15)
C(321)-Si(32)-Si(3)	115,7(3)	C(42)-C(41)-K(1)	106,5(12)
C(323)-Si(32)-Si(3)	111,6(3)	O(4)-C(41)-K(1)	44,1(5)
C(122)-Si(12)-C(123)	106,4(4)	O(4)-C(43)-C(44)	105,8(17)
C(122)-Si(12)-C(121)	107,5(4)	C(52)-C(51)-O(5)	110,2(10)
C(123)-Si(12)-C(121)	105,2(4)	C(54)-C(53)-O(5)	111,4(10)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,1(3)	C(53)-C(54)-K(1)	87,1(7)
C(123)-Si(12)-Si(1)	115,4(3)	C(01)-C(02)-O(03)	136(4)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,8(3)	C(04)-O(03)-C(02)	119(3)
O(4)-K(1)-O(5)	88,1(3)	C(05)-C(04)-O(03)	135(4)

E.4.14 Sn[Si(SiMe₃)₃]₃ (14)Tabelle E.4.40. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **14** mit 0,5 Diethylether.

Summenformel	C ₂₉ H ₈₆ O _{0,50} Si ₁₂ Sn
Molmasse	898,75 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Metrik	a = 25,8622(17) Å, α = 90° b = 23,1648(15) Å, β = 111,031(4)° c = 19,3821(14) Å, γ = 90°
Zellvolumen	10838,2(13) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1,102 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,755 mm ⁻¹
F(000)	3856
Kristallgröße	0,870 x 0,380 x 0,170 mm ³
Messbereich	2,28 < θ < 28,31° -34 ≤ h ≤ 34, -16 ≤ k ≤ 30, -25 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	69207 / 26555 [R(int) = 0,1197]
Vollständigkeit bis θ = 28,31	98,4 %
Max./min. Transmission	0,84661, 0,78002
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	26555 / 0 / 766
GOF	0,725
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0503, wR2 = 0,0816
(alle Daten)	R1 = 0,1786, wR2 = 0,1013
Max./min. Differenzelektronendichte	0,800, -0,687 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0275, b = 0,00

Tabelle E.4.41. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung **14** mit 0,5 Diethylether, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Molekül A					
Sn(1)	1515(1)	3035(1)	2552(1)	29(1)	
Si(1)	2525(1)	3062(1)	3574(1)	33(1)	
Si(11)	2561(1)	2759(1)	4761(1)	40(1)	
C(111)	3155(2)	2260(2)	5175(3)	60(2)	
C(112)	1914(2)	2391(2)	4719(3)	69(2)	
C(113)	2656(2)	3376(2)	5419(2)	63(2)	
Si(12)	3003(1)	3957(1)	3782(1)	53(1)	
C(121)	3191(2)	4157(2)	2955(3)	91(2)	
C(122)	3667(2)	3888(3)	4599(3)	82(2)	
C(123)	2634(2)	4573(2)	4020(3)	76(2)	
Si(13)	3122(1)	2515(1)	3138(1)	51(1)	
C(131)	3151(2)	1714(2)	3303(3)	91(2)	
C(132)	2933(2)	2650(3)	2129(2)	77(2)	
C(133)	3868(2)	2725(2)	3600(3)	69(2)	
Si(2)	969(1)	4019(1)	2245(1)	37(1)	
Si(21)	57(1)	3989(1)	1362(1)	45(1)	
C(211)	-251(2)	4732(2)	1294(3)	73(2)	
C(212)	54(2)	3789(2)	421(2)	58(2)	
C(213)	-424(2)	3502(2)	1610(3)	70(2)	
Si(22)	1406(1)	4586(1)	1583(1)	55(1)	
C(221)	1644(2)	4092(2)	1008(3)	79(2)	

C(222)	2002(2)	5049(3)	2168(3)	111(3)
C(223)	940(2)	5139(2)	967(3)	83(2)
Si(23)	878(1)	4468(1)	3301(1)	62(1)
C(231)	1334(2)	4129(2)	4184(3)	76(2)
C(232)	1043(3)	5257(2)	3311(3)	110(3)
C(233)	159(2)	4417(3)	3323(3)	87(2)
Si(3)	926(1)	2072(1)	2326(1)	32(1)
Si(31)	320(1)	2015(1)	2997(1)	47(1)
C(311)	275(2)	2727(2)	3416(2)	54(2)
C(312)	-397(2)	1791(2)	2375(3)	75(2)
C(313)	564(2)	1475(2)	3778(3)	75(2)
Si(32)	465(1)	1962(1)	1028(1)	49(1)
C(321)	-235(2)	2292(2)	602(3)	69(2)
C(322)	325(2)	1188(2)	739(3)	92(2)
C(323)	927(2)	2272(3)	577(3)	79(2)
Si(33)	1470(1)	1226(1)	2588(1)	52(1)
C(331)	1012(2)	582(2)	2466(3)	94(2)
C(332)	1971(2)	1186(3)	3564(3)	82(2)
C(333)	1853(2)	1165(2)	1915(3)	74(2)
Molekül B				
Sn(2)	-3523(1)	3079(1)	2639(1)	28(1)
Si(4)	-3968(1)	4116(1)	2597(1)	31(1)
Si(41)	-3303(1)	4864(1)	2864(1)	41(1)
C(411)	-2710(2)	4769(2)	3763(2)	62(2)
C(412)	-3022(2)	4924(2)	2089(2)	55(2)
C(413)	-3617(2)	5580(2)	2944(3)	64(2)
Si(42)	-4508(1)	4364(1)	1345(1)	40(1)
C(421)	-4539(2)	5165(2)	1201(3)	63(2)
C(422)	-4178(2)	4035(2)	724(2)	51(2)
C(423)	-5257(2)	4163(2)	1000(3)	61(2)
Si(43)	-4439(1)	4219(1)	3447(1)	40(1)
C(431)	-4495(2)	3511(2)	3877(3)	55(2)
C(432)	-4060(2)	4706(2)	4244(3)	71(2)
C(433)	-5142(2)	4543(2)	2987(3)	65(2)
Si(5)	-4175(1)	2163(1)	2442(1)	29(1)
Si(51)	-4173(1)	1725(1)	3555(1)	35(1)
C(511)	-4079(2)	928(2)	3517(3)	55(2)
C(512)	-3627(2)	2025(2)	4388(2)	50(1)
C(513)	-4847(2)	1839(2)	3700(2)	53(2)
Si(52)	-3987(1)	1512(1)	1602(1)	42(1)
C(521)	-3769(2)	1954(2)	945(2)	58(2)
C(522)	-3473(2)	923(2)	2006(3)	64(2)
C(523)	-4613(2)	1089(2)	1038(3)	65(2)
Si(53)	-5102(1)	2405(1)	1721(1)	38(1)
C(531)	-5391(2)	3014(2)	2111(2)	52(1)
C(532)	-5152(2)	2612(2)	756(2)	51(2)
C(533)	-5573(2)	1772(2)	1654(3)	57(2)
Si(6)	-2455(1)	2950(1)	3422(1)	34(1)
Si(61)	-2173(1)	1983(1)	3367(1)	43(1)
C(611)	-2585(2)	1471(2)	3703(3)	54(2)
C(612)	-2223(2)	1791(2)	2399(3)	58(2)
C(613)	-1431(2)	1863(2)	3981(3)	68(2)
Si(62)	-2184(1)	3195(1)	4696(1)	44(1)
C(621)	-2768(2)	3537(2)	4908(3)	65(2)
C(622)	-1582(2)	3694(2)	4967(3)	67(2)
C(623)	-1961(2)	2552(2)	5316(3)	67(2)
Si(63)	-1941(1)	3427(1)	2791(1)	56(1)
C(631)	-1726(2)	4192(2)	3041(3)	75(2)
C(632)	-2351(2)	3392(2)	1781(3)	82(2)
C(633)	-1255(2)	3061(2)	2973(4)	100(2)
kokristallisierter Diethylether				
C(1)	-3233(3)	-685(3)	3959(4)	118(3)
C(2)	-3092(3)	-336(3)	4646(4)	88(2)
O(1)	-2582(2)	-57(2)	4774(2)	84(1)
C(3)	-2435(3)	332(3)	5348(4)	90(2)
C(4)	-1850(3)	514(3)	5524(3)	108(2)

Tabelle E.4.42. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **14** mit 0,5 Diethylether.

Sn(1)-Si(2)	2,6355(13)	Si(61)-C(613)	1,882(4)
Sn(1)-Si(3)	2,6486(13)	Si(61)-C(612)	1,887(5)
Sn(1)-Si(1)	2,6523(12)	Si(62)-C(622)	1,858(5)
Si(1)-Si(11)	2,3749(18)	Si(62)-C(623)	1,872(5)
Si(1)-Si(13)	2,3756(19)	Si(62)-C(621)	1,877(5)
Si(1)-Si(12)	2,373(2)	Si(63)-C(632)	1,863(5)
Si(11)-C(112)	1,855(5)	Si(63)-C(631)	1,868(5)
Si(11)-C(111)	1,858(4)	Si(63)-C(633)	1,880(5)
Si(11)-C(113)	1,872(5)	C(1)-C(2)	1,487(7)
Si(12)-C(123)	1,866(5)	C(2)-O(1)	1,409(6)
Si(12)-C(122)	1,878(5)	O(1)-C(3)	1,375(6)
Si(12)-C(121)	1,892(5)	C(3)-C(4)	1,486(7)
Si(13)-C(132)	1,865(5)	Si(2)-Sn(1)-Si(3)	117,51(4)
Si(13)-C(133)	1,877(4)	Si(2)-Sn(1)-Si(1)	116,93(4)
Si(13)-C(131)	1,878(6)	Si(3)-Sn(1)-Si(1)	119,80(4)
Si(2)-Si(21)	2,3656(18)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	112,45(7)
Si(2)-Si(23)	2,381(2)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,85(7)
Si(2)-Si(22)	2,386(2)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	99,21(7)
Si(21)-C(213)	1,864(5)	Si(11)-Si(1)-Sn(1)	113,77(6)
Si(21)-C(212)	1,880(5)	Si(13)-Si(1)-Sn(1)	108,30(6)
Si(21)-C(211)	1,882(5)	Si(12)-Si(1)-Sn(1)	117,46(6)
Si(22)-C(221)	1,850(5)	C(112)-Si(11)-C(111)	109,0(2)
Si(22)-C(223)	1,867(5)	C(112)-Si(11)-C(113)	106,1(2)
Si(22)-C(222)	1,886(5)	C(111)-Si(11)-C(113)	107,1(2)
Si(23)-C(231)	1,868(5)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111,80(17)
Si(23)-C(232)	1,875(6)	C(111)-Si(11)-Si(1)	110,00(16)
Si(23)-C(233)	1,879(5)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,61(17)
Si(3)-Si(33)	2,3586(18)	C(123)-Si(12)-C(122)	104,5(2)
Si(3)-Si(31)	2,3707(18)	C(123)-Si(12)-C(121)	109,3(3)
Si(3)-Si(32)	2,3788(19)	C(122)-Si(12)-C(121)	107,5(3)
Si(31)-C(311)	1,860(5)	C(123)-Si(12)-Si(1)	115,36(18)
Si(31)-C(312)	1,885(5)	C(122)-Si(12)-Si(1)	109,4(2)
Si(31)-C(313)	1,891(5)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110,34(18)
Si(32)-C(323)	1,859(5)	C(132)-Si(13)-C(133)	107,1(2)
Si(32)-C(321)	1,864(5)	C(132)-Si(13)-C(131)	108,8(3)
Si(32)-C(322)	1,874(5)	C(133)-Si(13)-C(131)	101,8(3)
Si(33)-C(331)	1,867(5)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108,91(18)
Si(33)-C(332)	1,873(5)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,39(17)
Si(33)-C(333)	1,906(5)	C(131)-Si(13)-Si(1)	117,25(18)
Sn(2)-Si(6)	2,6488(12)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	104,78(7)
Sn(2)-Si(5)	2,6495(12)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	99,79(7)
Sn(2)-Si(4)	2,6519(13)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	115,74(8)
Si(4)-Si(41)	2,3661(18)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	116,85(6)
Si(4)-Si(43)	2,3862(18)	Si(23)-Si(2)-Sn(1)	113,16(6)
Si(4)-Si(42)	2,3950(18)	Si(22)-Si(2)-Sn(1)	106,14(6)
Si(41)-C(411)	1,875(5)	C(213)-Si(21)-C(212)	109,3(2)
Si(41)-C(413)	1,877(5)	C(213)-Si(21)-C(211)	105,4(2)
Si(41)-C(412)	1,894(4)	C(212)-Si(21)-C(211)	107,7(2)
Si(42)-C(423)	1,865(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	114,53(17)
Si(42)-C(422)	1,869(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,41(16)
Si(42)-C(421)	1,873(5)	C(211)-Si(21)-Si(2)	108,05(17)
Si(43)-C(431)	1,870(5)	C(221)-Si(22)-C(223)	108,5(3)
Si(43)-C(433)	1,872(4)	C(221)-Si(22)-C(222)	109,8(3)
Si(43)-C(432)	1,879(5)	C(223)-Si(22)-C(222)	101,3(3)
Si(5)-Si(53)	2,3687(18)	C(221)-Si(22)-Si(2)	107,98(17)
Si(5)-Si(51)	2,3848(18)	C(223)-Si(22)-Si(2)	113,49(18)
Si(5)-Si(52)	2,3934(18)	C(222)-Si(22)-Si(2)	115,6(2)
Si(51)-C(512)	1,857(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	109,5(3)
Si(51)-C(511)	1,867(4)	C(231)-Si(23)-C(233)	104,9(2)
Si(51)-C(513)	1,880(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,5(3)
Si(52)-C(521)	1,871(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,30(17)
Si(52)-C(523)	1,872(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,0(2)
Si(52)-C(522)	1,869(5)	C(233)-Si(23)-Si(2)	113,32(18)
Si(53)-C(531)	1,878(5)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	107,27(7)
Si(53)-C(533)	1,880(4)	Si(33)-Si(3)-Si(32)	99,96(7)
Si(53)-C(532)	1,890(4)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	113,30(7)
Si(6)-Si(61)	2,3713(19)	Si(33)-Si(3)-Sn(1)	113,61(6)
Si(6)-Si(63)	2,3759(19)	Si(31)-Si(3)-Sn(1)	114,17(6)
Si(6)-Si(62)	2,3824(19)	Si(32)-Si(3)-Sn(1)	107,75(6)
Si(61)-C(611)	1,859(4)	C(311)-Si(31)-C(312)	108,8(2)

