

Synthesen und Reaktionen hypersilylsubstituierter Amidotetranide

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

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

Angela Damm
geb. in Darmstadt

Mainz, 2017

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2017

Inhalt

1. Einleitung.....	8
1.1 Sperrige Silylgruppen.....	10
1.2 Alkalimetallhypersilanide.....	11
1.3 Geminale Hypersilylverbindungen.....	14
1.4 Tetrylene und Ditetrene.....	14
1.5 Tetranide.....	19
1.6 Tetrane.....	21
1.7 Flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel.....	23
1.7.1 Charakteristische Eigenschaften von Ammoniak.....	24
1.7.2 Lösungen anorganischer und organischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak.....	25
1.7.3 Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak.....	26
1.7.4 Alkalimetallamide.....	28
2. Gang der Untersuchungen.....	29
2.1 Zielsetzung.....	29
2.1.1 Ursprüngliche Zielsetzung.....	29
2.1.2 Erweiterung des Forschungsobjektes – neue Zielsetzung.....	34
2.2 Darstellung der Vorstufen.....	36
2.2.1 Tetrakis(trimethylsilyl)silan (I).....	36
2.2.2 Cäsium-tert-Butanolat (II).....	39
2.2.3 Kaliumhypersilanid (III) und Cäsiumhypersilanid (IV).....	40
2.2.4 Kaliumamid (V) und Cäsiumamid (VI).....	42
2.2.5 Lithiumdiethylamid (VII).....	43
2.2.6 Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (VIII) und Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (IX).....	44
2.2.7 Bis(hypersilyl)zinn (X) und Bis(hypersilyl)blei (XI).....	45
2.3 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide (Methode A).....	47
2.3.1 Allgemeiner Überblick.....	47
2.3.2 Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid (2a).....	50
2.3.3 Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid (3a).....	55
2.3.4 Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid.....	59
2.4 Alternative Synthesewege zur optimierten Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide.....	64
2.4.1 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in flüssigem Ammoniak (Methode B).....	65
2.4.2 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in MTBE (Methode C).....	75

2.5 Vergleich der drei vorgestellten Methoden zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide	119
2.6 Reaktion von Bis(hypersilyl)zinn mit Lithiumdiethylamid	
Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanids	121
2.6.1 Verwendung von Triethylamin als Lösungsmittel – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)stannanids · Triethylamin · Diethylamin (4).....	123
2.6.2 Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)stannanids · 2 Diethylether (4a).....	139
2.6.3 Verwendung von MTBE als Lösungsmittel – Darstellung des Kalium-bis(hypersilyl)stannanids · 3 MTBE (5).....	146
2.6.4 Verwendung von Toluol als Lösungsmittel	152
2.6.5 Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel und Zugabe von [12]Krone-4 – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanids · [12]Krone-4 (6) im Kokkristalliat mit Benzol.....	155
2.7 Reaktion von Bis(hypersilyl)zinn mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid	
Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidido)-stannanids.....	161
2.7.1 Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanids · 2 Diethylether (6a)	163
2.7.2 Verwendung von n-Pentan als Lösungsmittel	171
2.8 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide in MTBE.....	173
2.8.1 Allgemeiner Überblick	173
2.8.2 Natrium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (7)	175
2.8.3 Kalium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (8).....	181
2.8.4 Cäsium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (9).....	190
2.9 Eigenschaften der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide	195
2.9.1 Allgemeines	196
2.9.2 Löslichkeit in qualitativer Hinsicht.....	197
2.9.3 Stabilität bei Raumtemperatur.....	197
2.9.4 IR-spektroskopische Untersuchungen.....	207
2.9.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen im Überblick.....	209
2.9.6 Röntgenkristallographische Untersuchungen im Überblick.....	211
2.10 Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide	214
2.10.1 Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit Chlorsilanen	214
2.10.2 Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit Iodmethan	251
3. Experimenteller Teil	272
3.1 Allgemeines	272
3.2 Synthesen und spektroskopische Daten	276
3.2.1 Darstellung der Vorstufen	276
3.2.2 Darstellung von Tetraniden	286
3.2.3 Reaktionen von Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden mit Chlorsilanen.....	297
3.2.4 Reaktionen von Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden mit Iodmethan.....	300

4. Zusammenfassung und Ausblick.....	303
4.1 Zusammenfassung.....	303
4.2 Ausblick.....	318
5. Nummerierte Verbindungen.....	320
6. Abkürzungsverzeichnis.....	323
7. Literaturverzeichnis.....	324
8. Anhang	328
8.1 Spektren.....	328
8.2 Kristallstrukturdaten	332
8.2.1 Kristallstrukturdaten von [Na(MTBE) ₃][SnHyp ₂ NH ₂] (1)	332
8.2.2 Kristallstrukturdaten von [K(MTBE) ₃][SnHyp ₂ NH ₂] (2)	341
8.2.3 Kristallstrukturdaten von [Cs(MTBE) ₃][SnHyp ₂ NH ₂] (3)	349
8.2.4 Kristallstrukturdaten von [Li(NEt ₃)(HNEt ₂)] [Sn(H)Hyp ₂] (4)	358
8.2.5 Kristallstrukturdaten von [K(MTBE) ₃][Sn(H)Hyp ₂] (5).....	367
8.2.6 Kristallstrukturdaten von [Li([12]Krone-4)] [Sn(OEt)Hyp ₂] (6) im Kokristallisat mit Benzol	375
8.2.7 Kristallstrukturdaten von [Li(OEt ₂) ₂][Sn(OEt)Hyp ₂] (6a)	387
8.2.8 Kristallstrukturdaten von [Na(MTBE) ₃][PbHyp ₂ NH ₂] (7)	398
8.2.9 Kristallstrukturdaten von [K(MTBE) ₃][PbHyp ₂ NH ₂] (8)	407
8.2.10 Kristallstrukturdaten von [Cs(MTBE) ₃][PbHyp ₂ NH ₂] (9)	416
8.2.11 Kristallstrukturdaten von ClSn(H)Hyp ₂ (10)	425
8.2.12 Kristallstrukturdaten von MeSnHyp ₂ NH ₂ (11)	432

1. Einleitung

Die Elemente der 4. Hauptgruppe, die nach den Richtlinien der IUPAC auch als „Tetrele“ bezeichnet werden, unterscheiden sich in ihren Eigenschaften trotz der Einordnung in die gleiche Gruppe innerhalb des Periodensystems in vielerlei Hinsicht enorm. Gründe hierfür sind vor allem die zunehmende Atomgröße und der stark ansteigende metallische Charakter vom Nichtmetall Kohlenstoff zum Metall Blei.^[1] Genau diese unterschiedlichen Eigenschaften machen aber die Chemie der Tetrele so interessant, da sie den Reaktionsverlauf stark beeinflussen können und somit trotz des Einsatzes homologer Verbindungen verschiedene Reaktionsprodukte möglich sind.

Im Umfeld der organischen Synthesechemie sind unzählige Verbindungen des Kohlenstoffs in verschiedenen Oxidationsstufen und mit vielen unterschiedlichen Substituenten synthetisiert und bereits ausführlich untersucht worden. Anders verhält es sich bei den Verbindungen der schweren Tetrele E (E = Si, Ge, Sn, Pb), von denen im direkten Vergleich in der Literatur weitaus weniger bekannt sind, weshalb Studien zu neuartigen Verbindungsklassen dieser Elemente einen wertvollen Beitrag zur Grundlagenforschung liefern. Insbesondere Verbindungen der schweren Tetrele mit Koordinationszahlen (KOZ) kleiner als vier sind selten anzutreffen, da diese häufig kinetisch labil sind. Denn zum einen ermöglicht das vorliegende nichtbindende Elektronenpaar einen Angriff durch Elektrophile und zum anderen liegt bei KOZ = 2 keine abgeschlossene Valenzschale vor, weshalb diese Verbindungen elektronisch ungesättigt sind und somit durch Nucleophile angegriffen werden.^[2] Bei molekularen zweiwertigen Zinn- und Bleiverbindungen mit elektropositiven, σ -gebundenen Substituenten bewirken diese Effekte beispielsweise ein Bestreben zur Oligomerisierung bzw. Disproportionierung.^[3] Elektronenschiebende, sterisch anspruchsvolle Reste, wie mehrfach substituierte Phenyl^{[4][5]}- (Abbildung 1), Bis(trimethylsilyl)amido^[6]- (Abbildung 4d), Bis(trimethylsilyl)methyl^[7]- (Abbildung 4c) oder Tris(trimethylsilyl)silylgruppen^[3] (Abbildung 4g) können diese niedervalenten Verbindungen (KOZ < 4) jedoch durch elektronische Absättigung und sterische Abschirmung kinetisch stabilisieren.^[3]

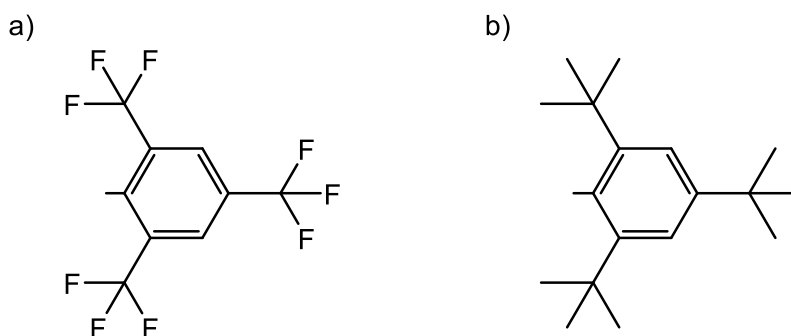


Abbildung 1: a) 2, 4, 6-Tris(trifluormethyl)phenylrest; b) 2, 4, 6-Tris(*tert*-butyl)phenylrest

1. Einleitung

Der oben beschriebene stabilisierende Effekt durch Tris(trimethylsilyl)silylreste (-Si(SiMe₃)₃), die auf Vorschlag von *Wiberg*^[8] auch als „Hypersilyl“, im Folgenden als Hyp abgekürzt, bezeichnet werden, wird in der vorliegenden Arbeit herangezogen und sich zu Nutze gemacht. Denn die dargestellte Verbindungsklasse der Alkali-bis(hypersilyl)amidotetranide wird durch diesen charakteristischen Substituenten stabilisiert und beeinflusst. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt vor allem auf Optimierung der Synthes sowie auf Untersuchungen zu den Eigenschaften und dem Reaktionsverhalten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide (M[EHyp₂NH₂]) (Abbildung 2) (s. Kapitel 2.3, 2.4, 2.8, 2.9 und 2.10). Diese Verbindungsklasse besteht aus einem dreifach koordinierten, einfach negativ geladenen Tetrelanion mit einer NH₂- und zwei Hypersilylgruppen, wobei in dieser Arbeit nur die Tetrele Zinn und Blei untersucht werden. Als Gegenion steht ein einfach positiv geladenes Alkalimetallkation M⁺ zur Verfügung.

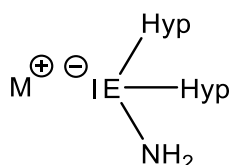


Abbildung 2: Allgemeiner Aufbau der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide

In Anknüpfung an die daraus erhaltenen Ergebnisse wurde die Darstellung modifizierter Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanide, die mit dem Austausch der NH₂-Gruppe gegen eine NR₂-Gruppe (Abbildung 3) einhergeht, angestrebt. Diese war jedoch scheinbar nur zu einem Bruchteil erfolgreich, weshalb der Fokus auf den aufgetretenen, unerwarteten Nebenreaktionen und den daraus entstandenen Produkten liegt (s. Kapitel 2.6 und 2.7).

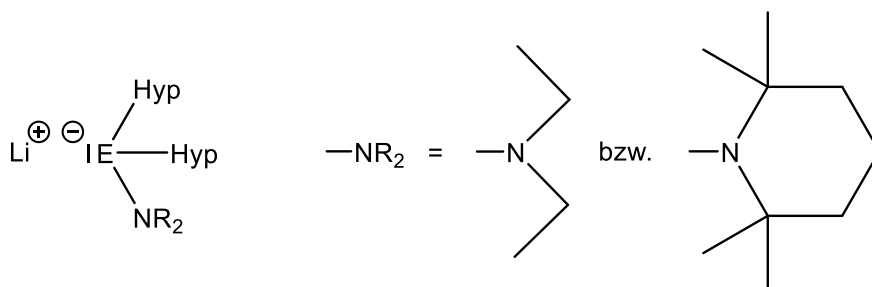


Abbildung 3: Angestrebte Produkte Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid bzw. Lithium-bis(hypersilyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidido)stannanid

In den folgenden Abschnitten dieses einführenden Kapitels wird zum besseren Verständnis zunächst näher auf die Eigenschaften und die Einführung anspruchsvoller Silylgruppen, insbesondere der Hypersilylgruppe, zur Stabilisierung niedervalenter Verbindungen eingegangen. Des Weiteren werden für einen allgemeinen Überblick die für diese Arbeit relevanten Arten von Tetrelverbindungen, klassifiziert nach der Bindigkeit der Tetrele, anhand von Beispielen aus der Literatur vorgestellt. Hierbei liegt der Fokus auf den Zinn- und

1. Einleitung

Bleiderivaten, da diese beiden Tetrele zentraler Gegenstand dieser Arbeit sind (s.o.). Abschließend werden die Eigenschaften von flüssigem Ammoniak als nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel näher erläutert, da es u.a. für die Synthese der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide als Reaktionsmedium von großer Bedeutung ist.

1.1 Sperrige Silylgruppen

Im Allgemeinen beeinflussen die sterischen und elektronischen Eigenschaften eines Substituenten in hohem Maße die Bildung und das weitere Reaktionsverhalten der Zielverbindung. Zur Stabilisierung von Molekülen mit niedriger KOZ, ausgefallener räumlicher Anordnung oder energetisch ungünstigem Mehrfachbindungscharakter dienen häufig sterisch anspruchsvolle, siliciumhaltige Gruppen (Abbildung 4), denn durch den Einbau dieser sperrigen Substituenten können unerwünschte Folgereaktionen der Verbindungen unterdrückt werden.^[2]

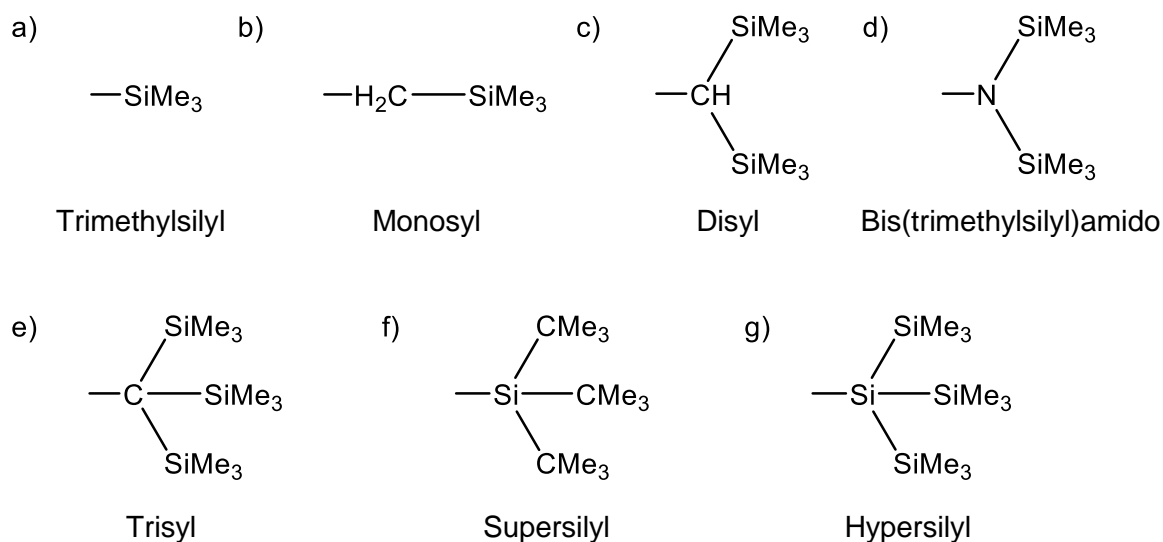


Abbildung 4: Beispiele für sterisch anspruchsvolle, siliciumhaltige Substituenten

Die Sperrigkeit der Hypersilylgruppe (Abbildung 4g) ist ähnlich zu der des *tert*-Butylrestes, aber größer als die des einfachen Trimethylsilylrestes. Gegenüber anderen voluminösen Substituenten, wie beispielsweise der Trisylgruppe (Abbildung 4e), ist das Ausmaß jedoch etwas abgestuft.^[9] Bei beiden Silylsubstituenten treten van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen auf, die ein halbkugelförmiges Schild bilden, welches das Zentrum abschirmt.^{[10][11]}

Neben der Fähigkeit durch sterische Effekte eine gute Abschirmung zu gewähren, weist der Hypersilylsubstituent zudem interessante elektronische Funktionen auf. Dieser eignet sich nämlich aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften zum einen als Elektronenakzeptor

1. Einleitung

zur Stabilisierung von (Radikal)Anionen und zum anderen aufgrund der geringen effektiven Kernladung der Siliciumzentren durch die Delokalisation der positiven Ladung in die Hypersilyl-Halbschalen vorzüglich als Elektronendonator zur Stabilisierung von (Radikal)Kationen.^[10]

Für die Arbeitsgruppe von Klinkhammer besitzt der Hypersilylsubstituent aufgrund seiner oben beschriebenen Eigenschaften die größte Bedeutung, wobei von ihm abgeleitete Derivate durch den Austausch einer Trimethylsilylgruppe gegen eine Dimethyl-*tert*-butylsilyl- bzw. Triisopropylsilylgruppe zu den sterisch noch anspruchsvolleren Silylsubstituenten (*tert*-Butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyl (Abbildung 5a) bzw. (Triisopropylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyl (Abbildung 5b) ebenso von Belang sind, denn insbesondere für die Synthese und Stabilität dreiwertiger Tetrylradikale spielen diese sperrigen Reste eine entscheidende Rolle.^{[12][13]}

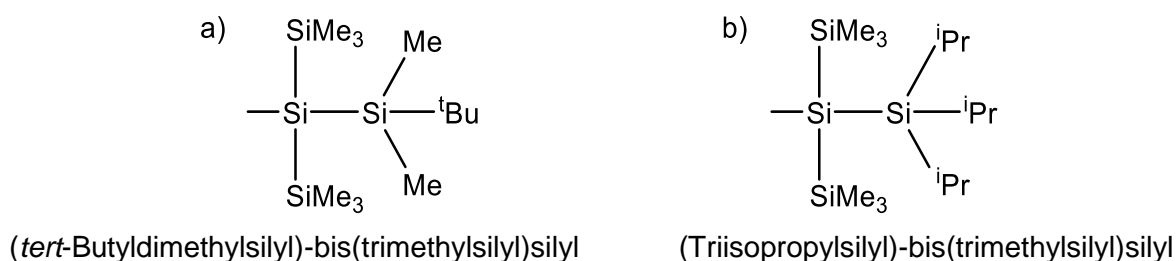


Abbildung 5: Modifizierte Hypersilylgruppen mit größerem sterischen Anspruch

1.2 Alkalimetallhypersilanide

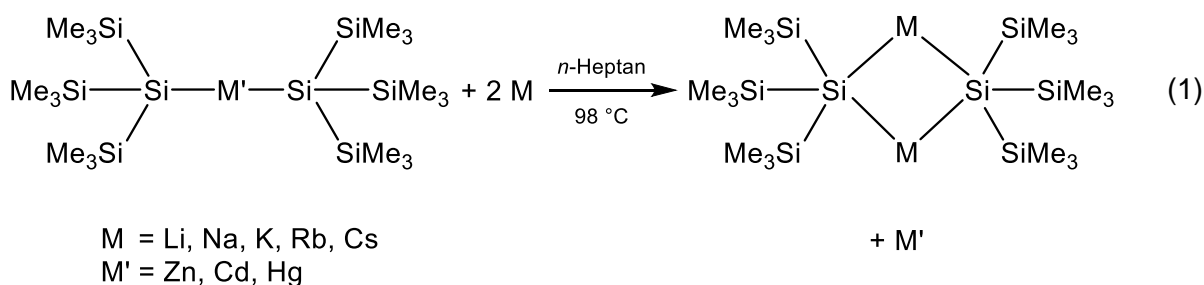
Die vor allem gegenüber Metallhalogeniden, -amiden und -alkoholaten sehr reaktiven und pyrophoren Alkalimetallhypersilanide sind von zentraler Bedeutung, da sie als Silylierungsreagenzien zur Synthese von Hypersilyl-Derivaten verschiedener Haupt- und Nebengruppenelemente dienen.

Das 1965 von *Gilman et al.*^[14] aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan und Lithiummethanid in Tetrahydrofuran (THF) synthetisierte THF-Solvat des Lithiumhypersilanids ($[\text{Li}(\text{THF})_3\text{Hyp}]$) war das erste literaturbekannte Alkalimetallhypersilanid. Es wurde des Öfteren als Silylierungsmittel verwendet, allerdings bewirkte das koordinierte THF als σ -Donor in einigen Fällen die Bildung unerwünschter Produkte.^[15] Der stark prägende Donoreffekt des koordinierten THF ist dabei unabhängig vom Alkalimetallkation. Der Anspruch, das koordinierte THF zu entfernen, richtet sich jedoch nach dem jeweiligen Alkalimetallkation, denn je größer das Alkalimetallkation ist, desto kleiner ist das Ladungs/Radien-Verhältnis, was

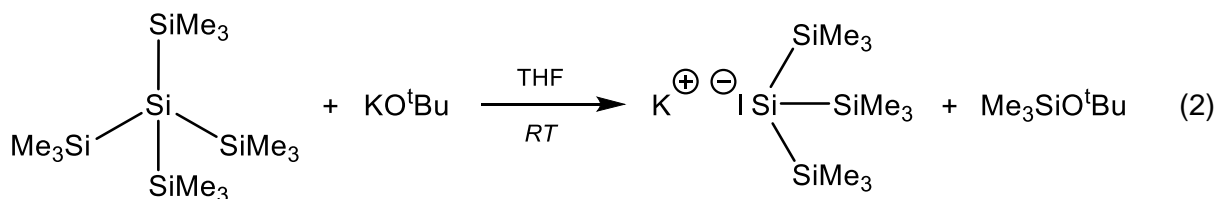
1. Einleitung

wiederum eine geringere Ladungsdichte am Alkalimetallkation bedingt und somit zu schwächeren Wechselwirkungen zwischen dem Donor und dem Kation führt (s. Kapitel 2.1.1). Ein Beispiel für den erheblichen Einfluss des Donors auf den gesamten Reaktionsverlauf ist die Darstellung von Bis(hypersilyl)zinn aus Kaliumhypersilanid und Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid], bei der es durch die Anwesenheit von koordiniertem THF zur ungewollten Bildung von Stannaniden kommen kann (s. Kapitel 2.1.1). Um derartige Nebenreaktionen zu unterbinden, werden daher basenfreie Alkalimetallhypersilanide als Silylierungsmittel bevorzugt.

1988 identifizierte *Hartmann*^[16] erstmals aus der Reaktion von Dihypersilylquecksilber mit Lithiumpulver in *n*-Pentan basenfreies Lithiumhypersilanid. Zehn Jahre später, 1998, beschrieb *Klinkhammer*^[15] eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung basenfreier Alkalimetallhypersilanide durch den Metall-Metall-Austausch an Dihypersilylderivaten des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers mit Alkalimetallen (Li, Na, K, Rb und Cs) in Aliphaten (Gleichung (1)).



Noch im selben Jahr entwickelte *Marschner*^[17] eine vereinfachte Syntheseroute zu Kaliumhypersilanid aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan und Kalium-*tert*-butanolat in THF (Gleichung (2)). Diese Methode wird in der Regel gegenüber der Transmetallierung von *Klinkhammer*^[15] bevorzugt, da zum einen keine giftigen Dihypersilylderivate des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers verwendet werden, die zuvor aus den zum Teil sehr giftigen Metallen hergestellt werden müssen. Zum anderen sind die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Ausbeute höher, denn während die Synthese des Kaliumhypersilanids über die Transmetallierung nach zwei Tagen eine Ausbeute von 60 % liefert, kann über die Methode von *Marschner*^[17] bereits nach einer Stunde eine Ausbeute von 80 % erzielt werden.



Die Löslichkeit basenfreier Alkalimetallhypersilanide in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt mit zunehmender Größe des Alkalimetallkations drastisch ab. Während die

1. Einleitung

Hypersilanide des Lithiums, Natriums und Kaliums noch löslich in Aliphaten sind, sind die des Rubidiums und Cäsiums unlöslich. Die Eigenschaft der leichteren Alkalimetallhypersilanide sich trotz des vorwiegend ionischen Aufbaus in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu lösen, liegt an der Bildung von Aggregaten mit nur geringen effektiven Dipolmomenten im Festkörper, die mit einer aus den Trimethylsilylgruppen bestehenden lipophilen Schicht bedeckt sind. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Hypersilylreste bilden sich jedoch nur die kleinstmöglichen Aggregate, Dimere. Alle basenfreien Alkalimetallhypersilanide weisen je nach vorliegendem Alkalimetall einen planaren oder gefalteten viergliedrigen M_2Si_2 -Ring aus zweifach koordinierten Alkalimetall- und fünffach koordinierten Siliciumatomen als zentrales Strukturelement auf. Durch inter- und intramolekulare, elektrostatische Dipol-Ionen-Wechselwirkungen zwischen dem Alkalimetallkation und den polaren C-H-Bindungen (Methylgruppen der Hypersilylsubstituenten) (Abbildung 6) bilden sich $Si-CH_3 \cdots M$ -Brücken aus, die zur Bildung von supermolekularen Aggregaten, sogenannte „Superdimere“, führen. Mit zunehmendem Kationenradius steigt die Anzahl solcher Brücken, was eine Verknüpfung zu sogar zwei- bzw. dreidimensionalen Koordinationspolymeren bewirkt. Dies erklärt die oben beschriebene abnehmende bzw. verschwindende Löslichkeit der Alkametallhypersilanide in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit größer werdendem Alkalimetallkation.^{[15][18]}

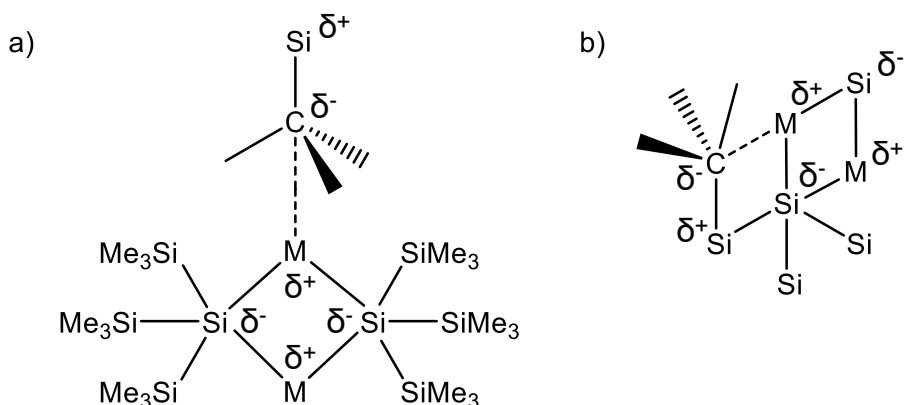


Abbildung 6: a) Inter- bzw. b) Intramolekulare, elektrostatische Dipol-Ionen-Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallkation und polaren C-H-Bindungen

Lösungsmittelmoleküle, die als σ - oder π -Donoren agieren, wie beispielsweise Benzol, Toluol, THF etc., sind in der Lage, das Netzwerk aus $Si-CH_3 \cdots M$ -Brücken aufzubrechen und teilweise durch stärkere Donor-Alkalimetall-Wechselwirkungen zu ersetzen. Aufgrund dessen sind die basenfreien Alkalimetallhypersilaniden in diesen Lösungsmitteln leicht löslich.^[18]

1.3 Geminale Hypersilylverbindungen

Einfach hypersilylsubstituierte Verbindungen sind wegen der in Kapitel 1.1 erläuterten sterischen und elektronischen Eigenschaften dieses Substituenten bereits bedeutend. Aber die erhebliche räumliche Verzerrung geminaler Hypersilylverbindungen, also eines Moleküls mit zwei Hypersilylresten, macht diese Verbindungen aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der halbkugelförmigen Hypersilylgruppen besonders interessant und erforschenswert. In den letzten 30 Jahren ist eine Vielzahl an Derivaten dieser geminalen Hypersilylverbindungen von Übergangsmetallen, wie beispielsweise Mangan^[19], Eisen^[20], Nickel^[21], den Elementen der Kupfer^{[22][23]}- und Zinkgruppe^[15] u.v.m., sowie von vielen Elementen der zweiten^{[24][25][26]}, dritten^{[27][28][29]}, vierten^{[30][31][32][33]} und fünften^[34] Hauptgruppe dargestellt und charakterisiert worden. In dieser Arbeit sind, wie bereits oben erwähnt, geminale Hypersilylverbindungen von Zinn und Blei die zentralen Forschungsobjekte. Sie treten dabei in Form von Tetrylenen, Tetraniden und Tetranen auf. Zur Charakterisierung und Einordnung dieser Verbindungen werden in einem Vergleich einige der bereits bekannten geminalen Hypersilylderivate der vierten Hauptgruppe herangezogen (s. Kapitel 2). Außerdem liegt das Augenmerk auch auf den einfachen Tetrylenen Bis(hypersilyl)zinn und -blei, da sie für die Synthese der neuen Verbindungen von zentraler Bedeutung sind.