C(311)-Si(31)-C(313)	106,9(2)	Si(51)-Si(5)-Sn(2)	114,58(6)
C(312)-Si(31)-C(313)	107,4(2)	Si(52)-Si(5)-Sn(2)	109,21(6)
C(311)-Si(31)-Si(3)	110,38(16)	C(512)-Si(51)-C(511)	109,6(2)
C(312)-Si(31)-Si(3)	110,90(17)	C(512)-Si(51)-C(513)	106,0(2)
C(313)-Si(31)-Si(3)	112,35(17)	C(511)-Si(51)-C(513)	106,6(2)
C(323)-Si(32)-C(321)	108,6(2)	C(512)-Si(51)-Si(5)	112,39(15)
C(323)-Si(32)-C(322)	108,5(3)	C(511)-Si(51)-Si(5)	110,04(16)
C(321)-Si(32)-C(322)	102,0(2)	C(513)-Si(51)-Si(5)	112,00(15)
C(323)-Si(32)-Si(3)	107,09(16)	C(521)-Si(52)-C(523)	107,3(2)
C(321)-Si(32)-Si(3)	117,54(17)	C(521)-Si(52)-C(522)	110,0(2)
C(322)-Si(32)-Si(3)	112,8(2)	C(523)-Si(52)-C(522)	101,4(2)
C(331)-Si(33)-C(332)	105,4(3)	C(521)-Si(52)-Si(5)	107,53(16)
C(331)-Si(33)-C(333)	108,4(2)	C(523)-Si(52)-Si(5)	112,53(17)
C(332)-Si(33)-C(333)	110,3(2)	C(522)-Si(52)-Si(5)	117,55(17)
C(331)-Si(33)-Si(3)	109,48(19)	C(531)-Si(53)-C(533)	105,8(2)
C(332)-Si(33)-Si(3)	113,69(19)	C(531)-Si(53)-C(532)	108,2(2)
C(333)-Si(33)-Si(3)	109,35(17)	C(533)-Si(53)-C(532)	108,5(2)
Si(6)-Sn(2)-Si(5)	118,14(4)	C(531)-Si(53)-Si(5)	113,83(15)
Si(6)-Sn(2)-Si(4)	118,11(4)	C(533)-Si(53)-Si(5)	110,46(16)
Si(5)-Sn(2)-Si(4)	118,29(4)	C(532)-Si(53)-Si(5)	109,81(15)
Si(41)-Si(4)-Si(43)	106,63(7)	Si(61)-Si(6)-Si(63)	100,30(7)
Si(41)-Si(4)-Si(42)	99,22(7)	Si(61)-Si(6)-Si(62)	106,88(7)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	114,73(7)	Si(63)-Si(6)-Si(62)	114,35(7)
Si(41)-Si(4)-Sn(2)	112,56(6)	Si(61)-Si(6)-Sn(2)	110,77(6)
Si(43)-Si(4)-Sn(2)	113,15(6)	Si(63)-Si(6)-Sn(2)	108,34(6)
Si(42)-Si(4)-Sn(2)	109,73(6)	Si(62)-Si(6)-Sn(2)	115,17(6)
C(411)-Si(41)-C(413)	105,2(2)	C(611)-Si(61)-C(613)	105,5(2)
C(411)-Si(41)-C(412)	109,1(2)	C(611)-Si(61)-C(612)	110,8(2)
C(413)-Si(41)-C(412)	107,5(2)	C(613)-Si(61)-C(612)	106,5(2)
C(411)-Si(41)-Si(4)	113,88(16)	C(611)-Si(61)-Si(6)	111,30(15)
C(413)-Si(41)-Si(4)	111,30(17)	C(613)-Si(61)-Si(6)	111,83(17)
C(412)-Si(41)-Si(4)	109,62(15)	C(612)-Si(61)-Si(6)	110,68(16)
C(423)-Si(42)-C(422)	108,9(2)	C(622)-Si(62)-C(623)	106,3(2)
C(423)-Si(42)-C(421)	102,1(2)	C(622)-Si(62)-C(621)	109,6(2)
C(422)-Si(42)-C(421)	108,2(2)	C(623)-Si(62)-C(621)	106,4(2)
C(423)-Si(42)-Si(4)	117,15(16)	C(622)-Si(62)-Si(6)	110,21(17)
C(422)-Si(42)-Si(4)	108,61(15)	C(623)-Si(62)-Si(6)	112,60(17)
C(421)-Si(42)-Si(4)	111,50(17)	C(621)-Si(62)-Si(6)	111,54(17)
C(431)-Si(43)-C(433)	110,3(2)	C(632)-Si(63)-C(631)	108,5(3)
C(431)-Si(43)-C(432)	105,1(2)	C(632)-Si(63)-C(633)	108,7(3)
C(433)-Si(43)-C(432)	106,4(2)	C(631)-Si(63)-C(633)	101,9(2)
C(431)-Si(43)-Si(4)	111,12(16)	C(632)-Si(63)-Si(6)	107,92(17)
C(433)-Si(43)-Si(4)	111,18(16)	C(631)-Si(63)-Si(6)	118,45(17)
C(432)-Si(43)-Si(4)	112,52(16)	C(633)-Si(63)-Si(6)	110,94(18)
Si(53)-Si(5)-Si(51)	107,87(7)	O(1)-C(2)-C(1)	108,7(6)
Si(53)-Si(5)-Si(52)	99,05(7)	C(3)-O(1)-C(2)	114,4(5)
Si(51)-Si(5)-Si(52)	114,33(7)	O(1)-C(3)-C(4)	109,6(6)
Si(53)-Si(5)-Sn(2)	110,68(6)		

E.4.15 Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₄ (16)Tabelle E.4.43. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **16** mit 0,5 t-BuOMe.

Summenformel	C _{34,50} H ₉₈ O _{0,50} Si ₁₂ Pb
Molmasse	1065,40 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P4 ₂ /n
Metrik	a = 30,7334(16) Å, α = 90° b = 30,7334(16) Å, β = 90° c = 12,5547(7) Å, γ = 90°
Zellvolumen	11858,4(11) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1,194 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,110 mm ⁻¹
F(000)	4472
Kristallgröße	0,26 x 0,07 x 0,07 mm ³
Messbereich	2,48 < θ < 26,00° -37 ≤ h ≤ 19, -32 ≤ k ≤ 37, -15 z9 l ≤ 15
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	97253 / 11613 [R(int) = 0,3320]
Vollständigkeit bis θ = 26,00	99,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11613 / 9 / 431
GOF	0,945
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0738, wR2 = 0,1457
(alle Daten)	R1 = 0,1501, wR2 = 0,1772
Extinktionskoeffizient	0,0064(2)
Max./min. Differenzelektronendichte	1,865, -1,107 eÅ ⁻³

Tabelle E.4.44. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung **16** mit 0,5 t-BuOMe, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	8028(1)	5145(1)	9582(1)	32(1)	
Si(1)	8098(1)	5244(1)	7443(2)	37(1)	
Si(11)	7735(1)	4848(1)	6061(2)	49(1)	
C(111)	7965(5)	5063(5)	4753(9)	75(5)	
C(112)	7135(4)	4946(4)	6007(10)	63(4)	
C(113)	7836(4)	4250(4)	5998(10)	64(4)	
Si(12)	8844(1)	5235(1)	6939(3)	45(1)	
C(121)	8999(4)	4698(4)	6385(11)	67(4)	
C(122)	9203(4)	5361(4)	8094(11)	66(4)	
C(123)	8978(4)	5648(4)	5883(9)	56(3)	
C(13)	7852(4)	5816(3)	7397(9)	47(3)	
C(131)	7869(5)	6078(4)	6343(10)	70(4)	
Si(2)	8065(1)	5981(1)	10344(2)	38(1)	
Si(21)	7447(1)	6451(1)	10171(3)	53(1)	
C(211)	6888(4)	6201(4)	10033(12)	69(4)	
C(212)	7510(5)	6808(4)	8967(10)	71(4)	
C(213)	7405(4)	6821(4)	11361(11)	68(4)	
Si(22)	8648(1)	6449(1)	9831(3)	46(1)	
C(221)	8706(4)	6557(4)	8375(9)	54(3)	
C(222)	8566(4)	6993(4)	10507(9)	56(3)	
C(223)	9180(4)	6231(4)	10321(12)	76(4)	
C(23)	8209(5)	5824(4)	11779(8)	59(4)	
C(231)	8236(6)	6165(4)	12663(10)	88(5)	

Si(3)	7207(1)	4862(1)	10019(2)	38(1)	
Si(31)	6893(1)	5023(1)	11709(3)	55(1)	
C(311)	6279(4)	5112(5)	11579(11)	79(4)	
C(312)	6976(4)	4553(5)	12636(10)	73(4)	
C(313)	7111(5)	5511(5)	12458(11)	97(6)	
Si(32)	7039(1)	4112(1)	9771(3)	50(1)	
C(321)	7056(4)	3985(4)	8301(9)	59(3)	
C(322)	6458(4)	3996(5)	10189(11)	75(4)	
C(323)	7396(5)	3706(4)	10466(11)	78(4)	
C(33)	6935(4)	5140(4)	8830(9)	52(3)	
C(331)	6444(4)	5093(5)	8673(12)	76(4)	
Si(4)	8534(1)	4612(1)	10774(2)	42(1)	
Si(41)	8754(1)	4022(1)	9686(3)	53(1)	
C(411)	8764(5)	3488(4)	10389(11)	73(4)	
C(412)	8380(4)	3950(4)	8520(10)	67(4)	
C(413)	9319(4)	4134(5)	9183(12)	79(4)	
Si(42)	9163(1)	4821(1)	11766(3)	55(1)	
C(421)	9443(5)	4298(5)	12222(13)	97(5)	
C(422)	9038(5)	5125(6)	13034(11)	102(6)	
C(423)	9589(4)	5136(5)	11026(11)	70(4)	
C(43)	8118(4)	4457(4)	11848(9)	48(3)	
C(431)	8228(5)	4105(5)	12652(11)	81(4)	
kokristallisierter Ether (t-BuOMe)					
C(51)	7626(17)	2927(13)	7330(30)	160(20)	0,5
C(52)	7160(15)	2472(17)	8520(30)	160(20)	0,5
C(53)	7533(15)	2138(14)	6950(30)	136(17)	0,5
C(5)	7536(13)	2486(13)	7780(20)	142(13)	0,5
O(54)	7864(17)	2278(11)	8400(40)	290(30)	0,5
C(54)	8181(14)	2543(17)	8890(40)	190(20)	0,5

Tabelle E.4.45. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **16** 0,5 t-BuOMe.

Pb(1)-Si(4)	2,709(3)	C(13)-C(131)	1,551(15)
Pb(1)-Si(1)	2,711(3)	C(33)-C(331)	1,529(15)
Pb(1)-Si(3)	2,726(3)	C(43)-C(431)	1,519(15)
Pb(1)-Si(2)	2,743(3)	C(23)-C(231)	1,528(15)
Si(2)-C(23)	1,917(11)	C(51)-C(5)	1,492(17)
Si(2)-Si(22)	2,386(4)	C(52)-C(5)	1,480(18)
Si(2)-Si(21)	2,396(4)	C(53)-C(5)	1,495(17)
Si(3)-C(33)	1,913(11)	C(5)-O(54)	1,421(10)
Si(3)-Si(32)	2,382(4)	O(54)-C(54)	1,411(10)
Si(3)-Si(31)	2,383(4)	Si(4)-Pb(1)-Si(1)	124,71(9)
Si(12)-C(121)	1,855(12)	Si(4)-Pb(1)-Si(3)	103,15(9)
Si(12)-C(122)	1,862(13)	Si(1)-Pb(1)-Si(3)	107,99(9)
Si(12)-C(123)	1,880(11)	Si(4)-Pb(1)-Si(2)	110,48(9)
Si(12)-Si(1)	2,379(4)	Si(1)-Pb(1)-Si(2)	103,68(9)
Si(11)-C(113)	1,864(12)	Si(3)-Pb(1)-Si(2)	105,49(9)
Si(11)-C(112)	1,868(12)	C(23)-Si(2)-Si(22)	103,4(4)
Si(11)-C(111)	1,908(13)	C(23)-Si(2)-Si(21)	114,8(4)
Si(11)-Si(1)	2,397(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	101,94(16)
Si(31)-C(312)	1,873(14)	C(23)-Si(2)-Pb(1)	95,9(4)
Si(31)-C(313)	1,893(14)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	120,09(14)
Si(31)-C(311)	1,911(13)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	120,04(14)
Si(1)-C(13)	1,913(11)	C(33)-Si(3)-Si(32)	103,7(4)
Si(22)-C(221)	1,867(11)	C(33)-Si(3)-Si(31)	115,1(4)
Si(22)-C(223)	1,872(14)	Si(32)-Si(3)-Si(31)	103,29(17)
Si(22)-C(222)	1,892(12)	C(33)-Si(3)-Pb(1)	96,0(4)
Si(21)-C(212)	1,878(13)	Si(32)-Si(3)-Pb(1)	118,87(14)
Si(21)-C(213)	1,883(12)	Si(31)-Si(3)-Pb(1)	119,20(14)
Si(21)-C(211)	1,889(13)	C(121)-Si(12)-C(122)	109,0(6)
Si(41)-C(411)	1,862(13)	C(121)-Si(12)-C(123)	106,3(6)
Si(41)-C(412)	1,875(13)	C(122)-Si(12)-C(123)	106,2(6)
Si(41)-C(413)	1,879(14)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,0(4)
Si(41)-Si(4)	2,370(5)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111,1(5)
Si(32)-C(323)	1,876(14)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112,9(4)
Si(32)-C(321)	1,888(11)	C(113)-Si(11)-C(112)	108,8(6)
Si(32)-C(322)	1,896(12)	C(113)-Si(11)-C(111)	104,0(6)
Si(4)-C(43)	1,920(11)	C(112)-Si(11)-C(111)	106,2(6)
Si(4)-Si(42)	2,388(5)	C(113)-Si(11)-Si(1)	117,0(4)
Si(42)-C(423)	1,873(13)	C(112)-Si(11)-Si(1)	113,8(4)
Si(42)-C(422)	1,887(15)	C(111)-Si(11)-Si(1)	105,9(4)
Si(42)-C(421)	1,911(14)	C(312)-Si(31)-C(313)	104,7(7)

C(312)-Si(31)-C(311)	107,3(6)	C(323)-Si(32)-C(321)	107,5(6)
C(313)-Si(31)-C(311)	106,2(7)	C(323)-Si(32)-C(322)	107,3(7)
C(312)-Si(31)-Si(3)	109,7(4)	C(321)-Si(32)-C(322)	105,0(6)
C(313)-Si(31)-Si(3)	117,6(5)	C(323)-Si(32)-Si(3)	117,2(5)
C(311)-Si(31)-Si(3)	110,7(4)	C(321)-Si(32)-Si(3)	108,8(4)
C(13)-Si(1)-Si(12)	112,6(4)	C(322)-Si(32)-Si(3)	110,4(5)
C(13)-Si(1)-Si(11)	105,1(4)	C(43)-Si(4)-Si(41)	113,9(4)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	104,51(16)	C(43)-Si(4)-Si(42)	103,9(4)
C(13)-Si(1)-Pb(1)	95,9(4)	Si(41)-Si(4)-Si(42)	105,97(17)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	109,81(13)	C(43)-Si(4)-Pb(1)	99,0(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	128,50(14)	Si(41)-Si(4)-Pb(1)	107,97(14)
C(221)-Si(22)-C(223)	107,5(6)	Si(42)-Si(4)-Pb(1)	126,21(16)
C(221)-Si(22)-C(222)	107,1(5)	C(423)-Si(42)-C(422)	107,7(7)
C(223)-Si(22)-C(222)	106,5(6)	C(423)-Si(42)-C(421)	105,6(7)
C(221)-Si(22)-Si(2)	116,4(4)	C(422)-Si(42)-C(421)	104,8(8)
C(223)-Si(22)-Si(2)	110,6(5)	C(423)-Si(42)-Si(4)	116,5(4)
C(222)-Si(22)-Si(2)	108,2(4)	C(422)-Si(42)-Si(4)	114,1(5)
C(212)-Si(21)-C(213)	107,0(6)	C(421)-Si(42)-Si(4)	107,2(5)
C(212)-Si(21)-C(211)	104,9(7)	C(131)-C(13)-Si(1)	119,4(9)
C(213)-Si(21)-C(211)	104,9(6)	C(331)-C(33)-Si(3)	119,4(9)
C(212)-Si(21)-Si(2)	110,0(4)	C(431)-C(43)-Si(4)	119,7(9)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,3(5)	C(231)-C(23)-Si(2)	121,5(9)
C(211)-Si(21)-Si(2)	119,0(4)	O(54)-C(5)-C(52)	102(3)
C(411)-Si(41)-C(412)	106,1(6)	O(54)-C(5)-C(53)	93(3)
C(411)-Si(41)-C(413)	107,8(7)	C(52)-C(5)-C(53)	114,1(18)
C(412)-Si(41)-C(413)	109,0(7)	O(54)-C(5)-C(51)	119(3)
C(411)-Si(41)-Si(4)	114,0(5)	C(52)-C(5)-C(51)	114,0(18)
C(412)-Si(41)-Si(4)	111,4(4)	C(53)-C(5)-C(51)	112,8(16)
C(413)-Si(41)-Si(4)	108,5(5)	C(54)-O(54)-C(5)	117,8(12)

E.4.16 [(Me₃Si)₃Si]₂Pb-THF (17)Tabelle E.4.46. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **17** mit Tetrahydrofuran.