1.4 Tetrylene und Ditetrene

Als Tetrylene ER_2 werden in dieser Arbeit zweiwertige Verbindungen der schweren Tetrele E (E = Si, Ge, Sn, Pb // R = Organyl-, Silyl-, Amidorest etc., $R^1 = R^2$ oder $R^1 \neq R^2$) bezeichnet, die angesichts ihrer Struktur mit zwei Resten und einem freien Elektronenpaar die Oxidationsstufe +II aufweisen und als Carbenhomologe betrachtet werden können. Allerdings unterscheiden sich die Tetrylene von den Carbenen hinsichtlich ihres elektronischen Grundzustandes, was zu anderen Eigenschaften dieser Verbindungen führt. Carbene weisen typischerweise einen Triplett-Grundzustand (Abbildung 7a) auf, da die s- und p-Valenzorbitale ähnliche Energien und radiale Ausdehnungen besitzen.^[33] Je nach Substituenten können sie jedoch auch einen Singulett-Grundzustand besitzen, wobei die benötigte Promotionsenergie für den Übergang vom Singulett-Grundzustand in einen niedrig liegenden Triplett-Zustand wegen des geringen Energieunterschieds der Orbitale sehr klein ist. Anders ist es hingegen bei den Tetrylenen, diese weisen fast ausnahmslos einen Singulett-Grundzustand (Abbildung 7b) auf.^[5]

1. Einleitung

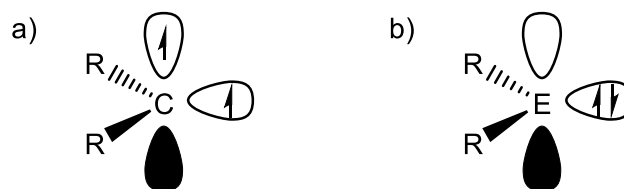


Abbildung 7: a) Triplett-Grundzustand von CR_2 ; b) Singulett-Grundzustand von ER_2

Der Grund hierfür ist folgender. Mit steigender Ordnungszahl der Tetrele nimmt die effektive Kernladung zu, die eine stärkere Anziehung der beiden äußeren s-Elektronen zum Atomkern bewirkt. Hinzu kommen vor allem bei Stannylene und Plumbylene relativistische Effekte am Zentralatom: die kernnahen s-Elektronen erfahren eine verstärkte Anziehung, die zu Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit führt, was eine Massenzunahme und damit eine Verringerung des mittleren Elektronen-Kern-Abstands (relativistische Orbitalkontraktion) verursacht. Dies bedingt wiederum eine Kontraktion der höheren s-Orbitale und somit deren Energieabsenkung.^[1] Daraus ergeben sich zunehmende Unterschiede in den Energien sowie in den radialen Ausdehnungen der s- und p-Valenzorbitale, die zu einer energetischen sowie räumlichen Trennung der s- und p-Valenzorbitale führen. Infolgedessen kommt es zu einer nur schwach ausgeprägten s-p-Hybridisierung und somit zu einer größeren Singulett-Triplett-Promotionsenergie. Eine Anregung in den Triplett-Zustand wird demnach erschwert, weshalb die Tetrylene in der Regel im Singulett-Grundzustand vorliegen. Die Valenzorbitale entsprechen denen eines energetisch hochliegenden besetzten Orbitals (HOMO) mit hohem s-Charakter, das vorwiegend durch das freie Elektronenpaar am Tetrelatom gebildet wird, und eines energetisch niedrigliegenden unbesetzten p-ähnlichen Orbitals (LUMO) des zweiwertigen Tetrelatoms. Diese besondere Eigenschaft führt zu einem Lewis-amphoterem Verhalten des Zentralatoms. Mit dem freien Elektronenpaar im s-ähnlichen Orbital fungiert es als Lewis-Base und mit dem leeren p-ähnlichen Orbital als Lewis-Säure.^[33]

Der nahezu reine p-Charakter der Orbitale, die für die Bindungen zu den Substituenten genutzt werden, führt zu kleineren R-E-R-Bindungswinkeln (kleiner als der ideale Tetraederwinkel von $109,5^\circ$), z.B. $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2$: 97° ; $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$: 105° ; $Pb(2,4,6-Me_3C_6H_2)_2$: $97,4^\circ$ und $Pb(2\text{-}^tBu\text{-}4,5,6-Me_3C_6H)_2$: 103° . Außerdem bewirkt der reine p-Charakter im Vergleich zu einem sp^n -Hybrid-Charakter ein weniger gerichtetes Valenzorbital, was längere E-R-Bindungen zur Folge hat.^[35]

Carbene sind aufgrund ihres Triplett-Grundzustandes sehr reaktiv und zeigen neben den typischen Lewis-Säure/Base-Reaktionen auch radikalische Reaktionen und Dimerisierungen zu Alkenen. Wie in Abbildung 8 deutlich wird, erfolgt die Dimerisierung der Carbene durch Überlappung der beiden einfach besetzten Valenzorbitale, wodurch unter Bildung einer σ - und

1. Einleitung

einer π -Bindung eine klassische planare Doppelbindung mit Resten innerhalb derselben Ebene entsteht.^[33]

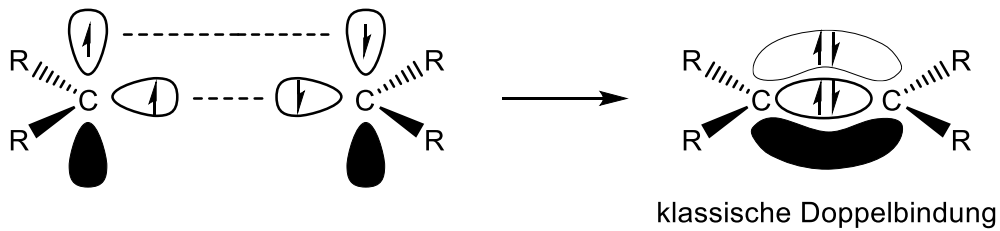


Abbildung 8: Dimerisierung von Carbenen zu einer klassischen Doppelbindung

Bei der Dimerisierung der Tetrylene zu formalen Alkenhomologen, auch Ditetrene genannt, würden es bei analogen Wechselwirkungen zweier Singulett-Spezies mit derselben Ausrichtung zu einer starken Pauli-Abstoßung der beiden zweifach besetzten Orbitale kommen (Abbildung 9). Es gibt dennoch Möglichkeiten zur Dimerisierung. Die Promotion vom Singulett- in den Triplett-Zustand mit anschließender Bildung der oben beschriebenen klassischen Doppelbindung ist eines dieser Fälle (Abbildung 9). Dieser tritt aber nur ein, wenn die bei der Bildung der Doppelbindung freiwerdende Energie größer als die benötigte Promotionsenergie ist. Im umgekehrten Fall kann keine Promotion und somit keine klassische Doppelbindungsbildung stattfinden. Dennoch ist eine Doppelbindung zwischen den beiden Lewis-amphoteren Tetrylenen möglich. Diese wird durch eine doppelte Donor-Akzeptor-Bindung (doppelt dative Bindung) beschrieben, die entsteht, wenn die Tetrylene so geneigt sind, dass das freie Elektronenpaar des einen Fragments mit dem leeren p-Orbital des anderen wechselwirkt und umgekehrt (Abbildung 9).^[35] Durch die Neigung der Tetrylene erfahren die Reste eine *trans*-Abwinkelung^[15], also eine Verzerrung aus der Ebene, so dass diese sogenannte *trans*-bent-Struktur demnach nicht planar ist.^[36]

1. Einleitung

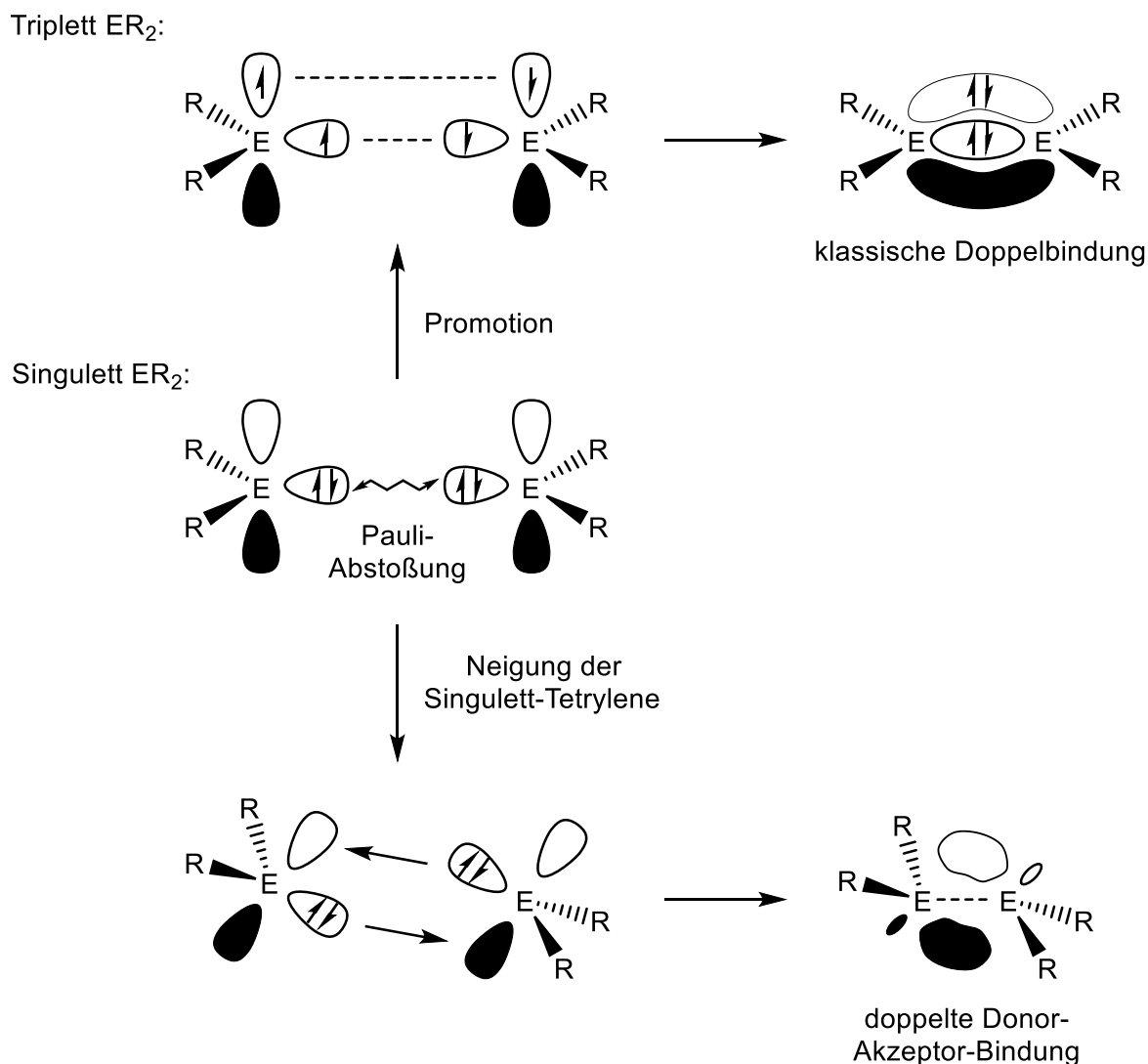


Abbildung 9: Möglichkeiten zur Dimerisierung von Tetrylenen

Typische Vertreter für Stannylene und die zugehörigen Distannene sind die homoleptischen Verbindungen $[SnHyp_2]_2$, $Sn[(2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2)_2]_2$ sowie $[Sn[CH(SiMe_3)_2]_2]_2$ und die heteroleptischen Verbindungen $[Sn(Hyp)(2,4,6-Me_3C_6H_2)]_2$, $[Sn(Hyp)(2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2)]_2$ sowie $[Sn(Hyp)(2\text{-}^tBu\text{-}4,5,6\text{-}Me_3C_6H)]_2$.^[35]

Das für diese Arbeit bedeutsame Bis(hypersilyl)zinn liegt in der Gasphase als Monomer^[3], in Lösung im Monomer-Dimer-Gleichgewicht und im Festkörper als Dimer vor.^[33] Anders ist es hingegen beim ebenso wichtigen homologen Bis(hypersilyl)blei, von dem lediglich die monomere Struktur existiert.^[3] Der Energieunterschied zwischen den wechselwirkenden Orbitalen nimmt innerhalb der vierten Hauptgruppe mit zunehmender Ordnungszahl stark zu, wodurch die Wechselwirkungen abnehmen. Insbesondere beim Blei ist der Energieunterschied aufgrund der starken Kontraktion des 6s-Valenzorbitals bedingt durch relativistische Effekte besonders groß, weshalb keine oder nur sehr schwache doppelte Donor-

1. Einleitung

Akzeptor-Bindungen in den Dimeren von Plumbylenen auftreten.^[33] Einige wenige Plumbylene sind bekannt, von denen auch die entsprechenden Diplumbene nachgewiesen wurden, z.B. das 1998 von *Klinkhammer et al.*^[37] erste isolierte und strukturell charakterisierte Plumbylendimer $[\text{Pb}(\text{Hyp})(2,4,6\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$. Weitere Beispiele für heteroleptische, aber auch homoleptische Plumbylene, deren dimere Strukturen nachgewiesen werden konnten, sind $[\text{Pb}(\text{Hyp})(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$, $[\text{Pb}(\text{Hyp})(2\text{-}^i\text{Bu-4,5,6-Me}_3\text{C}_6\text{H})]_2$, $[\text{Pb}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]_2$ und $[\text{Pb}(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]_2$.^[35]

Die Stabilität der Tetrylene gegenüber oxidativer Addition wächst mit zunehmender Ordnungszahl der Tetrele, da aufgrund der oben beschriebenen, zunehmenden elektrostatischen und relativistischen Anziehung der beiden äußeren s-Elektronen zum Atomkern mehr Energie aufgewendet werden muss, um diese zu entfernen. Die Bereitschaft zur Abgabe der Elektronen und somit zur Bindungsbildung sinkt demnach stark ab. Beim Blei ist die oben beschriebene Kontraktion des 6s-Orbitals sogar so groß, dass die beiden äußeren s-Elektronen quasi inert gegenüber Ionisierung sind (inert pair effect), weshalb die Stabilität von Plumbylenen gegenüber oxidativer Addition am größten ist.^[1]

Dennoch sind beide Tetrylene Bis(hypersilyl)zinn und -blei im Allgemeinen sehr reaktive Substanzen, insbesondere gegenüber geringsten Sauerstoff- und Wassermengen. Gleichermaßen sind sie sehr empfindlich gegenüber Temperaturen oberhalb von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und reagieren unter Zersetzung u.a. zu Hypersilan und/oder Hexakis(trimethylsilyl)disilan, diversen Zinn- und Bleiderivaten und sogar elementarem Zinn bzw. Blei. Bis(hypersilyl)blei ist dabei gegenüber höheren Temperaturen labiler als die zinnanaloge Verbindung. Aus diesem Grund ist die Lagerung und Handhabung unter Schutzatmosphäre und bei tiefen Temperaturen von zentraler Bedeutung.