Summenformel	C ₂₆ H ₇₀ O ₂ Si ₆ Pb
Molmasse	846,73 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Metrik	a = 9,5889(6) Å, α = 90° b = 20,0985(13) Å, β = 90° c = 23,0470(16) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4441,7(5) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,266 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,033 mm ⁻¹
F(000)	1744
Kristallgröße	0,70 x 0,30 x 0,30 mm ³
Messbereich	2,30 < θ < 28,29° -12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -30 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	54705 / 10975 [R(int) = 0,1034]
Vollständigkeit bis θ = 28,29	99,6 %
Max., min. Transmission	0,3775, 0,1646
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	10975 / 50 / 344
GOF	0,867
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0377, wR2 = 0,0748
(alle Daten)	R1 = 0,0757, wR2 = 0,0832
Max./min. Differenzelektronendichte	1,055, -1,465 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0360, b = 0,00
verfeinert als Inversionszwilling	Flack-Parameter: 0,249(5)

Tabelle E.4.47. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung **17** mit Tetrahydrofuran, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	3436(1)	108(1)	1362(1)	50(1)	
O(1)	3124(6)	407(3)	2421(2)	83(2)	
C(11)	1837(10)	550(4)	2683(3)	87(3)	
C(12)	2160(11)	834(6)	3273(4)	116(3)	
C(13)	3628(15)	1032(5)	3230(4)	134(4)	
C(14)	4242(10)	656(6)	2772(5)	132(4)	
Si(1)	1446(2)	996(1)	999(1)	46(1)	
Si(11)	2434(2)	2023(1)	1278(1)	58(1)	
C(111)	4397(7)	1952(3)	1315(4)	92(3)	
C(112)	2053(7)	2728(3)	752(3)	74(2)	
C(113)	1827(10)	2308(4)	1993(3)	89(2)	
Si(12)	-975(2)	1099(1)	1151(1)	55(1)	
C(121)	-1490(8)	979(4)	1914(3)	81(2)	
C(122)	-1520(8)	1970(3)	964(3)	76(2)	
C(123)	-2021(7)	518(4)	702(4)	93(3)	
Si(13)	1850(2)	959(1)	-7(1)	62(1)	
C(131)	1395(11)	125(4)	-307(3)	114(3)	
C(132)	3750(8)	1131(5)	-188(4)	101(3)	
C(133)	772(8)	1561(4)	-426(3)	86(2)	
Si(2)	2446(2)	-1162(1)	1449(1)	48(1)	
Si(21)	108(2)	-1457(1)	1321(1)	58(1)	

C(211)	-1019(8)	-994(4)	1835(4)	93(3)	
C(212)	-232(8)	-2363(3)	1442(4)	93(3)	
C(213)	-436(8)	-1263(5)	558(3)	100(3)	
Si(22)	3800(2)	-1707(1)	744(1)	79(1)	
C(221)	3658(19)	-1362(8)	12(5)	149(7)	0,72606(1025)
C(222)	5646(11)	-1794(10)	976(7)	160(7)	0,72606(1025)
C(223)	3155(16)	-2618(5)	671(6)	128(5)	0,72606(1025)
Si(23)	3191(2)	-1590(1)	2343(1)	63(1)	
C(231)	3252(10)	-2530(3)	2336(3)	93(2)	
C(232)	1989(10)	-1369(5)	2941(3)	103(3)	
C(233)	4988(9)	-1279(5)	2537(4)	102(3)	
C(241)	5230(30)	-1087(12)	488(12)	85(10)	0,27394(1025)
C(242)	4870(40)	-2433(13)	961(15)	124(13)	0,27394(1025)
C(243)	2950(30)	-1928(13)	39(9)	75(8)	0,27394(1025)
kokristallisiertes THF					
C(2)	-886(15)	182(8)	3404(6)	102(5)	0,8 x 0,55305(1270)
C(21)	-1800(30)	-409(9)	3435(10)	148(8)	0,8 x 0,55305(1270)
C(22)	-2690(20)	-284(9)	3942(8)	137(8)	0,8 x 0,55305(1270)
C(23)	-2710(30)	451(11)	4017(13)	167(11)	0,8 x 0,55305(1270)
C(24)	-1440(20)	697(8)	3708(11)	154(7)	0,8 x 0,55305(1270)
O(2)	-886(15)	182(8)	3404(6)	102(5)	0,2 x 0,55305(1270)
O(21)	-1800(30)	-409(9)	3435(10)	148(8)	0,2 x 0,55305(1270)
O(22)	-2690(20)	-284(9)	3942(8)	137(8)	0,2 x 0,55305(1270)
O(23)	-2710(30)	451(11)	4017(13)	167(11)	0,2 x 0,55305(1270)
O(24)	-1440(20)	697(8)	3708(11)	154(7)	0,2 x 0,55305(1270)
C(3)	-2110(40)	548(13)	4186(9)	162(13)	0,8 x 0,44695(1270)
C(31)	-2500(30)	652(12)	3558(10)	152(10)	0,8 x 0,44695(1270)
C(32)	-2370(40)	-55(16)	3355(13)	250(20)	0,8 x 0,44695(1270)
C(33)	-1200(30)	-345(12)	3727(13)	152(12)	0,8 x 0,44695(1270)
C(34)	-1060(40)	120(20)	4209(14)	340(30)	0,8 x 0,44695(1270)
O(3)	-2110(40)	548(13)	4186(9)	162(13)	0,8 x 0,44695(1270)
O(31)	-2500(30)	652(12)	3558(10)	152(10)	0,2 x 0,44695(1270)
O(32)	-2370(40)	-55(16)	3355(13)	250(20)	0,2 x 0,44695(1270)
O(33)	-1200(30)	-345(12)	3727(13)	152(12)	0,2 x 0,44695(1270)
O(34)	-1060(40)	120(20)	4209(14)	340(30)	0,2 x 0,44695(1270)

Tabelle E.4.48. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **17** mit Tetrahydrofuran.

Pb(1)-O(1)	2,531(5)	Si(23)-C(231)	1,889(7)
Pb(1)-Si(2)	2,7318(15)	C(2)-C(24)	1,357(19)
Pb(1)-Si(1)	2,7434(16)	C(2)-C(21)	1,476(18)
O(1)-C(11)	1,404(10)	C(21)-C(22)	1,470(17)
O(1)-C(14)	1,434(9)	C(22)-C(23)	1,487(17)
C(11)-C(12)	1,508(11)	C(23)-C(24)	1,496(18)
C(12)-C(13)	1,466(15)	C(3)-C(34)	1,32(2)
C(13)-C(14)	1,425(14)	C(3)-C(31)	1,508(19)
Si(1)-Si(13)	2,352(2)	C(31)-C(32)	1,50(2)
Si(1)-Si(12)	2,357(2)	C(32)-C(33)	1,530(19)
Si(1)-Si(11)	2,359(2)	C(33)-C(34)	1,46(2)
Si(11)-C(113)	1,838(8)	O(1)-Pb(1)-Si(2)	96,30(13)
Si(11)-C(111)	1,889(7)	O(1)-Pb(1)-Si(1)	93,32(12)
Si(11)-C(112)	1,901(6)	Si(2)-Pb(1)-Si(1)	112,89(5)
Si(12)-C(121)	1,840(7)	C(11)-O(1)-C(14)	110,1(6)
Si(12)-C(123)	1,856(8)	C(11)-O(1)-Pb(1)	124,5(4)
Si(12)-C(122)	1,878(7)	C(14)-O(1)-Pb(1)	122,6(6)
Si(13)-C(133)	1,861(7)	O(1)-C(11)-C(12)	106,5(7)
Si(13)-C(131)	1,866(8)	C(13)-C(12)-C(11)	103,8(8)
Si(13)-C(132)	1,900(8)	C(14)-C(13)-C(12)	107,7(8)
Si(2)-Si(21)	2,337(2)	C(13)-C(14)-O(1)	107,1(8)
Si(2)-Si(23)	2,346(2)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,19(9)
Si(2)-Si(22)	2,349(3)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	103,35(9)
Si(21)-C(211)	1,854(8)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	106,16(9)
Si(21)-C(212)	1,871(7)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	99,53(7)
Si(21)-C(213)	1,876(8)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	134,13(8)
Si(22)-C(221)	1,830(11)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	101,90(7)
Si(22)-C(242)	1,853(18)	C(113)-Si(11)-C(111)	107,4(4)
Si(22)-C(222)	1,857(11)	C(113)-Si(11)-C(112)	106,2(4)
Si(22)-C(243)	1,874(17)	C(111)-Si(11)-C(112)	106,0(4)
Si(22)-C(223)	1,939(11)	C(113)-Si(11)-Si(1)	113,0(3)
Si(22)-C(241)	1,947(18)	C(111)-Si(11)-Si(1)	110,3(2)
Si(23)-C(232)	1,850(8)	C(112)-Si(11)-Si(1)	113,6(2)

Si(23)-C(233)	1,886(8)	C(121)-Si(12)-C(123)	107,8(4)
C(121)-Si(12)-C(122)	105,5(3)	C(242)-Si(22)-C(223)	57,1(12)
C(123)-Si(12)-C(122)	108,0(4)	C(222)-Si(22)-C(223)	103,9(8)
C(121)-Si(12)-Si(1)	113,3(3)	C(243)-Si(22)-C(223)	64,0(8)
C(123)-Si(12)-Si(1)	113,2(2)	C(221)-Si(22)-C(241)	62,0(9)
C(122)-Si(12)-Si(1)	108,7(2)	C(242)-Si(22)-C(241)	101,2(13)
C(133)-Si(13)-C(131)	105,2(4)	C(222)-Si(22)-C(241)	58,3(10)
C(133)-Si(13)-C(132)	107,5(4)	C(243)-Si(22)-C(241)	101,3(11)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,8(4)	C(223)-Si(22)-C(241)	143,4(9)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,5(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	114,8(4)
C(131)-Si(13)-Si(1)	110,8(3)	C(242)-Si(22)-Si(2)	119,1(11)
C(132)-Si(13)-Si(1)	111,6(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,8(5)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	108,08(9)	C(243)-Si(22)-Si(2)	118,0(8)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,95(10)	C(223)-Si(22)-Si(2)	108,9(4)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	105,56(10)	C(241)-Si(22)-Si(2)	107,5(8)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	124,09(7)	C(232)-Si(23)-C(233)	108,2(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	107,55(7)	C(232)-Si(23)-C(231)	105,4(4)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	101,13(8)	C(233)-Si(23)-C(231)	107,8(4)
C(211)-Si(21)-C(212)	106,9(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,1(3)
C(211)-Si(21)-C(213)	109,5(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,4(3)
C(212)-Si(21)-C(213)	107,1(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,6(3)
C(211)-Si(21)-Si(2)	110,6(3)	C(24)-C(2)-C(21)	111,0(12)
C(212)-Si(21)-Si(2)	113,2(3)	C(22)-C(21)-C(2)	104,2(13)
C(213)-Si(21)-Si(2)	109,4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	105,6(15)
C(221)-Si(22)-C(242)	126,0(12)	C(22)-C(23)-C(24)	105,2(14)
C(221)-Si(22)-C(222)	111,8(7)	C(2)-C(24)-C(23)	108,1(13)
C(242)-Si(22)-C(222)	47,2(11)	C(34)-C(3)-C(31)	108,4(19)
C(221)-Si(22)-C(243)	42,0(9)	C(32)-C(31)-C(3)	98,4(16)
C(242)-Si(22)-C(243)	106,8(13)	C(31)-C(32)-C(33)	104(2)
C(222)-Si(22)-C(243)	130,0(9)	C(34)-C(33)-C(32)	104,2(16)
C(221)-Si(22)-C(223)	104,7(7)	C(3)-C(34)-C(33)	108,5(16)

E.4.17 [(Me₃Si)₃Si]₂Pb-NH₃-THF (18-THF)

Tabelle E.4.49. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 18-THF.

Summenformel	C ₂₂ H ₆₅ NOSi ₈ Pb
Molmasse	791,66 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Metrik	a = 12,5055(15) Å, α = 90° b = 17,917(2) Å, β = 90° c = 18,616(2) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4171,1(9) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,261 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,289 mm ⁻¹
F(000)	1624
Messbereich	2,27 < θ < 25,69°, -15 ≤ h ≤ 9, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	23005 / 7875 [R(int) = 0,0609]
Vollständigkeit bis θ = 25,69	99,4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	7875 / 3 / 346
GOF	0,903
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0376, wR2 = 0,0660
(alle Daten)	R1 = 0,0736, wR2 = 0,0781
Max./min, Differenzelektronendichte	0,710, -0,398 eÅ ⁻³
Flack-Parameter	0,003(6)
Wichtungsfaktoren	a = 0,0000, b = 0,00
N-H verfeinert mit Restriktion SADI	

Tabelle E.4.50. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung 18-THF, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	43(1)	9171(1)	4785(1)	39(1)	
Si(1)	928(1)	10560(1)	4674(1)	30(1)	
Si(11)	2186(2)	10486(1)	3751(1)	43(1)	
C(111)	3408(7)	11067(5)	3905(5)	82(3)	
C(112)	1616(7)	10785(5)	2870(4)	72(3)	
C(113)	2622(7)	9489(5)	3657(5)	66(3)	
Si(12)	1940(2)	10571(1)	5734(1)	42(1)	
C(121)	3019(6)	9860(4)	5710(5)	67(3)	
C(122)	2595(7)	11501(5)	5899(5)	70(3)	
C(123)	1108(7)	10352(5)	6539(4)	78(3)	
Si(13)	-52(2)	11671(1)	4600(1)	39(1)	
C(131)	823(6)	12532(4)	4630(5)	74(3)	
C(132)	-999(7)	11726(4)	5384(4)	70(3)	
C(133)	-827(7)	11711(4)	3732(4)	68(3)	
Si(2)	-1617(2)	8963(1)	3837(1)	41(1)	
Si(21)	-1250(2)	9118(2)	2610(1)	55(1)	
C(211)	139(9)	8850(5)	2383(4)	82(3)	
C(212)	-1449(9)	10102(5)	2301(5)	96(4)	
C(213)	-2131(9)	8511(6)	2036(5)	106(5)	
Si(22)	-1773(2)	7667(1)	4015(1)	58(1)	
C(221)	-3000(7)	7251(5)	3578(5)	81(3)	

C(222)	-568(7)	7189(4)	3658(5)	76(3)
C(223)	-1853(8)	7454(5)	4995(5)	86(3)
Si(23)	-3308(2)	9481(2)	4073(2)	69(1)
C(231)	-3941(8)	9020(7)	4879(6)	122(5)
C(232)	-4232(8)	9340(7)	3298(7)	139(7)
C(233)	-3275(7)	10502(5)	4256(6)	115(6)
N(1)	-1245(7)	9629(5)	5718(5)	64(2)
O(1)	-1466(7)	8573(4)	6908(4)	99(2)
C(2)	-2218(10)	7993(8)	7005(7)	116(5)
C(3)	-1588(14)	7364(7)	7269(8)	149(6)
C(4)	-714(11)	7721(7)	7682(8)	135(5)
C(5)	-562(10)	8433(7)	7316(8)	120(5)

Tabelle E.4.51. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **18-THF**.

Pb(1)-N(1)	2,507(9)	C(113)-Si(11)-Si(1)	108,6(3)
Pb(1)-Si(1)	2,7330(17)	C(121)-Si(12)-C(123)	106,3(4)
Pb(1)-Si(2)	2,749(2)	C(121)-Si(12)-C(122)	107,2(4)
Si(1)-Si(11)	2,334(3)	C(123)-Si(12)-C(122)	107,3(4)
Si(1)-Si(13)	2,341(2)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111,5(3)
Si(1)-Si(12)	2,343(3)	C(123)-Si(12)-Si(1)	111,9(3)
Si(11)-C(112)	1,867(8)	C(122)-Si(12)-Si(1)	112,3(3)
Si(11)-C(111)	1,872(9)	C(132)-Si(13)-C(133)	109,8(4)
Si(11)-C(113)	1,876(8)	C(132)-Si(13)-C(131)	107,3(4)
Si(12)-C(121)	1,856(7)	C(133)-Si(13)-C(131)	107,0(4)
Si(12)-C(123)	1,867(9)	C(132)-Si(13)-Si(1)	109,2(2)
Si(12)-C(122)	1,882(8)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,6(2)
Si(13)-C(132)	1,883(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	112,9(3)
Si(13)-C(133)	1,886(8)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	108,09(12)
Si(13)-C(131)	1,892(8)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	105,60(11)
Si(2)-Si(21)	2,346(3)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	106,79(12)
Si(2)-Si(23)	2,351(3)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	117,50(9)
Si(2)-Si(22)	2,355(3)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	120,41(10)
Si(21)-C(211)	1,851(10)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	96,08(9)
Si(21)-C(212)	1,871(9)	C(211)-Si(21)-C(212)	107,3(5)
Si(21)-C(213)	1,881(9)	C(211)-Si(21)-C(213)	105,7(5)
Si(22)-C(222)	1,855(9)	C(212)-Si(21)-C(213)	107,0(5)
Si(22)-C(223)	1,868(9)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,0(3)
Si(22)-C(221)	1,890(8)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,6(3)
Si(23)-C(233)	1,862(9)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111,8(4)
Si(23)-C(232)	1,865(11)	C(222)-Si(22)-C(223)	107,4(4)
Si(23)-C(231)	1,888(11)	C(222)-Si(22)-C(221)	108,9(4)
O(1)-C(5)	1,386(13)	C(223)-Si(22)-C(221)	107,2(4)
O(1)-C(2)	1,412(12)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,7(3)
C(2)-C(3)	1,460(17)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110,1(3)
C(3)-C(4)	1,482(17)	C(221)-Si(22)-Si(2)	113,3(3)
C(4)-C(5)	1,459(14)	C(233)-Si(23)-C(232)	106,8(5)
N(1)-H(3)	0,89(5)	C(233)-Si(23)-C(231)	107,1(5)
N(1)-H(2)	0,90(5)	C(232)-Si(23)-C(231)	107,2(5)
N(1)-H(1)	0,90(5)	C(233)-Si(23)-Si(2)	113,7(3)
N(1)-Pb(1)-Si(1)	90,8(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,1(4)
N(1)-Pb(1)-Si(2)	90,2(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,7(4)
Si(1)-Pb(1)-Si(2)	112,34(6)	C(5)-O(1)-C(2)	109,9(9)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	110,99(10)	O(1)-C(2)-C(3)	104,6(11)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,85(10)	C(2)-C(3)-C(4)	103,9(10)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,99(10)	C(5)-C(4)-C(3)	103,3(11)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	106,05(8)	O(1)-C(5)-C(4)	108,0(11)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	124,53(9)	Pb(1)-N(1)-H(3)	117(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	99,34(8)	Pb(1)-N(1)-H(2)	104(5)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,6(4)	H(3)-N(1)-H(2)	107(5)
C(112)-Si(11)-C(113)	107,6(4)	Pb(1)-N(1)-H(1)	113(8)
C(111)-Si(11)-C(113)	107,8(4)	H(3)-N(1)-H(1)	108(5)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,9(3)	H(2)-N(1)-H(1)	107(5)
C(111)-Si(11)-Si(1)	113,9(3)		

E.4.18 [(Me₃Si)₃Si]₂Pb-NH₃-Toluol-H₃N-Pb[Si(SiMe₃)₃]₂ (18-Toluol)

Tabelle E.4.52. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 18-Toluol.