Tetrylene stellen wichtige Edukte für die Darstellung von Tetraniden^{[12][13][38]} und Tetranen^{[12][13][38]} dar, aus denen wiederum Tetrylradikale^{[13][39]} synthetisiert werden können. Im Allgemeinen spielen vor allem Zinn- und Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] eine große Rolle, da sie als Ausgangsverbindungen bzw. Oxidationsmittel für die Synthese von Bis(hypersilyl)zinn und -blei (s. Kapitel 2.2.7) bzw. von Stannyl- und Plumbylradikalen^[39] dienen. Wie bereits in Kapitel 1.3 kurz erwähnt, sind für die vorliegende Arbeit insbesondere Bis(hypersilyl)zinn und -blei ebenso von großer Bedeutung, da sie die zentralen Edukte für alle in dieser Studie synthetisierten Tetranide sind.

1. Einleitung

1.5 Tetranide

Bei einem Tetranid $[ML_n][ER_3]$ handelt es sich um eine salzartige Verbindung. Diese ist aus einem dreifach koordinierten, einfach negativ geladenen Tetrelanion $[ER_3]^-$ ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ // $R = \text{Organyl-, Silyl-, Amidorest etc.}$, $R^1 = R^{2/3}$ oder $R^1 \neq R^{2/3}$ etc.) mit einem freien Elektronenpaar am Tetrelatom und einem einfach positiv geladenen Kation $[ML_n]^+$ ($M^+ = \text{Metallkation}$ // $L = \text{Solvens}$ // $n = 1, 2, 3, \dots$) als Gegenion aufgebaut (Abbildung 10). Das Tetrelatom weist hierbei die Oxidationsstufe +II auf und meist handelt es sich beim zugehörigen Kation um ein Alkalimetallkation, an das in der Regel noch Lösungsmittelmoleküle koordinieren.

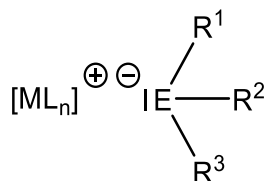


Abbildung 10: Allgemeiner Aufbau von Tetraniden

Je nach auftretendem Kation und Lösungsmittel liegen das Tetrelanion und das zugehörige Gegenion als Kontaktionenpaar oder in Form von solvensgetrennten Ionen vor. Dabei hat insbesondere das Lösungsmittel einen starken Einfluss. So führen häufig große und stark koordinierende Solvensmoleküle, wie beispielsweise Kronenether, zu solvensgetrennten Ionen, die folglich einen größeren Abstand zueinander aufweisen als im Kontaktionenpaar.

Die Struktur des Tetrelanions im Tetranid ist aufgrund des freien Elektronenpaares trigonal pyramidal. Je nachdem, wo sich der negative Ladungsschwerpunkt befindet, also entweder am Tetrelatom oder in Richtung eines Substituenten entlang der Achse zwischen Tetrelatom und Substituenten verschoben, ist das Kation aufgrund der Anziehung diesem räumlich zugewandt. Folge daraus ist, dass die räumliche Lokalisation des Kations entsprechend den Winkel zwischen dem Kation und dem direkt am Tetrelatom gebundenen Atom des Substituenten beeinflusst (zahlreiche Beispiele hierfür werden in Kapitel 2 näher erläutert). Nicht nur dieser Winkel unterliegt einem gewissen Einfluss, sondern auch die Bindungswinkel zwischen den Substituenten. Diese werden aufgrund des größeren Raumbedarfs des freien Elektronenpaares am Tetrel im Vergleich zu den bindenden Elektronenpaaren stark verringert.^[40] So treten z.B. bei arylsubstituierten Stannaniden und Plumbaniden, wie $[Ba([18]\text{Krone-6})(\text{HMPA})_2][\text{SnPh}_3]_2$ ^[41] ($\text{HMPA} = \text{Hexamethylphosphoramid} = [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$) und $[K([18]\text{Krone-6})][\text{EPh}_3]$ ^[42] ($E = \text{Sn, Pb}$) R-E-R-Winkel zwischen 93° und 98° auf. Anders ist es hingegen bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten, wie beispielsweise Hypersilylresten, die aufgrund des enormen räumlichen Bedarfs die Bindungswinkel aufweiten

1. Einleitung

können. Beispiele hierfür sind die homoleptischen Tetranide $[\text{Na}(\text{Toluol})][\text{SnHyp}_3]$ ^{[15][18]}, $[\text{Li}(\text{THF})][\text{SnHyp}_3]$ ^[43] und $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{PbHyp}_3]$ ^[39], deren Bindungswinkel zwischen 109° und 111° liegen.

1988 wurde das erste strukturell charakterisierte Stannanid $[\text{Li}(\text{Dioxan})_4][\text{Sn}(\alpha\text{-Furyl})_3\text{Li}(\alpha\text{-Furyl})_3\text{Sn}]$ durch *Veith et al.*^[44] und 1992 das erste strukturell charakterisierte Plumbanid $[\text{Li}(\text{PMDETA})][\text{PbPh}_3]$ (PMDETA = Pentamethylethylentriamin = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$) durch *Reed et al.*^[45] bekannt.

In den darauffolgenden Jahren wurden immer mehr Tetranide vor allem von Klinkhammer und seiner Arbeitsgruppe synthetisiert und charakterisiert. Neben dem bereits oben erwähnten homoleptischen hypersilylsubstituierten Stannanid $[\text{Na}(\text{Toluol})][\text{SnHyp}_3]$ aus dem Jahr 1997 hat *Klinkhammer*^[15] nur ein Jahr später die Struktur des heteroleptischen, allerdings in Form eines Doppelsalzes erhaltenen Stannanids $\text{Cs}_2[\text{SnHyp}_2(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ röntgenographisch ermittelt. Außerdem gelang *Becker et al.*^[39] die Darstellung und Charakterisierung weiterer interessanter homo- und heteroleptischer silylsubstituierter Stannanide und Plumbanide, von denen einige zu isolierbaren, persistenten dreiwertigen Stannyl- und Plumbylradikalen oxidiert werden konnten. Zu den zahlreichen homoleptischen Tetraniden (E = Sn, Pb) gehören: $[\text{K}(\text{THF})_6][\text{EHyp}_3]$, $[\text{K}(\text{THF})_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{K}(\text{SnHyp}_3)_2]$, $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{PbHyp}_3]$, $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{ESiEt}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{ESi}^i\text{Pr}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. Die heteroleptischen Tetranide (E = Sn, Pb) unterscheiden sich in einer am Tetrelatom gebundenen Gruppe, die gegen eine der drei Hypersilylgruppen ausgetauscht wurde: $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{E}^n\text{BuHyp}_2]$, $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{PbPhHyp}_2]$ und $[\text{K}(\text{THF})_7][\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Hyp}_2]$. Durch den Austausch der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe gegen eine einfache NH_2 -Gruppe sowie des koordinierten THF gegen [18]Krone-6 im zuletzt genannten Plumbanid von *Becker et al.*^[39] erhielt *Peters*^[46] 2012 das für diese Arbeit vorbildhafte röntgenographisch charakterisierte Plumbanid $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$. Das vergleichbare homologe $\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$ von *Peters*^[46] konnte lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, diente aber ebenso als Prototyp für diese Arbeit.

In der Weiterentwicklung von *Peters*^[46] Syntheseroute gelang in dieser Studie die Isolierung und Charakterisierung der dreifach von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) koordinierten Natrium-, Kalium- und Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanide bzw. -plumbanide $[\text{M}(\text{MTBE})_3][\text{EHyp}_2\text{NH}_2]$ (M = Na, K, Cs und E = Sn, Pb) (s. Kapitel 2.4.2 und 2.8). Darüber hinaus konnten noch weitere Stannanide infolge unerwarteter Nebenreaktionen, wie einer Etherspaltung oder einer β -Hydrid-Eliminierung, erhalten werden:

1. Einleitung

- $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Sn}(\text{OEt})\text{Hyp}_2]$ aus dem Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidido)stannanids bei der Reaktion von Bis(hypersilyl)zinn mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) in Diethylether (s. Kapitel 2.7)
- $[\text{Li}(\text{X})(\text{Y})][\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ ($\text{X} = \text{NEt}_3$, $\text{Y} = \text{HNEt}_2$ bzw. $\text{X} = \text{Y} = \text{OEt}_2$), $[\text{K}(\text{MTBE})_3][\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ sowie $[\text{Li}([\text{12}]\text{-Krone-4})][\text{Sn}(\text{OEt})\text{Hyp}_2]$ aus den Syntheseversuchen des Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanids bei der Reaktion von Bis(hypersilyl)zinn mit Lithiumdiethylamid in Triethylamin, Diethylether (mit und ohne [12]-Krone-4) bzw. MTBE (s. Kapitel 2.6)

Das erhaltene Stannanid $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ ist bereits seit 2003 durch *Franzen*^[47] in der Arbeitsgruppe von Klinkhammer bekannt. Dieses wurde ebenso in einer unerwarteten β -Hydrid-Eliminierung gebildet, allerdings bei der Umsetzung von Bis(hypersilyl)zinn mit *tert*-Butyllithium in Diethylether.

Tetranide können durch Oxidation zur Synthese von Tetranen (s. Kapitel 2.10.1.2, 2.10.2.1 und 2.10.2.2) und Tetrylradikalen, wie im Beispiel von *Becker et al.*^[39] aufgeführt, dienen. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit von Tetraniden ist die (rückwertige) Darstellung zu Tetrylenen (s. Kapitel 2.10.1.3 und 2.10.1.5).

1.6 Tetrane

Tetrane ER_4 ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ // $\text{R} = \text{Organyl-}, \text{Silyl-}, \text{Amidorest etc.}$, $\text{R}^1 = \text{R}^{2/3/4}$ oder $\text{R}^1 \neq \text{R}^{2/3/4}$ etc.) sind Verbindungen, in denen das Tetrel vierfach koordiniert ist (Abbildung 11).

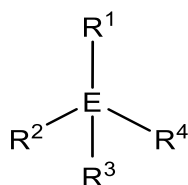


Abbildung 11: Allgemeiner Aufbau von Tetranen

Die einfachsten Vertreter besitzen vier Wasserstoffatome. Mit Kohlenstoff als Zentralatom resultiert das bei Raumtemperatur und an Luft sehr stabile niedrigste Alkan Methan CH_4 . Die schwereren alkanhomologen Tetrane des Zinns, Monostannan SnH_4 , und des Bleis, Monoplumban PbH_4 , zersetzen sich hingegen schon bei Raumtemperatur oder darunter. Eine höhere Stabilität der schwereren Tetrane wird durch den sukzessiven Austausch der Wasserstoffatome gegen Alkylreste erreicht. Dabei steigt die Stabilität mit zunehmendem Alkylierungsgrad. So ist beispielsweise das unsymmetrische Trimethylzinnhydrid Me_3SnH bei

1. Einleitung

Raumtemperatur unter Luftausschluss unbegrenzt lagerbar. Die entsprechende Bleiverbindung Trimethylbleihydrid Me_3PbH zerfällt jedoch bei Temperaturen oberhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und durch den Einfluss von Licht. Die thermische Stabilität von Alkylbleihydriden kann erst durch größere Alkylreste, z.B. Tri-*n*-butylbleihydrid ${}^n\text{Bu}_3\text{PbH}$, verbessert werden, die Licht- und Luftempfindlichkeit besteht allerdings weiterhin.^[2] Die bekannte analoge Zinnverbindung Tri-*n*-butylzinnhydrid ${}^n\text{Bu}_3\text{SnH}$ wurde viele Jahre als Antifouling-Beschichtung für Schiffe verwendet, ist aufgrund seiner Toxizität aber seit 2003 verboten.^[48] Zinn- und bleiorganische Verbindungen sind im Allgemeinen sehr giftig, wobei die Toxizität mit zunehmendem Alkylierungsgrad und sinkender Substituentenkettlänge steigt.

Viele symmetrische Alkylstannane und -plumbane weisen eine erhöhte kinetische Stabilität auf; so sind diese unter Normalbedingungen gegenüber Luft, Wasser und Licht, jedoch nicht gegenüber hohen Temperaturen stabil. Eines der bekanntesten symmetrischen Alkylplumbane ist das Tetraethylblei, das viele Jahre in Ottokraftstoffen als Antiklopfmittel Verwendung fand, aber wegen seiner Toxizität umweltfreundlicheren Alternativen (diverse Alkyl-*tert*-butylether) weichen musste.

Weitere interessante Tetrane sind die Organozinn- bzw. bleihalogenide $\text{R}_n\text{EX}_{4-n}$. Ein wichtiger Vertreter hierfür stellt das Me_2SnCl_2 dar, das zur Aufbringung dünner SnO_2 -Schichten auf Glasoberflächen dient. Organozinnhalogenide werden außerdem zur Darstellung von gemischt-substituierten Organostannanen ($\text{R}_2\text{SnR}'_2$, $\text{R}_3\text{SnR}'$) genutzt.^[2]

Die erste literaturbekannte vierfach koordinierte Organosiliciumbleiverbindung, Tetrakis(trimethylsilyl)plumban $\text{Pb}(\text{SiMe}_3)_4$, wurde 1983 von *Rösch et al.*^[49] synthetisiert. Die analoge Verbindung mit Zinn, Tetrakis(trimethylsilyl)stannan $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_4$ ist bereits seit 1970 durch *Bürger et al.*^[50] und das noch leichtere homologe Tetrakis(trimethylsilyl)silan $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ sogar seit 1964 durch *Gilman et al.*^[51] bekannt. Letzteres ist von großer Bedeutung, da es die zentrale Ausgangsverbindung für die Synthese der Alkalimetallhypersilanide darstellt (s. Kapitel 1.2).

Neben Tetranen mit einfachen Trimethylsilylresten konnten außerdem hypersilylsubstituierte Tetrane synthetisiert werden. Diese tragen aber aufgrund des großen Raumbedarfs der Hypersilylgruppe nicht vier, sondern häufig nur zwei Hypersilylreste. Die anderen beiden Substituenten können z.B. zwei Halogenide, Alkyl- oder Arylreste sein, z.B. $\text{Cl}_2\text{SnHyp}_2$ ^[52], Me_2EHyp_2 ($\text{E} = \text{Sn}$ ^[52], Pb ^[38]), $\text{Ph}_2\text{PbHyp}_2$ ^[53] und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PbHyp}_2$ ^[38]. Es sind aber auch zwei Hydride als Substituenten möglich: H_2SnHyp_2 . Dieses Stannan wurde als Nebenprodukt beim Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanids erhalten (s. Kapitel 2.6).

1. Einleitung

Zahlreiche gemischte Bis(hypersilyl)tetrane mit einem Halogenid und einem Alkyl- bzw. Arylsubstituenten sind in den letzten Jahren vor allem von *Becker*^[38] sowie *Hartrath*^[13] synthetisiert und charakterisiert worden; Beispiele hierzu sind: $XSnHyp_2Ph$ ($X = Cl, Br$)^[13], $ClPbHyp_2Ad$ ^[38], $BrPbHyp_2Y$ ($Y = Ad, Ph, Naph$)^[38], $ISnHyp_2Y$ ($Y = Me, Ad, Ph$)^[38], $IPbHyp_2Y$ ($Y = tBu$ ^[13], $Me, Et, nPr, iPr, oHx, nHx, Ad, Ph, o,m,pTol, C_5F_6$)^[38]. Das von *Becker*^[38] hergestellte $IPbHyp_2Me$ wurde in dieser Arbeit ebenfalls synthetisiert, allerdings auf einem anderen Reaktionsweg. Während Becker diese Verbindung aus der Umsetzung von Bis(hypersilyl)blei mit Iodmethan erhalten hat, wurde dieselbe Verbindung durch die Reaktion von Natriumbis(hypersilyl)amidoplumbanid mit Iodmethan dargestellt (s. Kapitel 2.9.2.2). Weitere gemischte Bis(hypersilyl)tetrane mit anderen Substituenten wie beispielsweise einem Hydrid, einer Amido- und/oder Ethoxygruppe, sind in dieser Arbeit synthetisiert worden. Hierzu gehören $ClSn(H)Hyp_2$ (s. Kapitel 2.9.1.2), $MeSnHyp_2NH_2$ (s. Kapitel 2.9.2.1) und $(EtO)Sn(H)Hyp_2$ (s. Kapitel 2.7.1). Letzteres wurde als Nebenprodukt beim Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidido)-stannanids identifiziert (s. Kapitel 2.7).

Tetrane eignen sich ebenso wie Tetranide zur Darstellung von Tetrylradikalen, allerdings über eine *Reduktion* beispielsweise mit Decamethylcobaltocen^[13].

1.7 Flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel^{[54][55]}

Flüssiger Ammoniak (fl. NH_3) hat als protonenhaltiges Lösungsmittel in den letzten 150 Jahren alternativ zu Wasser eine erhebliche Bedeutung in der präparativen Chemie erlangt. Als nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel dient es analog zu Wasser der Durchführung verschiedener Ionen-Reaktionen. Hierzu gehören Fällungs-, Redox- sowie Verdrängungsreaktionen, Elektrolysen, Solvoneutralisationen und Solvolysen. Bezogen auf die Verwendung von flüssigem Ammoniak liegt der Fokus in dieser Arbeit u.a. auf der Redoxreaktion von Alkalimetallen mit flüssigem Ammoniak und der Solvolyse hypersilylhaltiger Verbindungen.

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Eigenschaften des Ammoniaks sind der Grund für die Nutzung dieses Lösungsmittels als sinnvolle Alternative zu Wasser. Insbesondere die Destruktion aller in dieser Arbeit verwendeten, gegenüber geringsten Wassermengen empfindlichen, anorganischen Verbindungen schließt die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel aus. Dagegen sind die Stabilität und der Einfluss besonderer Effekte von

1. Einleitung

flüssigem Ammoniak auf diese Substanzen von zentraler Bedeutung für die Chemie der schweren Tetrele.

1.7.1 Charakteristische Eigenschaften von Ammoniak^{[54][55]}

Aufgrund seiner charakteristischen Eigenschaften wird flüssiger Ammoniak häufig als „wasserähnliches“ Solvens bezeichnet. Die sehr geringe spezifische elektrische Leitfähigkeit und das Vermögen viele anorganische und organische Stoffe zu lösen (s. Kapitel 1.7.2), so dass diese vollständig bzw. teilweise dissoziiert vorliegen, sind zwei wesentliche Gemeinsamkeiten von Wasser und flüssigem Ammoniak. Die kaum vorhandene Eigenleitfähigkeit lässt sich auf die Eigendissoziation des flüssigen Ammoniaks in Ammonium- und Amidionen (Gleichung (3)) zurückführen, die weitaus geringer ist als die des Wassers.



Das Ionenprodukt des flüssigen Ammoniaks ist mit $L = 10^{-29 \pm 1} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$ im Vergleich zu dem, sich aus der Autoprotolyse des Wassers ergebenden Ionenprodukt von Wasser mit $L = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$ sehr viel kleiner, was einen größeren pH-Bereich von 0 bis 29 bedingt. Daraus ergibt sich der Neutralpunkt bei 14,5.

Die „Solvens-Theorie der Säuren und Basen“ beschreibt bestimmte Stoffe als Säuren bzw. Basen, welche die Konzentration des Lösungsmittelkations bzw. -anions erhöhen. Ausgehend von dieser Theorie ergibt sich aus der in Gleichung (3) dargestellten Eigendissoziation, dass in flüssigem Ammoniak Ammoniumsalze als sogenannte Solvosäuren (Gleichung (4)) und Amide als Solvobasen (Gleichung (5)) bezeichnet werden.



Gegenüber Säuren wirkt flüssiger Ammoniak durch die bevorzugte Bildung von Ammoniumionen ebenso wie Wasser nivellierend. Dies gilt jedoch nicht gegenüber Basen.

Während Reaktionen in Wasser unter Normaldruck aufgrund der relativ hohen Schmelz- und Siedepunkte in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C stattfinden können, beschränkt sich dies bei flüssigem Ammoniak auf –77,7 °C bis –33,35 °C. Im direkten Vergleich ist beim Wasser der Flüssigkeitsbereich größer, so dass die Variation der Reaktionstemperatur etwas

1. Einleitung

flexibler ist, und zum anderen kann bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, was praktikabel ist und sich in vielen Fällen positiv auf die Reaktionskinetik auswirkt. Dennoch lässt sich auch Ammoniak trotz des tiefen Siedepunkts aufgrund der hohen Verdampfungswärme von 5,6 kcal/mol gut handhaben und die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen liefern in ausreichend hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ab (s. Kapitel 2.4.1).

Ähnlich wie Wasser bildet flüssiger Ammoniak Wasserstoffbrückenbindungen aus, wobei die Assoziation geringer ist als im Wasser. Die Fähigkeit zur Formation von Wasserstoffbrücken beeinflusst außerdem die Löslichkeit anorganischer und organischer Stoffe im flüssigen Ammoniak (s. Kapitel 1.7.2).

1.7.2 Lösungen anorganischer und organischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak^{[54][55]}

Ammoniak ist im Vergleich zu Wasser in noch stärkerem Maße in der Lage, sich an scheinbar chemisch abgesättigten Verbindungen anzulagern und somit Addukte auszubilden. Grundsätzlich gibt es zwei Arten der Ammoniakadduktbildung. Bei der ersten Art gilt die Ammoniakadduktbildung als Vorstufe beim Lösen ionisch aufgebauter Verbindungen in flüssigem Ammoniak und ist somit Bestandteil des Lösungsvorgangs. Hierbei nähert sich der flüssige Ammoniak aufgrund seiner negativen Partialladung am Stickstoff den Kationen an, umhüllt diese und drängt sie dadurch von den umliegenden Anionen ab.

Beim Lösen spielen die Gitterenergie, die Solvatationsenergie und die Anziehungskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen eine entscheidende Rolle. Diese Energiebeiträge werden u.a. durch das Dipolmoment und die damit verbundene Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels stark beeinflusst. Je größer das Dipolmoment und somit auch die Dielektrizitätskonstante ist, desto stärker ist die Solvatation der Ionen in der Lösung, was diese wiederum gut voneinander abschirmt. Die Solvatationsenergie wird demnach erhöht und die starke Coulombsche Anziehung zwischen den Ionen erniedrigt, wodurch weniger Energie für den Lösungsvorgang benötigt wird. Ionische Verbindungen werden folglich in Lösungsmitteln mit einem hohen Wert für die Dielektrizitätskonstante ϵ , wie er beispielsweise bei Wasser ($\epsilon = 80$; 20 °C) oder flüssigem Ammoniak ($\epsilon = 25$; -77,6 °C) der Fall ist, gut unter Dissoziation gelöst. Dennoch ist zu beachten, dass das Dipolmoment μ ($\mu = 1,47$ D) und die damit verbundene Dielektrizitätskonstante von flüssigem Ammoniak kleiner sind als die von Wasser ($\mu = 1,85$ D)^[56], weshalb es ein schlechteres Lösungsmittel für Substanzen mit großem Dipolmoment ist. So sind zwar einige anorganische Salze im flüssigen Ammoniak gut löslich, wie Halogenide ($I^- > Br^- > Cl^-$), Rhodanide, Cyanide, Nitrate und Nitrite, aber viele andere

1. Einleitung

Verbindungen wie Fluoride, Carbonate, Chromate, Phosphate, Sulfate, Hydroxide, Oxide, Sulfide, Sulfite und Sulfate sind dagegen kaum bzw. gar nicht löslich. Bezogen auf Alkalisalze des Anions sinkt die Löslichkeit innerhalb der Gruppe ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$). Im direkten Vergleich hierzu ist die Löslichkeit der Ammoniumsalze durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Solvens und den Ammoniumionen noch größer.

Bei der zweiten Art der Ammoniakadduktbildung bleibt im Gegensatz zur ersten die Bindung zwischen dem Metall und Nichtmetall bei der Addition von eins oder zwei Ammoniakmolekülen erhalten. Diese tritt bevorzugt bei Molekülen auf, deren Zentralatom koordinativ ungesättigt ist, also mit Lewis-Säuren wie beispielsweise Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Phosphospentafluorid etc.

Häufig folgt der Adduktbildung aber auch eine Ammonolyse, bei der im Komplex die alte Bindung zum Stickstoff gespalten und eine neue gebildet wird. Dabei ist die solvolytische Wirkung des Ammoniaks aufgrund der kaum vorhandenen Eigendissoziation verglichen mit Wasser geringer. Diese kann aber durch eine Temperaturerhöhung oder Druckverminderung verstärkt werden.

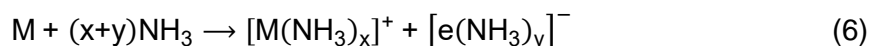
Aufgrund des weniger ausgeprägten Dipolcharakters sowie der größeren Polarisierbarkeit des flüssigen Ammoniaks sind viele organische Verbindungen in diesem Solvens besser löslich als in Wasser, wobei gilt: je größer der Kohlenwasserstoffrest ist, desto geringer ist die Löslichkeit. Des Weiteren beeinflussen auch hier wieder Wasserstoffbrückenbindungen die Löslichkeit. Gut löslich in flüssigem Ammoniak sind beispielsweise Amine, Stickstoff-Heterocyclen, einfache Säureamide, Amidine sowie Ester und die Ammoniumsalze der Carbonsäuren sowie Sulfonsäuren. Eher mäßig ist die Löslichkeit der Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Alkene und Alkine. Alkane sind sogar unlöslich in flüssigem Ammoniak.

1.7.3 Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak^{[54][55]}

Die Alkalimetalle lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung von tiefblauen Lösungen bei niedrigen Konzentrationen und bronzefarbenen Lösungen bei höheren Konzentrationen. Die Löslichkeit steigt innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle mit zunehmendem Radius. Bereits im Jahre 1863 hat Weyl erstmals das oben beschriebene Phänomen als Besonderheit der Alkalimetall-fl. NH_3 -Lösungen erkannt.

1. Einleitung

Über viele Jahre hinweg wurden zahlreiche Vorschläge zur möglichen Struktur der Alkalimetall-fl.NH₃-Lösungen gemacht, aber nur die Vorstellung von Kraus bildete die Grundlage für die heutigen Modelle (s.u.). Durch systematische Untersuchungen der Lösungen machte Kraus die Annahme, dass die Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak in solvatisierte Alkalimetallkationen (M⁺) und solvatisierte Elektronen (e⁻) dissoziiert sind (Gleichung (6)).



In sehr verdünnten Alkalimetall-fl.NH₃-Lösungen gilt das sogenannte Höhlenmodell, bei dem das abgetrennte Elektron in einem höhlenartigen Raum (Radius: 3 bis 4 Å) zwischen den Solvensmolekülen, der durch die Polarisierung und Ausrichtung der permanenten Dipolmomente der Ammoniakmoleküle entsteht, eingefangen wird. Das Elektron bewegt sich auf den Orbitalen der Protonen der umgebenden Ammoniakmoleküle durch die Absorption von Licht vom 1s- in den 2p-Zustand. Bestärkt wird diese Theorie durch die beobachtete Unabhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Art des Alkalimetalls, das im IR-Bereich liegt. Da ein Teil der Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich ausläuft, erscheinen die Alkalimetall-fl.NH₃-Lösungen blau. Der beobachtete Übergang vom Paramagnetismus zum Diamagnetismus bei fallenden Temperaturen und steigenden Konzentrationen lässt sich durch die Annahme erklären, dass sich im Hohlraum auch zwei gepaarte Elektronen mit entgegengesetzten Spins befinden können.