Summenformel	C ₄₃ H ₁₂₂ N ₂ Pb ₂ Si ₁₆
Molmasse	1531,25 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 9,6231(4) Å, α = 86,734(2)° b = 12,6074(5) Å, β = 83,011(2)° c = 34,5337(13) Å, γ = 72,747(2)°
Zellvolumen	3970,5(3) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,281 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4,502 mm ⁻¹
F(000)	1564
Messbereich	2,37 < θ < 30,60° -13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 16, -49 ≤ l ≤ 45
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	67768 / 23209 [R(int) = 0,0524]
Vollständigkeit bis θ = 30,60	95,0 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	23209 / 111 / 634
GOF	0,995
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0418, wR2 = 0,0797
(alle Daten)	R1 = 0,0829, wR2 = 0,0897
Max./min. Differenzelektronendichte	2,153, -1,408 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0361, b = 0,00

Tabelle E.4.53. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung 18-Toluol, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	-14978(1)	5392(1)	3997(1)	36(1)	
N(1)	-13809(5)	6189(4)	3408(1)	74(2)	
Si(1)	-15983(1)	4220(1)	3500(1)	29(1)	
Si(11)	-16028(1)	4661(1)	2831(1)	38(1)	
C(111)	-16996(6)	6155(4)	2721(2)	58(1)	
C(112)	-14146(5)	4392(4)	2574(1)	58(1)	
C(113)	-16916(7)	3758(5)	2594(2)	68(2)	
Si(12)	-14078(1)	2552(1)	3530(1)	40(1)	
C(121)	-12259(5)	2829(4)	3429(2)	59(1)	
C(122)	-14150(6)	1924(4)	4034(2)	69(2)	
C(123)	-14076(6)	1474(4)	3173(2)	70(2)	
Si(13)	-18120(1)	3768(1)	3744(1)	39(1)	
C(131)	-18136(5)	2391(4)	3565(2)	61(1)	
C(132)	-19815(5)	4841(4)	3602(2)	60(1)	
C(133)	-18250(6)	3647(5)	4288(2)	70(2)	
Si(2)	-16945(1)	7405(1)	4187(1)	30(1)	
Si(21)	-18425(1)	8619(1)	3764(1)	37(1)	
C(211)	-19545(6)	7923(5)	3524(2)	61(1)	
C(212)	-19740(6)	9843(4)	4027(2)	65(2)	
C(213)	-17270(6)	9151(4)	3373(2)	59(1)	
Si(22)	-15409(1)	8331(1)	4409(1)	40(1)	
C(221)	-13877(5)	8405(5)	4029(2)	61(1)	
C(222)	-16388(6)	9798(4)	4555(2)	70(2)	

C(223)	-14532(6)	7557(4)	4836(2)	61(1)	
Si(23)	-18436(1)	7046(1)	4739(1)	39(1)	
C(231)	-17433(6)	5792(4)	5012(2)	62(1)	
C(232)	-19033(6)	8226(4)	5089(2)	67(2)	
C(233)	-20125(5)	6826(5)	4591(2)	63(1)	
Pb(2)	-7298(1)	8542(1)	1537(1)	34(1)	
N(2)	-9274(4)	7769(3)	1861(1)	61(1)	
Si(3)	-7029(1)	7363(1)	878(1)	29(1)	
Si(31)	-8999(1)	7301(1)	551(1)	38(1)	
C(311)	-8397(6)	6441(5)	103(2)	77(2)	
C(312)	-10037(6)	8729(4)	399(2)	63(1)	
C(313)	-10283(5)	6692(5)	879(2)	65(2)	
Si(32)	-5841(1)	5571(1)	1107(1)	40(1)	
C(321)	-4102(6)	5552(5)	1296(2)	84(2)	
C(322)	-5429(6)	4482(4)	724(2)	66(2)	
C(323)	-6977(6)	5123(4)	1528(2)	66(2)	
Si(33)	-5254(1)	7898(1)	447(1)	37(1)	
C(331)	-3741(6)	6681(4)	241(2)	62(1)	
C(332)	-4408(5)	8747(4)	723(2)	55(1)	
C(333)	-6047(6)	8736(5)	18(2)	64(1)	
Si(4)	-9331(1)	10604(1)	1536(1)	30(1)	
Si(41)	-11824(1)	10949(1)	1451(1)	37(1)	
C(411)	-12221(5)	11457(4)	945(1)	59(1)	
C(412)	-12465(5)	9692(4)	1555(2)	71(2)	
C(413)	-13029(5)	12053(5)	1789(2)	67(2)	
Si(42)	-9189(1)	11056(1)	2180(1)	43(1)	
C(421)	-10015(6)	12570(4)	2286(2)	68(2)	
C(422)	-7239(5)	10709(5)	2290(2)	68(2)	
C(423)	-10113(7)	10234(5)	2528(2)	75(2)	
Si(43)	-8453(1)	11857(1)	1126(1)	46(1)	
C(431)	-8259(6)	11442(5)	604(2)	79(2)	
C(432)	-6610(5)	11869(5)	1249(2)	75(2)	
C(433)	-9694(7)	13325(4)	1168(2)	86(2)	
C(1)	-11580(7)	7287(7)	2708(3)	52(2)	0,65675(1168)
C(2)	-12526(9)	8267(8)	2818(3)	53(2)	0,65675(1168)
C(3)	-13814(10)	8655(9)	2643(3)	64(3)	0,65675(1168)
C(4)	-14066(12)	8067(8)	2381(3)	77(3)	0,65675(1168)
C(5)	-13135(14)	7064(8)	2260(3)	65(3)	0,65675(1168)
C(6)	-11828(10)	6623(7)	2421(3)	64(3)	0,65675(1168)
C(7)	-10859(17)	5581(11)	2296(5)	119(8)	0,65675(1168)
C(1A)	-11419(7)	6765(16)	2648(6)	69(8)	0,34325(1168)
C(2A)	-10905(19)	5950(19)	2429(9)	105(10)	0,34325(1168)
C(3A)	-11690(20)	6006(17)	2057(7)	114(9)	0,34325(1168)
C(4A)	-12740(30)	6830(30)	2002(7)	126(9)	0,34325(1168)
C(5A)	-13200(20)	7609(17)	2227(7)	80(8)	0,34325(1168)
C(6A)	-12640(20)	7682(15)	2560(5)	72(6)	0,34325(1168)
C(7A)	-13250(30)	8580(20)	2780(10)	100(11)	0,34325(1168)

Tabelle E.4.54. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **18-Toluol**.

Pb(1)-N(1)	2,508(4)	Si(21)-C(212)	1,880(5)
Pb(1)-Si(2)	2,7376(10)	Si(22)-C(223)	1,865(5)
Pb(1)-Si(1)	2,7574(11)	Si(22)-C(221)	1,872(5)
Si(1)-Si(13)	2,3417(15)	Si(22)-C(222)	1,876(5)
Si(1)-Si(11)	2,3476(16)	Si(23)-C(233)	1,861(5)
Si(1)-Si(12)	2,3509(15)	Si(23)-C(231)	1,863(5)
Si(11)-C(112)	1,861(5)	Si(23)-C(232)	1,881(5)
Si(11)-C(111)	1,877(5)	Pb(2)-N(2)	2,506(4)
Si(11)-C(113)	1,883(5)	Pb(2)-Si(3)	2,7332(11)
Si(12)-C(121)	1,872(5)	Pb(2)-Si(4)	2,7513(10)
Si(12)-C(122)	1,874(5)	Si(3)-Si(31)	2,3422(15)
Si(12)-C(123)	1,885(5)	Si(3)-Si(32)	2,3496(15)
Si(13)-C(133)	1,868(6)	Si(3)-Si(33)	2,3522(15)
Si(13)-C(131)	1,881(5)	Si(31)-C(312)	1,862(5)
Si(13)-C(132)	1,882(5)	Si(31)-C(311)	1,873(5)
Si(2)-Si(21)	2,3368(15)	Si(31)-C(313)	1,876(5)
Si(2)-Si(23)	2,3498(16)	Si(32)-C(321)	1,862(6)
Si(2)-Si(22)	2,3544(16)	Si(32)-C(323)	1,875(5)
Si(21)-C(213)	1,865(5)	Si(32)-C(322)	1,885(5)
Si(21)-C(211)	1,865(5)	Si(33)-C(333)	1,875(5)
Si(33)-C(332)	1,880(5)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,6(3)

Si(33)-C(331)	1,880(5)	C(221)-Si(22)-C(222)	106,3(3)
Si(4)-Si(43)	2,3370(16)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110,02(18)
Si(4)-Si(42)	2,3567(16)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,96(17)
Si(4)-Si(41)	2,3600(15)	C(222)-Si(22)-Si(2)	113,37(18)
Si(41)-C(412)	1,865(5)	C(233)-Si(23)-C(231)	109,3(2)
Si(41)-C(411)	1,871(5)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,2(3)
Si(41)-C(413)	1,883(5)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,9(3)
Si(42)-C(423)	1,860(6)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,24(18)
Si(42)-C(421)	1,875(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,57(17)
Si(42)-C(422)	1,877(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,44(18)
Si(43)-C(431)	1,875(6)	N(2)-Pb(2)-Si(3)	91,99(10)
Si(43)-C(432)	1,877(5)	N(2)-Pb(2)-Si(4)	88,46(9)
Si(43)-C(433)	1,884(5)	Si(3)-Pb(2)-Si(4)	114,31(3)
C(1)-C(2)	1,341(14)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	109,51(6)
C(1)-C(6)	1,417(15)	Si(31)-Si(3)-Si(33)	110,88(6)
C(2)-C(3)	1,389(13)	Si(32)-Si(3)-Si(33)	105,60(6)
C(3)-C(4)	1,289(16)	Si(31)-Si(3)-Pb(2)	124,38(5)
C(4)-C(5)	1,368(15)	Si(32)-Si(3)-Pb(2)	99,93(5)
C(5)-C(6)	1,386(17)	Si(33)-Si(3)-Pb(2)	104,73(5)
C(6)-C(7)	1,422(15)	C(312)-Si(31)-C(311)	107,6(3)
C(1A)-C(2A)	1,25(4)	C(312)-Si(31)-C(313)	108,2(2)
C(1A)-C(6A)	1,43(2)	C(311)-Si(31)-C(313)	107,6(3)
C(2A)-C(3A)	1,55(4)	C(312)-Si(31)-Si(3)	110,16(18)
C(3A)-C(4A)	1,25(3)	C(311)-Si(31)-Si(3)	112,57(18)
C(4A)-C(5A)	1,23(4)	C(313)-Si(31)-Si(3)	110,52(18)
C(5A)-C(6A)	1,34(3)	C(321)-Si(32)-C(323)	105,8(3)
C(6A)-C(7A)	1,34(3)	C(321)-Si(32)-C(322)	108,9(3)
N(1)-Pb(1)-Si(2)	92,74(11)	C(323)-Si(32)-C(322)	109,0(2)
N(1)-Pb(1)-Si(1)	88,25(10)	C(321)-Si(32)-Si(3)	110,4(2)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	112,86(3)	C(323)-Si(32)-Si(3)	111,35(17)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	109,47(6)	C(322)-Si(32)-Si(3)	113,10(18)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,33(6)	C(333)-Si(33)-C(332)	109,2(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,68(6)	C(333)-Si(33)-C(331)	106,1(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	115,30(5)	C(332)-Si(33)-C(331)	107,7(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	122,38(5)	C(333)-Si(33)-Si(3)	112,38(17)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	96,68(5)	C(332)-Si(33)-Si(3)	108,46(17)
C(112)-Si(11)-C(111)	105,9(2)	C(331)-Si(33)-Si(3)	112,84(17)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,2(3)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	106,52(6)
C(111)-Si(11)-C(113)	108,7(3)	Si(43)-Si(4)-Si(41)	107,09(6)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,45(17)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	108,09(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	113,93(17)	Si(43)-Si(4)-Pb(2)	111,15(5)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,35(17)	Si(42)-Si(4)-Pb(2)	96,92(5)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,5(3)	Si(41)-Si(4)-Pb(2)	125,29(5)
C(121)-Si(12)-C(123)	106,6(2)	C(412)-Si(41)-C(411)	107,7(3)
C(122)-Si(12)-C(123)	108,3(3)	C(412)-Si(41)-C(413)	106,5(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,27(17)	C(411)-Si(41)-C(413)	106,3(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,03(17)	C(412)-Si(41)-Si(4)	112,52(17)
C(123)-Si(12)-Si(1)	114,75(19)	C(411)-Si(41)-Si(4)	112,23(17)
C(133)-Si(13)-C(131)	106,6(3)	C(413)-Si(41)-Si(4)	111,26(17)
C(133)-Si(13)-C(132)	108,5(3)	C(423)-Si(42)-C(421)	108,9(3)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,4(2)	C(423)-Si(42)-C(422)	107,3(3)
C(133)-Si(13)-Si(1)	109,95(19)	C(421)-Si(42)-C(422)	105,5(2)
C(131)-Si(13)-Si(1)	112,00(16)	C(423)-Si(42)-Si(4)	109,43(18)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,09(17)	C(421)-Si(42)-Si(4)	113,85(19)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	108,79(6)	C(422)-Si(42)-Si(4)	111,54(18)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,91(6)	C(431)-Si(43)-C(432)	108,4(3)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	106,41(6)	C(431)-Si(43)-C(433)	108,0(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	125,96(5)	C(432)-Si(43)-C(433)	107,2(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	105,29(5)	C(431)-Si(43)-Si(4)	110,0(2)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	100,93(5)	C(432)-Si(43)-Si(4)	110,39(19)
C(213)-Si(21)-C(211)	107,9(2)	C(433)-Si(43)-Si(4)	112,7(2)
C(213)-Si(21)-C(212)	108,2(3)	C(2)-C(1)-C(6)	123,2(8)
C(211)-Si(21)-C(212)	106,9(3)	C(1)-C(2)-C(3)	118,8(11)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,12(17)	C(4)-C(3)-C(2)	119,2(11)
C(211)-Si(21)-Si(2)	111,84(17)	C(3)-C(4)-C(5)	124,1(11)
C(212)-Si(21)-Si(2)	111,73(18)	C(4)-C(5)-C(6)	120,0(11)
C(223)-Si(22)-C(221)	106,2(3)	C(5)-C(6)-C(1)	114,7(8)
C(5)-C(6)-C(7)	120,1(12)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	123(2)
C(1)-C(6)-C(7)	125,2(12)	C(4A)-C(5A)-C(6A)	125(2)
C(2A)-C(1A)-C(6A)	122(2)	C(5A)-C(6A)-C(7A)	119(2)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	115,2(17)	C(5A)-C(6A)-C(1A)	115,6(19)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	119(2)	C(7A)-C(6A)-C(1A)	125(2)

E.4.19 [K(THF)₇][Pb{Si(SiMe₃)₃]₂N(SiMe₃)₂] (19)**Tabelle E.4.55.** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **19**.

Summenformel	C ₅₂ H ₁₂₈ KNO ₇ PbSi ₁₀
Molmasse	1406,74 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n
Metrik	a = 19,189(3) Å, α = 90° b = 18,847(3) Å, β = 108,443(7)° c = 23,223(4) Å, γ = 90°
Zellvolumen	7967(2) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1,173 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,358 mm ⁻¹
F(000)	2976
Messbereich	4,62 < θ < 26,00° -23 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 23, -28 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	36655 / 15391 [R(int) = 0,1924]
Vollständigkeit bis θ = 26,00	98,3 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	15391 / 51 / 654
GOF	0,867
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0804, wR2 = 0,1222
(alle Daten)	R1 = 0,2195, wR2 = 0,1563
Max./min. Differenzelektronendichte	1,279, -1,353 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0460, b = 0,00
vermutlich Mischkristall, bestehend aus 19 und Pb[Si(SiMe ₃) ₃] ₂ (II).	