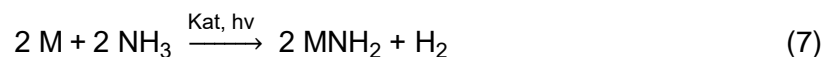
Das Höhlenmodell ist nicht auf die konzentrierten bronzefarbenen Lösungen anwendbar, weshalb hier das Modell des ausgedehnten Metalls entwickelt worden ist. Hierbei wird angenommen, dass sich Komplexe aus einem Alkalimetallkation und sechs Ammoniakmolekülen formen, deren Protonen nach außen gerichtet sind. Das solvatisierte Elektron des Metalls kreist auf den Protonenorbitalen, wodurch sich eine erweiterte Bahn um den Metallionenrumpf ergibt. Bei Erhöhung der Konzentration können die paramagnetischen monomeren Komplexe diamagnetische dimere oder noch höher assoziierte Komplexe, also Polymere, ausbilden.

Eine weitere interessante Erscheinung ist die bei den Natrium- und Kalium-fl.NH₃-Lösungen auftretende Phasentrennung bei bestimmten Temperaturen innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches. Aus einer flüssigen Ausgangsphase entstehen die natrium- bzw. kaliumreichere bronzefarbene, spezifisch leichtere und die durchsichtige, tiefblaue Schicht, die nebeneinander vorliegen. Bei Lithium- und Cäsium-fl.NH₃-Lösungen ist hingegen keine Phasentrennung nachweisbar.

1. Einleitung

1.7.4 Alkalimetallamide^{[54][55][57]}

Bei niedrigen Temperaturen hat es den Anschein, als wäre das Alkalimetall gegenüber dem flüssigen Ammoniak beständig. Die Alkalimetall-fl.NH₃-Lösungen sind jedoch metastabil. UV-Licht, aber auch geringe Verunreinigungen wirken bereits katalytisch und veranlassen eine langsame Zersetzung dieser Lösungen. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Zersetzung enorm. Bei der Auflösung wird das zunächst elementar vorliegende Alkalimetall zum Alkalimetallkation oxidiert, während der Ammoniak zu Wasserstoff und Amid reduziert wird (Gleichung (7)):



Bei der Synthese der Alkalimetallamide, eine der wichtigsten und interessantesten Redoxreaktionen in flüssigem Ammoniak, wird die katalytische Wirkung von Fremdstoffen genutzt, indem geringe Mengen fein verteilter Metalle wie Platinasbest, Platinschwamm oder Raney-Nickel als Katalysatoren eingesetzt werden. Des Weiteren kommen auch Metallsalze (z.B. Eisensalze) in Frage, da sie zunächst zu fein verteiltem Metall reduziert werden, welches dann die Reaktion katalysiert.

Von allen Alkalimetallamiden wird Kaliumamid als starke und besonders gut lösliche Base am häufigsten für Reaktionen in flüssigem Ammoniak eingesetzt. Die Amide des Rubidiums und Cäsiums sind in flüssigem Ammoniak ebenfalls gut löslich, wohingegen Natriumamid schwer löslich und Lithiumamid sogar nahezu unlöslich ist.

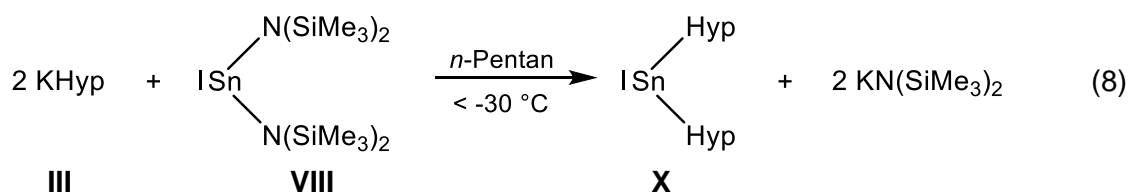
2. Gang der Untersuchungen

2.1 Zielsetzung

2.1.1 Ursprüngliche Zielsetzung

Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war, die von *Klinkhammer et al.*^[3] entwickelte einstufige Syntheseroute zum Bis(hypersilyl)zinn (SnHyp_2) in Hinblick auf die Ausbeute und die Reinheit dieser Verbindung zu verbessern. Ausgehend von denselben Edukten sollte die Optimierung allerdings nicht durch formale Änderungen einzelner Reaktionsbedingungen, sondern über einen neu entwickelten zweistufigen Syntheseweg erfolgen.

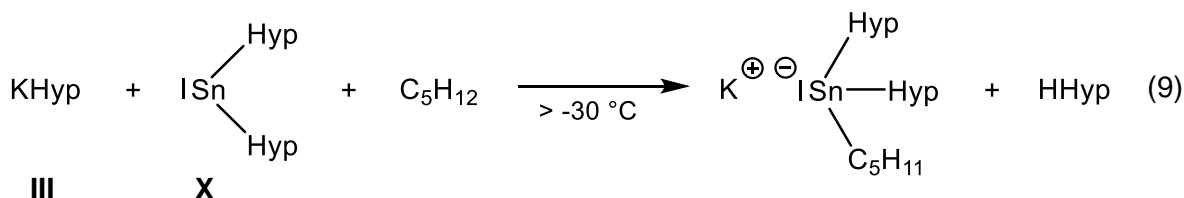
Die Darstellung des Bis(hypersilyl)zinns (**X**) aus basenfreiem Kaliumhypersilanid (**III**) und Zinnbis[bis(trimethylsilyl)amid] (**VIII**) in *n*-Pentan ist bereits seit 1995 durch *Klinkhammer et al.*^[3] bekannt (Gleichung (8)).



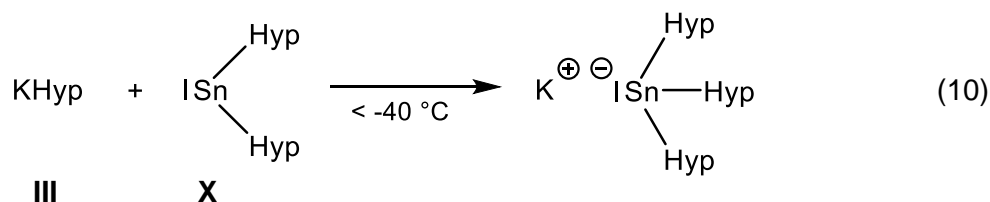
Die Umsetzung dieser beiden Edukte erfolgt im Verhältnis 2:1 unter Rühren und Lichtausschluss in *n*-Pentan bei $-70 \text{ } ^\circ\text{C}$ bis $-30 \text{ } ^\circ\text{C}$. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid entsteht als Nebenprodukt, das durch Filtration abgetrennt wird und das Produkt **X** wird durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhalten (s. Kapitel 2.2.7). Die strikte Einhaltung der Reaktionsbedingungen ist hierbei notwendig, um die Bildung partiell schwer abtrennbarer Nebenprodukte, die die Ausbeute und Reinheit mindern, zu vermeiden. Trotz Beachtung notwendiger Maßnahmen bei der Synthese, liegen die Ausbeuten dieser Syntheseroute im Allgemeinen nur bei 40 – 65 %, wobei Ausbeuten oberhalb von 50 % eher selten erreicht werden. Die zum Teil schwer abtrennbaren Nebenprodukte entstehen unter den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Bedingungen.

Bei Temperaturen oberhalb von $-30 \text{ } ^\circ\text{C}$ kann bei der Umsetzung das Solvens *n*-Pentan angegriffen werden, wodurch das Kalium-bis(hypersilyl)-*n*-pentylstannanid ($\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{C}_5\text{H}_{11}]$) entsteht (Gleichung (9)).^[15] Je höher dabei der Anteil des Lösungsmittels im Verhältnis zu den Edukten ist, desto mehr Nebenprodukt kann gebildet werden.^[58]

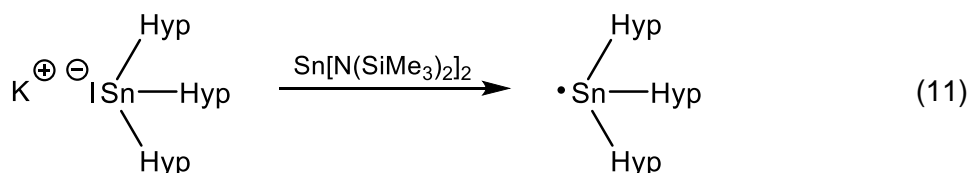
2. Gang der Untersuchungen



Ein Überschuss an **III** kann bei Temperaturen unterhalb von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ einen nucleophilen Angriff des Hypersilanidanions an **X** bewirken, was zur langsamen Bildung des Kalium-tri(hypersilyl)stannanids ($\text{K}[\text{SnHyp}_3]$) führt (Gleichung (10)).^[15]



Reagiert das gebildete Kalium-trihypersilylstannanid mit noch nicht umgesetztem **VIII**, so kommt es durch Oxidation zur Bildung von Trihypersilylstannylradikalen (Gleichung (11)).^[39]

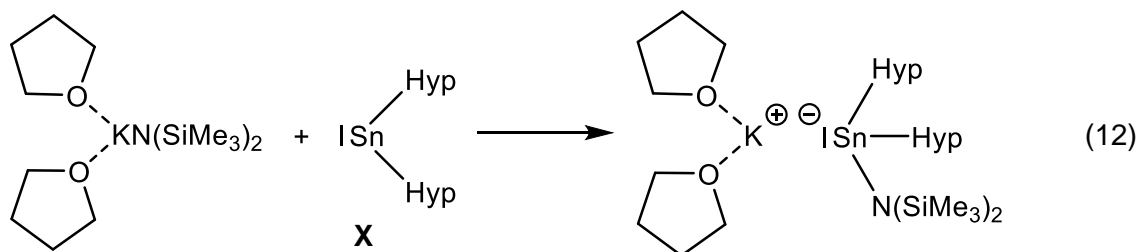


Die analogen Reaktionen mit den Hypersilaniden von Kalium (gemäß Gleichungen (9) und (10)), Natrium (gemäß Gleichungen (9) und (10)), Rubidium (gemäß Gleichung (9)) und Cäsium (gemäß Gleichung (9)) in Toluol statt *n*-Pentan wurden erstmals von *Klinkhammer*^[15] näher erläutert. Er beschrieb die Abtrennung der Stannanide vom gebildeten **X** und dem Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid durch fraktionierende Kristallisation jedoch als sehr beschwerlich, unvollständig und sogar teilweise unmöglich. Folglich vermindert die Bildung der Stannanide nicht nur die Ausbeute, sondern verschlechtert auch die Reinheit der erhaltenen Verbindung **X**.

Das Auftreten der oben beschriebenen Nebenreaktionen wird durch eine weitere nicht eingehaltene, aber sehr wichtige Reaktionsbedingung gefördert. Diese beinhaltet den Einsatz der basenfreien Verbindung **III**. Wird stattdessen THF-haltiges **III** verwendet, welches aus einer unvollständigen Trocknung von **III** bei dessen Synthese resultiert, dann bewirkt die starke Koordination dieses Donors eine Stabilisierung des Kaliumkations. Dies führt wiederum zu nur sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumkation und dem Hypersilanidanion, aber auch zwischen dem Kaliumkation und dem Bis(trimethylsilyl)amid anion. Letzteres stammt von der eingesetzten Verbindung **VIII** und entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von **X** (s. Gleichung (8)). Dadurch liegen das Hypersilanidanion bzw. das Bis(trimethylsilyl)amid anion relativ frei vor und können gemäß Gleichung (10) bzw. (12) nucleophil am gebildeten

2. Gang der Untersuchungen

Stannylen **X** angreifen und das Kalium-tri(hypersilyl)stannanid^[15] bzw. das Kalium-bis(hypersilyl)-bis(trimethylsilyl)amidostannanid · 2 THF ($[\text{K}(\text{THF})_2][\text{SnHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) bilden. Das zuletzt genannte Stannanid hat *Arp et al.*^[21] im Jahr 2013 durch die soeben beschriebene missglückte Darstellung von **X** aufgrund der Verwendung der THF-haltigen Verbindung **III** in Form von roten Kristallen erhalten.



Wie bereits oben erwähnt, werden trotz Einhaltung aller erforderlichen Reaktionsbedingungen selten Ausbeuten oberhalb von 50 % erreicht. Daraus entstand die Motivation zur Entwicklung einer alternativen Syntheseroute, die eine höhere Ausbeute liefern sollte. Außerdem sollten bei dieser Darstellungsmethode möglichst keine schwer abtrennbaren Nebenprodukte, wie z.B. die oben beschriebenen Stannanide und Radikale entstehen, die die Reinheit verschlechtern.

Die erste grundlegende Änderung bei der bisherigen Synthese ist die Verwendung von Cäsiumhypersilanid (**IV**) statt dem sonst eingesetzten leichteren homologen **III**. Der Grund hierfür ist die leichtere Isolierung der donorfreen Verbindung **IV** zur Unterdrückung der in den Gleichungen (10) und (12) beschriebenen Nebenreaktionen. Hinsichtlich des kleineren Ladungs/Radien-Verhältnisses im Vergleich zum Kaliumkation herrscht am Cäsiumkation eine geringere Ladungsdichte vor, die schwächere Wechselwirkungen zwischen dem Donor und dem Kation bedingt (Abbildung 12). Das Entfernen des koordinierten THF ist bei **IV** somit einfacher als bei **III**.

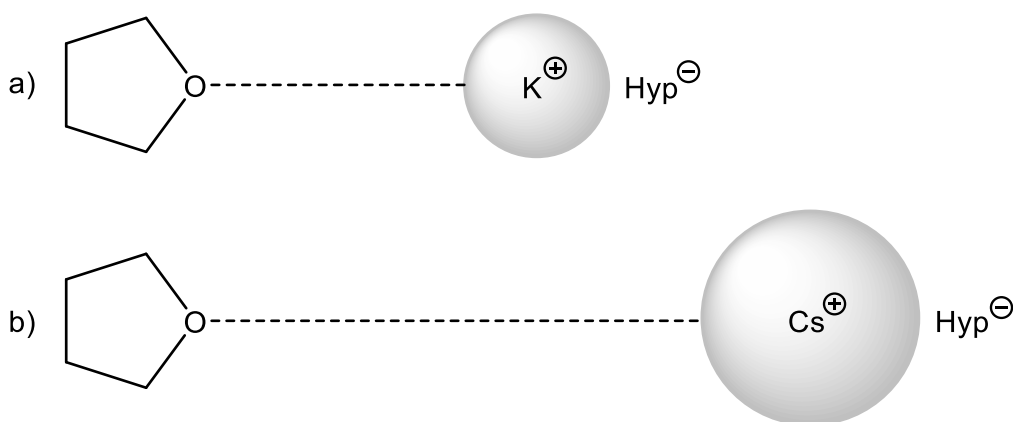


Abbildung 12: Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen THF und **III** (a) bzw. **IV** (b) aufgrund der verschiedenen Ladungs/Radien-Verhältnisse

2. Gang der Untersuchungen

Donorfreies **IV** ist im Vergleich zu donorfreiem **III** jedoch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (s. Kapitel 1.2). Demzufolge ist die Darstellungsmethode für **X** nach *Klinkhammer et al.*^[3] in *n*-Pentan unter Verwendung von **IV** ungeeignet. Es werden also aromatische Kohlenwasserstoffe oder polare Lösungsmittel benötigt (s. Kapitel 1.2), welche jedoch nicht acide sein dürfen, da es sonst vor der eigentlichen Reaktion zur Protonierung des Hypersilanidanions käme und diese somit nicht stattfinden könnte.

Zu den im Arbeitskreis Klinkhammer am häufigsten eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffen gehören Toluol, Benzol und Hexafluorbenzol. Toluol ist aufgrund der möglichen Deprotonierung der CH₃-Gruppe weniger geeignet (s.o.). Die anderen beiden noch eher in Frage kommenden Lösungsmittel, Benzol und das gegenüber vielen Reagenzien inerte Hexafluorbenzol, sind jedoch wegen ihrer relativ hohen Schmelzpunkte von 5,49 °C^[59] bzw. 5,03 °C^[59] ebenso nicht einsetzbar, da das entstehende Stannylen **X** nur bei sehr viel tieferen Temperaturen stabil ist. Außerdem verursachen höhere Temperaturen meist ungewollte Nebenreaktionen, da sie in vielen Fällen die Reaktionskinetik verbessern und somit häufig auch die Reaktivität einiger Reagenzien erhöhen.

Viele polare Lösungsmittel, die als starke Donoren Solvate bilden, wie beispielsweise Ether, kommen nicht in Frage, da die Solvatbildung den regulären Reaktionsablauf ebenso durch unerwünschte Nebenreaktionen beeinflussen kann (s.o.).

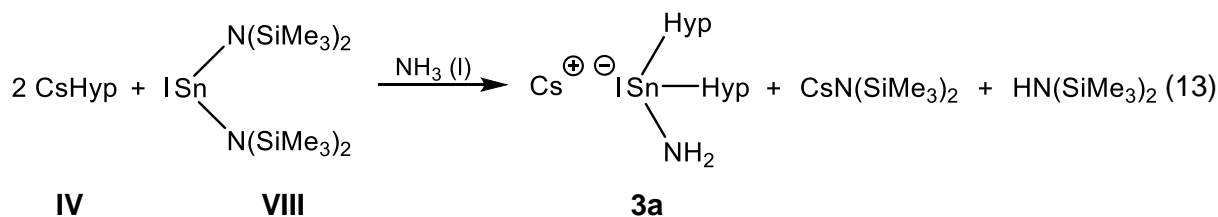
Eine Alternative hierzu ist flüssiger Ammoniak. Die breitgefächerte Anwendung dieses Lösungsmittels aufgrund seiner zahlreichen Vorteile ist in der Arbeitsgruppe von Klinkhammer bereits seit vielen Jahren bekannt^{[12][60][61]} und hat zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es ist als nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel in der Lage, basenfreies **IV** zu lösen, ohne es zu protonieren¹. Demnach scheint die 2:1-Umsetzung des basenfreien Silanids **IV** mit dem Amid **VIII** in flüssigem Ammoniak ein guter Gegenvorschlag zum bisherigen Syntheseweg zu sein.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass in flüssigem Ammoniak leicht Addukte gebildet werden (s. Kapitel 1.7.2). Die Adduktbildung tritt auch bei dieser Umsetzung auf. An dem zunächst gebildeten Stannylen **X** koordiniert der Ammoniak als Lewis-Base. Unter Abgabe eines Protons kommt es zur Bildung des stabilen Zwischenproduktes Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid. Außerdem liegen die Nebenprodukte Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid und Bis(trimethylsilyl)amin vor, wobei letzteres sich aufgrund seines niedrigen Siedepunkts^[62] leicht im dynamischen Vakuum entfernen lässt. In Gleichung (13) ist die Umsetzung ohne Reaktionsmechanismus dargestellt. Dieser wird in Kapitel 2.3 näher

¹ Ein minimaler Anteil an Hypersilanid wird zu Hypersilan protoniert (s.a. Kapitel 2.3.2).

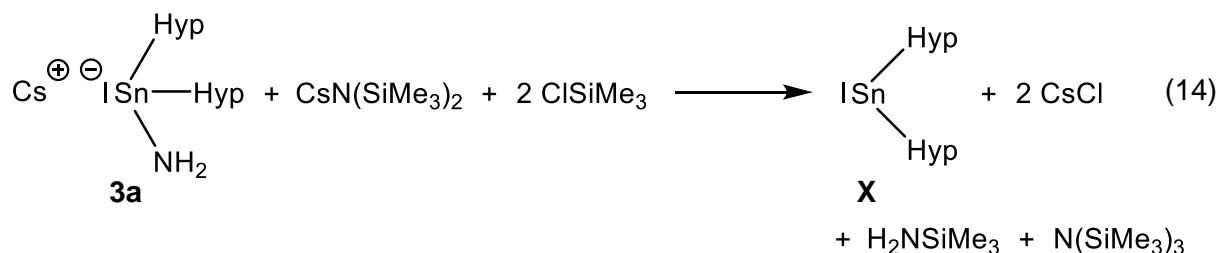
2. Gang der Untersuchungen

erläutert. Die Reaktion stellt den ersten Schritt der neu angestrebten zweistufigen Syntheseroute dar.



Die analoge Reaktion mit **III** zum Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid wurde in der Arbeitsgruppe von Klinkhammer erstmals 2012 durch *Peters*^[46] bekannt, wobei vom damalig entstandenen Gemisch lediglich NMR-spektroskopische Daten vorliegen (s. Kapitel 2.3).

Um nundas Stannylene **X** erhalten zu können, muss im zweiten Schritt nur noch die NH₂-Gruppe entfernt werden. Angedacht war hierfür die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan unter Abspaltung von Trimethylsilylamid, das ebenso einfach im dynamischen Vakuum zu entfernen ist^[62], und Cäsiumchlorid, welches abfiltriert werden kann. Das noch vorliegende Nebenprodukt Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid sollte durch ein weiteres Äquivalent Trimethylchlorsilan zu Cäsiumchlorid und Tris(trimethylsilyl)amid reagieren und somit aus dem Gemisch entfernt werden (Gleichung (14)).



Die Umsetzung dieser geplanten Reaktion (sowohl mit dem Cäsium-, als auch dem Kalium-Derivat) lieferte allerdings ein unerwartetes und nicht zufriedenstellendes Ergebnis, denn die NMR-Spektren offenbarten, dass ein Gemisch aus etlichen, nicht identifizierten Produkten entstanden ist (s. Kapitel 2.10.1.1). Da vermutet wurde, dass die noch vorliegenden Nebenprodukte Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid, Bis(trimethylsilyl)amid und Tris(trimethylsilyl)silan (im Folgenden als Hypersilan bezeichnet) die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan durch etwaige Nebenreaktionen beeinflussen, wurde versucht, das Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid vorher zu isolieren. Dies gelang zwar, jedoch nur mit einem enorm hohen Ausbeuteverlust, was den zweistufigen Syntheseweg wiederum ineffizient macht. An dieser Stelle sei daher vorab erwähnt, dass der neu angedachte zweistufige Syntheseweg offenbar keine gute Alternative zum bisherigen darstellt. Eine genauere Beschreibung und Erklärungen hierzu erfolgen allerdings erst im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

2. Gang der Untersuchungen

Um dennoch herauszufinden, ob die angedachte Reaktion mit Trimethylchlorsilan funktioniert, wurde das reine Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid durch die Umsetzung des Stannylen **X** mit einem Alkalimetallamid in flüssigem Ammoniak hergestellt und anschließend mit Trimethylchlorsilan versetzt. Anders als erwartet wurde jedoch nicht **X**, sondern das Chloro-bis(hypersilyl)stannan(IV) (ClSn(H)Hyp_2) erhalten (s. Kapitel 2.10.1.2).

2.1.2 Erweiterung des Forschungsobjektes – neue Zielsetzung

Die aus der ursprünglichen Zielsetzung erhaltene Verbindungsklasse der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide (Abbildung 13) erwies sich als spannendes, bisher kaum untersuchtes Forschungsobjekt, so dass weitere Studien hierzu sicherlich einen Zugewinn in der Grundlagenforschung der Tetranide darstellen. Die neue Zielsetzung dieser Arbeit lag u.a. auf der Entwicklung einer optimierten Darstellungsmethode und der Analyse der Eigenschaften sowie des Reaktionsverhaltens dieser Verbindungsklasse.

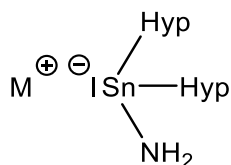


Abbildung 13: Allgemeiner Aufbau der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide

Aus den hieraus erhaltenen Resultaten ergab sich außerdem die interessante Fragestellung, ob das schwerste, nichtradioaktive Tetrel Blei die analoge Verbindungsklasse der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide (Abbildung 14) mit vergleichbaren Eigenschaften ausbildet.

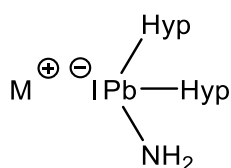
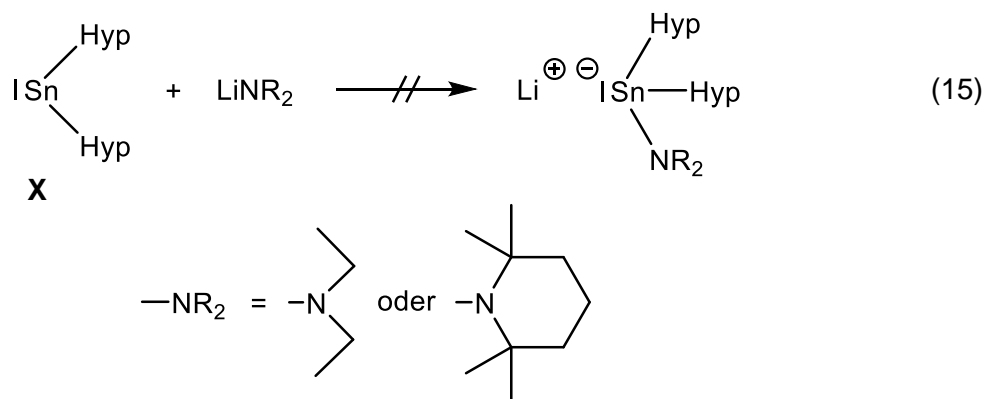


Abbildung 14: Allgemeiner Aufbau der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide

Als Folge der gescheiterten Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids wurde die Synthese von verwandten Lithiumderivaten, die anstelle der NH_2 - eine NR_2 -Gruppe aufweisen, durch die Addition von Lithiumdialkylamiden (Lithiumdiethylamid bzw. Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid) am Stannylen **X** angestrebt (Gleichung (15)). Diese blieb jedoch zum Teil erfolglos. Entgegen der Erwartung fand nämlich keine Addition des Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidids statt, sondern ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten trat auf. Die Addition des Lithiumdiethylamids konnte wiederum zwar offenbar zu einem gewissen Anteil beobachtet werden, allerdings bildeten sich außer dem erwarteten Produkt noch weitere Verbindungen. Bei genauerer Betrachtung der Strukturen und Eigenschaften der

2. Gang der Untersuchungen

Lithiumdialkylamide und unter Zuhilfenahme von quantenmechanischen Rechnungen von *Klinkhammer*^[63] konnte das abweichende Verhalten teilweise erklärt werden.



In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels wird zunächst einführend eine Übersicht über die für die Synthesen notwendigen, nicht kommerziell erhältlichen Edukte gegeben. Es erfolgt eine kurze Schilderung über die Darstellung, Charakterisierung und Bedeutung dieser Vorstufen.

Danach werden die drei entwickelten Darstellungsmethoden der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide mit den zugehörigen Vor- und Nachteilen vorgestellt und diskutiert. In diesem Rahmen wird näher auf die Struktur und die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse eingegangen, insbesondere in Hinblick auf ähnliche, bereits aus der Literatur bekannte Verbindungen.

Die daraus entwickelten Syntheseversuche des Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanids und des Lithium-bis(hypersilyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidido)stannanids sowie die entgegen der Erwartung tatsächlich erhaltenen Ergebnisse werden erläutert.

Im Anschluss daran werden die mit der optimierten Syntheseroute der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide dargestellten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide strukturell analysiert und mit literaturbekannten Verbindungen sowie der zinnanalogen Verbindungsklasse verglichen.

Zuletzt stehen noch die Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide im Fokus, wobei auch hier das erwartete und das tatsächliche Reaktionsverhalten näher erörtert werden.

An dieser Stelle wird angemerkt, dass grundsätzlich von allen Vorstufen (außer den Alkalimetallamiden) und Produkten umfangreiche Analysen durch Röntgenkristallographie und spektroskopische Methoden, wie der NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie, zur Identifizierung und Charakterisierung der Verbindungen durchgeführt worden sind. Je nach Erscheinungsform (Kristalle oder Pulver), Struktur und Eigenschaften konnten diese Methoden nur zum Teil eingesetzt werden. Von den meisten Verbindungen wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, wobei in den NMR-Spektren der

2. Gang der Untersuchungen

hypersilylhaltigen Substanzen mehrfach dasselbe Phänomen auftrat. Es war die Anwesenheit von Hypersilan zu beobachten, auch wenn dieses häufig nur in ganz geringen Mengen auftrat. Es wird vermutet, dass dieses beim Abschmelzen der NMR-Röhrchen entstanden sein muss. Womöglich ist hierbei minimal Luft hineingelangt oder die Hitze der Flamme bewirkte eine Reaktion von Hexadeuterobenzol, dem als Referenzverbindung eingesetzten deuterierten Lösungsmittel, mit der Substanz. Eine eindeutige Aussage hierzu kann allerdings nicht gemacht werden.