Tabelle E.4.56. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung **19**, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	11018(1)	12322(1)	4358(1)	35(1)	0,83682(113)
Pb(1A)	11932(1)	12369(1)	4078(1)	43(1)	0,16318(113)
Si(1)	11374(2)	13726(2)	4060(2)	43(1)	
Si(2)	10768(2)	11392(2)	3362(1)	41(1)	
Si(11)	10244(2)	14335(2)	3816(2)	51(1)	
C(111)	9651(6)	13960(6)	4239(6)	70(4)	
C(112)	9728(6)	14258(6)	2996(6)	69(4)	
C(113)	10331(7)	15300(5)	4014(6)	78(4)	
Si(12)	11945(2)	14208(2)	3390(2)	53(1)	
C(121)	12975(6)	14147(6)	3670(6)	75(4)	
C(122)	11718(7)	15158(6)	3194(6)	82(4)	
C(123)	11636(6)	13770(6)	2617(5)	65(4)	
Si(13)	12041(2)	14238(2)	4998(2)	62(1)	
C(131)	12945(5)	13816(6)	5356(5)	64(3)	
C(132)	11505(7)	14131(8)	5549(7)	112(5)	
C(133)	12244(7)	15200(6)	4940(7)	88(4)	
Si(21)	10382(2)	10399(2)	3788(2)	55(1)	
C(211)	11104(7)	10058(6)	4475(7)	92(5)	
C(212)	10126(7)	9606(6)	3240(7)	90(5)	
C(213)	9544(7)	10595(7)	4044(7)	95(5)	
Si(22)	9664(2)	11833(2)	2678(2)	48(1)	
C(221)	9122(6)	12367(6)	3065(5)	72(4)	

C(222)	9874(6)	12454(7)	2120(6)	85(4)	
C(223)	9032(6)	11134(6)	2252(6)	72(4)	
Si(23)	11386(2)	10937(2)	2706(2)	55(1)	
C(231)	11878(7)	11688(6)	2385(7)	87(5)	
C(232)	12090(6)	10240(6)	3080(6)	82(4)	
C(233)	10731(7)	10525(7)	1998(7)	95(5)	
N(1)	12129(4)	11912(4)	5071(4)	42(2)	
Si(3)	12873(2)	11680(2)	4871(2)	72(1)	
C(31)	12867(7)	12195(7)	4182(6)	95(5)	
C(32)	12965(6)	10716(6)	4710(6)	81(4)	
C(33)	13772(6)	11895(7)	5453(7)	93(5)	
Si(4)	12023(2)	11709(2)	5751(2)	71(1)	
C(41)	12486(7)	12344(7)	6349(6)	91(4)	
C(42)	12429(7)	10820(7)	6064(7)	105(5)	
C(43)	11095(7)	11705(8)	5750(7)	113(5)	
K(1)	16161(1)	12306(2)	3963(1)	68(1)	
O(5)	17692(6)	12267(8)	4639(6)	119(4)	
C(51)	18263(13)	11795(10)	4674(10)	142(7)	
C(53)	18673(15)	12820(10)	5285(9)	135(7)	
C(54)	17901(13)	12839(14)	5073(13)	166(10)	
C(52)	18907(12)	12127(13)	5133(12)	170(9)	
O(6)	15484(6)	13328(5)	4459(5)	97(3)	
C(62)	15720(13)	14098(11)	5264(12)	199(12)	
C(63)	15016(12)	13731(12)	5203(11)	160(9)	
C(61)	15817(14)	13949(13)	4671(14)	236(16)	
C(64)	14875(9)	13319(11)	4664(11)	163(9)	
O(7)	16756(6)	13426(5)	3535(5)	105(4)	
C(71)	16430(8)	14036(8)	3245(7)	87(5)	
C(74)	17546(8)	13474(9)	3573(9)	113(6)	
C(73)	17522(10)	13867(9)	3009(9)	115(6)	
C(72)	16824(11)	14123(11)	2741(11)	166(9)	
O(8)	16721(9)	11585(7)	3175(7)	138(5)	
C(81)	17238(10)	11066(10)	3280(11)	164(10)	
C(82)	17144(16)	10678(13)	2746(16)	197(14)	
C(83)	16690(20)	11087(19)	2238(12)	249(18)	
C(84)	16434(17)	11613(17)	2561(13)	261(17)	
O(9)	16285(8)	11856(10)	5119(6)	75(5)	0,5
C(91)	16547(17)	11213(11)	5337(10)	119(13)	0,5
C(92)	17012(14)	11268(14)	5943(11)	122(14)	0,5
C(93)	16785(14)	11943(12)	6162(9)	88(9)	0,5
C(94)	16360(30)	12253(17)	5606(12)	440(60)	0,5
O(9A)	16300(30)	11548(19)	5007(11)	360(30)	0,5
C(91A)	16910(20)	11310(20)	5435(17)	190(20)	0,5
C(92A)	16921(15)	11550(30)	6016(14)	220(30)	0,5
C(93A)	16139(16)	11700(14)	5945(14)	101(10)	0,5
C(94A)	15830(17)	11700(20)	5304(16)	184(19)	0,5
O(0A)	15341(7)	11082(6)	3829(6)	118(4)	
C(0A1)	15556(11)	10387(13)	3713(10)	136(7)	
C(0A4)	14684(15)	11020(15)	3943(12)	181(10)	
C(0A2)	15033(15)	9869(12)	3735(11)	148(8)	
C(0A3)	14466(14)	10257(17)	3774(12)	170(10)	
O(0)	14872(6)	12585(8)	2969(7)	129(4)	
C(01)	14378(12)	13091(11)	2967(11)	198(13)	
C(02)	13713(11)	12999(12)	2491(10)	140(7)	
C(03)	13830(13)	12349(13)	2172(10)	190(10)	
C(04)	14599(15)	12255(15)	2440(13)	280(18)	

Tabelle E.4.57. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 19.

Pb(1)-N(1)	2,377(8)	Si(11)-C(111)	1,862(11)
Pb(1)-Si(2)	2,819(3)	Si(11)-C(113)	1,871(10)
Pb(1)-Si(1)	2,872(3)	Si(12)-C(122)	1,865(12)
Pb(1A)-N(1)	2,378(9)	Si(12)-C(121)	1,878(11)
Pb(1A)-Si(3)	2,497(5)	Si(12)-C(123)	1,893(12)
Pb(1A)-Si(1)	2,769(4)	Si(13)-C(131)	1,850(11)
Pb(1A)-Si(2)	2,965(4)	Si(13)-C(133)	1,869(12)
Si(1)-Si(12)	2,349(4)	Si(13)-C(132)	1,889(14)
Si(1)-Si(13)	2,356(5)	Si(21)-C(211)	1,866(14)
Si(1)-Si(11)	2,357(4)	Si(21)-C(213)	1,917(12)
Si(2)-Si(21)	2,345(4)	Si(21)-C(212)	1,925(13)
Si(2)-Si(22)	2,360(4)	Si(22)-C(223)	1,851(11)

210 E Anhang

Si(2)-Si(23)	2,367(4)	Si(22)-C(221)	1,870(10)
Si(11)-C(112)	1,854(13)	Si(22)-C(222)	1,883(12)
Si(23)-C(232)	1,887(12)	Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	105,63(15)
Si(23)-C(233)	1,892(14)	Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	140,83(14)
Si(23)-C(231)	1,974(11)	Si(12)-Si(1)-Pb(1)	135,39(14)
N(1)-Si(3)	1,693(8)	Si(13)-Si(1)-Pb(1)	104,77(14)
N(1)-Si(4)	1,699(9)	Si(11)-Si(1)-Pb(1)	103,60(12)
Si(3)-C(33)	1,868(13)	Pb(1A)-Si(1)-Pb(1)	42,74(6)
Si(3)-C(31)	1,870(13)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	103,19(15)
Si(3)-C(32)	1,875(12)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	105,80(15)
Si(4)-C(43)	1,779(13)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	102,74(17)
Si(4)-C(41)	1,835(13)	Si(21)-Si(2)-Pb(1)	98,26(14)
Si(4)-C(42)	1,893(13)	Si(22)-Si(2)-Pb(1)	102,50(12)
K(1)-O(7)	2,732(10)	Si(23)-Si(2)-Pb(1)	139,77(14)
K(1)-O(9)	2,754(13)	Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	122,78(16)
K(1)-O(0A)	2,755(12)	Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	121,04(14)
K(1)-O(8)	2,755(12)	Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	98,27(13)
K(1)-O(9A)	2,756(16)	Pb(1)-Si(2)-Pb(1A)	41,59(6)
K(1)-O(6)	2,769(10)	C(112)-Si(11)-C(111)	107,2(5)
K(1)-O(0)	2,846(12)	C(112)-Si(11)-C(113)	107,7(6)
K(1)-O(5)	2,861(12)	C(111)-Si(11)-C(113)	105,1(6)
O(5)-C(51)	1,393(17)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111,2(4)
O(5)-C(54)	1,44(2)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111,0(4)
C(51)-C(52)	1,49(2)	C(113)-Si(11)-Si(1)	114,2(4)
C(53)-C(54)	1,41(2)	C(122)-Si(12)-C(121)	106,4(5)
C(53)-C(52)	1,46(2)	C(122)-Si(12)-C(123)	102,0(6)
O(6)-C(61)	1,349(19)	C(121)-Si(12)-C(123)	106,3(5)
O(6)-C(64)	1,395(14)	C(122)-Si(12)-Si(1)	114,3(4)
C(62)-C(61)	1,48(2)	C(121)-Si(12)-Si(1)	114,0(4)
C(62)-C(63)	1,484(17)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112,8(4)
C(63)-C(64)	1,424(18)	C(131)-Si(13)-C(133)	105,2(5)
O(7)-C(71)	1,379(14)	C(131)-Si(13)-C(132)	106,5(6)
O(7)-C(74)	1,493(14)	C(133)-Si(13)-C(132)	108,9(7)
C(71)-C(72)	1,59(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	113,4(4)
C(74)-C(73)	1,49(2)	C(133)-Si(13)-Si(1)	113,3(5)
C(73)-C(72)	1,374(19)	C(132)-Si(13)-Si(1)	109,3(5)
O(8)-C(84)	1,36(2)	C(211)-Si(21)-C(213)	105,7(7)
O(8)-C(81)	1,358(14)	C(211)-Si(21)-C(212)	105,2(6)
C(81)-C(82)	1,402(18)	C(213)-Si(21)-C(212)	106,9(6)
C(82)-C(83)	1,44(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	112,8(4)
C(83)-C(84)	1,43(2)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112,7(4)
O(9)-C(94)	1,33(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112,9(5)
O(9)-C(91)	1,347(14)	C(223)-Si(22)-C(221)	105,6(5)
C(91)-C(92)	1,411(16)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,7(6)
C(92)-C(93)	1,484(16)	C(221)-Si(22)-C(222)	105,6(6)
C(93)-C(94)	1,417(18)	C(223)-Si(22)-Si(2)	114,0(4)
O(9A)-C(94A)	1,33(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,6(4)
O(9A)-C(91A)	1,347(14)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109,9(4)
C(91A)-C(92A)	1,411(16)	C(232)-Si(23)-C(233)	107,2(6)
C(92A)-C(93A)	1,484(16)	C(232)-Si(23)-C(231)	108,4(5)
C(93A)-C(94A)	1,417(18)	C(233)-Si(23)-C(231)	103,4(6)
O(0A)-C(0A4)	1,37(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112,8(4)
O(0A)-C(0A1)	1,425(18)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,2(4)
C(0A1)-C(0A2)	1,41(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,3(4)
C(0A4)-C(0A3)	1,51(2)	Si(3)-N(1)-Si(4)	123,7(5)
C(0A2)-C(0A3)	1,34(2)	Si(3)-N(1)-Pb(1)	122,8(5)
O(0)-C(04)	1,33(2)	Si(4)-N(1)-Pb(1)	112,1(4)
O(0)-C(01)	1,345(14)	Si(3)-N(1)-Pb(1A)	73,5(3)
C(01)-C(02)	1,409(16)	Si(4)-N(1)-Pb(1A)	162,7(4)
C(02)-C(03)	1,487(16)	Pb(1)-N(1)-Pb(1A)	51,30(17)
C(03)-C(04)	1,419(18)	N(1)-Si(3)-C(33)	114,4(6)
N(1)-Pb(1)-Si(2)	104,6(2)	N(1)-Si(3)-C(31)	108,8(5)
N(1)-Pb(1)-Si(1)	103,77(18)	C(33)-Si(3)-C(31)	105,1(6)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	111,50(9)	N(1)-Si(3)-C(32)	116,5(5)
N(1)-Pb(1A)-Si(3)	40,5(2)	C(33)-Si(3)-C(32)	103,3(6)
N(1)-Pb(1A)-Si(1)	106,9(2)	C(31)-Si(3)-C(32)	108,0(7)
Si(3)-Pb(1A)-Si(1)	132,64(15)	N(1)-Si(3)-Pb(1A)	65,9(3)
N(1)-Pb(1A)-Si(2)	100,3(2)	C(33)-Si(3)-Pb(1A)	135,1(5)
Si(3)-Pb(1A)-Si(2)	109,37(14)	C(31)-Si(3)-Pb(1A)	44,8(4)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	110,21(11)	C(32)-Si(3)-Pb(1A)	116,6(4)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	102,90(16)	N(1)-Si(4)-C(43)	114,4(6)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	103,84(17)	N(1)-Si(4)-C(41)	112,6(5)

Si(13)-Si(1)-Si(11)	102,24(16)	C(43)-Si(4)-C(41)	104,4(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	96,18(13)	N(1)-Si(4)-C(42)	113,6(6)
C(43)-Si(4)-C(42)	106,7(7)	O(6)-C(61)-C(62)	108,7(19)
C(41)-Si(4)-C(42)	104,2(7)	O(6)-C(64)-C(63)	110,3(13)
O(7)-K(1)-O(9)	132,5(5)	C(71)-O(7)-C(74)	105,9(11)
O(7)-K(1)-O(0A)	153,6(4)	C(71)-O(7)-K(1)	130,1(8)
O(9)-K(1)-O(0A)	73,8(5)	C(74)-O(7)-K(1)	124,0(10)
O(7)-K(1)-O(8)	81,0(4)	O(7)-C(71)-C(72)	101,4(12)
O(9)-K(1)-O(8)	124,3(5)	C(73)-C(74)-O(7)	103,2(13)
O(0A)-K(1)-O(8)	80,8(4)	C(72)-C(73)-C(74)	109,1(16)
O(7)-K(1)-O(9A)	141,8(10)	C(73)-C(72)-C(71)	104,6(18)
O(9)-K(1)-O(9A)	13,3(9)	C(84)-O(8)-C(81)	104,3(15)
O(0A)-K(1)-O(9A)	63,7(10)	C(84)-O(8)-K(1)	124,3(16)
O(8)-K(1)-O(9A)	112,3(9)	C(81)-O(8)-K(1)	130,8(14)
O(7)-K(1)-O(6)	85,4(3)	O(8)-C(81)-C(82)	109,7(16)
O(9)-K(1)-O(6)	73,5(4)	C(81)-C(82)-C(83)	108,6(17)
O(0A)-K(1)-O(6)	107,6(4)	C(84)-C(83)-C(82)	99,2(19)
O(8)-K(1)-O(6)	162,2(4)	C(94)-O(9)-K(1)	127,6(18)
O(9A)-K(1)-O(6)	85,5(9)	C(91)-O(9)-K(1)	123,5(14)
O(7)-K(1)-O(0)	85,3(4)	O(9)-C(91)-C(92)	110,6(14)
O(9)-K(1)-O(0)	129,2(4)	C(91)-C(92)-C(93)	104,0(13)
O(0A)-K(1)-O(0)	75,2(4)	C(94)-C(93)-C(92)	100,9(14)
O(8)-K(1)-O(0)	88,5(5)	O(9)-C(94)-C(93)	114,8(17)
O(9A)-K(1)-O(0)	128,8(10)	C(94A)-O(9A)-C(91A)	105,0(13)
O(6)-K(1)-O(0)	78,9(4)	C(94A)-O(9A)-K(1)	117(3)
O(7)-K(1)-O(5)	75,2(4)	C(91A)-O(9A)-K(1)	130(3)
O(9)-K(1)-O(5)	72,5(4)	O(9A)-C(91A)-C(92A)	110,6(14)
O(0A)-K(1)-O(5)	119,4(4)	C(91A)-C(92A)-C(93A)	104,0(13)
O(8)-K(1)-O(5)	78,6(5)	C(94A)-C(93A)-C(92A)	100,9(14)
O(9A)-K(1)-O(5)	73,0(10)	O(9A)-C(94A)-C(93A)	114,7(17)
O(6)-K(1)-O(5)	108,9(4)	C(0A4)-O(0A)-C(0A1)	107,2(15)
O(0)-K(1)-O(5)	158,1(4)	C(0A4)-O(0A)-K(1)	125,2(16)
C(51)-O(5)-C(54)	113,3(16)	C(0A1)-O(0A)-K(1)	127,0(12)
C(51)-O(5)-K(1)	134,5(14)	C(0A2)-C(0A1)-O(0A)	112,2(16)
C(54)-O(5)-K(1)	112,0(13)	O(0A)-C(0A4)-C(0A3)	103,2(19)
O(5)-C(51)-C(52)	103,6(17)	C(0A3)-C(0A2)-C(0A1)	103(2)
C(54)-C(53)-C(52)	108,1(19)	C(0A2)-C(0A3)-C(0A4)	112(2)
C(53)-C(54)-O(5)	105(2)	C(04)-O(0)-C(01)	104,9(13)
C(53)-C(52)-C(51)	107,3(18)	C(04)-O(0)-K(1)	130,6(15)
C(61)-O(6)-C(64)	103,7(13)	C(01)-O(0)-K(1)	124,4(13)
C(61)-O(6)-K(1)	121,6(12)	O(0)-C(01)-C(02)	112,2(14)
C(64)-O(6)-K(1)	133,4(11)	C(01)-C(02)-C(03)	104,5(12)
C(61)-C(62)-C(63)	101,7(17)	C(04)-C(03)-C(02)	100,6(14)
C(64)-C(63)-C(62)	104,6(14)	O(0)-C(04)-C(03)	113,6(18)

E.4.20 [(K[DB-18-K-6]{THF})₃I][Pb{Si(SiMe₃)₃}₂I] (20)Tabelle E.4.58. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **20** mit 4 Cyclopentan und 2 *n*-Pentan.

Summenformel	C ₁₃₈ H ₂₆₈ I ₃ K ₃ O ₂₁ Pb ₂ Si ₁₆
Molmasse	3625,34 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2/n
Metrik	a = 18,5320(10) Å, α = 90° b = 17,98 Å, β = 102,813(3)° c = 28,7093(16) Å, γ = 90°
Zellvolumen	9330,9(9) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,290 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,519 mm ⁻¹
F(000)	3736
Kristallgröße	0,86 x 0,78 x 0,16 mm ³
Messbereich	2,26 < θ < 29,48° -25 ≤ h ≤ 25, -24 ≤ k ≤ 24, -39 ≤ l ≤ 39
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	268883 / 25676 [R(int) = 0,1601]
Vollständigkeit bis θ = 29,48	98,9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	25676 / 314 / 829
GOF	1,010
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0418, wR2 = 0,1097
(alle Daten)	R1 = 0,0823, wR2 = 0,1341
Max./min. Differenzelektronendichte	1,534, -0,820 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0549, b = 7,40
kokristallisiertes THF und kokristallisierter Diethylether wurden als Cyclopentan bzw. <i>n</i> -Pentan isotrop verfeinert.	

Tabelle E.4.59. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) von Verbindung **20** mit 2 Cyclopentan und *n*-Pentan, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
Pb(1)	7916(1)	6878(1)	5735(1)	47(1)	
I(1)	7888(1)	6941(1)	4680(1)	63(1)	
Si(1)	9051(1)	7907(1)	5986(1)	49(1)	
Si(11)	9135(1)	9107(1)	5684(1)	67(1)	
C(111)	8788(4)	9132(4)	5018(2)	87(2)	
C(112)	8604(4)	9806(3)	5963(2)	98(2)	
C(113)	10122(4)	9448(4)	5806(3)	100(2)	
Si(12)	9361(1)	7985(1)	6824(1)	54(1)	
C(121)	9394(4)	7027(3)	7087(2)	79(2)	
C(122)	8674(3)	8535(3)	7078(2)	71(1)	
C(123)	10279(3)	8438(4)	7075(2)	77(2)	
Si(13)	10023(1)	7222(1)	5780(1)	63(1)	
Si(2)	6519(1)	7465(1)	5631(1)	47(1)	
Si(21)	5777(1)	6400(1)	5428(1)	63(1)	
C(922)	9634(6)	10076(4)	1468(4)	133(4)	
C(131)	10970(3)	7413(4)	6171(2)	74(1)	
C(132)	10099(3)	7431(4)	5156(2)	93(2)	
C(133)	9876(4)	6196(4)	5819(3)	97(2)	
C(211)	5956(4)	5923(3)	4888(2)	82(2)	
C(212)	4754(3)	6620(4)	5304(2)	93(2)	
C(213)	5967(4)	5707(4)	5932(2)	111(2)	
Si(22)	6376(1)	7818(1)	6387(1)	58(1)	

C(221)	6955(3)	7192(4)	6847(2)	79(2)	
C(222)	6680(3)	8802(3)	6501(2)	74(2)	
C(223)	5397(3)	7759(4)	6471(2)	79(2)	
Si(23)	6015(1)	8404(1)	5093(1)	56(1)	
C(231)	5783(3)	8024(3)	4468(2)	71(1)	
C(232)	5156(3)	8806(4)	5229(2)	89(2)	
C(233)	6662(4)	9210(3)	5107(2)	92(2)	
I(2)	7500	6901(1)	2500	52(1)	
K(1)	9147(1)	5962(1)	2614(1)	53(1)	
O(1)	8935(2)	5329(2)	3441(1)	60(1)	
C(01)	8301(3)	4868(3)	3319(2)	65(1)	
C(02)	8446(3)	4257(3)	2991(2)	64(1)	
O(2)	8480(2)	4593(2)	2541(1)	56(1)	
C(03)	8554(2)	4125(3)	2180(2)	55(1)	
C(044)	8571(3)	3358(3)	2206(2)	73(1)	
C(043)	8623(4)	2938(3)	1805(3)	88(2)	
C(042)	8666(4)	3285(4)	1384(3)	88(2)	
C(041)	8664(3)	4051(3)	1356(2)	69(1)	
C(04)	8618(2)	4475(3)	1749(2)	55(1)	
O(3)	8612(2)	5234(2)	1761(1)	56(1)	
C(05)	8677(3)	5620(3)	1333(1)	61(1)	
C(06)	8690(3)	6438(3)	1430(2)	61(1)	
O(4)	9342(2)	6604(2)	1779(1)	57(1)	
C(07)	9405(3)	7393(3)	1877(2)	69(1)	
C(08)	10086(3)	7533(3)	2249(2)	71(1)	
O(8)	9974(2)	7225(2)	2689(1)	66(1)	
C(09)	10483(3)	7391(3)	3102(2)	74(2)	
C(091)	11098(4)	7831(5)	3123(3)	104(2)	
C(092)	11550(5)	8011(6)	3564(4)	147(4)	
C(093)	11392(5)	7740(7)	3963(4)	147(4)	
C(094)	10778(4)	7280(5)	3958(2)	103(2)	
C(0A)	10324(3)	7104(3)	3522(2)	71(1)	
O(7)	9699(2)	6679(2)	3466(1)	63(1)	
C(0B)	9533(3)	6350(4)	3887(2)	78(2)	
C(0C)	8829(3)	5931(3)	3743(2)	70(1)	
O(5)	10402(3)	5175(4)	2729(2)	147(3)	
C(51)	10660(5)	4920(5)	2347(3)	125(3)	
C(52)	11455(5)	4814(6)	2502(4)	143(3)	
C(53)	11646(6)	4988(8)	3024(5)	195(6)	
C(54)	10957(5)	5205(6)	3146(3)	131(3)	
K(2)	7500	8791(1)	2500	56(1)	
C(91)	7654(3)	8833(3)	1259(2)	73(2)	
O(93)	8390(2)	8876(2)	3397(1)	65(1)	
C(92)	8775(3)	9305(3)	1760(2)	72(2)	
C(921)	8978(4)	9654(4)	1378(3)	98(2)	
C(923)	10063(5)	10141(5)	1906(3)	126(3)	
C(924)	9871(4)	9777(4)	2283(3)	96(2)	
C(93)	9227(3)	9361(3)	2209(2)	73(2)	
O(92)	8999(2)	8977(2)	2567(1)	69(1)	
C(94)	9429(3)	9058(3)	3047(2)	74(1)	
C(95)	9094(3)	8578(3)	3359(2)	72(1)	
O(91)	8147(2)	8886(2)	1719(1)	65(1)	
C(96)	8019(3)	8427(3)	3680(2)	71(1)	
O(6)	7234(6)	10263(4)	2475(5)	115(5)	0,5
C(61)	7317(4)	10755(4)	2881(4)	129(6)	0,5
C(62)	7612(4)	11426(4)	2802(4)	130(5)	0,5
C(63)	7668(4)	11424(4)	2304(4)	124(5)	0,5
C(64)	7200(4)	10629(4)	2029(4)	86(3)	0,5
kokristallisiertes Cyclopentan					
C(OA1)	2077(9)	8669(11)	5202(7)	259(9)	
C(OA2)	2349(10)	9027(8)	5643(6)	226(7)	
C(OA3)	2978(12)	8624(14)	5845(6)	321(13)	
C(OA4)	3245(8)	8398(15)	5449(9)	353(19)	
C(OA5)	2642(14)	8245(14)	5084(6)	309(14)	
kokristallisiertes n-Pentan					
C(O25)	12672(13)	9538(12)	2368(8)	183(10)	0,5
C(O24)	11973(17)	9073(19)	2204(8)	292(17)	0,5
C(O23)	11804(15)	9065(16)	1657(7)	222(11)	0,5
C(O22)	11371(12)	8880(11)	1136(6)	140(6)	0,5
C(O21)	11340(30)	8048(12)	1260(15)	300(20)	0,5
kokristallisiertes n-Pentan					
C(O31)	11039(16)	8707(14)	1342(11)	205(11)	0,5

C(032)	11300(20)	8218(12)	975(11)	251(14)	0,5
C(033)	11253(15)	7494(10)	1254(8)	169(8)	0,5
C(034)	11244(14)	6635(10)	1247(7)	189(9)	0,5
C(035)	11685(11)	6640(11)	1763(7)	151(7)	0,5
Cyclopentan mit einfacher Lagefehlordnung					
C(0B1)	8428(12)	4264(12)	4658(7)	161(8)	0,5
C(0B2)	7886(11)	3697(10)	4737(7)	153(7)	0,5
C(0B3)	7517(15)	3982(16)	5112(11)	194(10)	0,5
C(0B4)	8041(16)	4583(15)	5328(9)	193(9)	0,5
C(0B5)	8686(13)	4501(19)	5137(10)	209(12)	0,5
C(0C1)	8458(13)	4537(17)	5443(6)	184(9)	0,5
C(0C2)	7710(13)	4310(20)	5406(8)	204(10)	0,5
C(0C3)	7406(11)	4151(16)	4913(8)	181(10)	0,5
C(0C4)	7931(12)	4405(12)	4665(6)	148(7)	0,5
C(0C5)	8566(11)	4708(14)	4980(7)	151(8)	0,5

Tabelle E.4.60. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **20** mit 2 Cyclopentan und *n*-Pentan.

Pb(1)-Si(2)	2,7509(12)	C(041)-C(04)	1,379(6)
Pb(1)-Si(1)	2,7742(13)	C(04)-O(3)	1,366(5)
Pb(1)-I(1)	3,0177(4)	O(3)-C(05)	1,440(5)
Si(1)-Si(11)	2,3430(19)	C(05)-C(06)	1,495(7)
Si(1)-Si(12)	2,3486(16)	C(06)-O(4)	1,419(6)
Si(1)-Si(13)	2,3630(19)	O(4)-C(07)	1,446(6)
Si(11)-C(111)	1,878(6)	C(07)-C(08)	1,484(7)
Si(11)-C(112)	1,882(6)	C(08)-O(8)	1,436(6)
Si(11)-C(113)	1,887(7)	O(8)-C(09)	1,375(6)
Si(12)-C(121)	1,876(6)	C(09)-C(091)	1,377(8)
Si(12)-C(123)	1,880(5)	C(09)-C(0A)	1,400(8)
Si(12)-C(122)	1,883(5)	C(091)-C(092)	1,392(11)
Si(13)-C(132)	1,867(6)	C(092)-C(093)	1,337(13)
Si(13)-C(133)	1,872(7)	C(093)-C(094)	1,405(12)
Si(13)-C(131)	1,894(5)	C(094)-C(0A)	1,381(8)
Si(2)-Si(22)	2,3324(16)	C(0A)-O(7)	1,369(7)
Si(2)-Si(23)	2,3391(18)	O(7)-C(0B)	1,439(6)
Si(2)-Si(21)	2,3545(19)	C(0B)-C(0C)	1,484(8)
Si(21)-C(211)	1,865(5)	O(5)-C(51)	1,371(8)
Si(21)-C(213)	1,883(6)	O(5)-C(54)	1,396(9)
Si(21)-C(212)	1,890(6)	C(51)-C(52)	1,454(11)
C(922)-C(923)	1,334(12)	C(52)-C(53)	1,494(14)
C(922)-C(921)	1,408(10)	C(53)-C(54)	1,449(12)
Si(22)-C(222)	1,865(6)	K(2)-O(6)#1	2,692(8)
Si(22)-C(221)	1,881(6)	K(2)-O(6)	2,692(8)
Si(22)-C(223)	1,886(5)	K(2)-O(93)#1	2,737(3)
Si(23)-C(232)	1,867(6)	K(2)-O(93)	2,737(3)
Si(23)-C(233)	1,877(6)	K(2)-O(92)#1	2,763(4)
Si(23)-C(231)	1,878(5)	K(2)-O(92)	2,763(4)
I(2)-K(2)	3,3986(14)	K(2)-O(91)	2,773(3)
I(2)-K(1)#1	3,4396(10)	K(2)-O(91)#1	2,773(3)
I(2)-K(1)	3,4396(10)	K(2)-C(96)#1	3,374(5)
K(1)-O(5)	2,679(5)	K(2)-C(96)	3,374(5)
K(1)-O(8)	2,723(4)	K(2)-C(95)#1	3,423(6)
K(1)-O(1)	2,738(3)	C(91)-O(91)	1,433(6)
K(1)-O(2)	2,742(3)	C(91)-C(96)#1	1,488(8)
K(1)-O(7)	2,753(3)	O(93)-C(96)	1,426(6)
K(1)-O(4)	2,757(3)	O(93)-C(95)	1,436(6)
K(1)-O(3)	2,760(3)	C(92)-O(91)	1,370(6)
K(1)-C(0C)	3,421(4)	C(92)-C(93)	1,378(8)
K(1)-C(06)	3,425(4)	C(92)-C(921)	1,385(7)
K(1)-C(07)	3,433(5)	C(923)-C(924)	1,378(9)
K(1)-C(01)	3,439(5)	C(924)-C(93)	1,384(8)
O(1)-C(01)	1,416(6)	C(93)-O(92)	1,379(6)
O(1)-C(0C)	1,428(6)	O(92)-C(94)	1,437(6)
C(01)-C(02)	1,510(7)	C(94)-C(95)	1,477(7)
C(02)-O(2)	1,439(5)	C(96)-C(91)#1	1,488(8)
O(2)-C(03)	1,364(5)	O(6)-C(64)	1,429(10)
C(03)-C(044)	1,382(7)	O(6)-C(61)	1,445(10)
C(03)-C(04)	1,415(6)	C(61)-C(62)	1,3640
C(044)-C(043)	1,401(8)	C(62)-C(63)	1,4577
C(043)-C(042)	1,376(9)	C(63)-C(64)	1,7646
C(042)-C(041)	1,380(8)	C(0A1)-C(0A5)	1,398(12)

C(0A1)-C(0A2)	1,409(11)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,6(2)
C(0A2)-C(0A3)	1,385(12)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,89(18)
C(0A3)-C(0A4)	1,396(13)	K(2)-I(2)-K(1)#1	119,421(18)
C(0A4)-C(0A5)	1,380(13)	K(2)-I(2)-K(1)	119,421(18)
C(025)-C(024)	1,526(9)	K(1)#1-I(2)-K(1)	121,16(4)
C(024)-C(023)	1,532(9)	O(5)-K(1)-O(8)	88,44(19)
C(023)-C(022)	1,568(9)	O(5)-K(1)-O(1)	87,77(15)
C(022)-C(021)	1,543(9)	O(8)-K(1)-O(1)	117,70(11)
C(031)-C(032)	1,532(9)	O(5)-K(1)-O(2)	84,24(18)
C(032)-C(033)	1,541(9)	O(8)-K(1)-O(2)	172,64(11)
C(033)-C(034)	1,546(9)	O(1)-K(1)-O(2)	62,89(10)
C(034)-C(035)	1,526(9)	O(5)-K(1)-O(7)	89,79(16)
C(0B1)-C(0B5)	1,419(14)	O(8)-K(1)-O(7)	56,42(10)
C(0B1)-C(0B2)	1,484(5)	O(1)-K(1)-O(7)	61,41(11)
C(0B2)-C(0B3)	1,489(5)	O(2)-K(1)-O(7)	124,14(10)
C(0B3)-C(0B4)	1,492(5)	O(5)-K(1)-O(4)	92,93(15)
C(0B4)-C(0B5)	1,428(14)	O(8)-K(1)-O(4)	62,54(10)
C(0C1)-C(0C5)	1,422(13)	O(1)-K(1)-O(4)	179,27(11)
C(0C1)-C(0C2)	1,428(14)	O(2)-K(1)-O(4)	116,97(10)
C(0C2)-C(0C3)	1,431(14)	O(7)-K(1)-O(4)	118,78(11)
C(0C3)-C(0C4)	1,405(13)	O(5)-K(1)-O(3)	89,45(16)
C(0C4)-C(0C5)	1,423(13)	O(8)-K(1)-O(3)	123,47(10)
Si(2)-Pb(1)-Si(1)	114,39(4)	O(1)-K(1)-O(3)	118,64(10)
Si(2)-Pb(1)-I(1)	94,02(2)	O(2)-K(1)-O(3)	55,85(9)
Si(1)-Pb(1)-I(1)	94,56(2)	O(7)-K(1)-O(3)	179,23(11)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	107,63(7)	O(4)-K(1)-O(3)	61,18(9)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	105,65(7)	O(5)-K(1)-C(0C)	101,63(15)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	105,05(7)	O(8)-K(1)-C(0C)	98,66(12)
Si(11)-Si(1)-Pb(1)	128,84(6)	O(1)-K(1)-C(0C)	23,66(12)
Si(12)-Si(1)-Pb(1)	107,81(5)	O(2)-K(1)-C(0C)	83,63(12)
Si(13)-Si(1)-Pb(1)	99,35(6)	O(7)-K(1)-C(0C)	43,45(12)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,8(3)	O(4)-K(1)-C(0C)	156,08(12)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,2(3)	O(3)-K(1)-C(0C)	136,85(12)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,3(3)	O(5)-K(1)-C(06)	105,72(15)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,3(2)	O(8)-K(1)-C(06)	83,14(11)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,0(2)	O(1)-K(1)-C(06)	155,93(12)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,9(2)	O(2)-K(1)-C(06)	98,07(11)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,4(3)	O(7)-K(1)-C(06)	136,53(12)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,9(3)	O(4)-K(1)-C(06)	23,50(11)
C(123)-Si(12)-C(122)	104,8(3)	O(3)-K(1)-C(06)	43,69(11)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,66(19)	C(0C)-K(1)-C(06)	152,64(13)
C(123)-Si(12)-Si(1)	114,48(18)	O(5)-K(1)-C(07)	103,67(18)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,24(17)	O(8)-K(1)-C(07)	43,11(12)
C(132)-Si(13)-C(133)	107,3(3)	O(1)-K(1)-C(07)	155,87(12)
C(132)-Si(13)-C(131)	105,9(3)	O(2)-K(1)-C(07)	138,42(11)
C(133)-Si(13)-C(131)	105,7(3)	O(7)-K(1)-C(07)	96,96(12)
C(132)-Si(13)-Si(1)	111,1(2)	O(4)-K(1)-C(07)	23,97(11)
C(133)-Si(13)-Si(1)	111,7(2)	O(3)-K(1)-C(07)	83,14(11)
C(131)-Si(13)-Si(1)	114,55(19)	C(0C)-K(1)-C(07)	132,30(13)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	107,80(7)	C(06)-K(1)-C(07)	40,36(13)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	105,73(6)	O(5)-K(1)-C(01)	97,00(17)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	107,38(7)	O(8)-K(1)-C(01)	138,83(11)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	107,59(5)	O(1)-K(1)-C(01)	23,13(11)
Si(23)-Si(2)-Pb(1)	125,28(6)	O(2)-K(1)-C(01)	43,54(11)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	101,48(6)	O(7)-K(1)-C(01)	82,73(12)
C(211)-Si(21)-C(213)	107,3(3)	O(4)-K(1)-C(01)	156,39(12)
C(211)-Si(21)-C(212)	107,3(3)	O(3)-K(1)-C(01)	97,46(11)
C(213)-Si(21)-C(212)	107,0(3)	C(0C)-K(1)-C(01)	40,24(13)
C(211)-Si(21)-Si(2)	112,18(19)	C(06)-K(1)-C(01)	133,05(13)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,4(2)	C(07)-K(1)-C(01)	159,33(14)
C(212)-Si(21)-Si(2)	112,5(2)	O(5)-K(1)-I(2)	176,99(16)
C(923)-C(922)-C(921)	121,9(7)	O(8)-K(1)-I(2)	93,99(8)
C(222)-Si(22)-C(221)	110,0(3)	O(1)-K(1)-I(2)	89,53(7)
C(222)-Si(22)-C(223)	107,0(3)	O(2)-K(1)-I(2)	93,35(7)
C(221)-Si(22)-C(223)	106,9(3)	O(7)-K(1)-I(2)	90,08(8)
C(222)-Si(22)-Si(2)	109,26(17)	O(4)-K(1)-I(2)	89,76(7)
C(221)-Si(22)-Si(2)	109,05(19)	O(3)-K(1)-I(2)	90,69(7)
C(223)-Si(22)-Si(2)	114,57(17)	C(0C)-K(1)-I(2)	76,27(10)
C(232)-Si(23)-C(233)	105,5(3)	C(06)-K(1)-I(2)	76,37(9)
C(232)-Si(23)-C(231)	108,4(3)	C(07)-K(1)-I(2)	79,33(10)
C(233)-Si(23)-C(231)	108,1(3)	C(01)-K(1)-I(2)	80,00(9)
C(232)-Si(23)-Si(2)	112,1(2)	C(01)-O(1)-C(0C)	112,1(4)

216 E Anhang

C(01)-O(1)-K(1)	107,5(2)	O(93)#1-K(2)-O(92)	116,46(10)
C(0C)-O(1)-K(1)	106,1(3)	O(93)-K(2)-O(92)	62,67(10)
O(1)-C(01)-C(02)	109,0(4)	O(92)#1-K(2)-O(92)	166,05(16)
O(1)-C(01)-K(1)	49,41(18)	O(6)#1-K(2)-O(91)	81,5(2)
C(02)-C(01)-K(1)	83,2(2)	O(6)-K(2)-O(91)	91,6(2)
O(2)-C(02)-C(01)	107,7(4)	O(93)#1-K(2)-O(91)	60,93(11)
C(03)-O(2)-C(02)	117,0(4)	O(93)-K(2)-O(91)	118,62(11)
C(03)-O(2)-K(1)	119,5(3)	O(92)#1-K(2)-O(91)	123,02(10)
C(02)-O(2)-K(1)	114,6(3)	O(92)-K(2)-O(91)	55,95(10)
O(2)-C(03)-C(044)	125,4(4)	O(6)#1-K(2)-O(91)#1	91,6(2)
O(2)-C(03)-C(04)	115,6(4)	O(6)-K(2)-O(91)#1	81,5(2)
C(044)-C(03)-C(04)	119,1(5)	O(93)#1-K(2)-O(91)#1	118,62(11)
C(03)-C(044)-C(043)	119,9(6)	O(93)-K(2)-O(91)#1	60,93(11)
C(042)-C(043)-C(044)	120,3(6)	O(92)#1-K(2)-O(91)#1	55,95(10)
C(043)-C(042)-C(041)	120,3(5)	O(92)-K(2)-O(91)#1	123,02(10)
C(04)-C(041)-C(042)	120,2(5)	O(91)-K(2)-O(91)#1	172,94(15)
O(3)-C(04)-C(041)	125,0(4)	O(6)#1-K(2)-C(96)#1	103,1(3)
O(3)-C(04)-C(03)	114,8(4)	O(6)-K(2)-C(96)#1	98,9(3)
C(041)-C(04)-C(03)	120,1(5)	O(93)#1-K(2)-C(96)#1	24,24(12)
C(04)-O(3)-C(05)	117,3(3)	O(93)-K(2)-C(96)#1	159,01(12)
C(04)-O(3)-K(1)	119,5(3)	O(92)#1-K(2)-C(96)#1	84,00(12)
C(05)-O(3)-K(1)	116,5(3)	O(92)-K(2)-C(96)#1	98,72(12)
O(3)-C(05)-C(06)	108,6(3)	O(91)-K(2)-C(96)#1	43,78(12)
O(4)-C(06)-C(05)	108,3(4)	O(91)#1-K(2)-C(96)#1	138,24(13)
O(4)-C(06)-K(1)	50,79(19)	O(6)#1-K(2)-C(96)	98,9(3)
C(05)-C(06)-K(1)	85,9(2)	O(6)-K(2)-C(96)	103,1(3)
C(06)-O(4)-C(07)	111,3(4)	O(93)#1-K(2)-C(96)	159,01(12)
C(06)-O(4)-K(1)	105,7(2)	O(93)-K(2)-C(96)	24,24(12)
C(07)-O(4)-K(1)	105,2(2)	O(92)#1-K(2)-C(96)	98,72(12)
O(4)-C(07)-C(08)	109,0(4)	O(92)-K(2)-C(96)	84,00(12)
O(4)-C(07)-K(1)	50,78(18)	O(91)-K(2)-C(96)	138,24(13)
C(08)-C(07)-K(1)	84,0(3)	O(91)#1-K(2)-C(96)	43,78(12)
O(8)-C(08)-C(07)	107,6(4)	C(96)#1-K(2)-C(96)	157,6(2)
C(09)-O(8)-C(08)	118,0(4)	O(6)#1-K(2)-I(2)	169,7(2)
C(09)-O(8)-K(1)	121,1(3)	O(6)-K(2)-I(2)	169,7(2)
C(08)-O(8)-K(1)	116,1(3)	O(93)#1-K(2)-I(2)	93,22(7)
O(8)-C(09)-C(091)	124,4(6)	O(93)-K(2)-I(2)	93,22(7)
O(8)-C(09)-C(0A)	115,3(5)	O(92)#1-K(2)-I(2)	96,97(8)
C(091)-C(09)-C(0A)	120,3(6)	O(92)-K(2)-I(2)	96,97(8)
C(09)-C(091)-C(092)	119,9(8)	O(91)-K(2)-I(2)	93,53(7)
C(093)-C(092)-C(091)	119,5(8)	O(91)#1-K(2)-I(2)	93,53(7)
C(092)-C(093)-C(094)	122,4(7)	C(96)#1-K(2)-I(2)	78,82(10)
C(0A)-C(094)-C(093)	118,3(8)	C(96)-K(2)-I(2)	78,82(10)
O(7)-C(0A)-C(094)	124,3(6)	O(6)#1-K(2)-C(95)#1	104,7(3)
O(7)-C(0A)-C(09)	116,1(4)	O(6)-K(2)-C(95)#1	88,1(3)
C(094)-C(0A)-C(09)	119,6(6)	O(93)#1-K(2)-C(95)#1	23,79(11)
C(0A)-O(7)-C(0B)	117,6(4)	O(93)-K(2)-C(95)#1	158,06(11)
C(0A)-O(7)-K(1)	120,3(3)	O(92)#1-K(2)-C(95)#1	43,09(12)
C(0B)-O(7)-K(1)	116,6(3)	O(92)-K(2)-C(95)#1	139,23(11)
O(7)-C(0B)-C(0C)	108,2(4)	O(91)-K(2)-C(95)#1	83,29(12)
O(1)-C(0C)-C(0B)	108,9(4)	O(91)#1-K(2)-C(95)#1	97,51(12)
O(1)-C(0C)-K(1)	50,28(19)	C(96)#1-K(2)-C(95)#1	41,14(14)
C(0B)-C(0C)-K(1)	86,0(3)	C(96)-K(2)-C(95)#1	135,21(14)
C(51)-O(5)-C(54)	112,1(6)	I(2)-K(2)-C(95)#1	83,58(10)
C(51)-O(5)-K(1)	121,7(5)	O(91)-C(91)-C(96)#1	107,6(4)
C(54)-O(5)-K(1)	122,7(5)	C(96)-O(93)-C(95)	113,1(4)
O(5)-C(51)-C(52)	107,9(8)	C(96)-O(93)-K(2)	103,7(3)
C(51)-C(52)-C(53)	106,3(8)	C(95)-O(93)-K(2)	106,0(3)
C(54)-C(53)-C(52)	105,8(8)	O(91)-C(92)-C(93)	116,7(4)
O(5)-C(54)-C(53)	107,8(8)	O(91)-C(92)-C(921)	123,8(6)
O(6)#1-K(2)-O(6)	20,7(5)	C(93)-C(92)-C(921)	119,5(6)
O(6)#1-K(2)-O(93)#1	92,2(3)	C(92)-C(921)-C(922)	118,4(7)
O(6)-K(2)-O(93)#1	81,4(3)	C(922)-C(923)-C(924)	119,7(7)
O(6)#1-K(2)-O(93)	81,4(3)	C(923)-C(924)-C(93)	120,1(7)
O(6)-K(2)-O(93)	92,2(3)	C(92)-C(93)-O(92)	115,9(5)
O(93)#1-K(2)-O(93)	173,56(15)	C(92)-C(93)-C(924)	120,5(5)
O(6)#1-K(2)-O(92)#1	93,3(2)	O(92)-C(93)-C(924)	123,6(6)
O(6)-K(2)-O(92)#1	72,7(2)	C(93)-O(92)-C(94)	117,8(4)
O(93)#1-K(2)-O(92)#1	62,67(10)	C(93)-O(92)-K(2)	118,6(3)
O(93)-K(2)-O(92)#1	116,46(10)	C(94)-O(92)-K(2)	114,4(3)
O(6)#1-K(2)-O(92)	72,7(2)	O(92)-C(94)-C(95)	107,7(4)
O(6)-K(2)-O(92)	93,3(2)	O(93)-C(95)-C(94)	109,8(5)

O(93)-C(95)-K(2)	50,2(2)	C(OA5)-C(OA4)-C(OA3)	107,6(12)
C(94)-C(95)-K(2)	84,8(3)	C(OA4)-C(OA5)-C(OA1)	103,2(11)
C(92)-O(91)-C(91)	118,1(4)	C(O25)-C(O24)-C(O23)	106,8(16)
C(92)-O(91)-K(2)	118,4(3)	C(O24)-C(O23)-C(O22)	158(2)
C(91)-O(91)-K(2)	116,1(3)	C(O21)-C(O22)-C(O23)	91,3(15)
O(93)-C(96)-C(91)#1	108,2(4)	C(O31)-C(O32)-C(O33)	93,7(15)
O(93)-C(96)-K(2)	52,0(2)	C(O32)-C(O33)-C(O34)	147,1(19)
C(91)#1-C(96)-K(2)	87,9(3)	C(O35)-C(O34)-C(O33)	88,8(12)
C(64)-O(6)-C(61)	114,6(7)	C(OB5)-C(OB1)-C(OB2)	98,8(13)
C(64)-O(6)-K(2)	116,7(5)	C(OB1)-C(OB2)-C(OB3)	108,0(12)
C(61)-O(6)-K(2)	126,5(6)	C(OB2)-C(OB3)-C(OB4)	100,9(11)
C(62)-C(61)-O(6)	112,5(4)	C(OB5)-C(OB4)-C(OB3)	106,8(13)
C(61)-C(62)-C(63)	106,2	C(OB1)-C(OB5)-C(OB4)	105,8(15)
C(62)-C(63)-C(64)	107,8	C(OC5)-C(OC1)-C(OC2)	109,1(13)
O(6)-C(64)-C(63)	93,1(4)	C(OC1)-C(OC2)-C(OC3)	107,1(12)
C(OA5)-C(OA1)-C(OA2)	109,3(10)	C(OC4)-C(OC3)-C(OC2)	105,8(12)
C(OA3)-C(OA2)-C(OA1)	103,6(11)	C(OC3)-C(OC4)-C(OC5)	111,7(12)
C(OA2)-C(OA3)-C(OA4)	103,3(12)	C(OC1)-C(OC5)-C(OC4)	104,1(12)

E.4.21 Pb[Si(SiMe₃)₂Et]₃(SiMe₃) (21)

Tabelle E.4.61. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **21**.

Summenformel	C ₂₇ H ₇₈ PbSi ₁₀
Molmasse	890,98 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 12,1858(10) Å, α = 95,852(3)° b = 12,6863(10) Å, β = 96,701(3)° c = 17,4516(14) Å, γ = 116,359(2)°
Zellvolumen	2364,8(3) Å ³
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1,251 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3,836 mm ⁻¹
F(000)	924
Kristallgröße	0,65 x 0,59 x 0,28 mm ³
Messbereich	2,28 < θ < 28,35° -16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	29882 / 11305 [R(int) = 0,0968]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,35$	95,7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F _o ²
Daten / Restriktionen / Parameter	11305 / 0 / 343
GOF	0,890
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0417, wR2 = 0,0706
(alle Daten)	R1 = 0,0619, wR2 = 0,0770
Max./min. Differenzelektronendichte	1,580, -1,808 eÅ ⁻³
Wichtungsfaktoren	a = 0,0260, b = 0,00

Tabelle E.4.62. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **21**, sowie Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Pb(1)	2001(1)	3727(1)	2217(1)	24(1)	
Si(1)	556(1)	3139(1)	807(1)	35(1)	
C(11)	-1067(4)	2840(5)	905(3)	53(1)	
C(12)	427(5)	1749(5)	231(3)	54(1)	
C(13)	1133(5)	4325(5)	190(3)	56(2)	
Si(2)	3975(1)	3310(1)	2209(1)	26(1)	
Si(21)	4107(1)	2441(1)	985(1)	35(1)	
C(211)	3964(5)	3370(4)	248(3)	46(1)	
C(212)	2919(5)	847(4)	640(3)	52(1)	
C(213)	5650(5)	2454(6)	1028(3)	64(2)	
Si(22)	5925(1)	5007(1)	2647(1)	32(1)	
C(221)	7013(5)	4557(5)	3196(3)	52(1)	
C(222)	5726(5)	6118(4)	3333(3)	47(1)	
C(223)	6684(5)	5742(5)	1836(3)	50(1)	
C(23)	3790(4)	2275(4)	2955(3)	36(1)	
C(231)	4420(5)	1479(5)	2879(3)	48(1)	
Si(3)	506(1)	2229(1)	3072(1)	26(1)	
Si(31)	-498(1)	193(1)	2488(1)	37(1)	
C(311)	-1779(5)	-170(5)	1639(3)	60(2)	
C(312)	-1230(6)	-759(5)	3222(3)	60(2)	
C(313)	614(6)	-295(5)	2121(4)	64(2)	
Si(32)	1601(1)	2423(1)	4336(1)	31(1)	
C(321)	3076(4)	3863(4)	4567(3)	38(1)	
C(322)	1991(5)	1184(4)	4476(3)	45(1)	
C(323)	638(5)	2453(5)	5093(3)	45(1)	
C(33)	-756(4)	2703(4)	3181(3)	36(1)	
C(331)	-1890(4)	1839(5)	3482(3)	51(1)	
Si(4)	2242(1)	5931(1)	2713(1)	28(1)	
Si(41)	3589(1)	7363(1)	2044(1)	36(1)	
C(411)	2712(6)	8023(5)	1478(3)	62(2)	
C(412)	4972(5)	8631(4)	2710(3)	55(2)	
C(413)	4223(6)	6699(5)	1313(3)	63(2)	
Si(42)	2657(1)	6813(1)	4052(1)	38(1)	
C(421)	1413(5)	5828(5)	4565(3)	49(1)	
C(422)	4214(5)	7171(5)	4623(3)	52(1)	
C(423)	2636(6)	8301(5)	4122(4)	63(2)	
C(43)	584(4)	5646(4)	2302(3)	45(1)	
C(431)	217(5)	6615(6)	2544(4)	73(2)	

Tabelle E.4.63. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von Verbindung **21**.

Pb(1)-Si(1)	2,6756(12)	Si(32)-C(323)	1,875(5)
Pb(1)-Si(2)	2,6849(12)	C(33)-C(331)	1,526(6)
Pb(1)-Si(3)	2,7014(12)	Si(4)-C(43)	1,921(5)
Pb(1)-Si(4)	2,7151(12)	Si(4)-Si(41)	2,3639(17)
Si(1)-C(13)	1,867(5)	Si(4)-Si(42)	2,3788(18)
Si(1)-C(12)	1,871(5)	Si(41)-C(413)	1,877(6)
Si(1)-C(11)	1,874(5)	Si(41)-C(412)	1,879(5)
Si(2)-C(23)	1,902(4)	Si(41)-C(411)	1,880(5)
Si(2)-Si(21)	2,3583(17)	Si(42)-C(422)	1,871(5)
Si(2)-Si(22)	2,3586(17)	Si(42)-C(421)	1,877(5)
Si(21)-C(213)	1,867(6)	Si(42)-C(423)	1,891(5)
Si(21)-C(212)	1,870(5)	C(43)-C(431)	1,522(7)
Si(21)-C(211)	1,874(5)	Si(1)-Pb(1)-Si(2)	113,57(4)
Si(22)-C(221)	1,867(5)	Si(1)-Pb(1)-Si(3)	103,73(4)
Si(22)-C(222)	1,873(5)	Si(2)-Pb(1)-Si(3)	107,12(4)
Si(22)-C(223)	1,881(5)	Si(1)-Pb(1)-Si(4)	101,30(4)
C(23)-C(231)	1,521(6)	Si(2)-Pb(1)-Si(4)	122,30(4)
Si(3)-C(33)	1,906(5)	Si(3)-Pb(1)-Si(4)	107,24(4)
Si(3)-Si(31)	2,3605(17)	C(13)-Si(1)-C(12)	106,7(3)
Si(3)-Si(32)	2,3708(16)	C(13)-Si(1)-C(11)	107,2(3)
Si(31)-C(313)	1,869(6)	C(12)-Si(1)-C(11)	106,7(3)
Si(31)-C(312)	1,876(5)	C(13)-Si(1)-Pb(1)	113,29(18)
Si(31)-C(311)	1,879(5)	C(12)-Si(1)-Pb(1)	111,83(18)
Si(32)-C(322)	1,863(5)	C(11)-Si(1)-Pb(1)	110,76(16)
Si(32)-C(321)	1,869(5)	C(23)-Si(2)-Si(21)	111,02(15)

C(23)-Si(2)-Si(22)	106,72(16)	C(312)-Si(31)-Si(3)	110,01(18)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	105,45(6)	C(311)-Si(31)-Si(3)	112,99(19)
C(23)-Si(2)-Pb(1)	103,44(14)	C(322)-Si(32)-C(321)	108,5(2)
Si(21)-Si(2)-Pb(1)	115,18(5)	C(322)-Si(32)-C(323)	105,8(2)
Si(22)-Si(2)-Pb(1)	114,83(5)	C(321)-Si(32)-C(323)	107,5(2)
C(213)-Si(21)-C(212)	105,6(3)	C(322)-Si(32)-Si(3)	114,76(17)
C(213)-Si(21)-C(211)	108,5(3)	C(321)-Si(32)-Si(3)	109,98(15)
C(212)-Si(21)-C(211)	109,7(2)	C(323)-Si(32)-Si(3)	109,96(16)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,22(19)	C(331)-C(33)-Si(3)	116,5(3)
C(212)-Si(21)-Si(2)	114,94(18)	C(43)-Si(4)-Si(41)	106,52(17)
C(211)-Si(21)-Si(2)	107,75(17)	C(43)-Si(4)-Si(42)	105,99(18)
C(221)-Si(22)-C(222)	108,3(2)	Si(41)-Si(4)-Si(42)	108,34(7)
C(221)-Si(22)-C(223)	107,2(3)	C(43)-Si(4)-Pb(1)	98,73(16)
C(222)-Si(22)-C(223)	109,2(3)	Si(41)-Si(4)-Pb(1)	111,21(6)
C(221)-Si(22)-Si(2)	109,09(18)	Si(42)-Si(4)-Pb(1)	124,21(6)
C(222)-Si(22)-Si(2)	108,94(17)	C(413)-Si(41)-C(412)	106,5(3)
C(223)-Si(22)-Si(2)	113,99(17)	C(413)-Si(41)-C(411)	106,5(3)
C(231)-C(23)-Si(2)	117,2(3)	C(412)-Si(41)-C(411)	107,5(3)
C(33)-Si(3)-Si(31)	107,41(16)	C(413)-Si(41)-Si(4)	112,59(19)
C(33)-Si(3)-Si(32)	108,66(15)	C(412)-Si(41)-Si(4)	113,66(18)
Si(31)-Si(3)-Si(32)	108,46(6)	C(411)-Si(41)-Si(4)	109,71(19)
C(33)-Si(3)-Pb(1)	105,59(15)	C(422)-Si(42)-C(421)	108,8(3)
Si(31)-Si(3)-Pb(1)	114,96(6)	C(422)-Si(42)-C(423)	104,4(3)
Si(32)-Si(3)-Pb(1)	111,49(5)	C(421)-Si(42)-C(423)	107,8(2)
C(313)-Si(31)-C(312)	107,8(3)	C(422)-Si(42)-Si(4)	116,03(17)
C(313)-Si(31)-C(311)	107,2(3)	C(421)-Si(42)-Si(4)	109,88(17)
C(312)-Si(31)-C(311)	106,7(3)	C(423)-Si(42)-Si(4)	109,6(2)
C(313)-Si(31)-Si(3)	111,91(19)	C(431)-C(43)-Si(4)	117,6(4)

F Literatur

- [1] M. Nagashima, H. Fujii, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1973**, 46, 3708.
- [2] T. Oyamada, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, 44, 2638.
- [3] P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 911.
- [4] V. Buseti, M. Mammi, A. Signor, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 424.
- [5] C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch, M. Dräger, *J. Organom. Chem.* **1994**, 469, 25.
- [6] N. S. Shaikh, S. Parkin, H.-J. Lehmler, *Organometallics* **2006**, 25, 4207.
- [7] a) M. F. Lappert, W.-P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 775; b) T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4291.
- [8] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6357.
- [9] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3525.
- [10] Sn: a) H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 81; Pb: b) H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 92.
- [11] a) N. Kleiner, M. Dräger, *J. Organom. Chem.* **1984**, 270, 151; b) C. Schneider, M. Dräger, *J. Organom. Chem.* **1991**, 415, 349; c) H.-J. Koglin, K. Behrends, M. Dräger, *Organometallics* **1994**, 13, 2733.
- [12] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, X.-J. Yang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2004**, 2224.
- [13] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 602.
- [14] S. M. Whittaker, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6406.
- [15] a) S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5623; J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, 24, 6450.
- [16] Oligostannanketten: a) S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chemie* **1987**, 99, 1280; Ringe: b) M. Dräger, B. Mathiasch, L. Ross, M. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 99; c) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 630; d) F. J. Brady, C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, G. A. Lawless, *J. Organom. Chem.* **1991**, 241, 199; e) S. P. Mallela, Y. Saar, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2957; B. Costisella, U. Englich, I. Prass, M. Schürmann, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *Organometallics* **2000**, 19, 2546.
- [17] F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10172.
- [18] H. Basch, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 265.
- [19] Übersichtsartikel: a) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373; b) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251; c) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39; d) K. W. Klinkhammer in: *The chemistry of organic germanium, tin, lead compounds*, Hrsg. Z. Rappoport., John Wiley & Sons Ltd., New York **2002**, 2, 283.
- [20] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc.* **1983**, 639.
- [21] Sn: a) S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23; Pb: b) H. Grützmacher, H. Pritzow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 25

- [22] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Commun.* **1976**, 261.
- [23] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114.
- [24] Sn: a) A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930; b) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626; c) R. C. Fischer, L. Pu, J. C. Fettinger, M. A. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11366; Pb: d) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [25] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Töllner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1418.
- [26] Sn: a) D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539; Pb: b) D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1413.
- [27] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 554.
- [28] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4069.
- [29] F. Flacke, H. Jacobs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 495.
- [30] F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **2003**, 2342.
- [31] a) B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5444, b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, X.-J. Yang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2004**, 2224.
- [32] a) C. Cardin, D. J. Cardin, W. Clegg, S. J. Coles, S. P. Constantine, J. R. Rowe, S. J. Teat, *J. Organom. Chem.* **1999**, *573*, 96; b) M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochido, *Eur. L. Inorg. Chem.* **2004**, 2961; c) R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3174.
- [33] K. Klinkhammer, *Polyhed.* **2002**, *21*, 587.
- [34] K. W. Klinkhammer, Silyl-derivate der schweren Alkalimetalle in der Synthese niedervalenter Hauptgruppenverbindungen, Habilitation, Verlag U. E. Grauer, Stuttgart **1998**.
- [35] C. Franzen, K. W. Klinkhammer, Reaktionen von Dihypersilylplumbandiyl und Dihypersilylstannandiyl mit Lithiumorganen und verwandten Verbindungen, wissenschaftliche Prüfungsarbeit für das Lehramt an Gymnasien, Mainz **2003**.
- [36] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, *J. Organom. Chem.* **1987**, *325*, C11.
- [37] T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2376.
- [38] A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9865.
- [39] Neuere Übersichtsartikel: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1209.
- [40] a) T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11758; b) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643.
- [41] L. Pu, S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *582*, 100.
- [42] N. Scotti, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1503.

- [43] a) L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12682; b) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626.
- [44] I. Zharov, B. T. King, Z. Havlas, A. Pardi, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10253.
- [45] J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6022.
- [46] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9250.
- [47] J. Fischer, M. Schürmann, M. Mehring, U. Zachwieja, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2886.
- [48] T. Müller, C. Bauch, M. Bolte, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1746.
- [49] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2709.
- [50] a) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454; b) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8839; c) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5070; d) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024.
- [51] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877.
- [52] N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1176.
- [53] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* **1990**, *9*, 2865.
- [54] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1856.
- [55] a) B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818; b) A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602; c) M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Růžička, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439.
- [56] S. Yao, Y. Xiong, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6328.
- [57] a) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221; b) C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023.
- [58] Sn: a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Commun.* **1976**, 261; Sn, Pb: b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [59] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262.
- [60] a) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303; c) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916.
- [61] Übersicht in: a) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; b) H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.
- [62] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- [63] a) Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1048; b) S. G. Bott, P. Marshall, P. E. Wagenseller, Y. Wang, R. T. Colin, *J. Organom. Chem.* **1995**, *499*, 11.
- [64] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448.
- [65] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.
- [66] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211.

- [67] beispielsweise: Alkyl: a) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; Aryl: b) H. Grützmacher, H. Pritzow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23; c) S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 25; Amino: d) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Comm.* **1974**, 895.
- [68] S. P. Mallela, I. Bernal, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1626.
- [69] K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [70] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [71] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2624.
- [72] C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845.
- [73] A. G. Avent, C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2090.
- [74] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425.
- [75] M. Stürmann, W. Saak, K. W. Klinkhammer, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1955.
- [76] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579.
- [77] J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531.
- [78] S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389.
- [79] K. Izod, W. McFarlane, B. V. Tyson, I. Carr, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2006**, *25*, 1135.
- [80] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [81] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920.
- [82] B. E. Eichler, A. D. Phillips, P. P. Power, *Organometallics* **2003**, *22*, 5423.
- [83] Y. Tang, A. M. Felix, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7239.
- [84] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1005.
- [85] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1999**, *18*, 2999.
- [86] S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7346.
- [87] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **2002**, *47*, 1.
- [88] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1999**, *38*, 203.
- [89] Eigene Messung.
- [90] S. Yao, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [91] a) J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2275; b) M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 256; c) M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2009; d) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492;

- e) M. F. Lappert, M. C. Misra, M. Onyszchuk, R. S. Rowe, *J. Organom. Chem.* **1987**, 330, 31; f) C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **2002**, 21, 2095.
- [92] Eine ausführliche Literaturübersicht von Zinn-Übergangsmetall-Verbindungen, basierend auf Reaktionen von $E[Y(SiMe_3)_2]_2$ [$E = Sn, Pb$; $Y = N, CH$] ist zu finden in: M. F. Lappert, M. J. McGeary, *J. Organom. Chem.* **1989**, 373, 107.
- [93] a) N. Tsuboniwa, S. Matsubara, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2569; b) S. Matsubara, T. Nonaka, Y. Okuda, S. Kanemoto, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 1480. c) S. Matsubara, J.-I. Hibino, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Organom. Chem.* **1985**, 285, 163; d) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 6161.
- [94] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 213.
- [95] M. Becker, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [96] U. Englich, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, T. Schollmeier, F. Uhlig, *Monatshefte f. Chem.* **2002**, 133, 931.
- [97] a) L. Rösch, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 497; b) L. Rösch, G. Altnau, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3934; c) L. Rösch, G. Altnau, *J. Organom. Chem.* **1980**, 195, 47; d) L. Rösch, G. Altnau, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 34; e) D. W. Goebel, Jr., J. L. Hencher, J. P. Oliver, *Organometallics* **1983**, 2, 746.
- [98] Hypersilylaluminiumverbindungen: a) M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *Organometallics* **1989**, 8, 2312; b) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 90; c) K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095; d) C. Klemp, C. Üffing, E. Baum, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1787; e) R. Wochele, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, K. Locke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1963; f) M. Schormann, K. S. Klimek, H. Haptop, S. P. Varkey, W. Roesky, C. Lehmann, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 225.
- [99] Supersilylaluminiumverbindungen: beispielsweise: N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H.-W. Lerner, K. Polborn, H. Nöth, R. Littger, M. Rackl, M. Schmidt-Amelunxen, H. Schwenk-Kircher, M. Warchold, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 634.
- [100] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organom. Chem.* **1997**, 539, 19.
- [101] M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1349.
- [102] P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 829.
- [103] A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2369.
- [104] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [105] Übersichtsartikel: M. F. Lappert, P. W. Lednor, *Adv. Organom. Chem.* **1976**, 14, 345.
- [106] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 4. Aufl., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York **2000**.
- [107] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [108] B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088.

- [109] J. E. Bennett, J. A. Howard, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 322.
- [110] R. J. Booth, S. A. Fieldhouse, H. C. Starkie, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1506.
- [111] J. Iley in: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Hrsg. S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd., Chichester **1995**, 268.
- [112] G. Jeschke, *Einführung in die ESR-Spektroskopie*, Skript zur Vorlesung von H. W. Spieß an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz im Sommersemester 1998.
- [113] C. Förster, K. W. Klinkhammer, Untersuchungen zur Reaktivität von Dihypersilylstannylen und Dihypersilylstannylen gegenüber cyclischen Amininen, , wissenschaftliche Prüfungsarbeit für das Lehramt an Gymnasien, Mainz **2003**.
- [114] C. Förster, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [115] D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [116] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 5.
- [117] M. A. D. Bona, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Stürmann, M. Weidenbruch, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187.
- [118] Gaussian 03, *Revision C.02*, 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, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [119] Gaussian 98, *Revision A.7*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L., res, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [120] A. Bergner, M. Dolg, *Mol Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [121] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol.Phys.* **1991**, *74*, 1245.

- [122] F. Schmidt, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [123] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [124] beispielsweise: F. García, J. P. Hehn, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, C. M. Pask, A. Rothenberger, M. L. Stead, D. S. Wright, *Organometallics* **2006**, *25*, 3275.
- [125] M. Becker, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [126] P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1893.
- [127] X. Wang, S. Liu, L.-H. Weng, G.-X. Jin, *Organometallics* **2006**, *25*, 3565.
- [128] L. Rösch, U. Starke, *Angew. Chem.* **1984**, *95*, 572.
- [129] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1195.
- [130] *Multinuclear NMR*, Hrsg. J. Mason, Plenum Press, New York **1987**.
- [131] D. Labahn, S. Brooker, G. M. Sheldrick, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 163.
- [132] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. J. Michalcyk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2635.
- [133] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874.
- [134] C. Stanciu, S. S. Hino, M. Stender, A. F. Richards, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2774.
- [135] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42.
- [136] D. Stalke, Universität Würzburg, X-Temp 2.
- [137] SMART, Bruker AXS Madison, WI, USA, 2003.
- [138] SAINT V 6.45A, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2005**.
- [139] APEX II V2.1.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2006**.
- [140] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS, Madison, **1998**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [141] E. Kirsten, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [142] Übersicht: C. Marschner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2110.