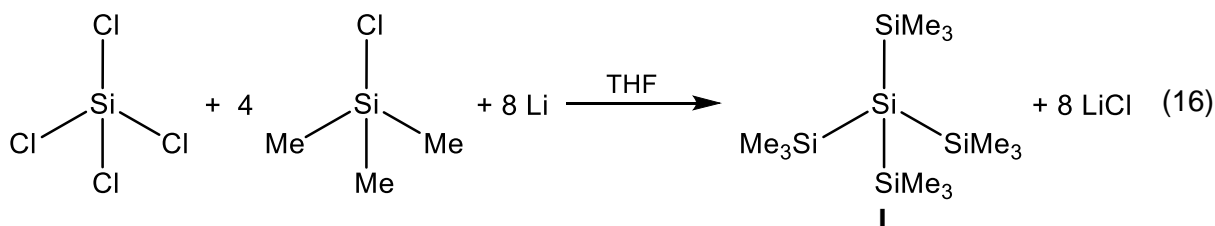
2.2 Darstellung der Vorstufen

Einige der eingesetzten Edukte wurden selbst hergestellt, da sie entweder nicht kommerziell erhältlich waren, deren Anschaffung enorm kostspielig war oder sie in eigener Herstellung einen höheren Reinheitsgrad besaßen als die vergleichbaren Verbindungen aus dem Handel.

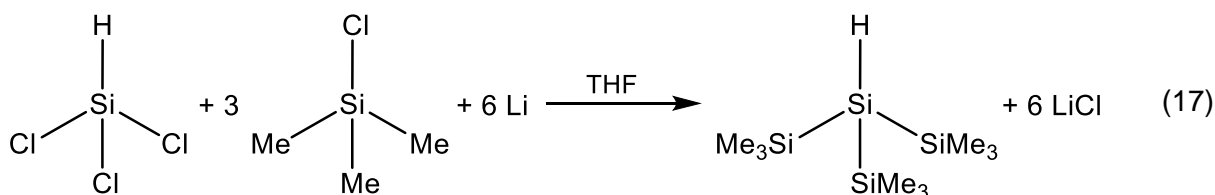
2.2.1 Tetrakis(trimethylsilyl)silan (I)

Tetrakis(trimethylsilyl)silan (I) ist die zentrale Ausgangsverbindung, da es bei der Umsetzung mit Alkalimetallalkoholaten zu Alkalimetallhypersilaniden den für diese Arbeit so bedeutenden Hypersilylsubstituenten liefert (s. Kapitel 2.2.3).

Die erste Darstellung von I aus Tetrachlorsilan mit Trimethylchlorsilan und Lithium (1:4:8) in THF (Gleichung (16)) erfolgte bereits im Jahr 1964 durch *Gilman et al.*^[51] mit Ausbeuten von 60 – 70 %^{[51][64]}.



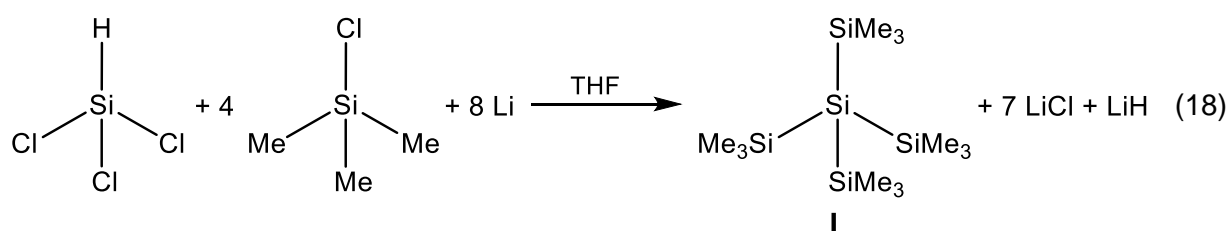
Nur fünf Jahre später, 1969, wurde von *Bürger et al.*^[65] eine ähnliche Syntheseroute vorgeschlagen, bei der nicht Tetrachlorsilan, sondern Trichlorsilan eingesetzt wurde. Es sollte eigentlich eine Methode zur Darstellung von reinem Hypersilan sein, bei der die Umsetzung im abgewandelten Reaktionsverhältnis von 1:3:6 erfolgt (Gleichung (17)).



2. Gang der Untersuchungen

Bei dieser Reaktion wird jedoch die Bildung von 30 % Hypersilan und 50 % **I** beobachtet, was die Syntheseroute wiederum interessant für die Darstellung von **I** macht. Diese liefert zwar im Vergleich zu der von *Gilman et al.*^[64] eine geringere Ausbeute (*Bürger et al.*^[65] 50 % und *Gilman et al.*^[64] 60 – 70 %), wird aber aufgrund des im Vergleich zum Tetrachlorsilan günstigerem und weniger reaktivem² Trichlorsilans bevorzugt.

Die Darstellung von **I** in dieser Arbeit orientiert sich mit einigen Modifizierungen wiederum an einer dritten Methode, der von *Becker und Gekeler et al.*^[8] aus dem Jahr 1996, die sich von der Syntheseroute von *Bürger et al.*^[65] im erhöhten Reaktionsverhältnis von 1:4:8 (Gleichung (18)), in der Reihenfolge der zugegebenen Edukte und in den erhaltenen Ausbeuten unterscheidet.



Während bei *Bürger et al.*^[65] Lithium in THF mit Trimethylchlorsilan vorgelegt und bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus Trichlorsilan in THF zutropft wird, wird bei *Becker und Gekeler et al.*^[8] hingegen nur Lithium in THF vorgelegt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine Mischung aus Trimethylchlorsilan und Trimethylsilan in THF zutropft. In dieser Arbeit wird wie bei *Becker und Gekeler et al.*^[8] vorgegangen, allerdings wird die Temperatur beim Zutropfen durch ein Eis-Wasser-Bad auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ bis $30\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, um eine kontinuierliche und ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleisten zu können. Bei niedrigen Temperaturen ($-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $0\text{ }^\circ\text{C}$) läuft die Reaktion sehr langsam ab. Dadurch kann es zu einer verzögerten Reaktion kommen, die bei einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung zu einer schlagartig unkontrollierbaren Reaktion führen kann. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur, wird anders als bei *Becker und Gekeler et al.*^[8] noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, um einen eventuell vorhandenen Anteil an noch nicht vollständig reagierten Chlorsilanen schließlich zur Reaktion zu bringen. Das Lösungsmittel aus der braunschwarzen Suspension wird entfernt und der braunschwarze Rückstand in *n*-Pentan aufgeschlämmt, filtriert und schließlich mit *n*-Pentan und Toluol gewaschen. *Becker und Gekeler et al.*^[8] dekantiert die Suspension vor der Entfernung des THFs, um überschüssiges Lithium zu entfernen. Anschließend wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt, filtriert und schließlich nur mit *n*-Pentan gewaschen. Das Waschen mit Toluol wird gemacht, um die Ausbeute zu erhöhen, da **I** sehr gut darin löslich ist. Das orangefarbene Filtrat wird eingeeengt, das entstandene Nebenprodukt

² Eine höhere Reaktivität kann vermehrt zu Nebenreaktionen und somit zu Nebenprodukten führen, daher wird das etwas weniger reaktive Trichlorsilan eingesetzt.

2. Gang der Untersuchungen

Hypersilan durch Destillation bei 80 °C entfernt und der verbleibende hellbraune Feststoff im Vakuum bei 110 °C sublimiert, so dass das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wird, der bei Raumtemperatur gelagert wird. *Becker* und *Gekeler* et al.^[8] engt das Filtrat ein, kristallisiert **I** bei -60 °C aus, pipettiert die überstehende Lösung ab und trocknet den Feststoff im Vakuum, der noch schließlich sublimiert werden kann.

Die Darstellungsmethode nach *Becker* und *Gekeler* et al.^[8] wird aufgrund der theoretisch höher erzielbaren Ausbeute (Literaturausbeute: 63 %) gegenüber der nach *Bürger* et al.^[65] (Literaturausbeute: 50 %) bevorzugt. Dennoch wurde in dieser Arbeit nur eine Ausbeute von 33 % d. Th. erzielt. Ein Grund hierfür könnte sein, dass möglicherweise ein Teil der Chlorsilane zuvor hydrolysiert war, da beide Vorratsgefäße bereits öfters an der Luft geöffnet wurden.

Der anzunehmende Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung wird in Abbildung 15 gezeigt und basiert auf dem 1967 von *Gilman* et al.^[64] vermuteten Mechanismus, der sich auf die oben erwähnte erste Darstellung von **I** aus Tetrachlorsilan mit Trimethylchlorsilan und Lithium in THF bezieht (s. Gleichung (16)).^[51]

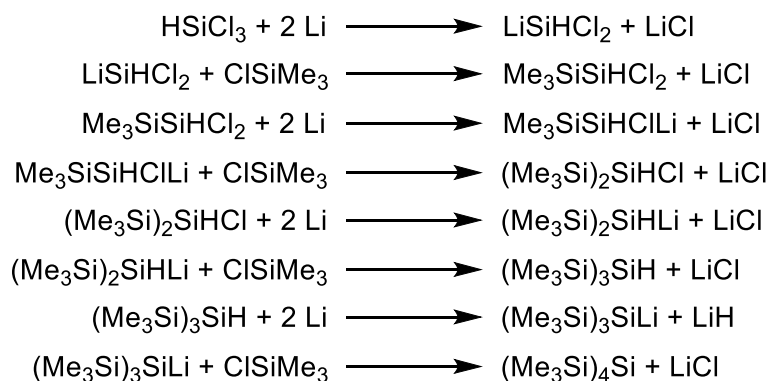


Abbildung 15: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **I** aus Trichlorsilan mit Trimethylchlorsilan und Lithium in THF

Bei der Umsetzung nach *Becker* und *Gekeler* et al.^[8] reagiert zunächst das Trichlorsilan mit zwei Äquivalenten Lithium in einem Chlor-Lithium-Austausch zur Silyllithiumverbindung und Lithiumchlorid. In einer Metathesereaktion mit Trimethylchlorsilan bildet sich weiteres Lithiumchlorid und Dichlortrimethylsilylsilan. Diese beiden Reaktionsschritte wiederholen sich noch zweimal bis zur Entstehung des Hypersilans, welches erneut mit zwei Äquivalenten Lithium zum Lithium-tris(trimethylsilyl)silan und Lithiumhydrid reagiert. Im letzten Schritt erfolgt erneut die Salzmetathese unter Bildung von Lithiumchlorid und Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Sowohl im gezeigten Reaktionsmechanismus (Abbildung 15) als auch in der Gesamtgleichung der Reaktion (Gleichung (18)) wird deutlich, dass insgesamt acht Äquivalente Lithium (1:4:8) für die Darstellung benötigt werden. Allerdings wird ein geringer Überschuss an Lithium eingesetzt, also etwa neun Äquivalente (1:4:9), da sich das Lithium nicht in THF löst und somit

2. Gang der Untersuchungen

eine heterogene Reaktionsführung vorliegt, bei der lediglich die Oberfläche des Lithiums mit den Chlorsilanen reagiert. Die sich daraus ergebende Oberflächenvergrößerung bewirkt somit eine verkürzte Reaktionszeit.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

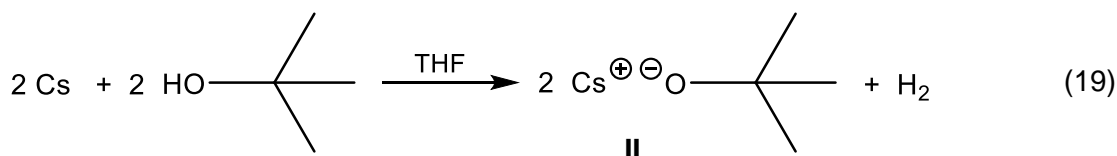
Die Identifizierung des Tetrakis(trimethylsilyl)silans erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Hexadeuterobenzol C_6D_6 als deuteriertes Lösungsmittel und Referenzverbindung (zum Vergleich wurden die Literaturwerte von *Becker* und *Gekeler et al.*^[8] herangezogen). Im 1H -NMR-Spektrum ergibt sich ein scharfes Singulett bei 0,27 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 2,89 ppm auf, da sowohl die 36 Protonen als auch die zwölf Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Trimethylsilylreste jeweils chemisch äquivalent sind. Anders ist es hingegen beim ^{29}Si -NMR-Spektrum, in dem zwei Signale für zwei chemisch unterschiedliche Arten von Siliciumatomen auftreten. Während das zentrale Siliciumatom mit $-135,5$ ppm zu stark negativen Resonanzfrequenzen verschoben ist, weisen die vier chemisch äquivalenten peripheren Siliciumatome ein Signal mit $-9,71$ ppm bei höherer, aber dennoch negativer Resonanzfrequenz auf.

2.2.2 Cäsium-*tert*-Butanolat (II)

Bei Alkalimetallalkoholaten handelt es sich im Allgemeinen um sehr starke Basen, die als Nucleophile reagieren. Neben der Deprotonierung sind diese Basen ebenso in der Lage ganze Gruppen, wie beispielsweise Trimethylsilyl, in einem nucleophilen Angriff abzuspalten. Es sind aber auch Substitutionsreaktionen möglich, jedoch nur mit kleinen, sterisch nicht anspruchsvollen Alkalimetallalkoholaten. Je sperriger der Alkoholatrest ist, desto schwieriger ist es für den negativ geladenen Sauerstoff den Kohlenstoff in einer nucleophilen Substitutionsreaktion anzugreifen^[66], weshalb eine Abspaltung bevorzugt stattfindet. Somit eignet sich ein Alkalimetall-*tert*-butanolat aufgrund des enormen sterischen Anspruchs hervorragend zur Abspaltung eines Trimethylsilylsubstituenten vom Tetrakis(trimethylsilyl)silan, was für die Synthese von Alkalimetallhypersilaniden von zentraler Bedeutung ist (s. Kapitel 2.2.3).

Das für die Darstellung von Cäsiumhypersilanid benötigte Cäsium-*tert*-Butanolat (II) wird in einer Redoxreaktion durch die 1:1-Umsetzung von elementarem Cäsium mit *tert*-Butanol in THF bei Raumtemperatur erhalten. Während Cäsium oxidiert wird, wird das Proton des Alkohols zu elementarem Wasserstoff reduziert und es wird II gebildet (Gleichung (19)).

2. Gang der Untersuchungen



Die Durchführung orientiert sich an der Vorschrift von *Chisholm et al.*^[67], wird in den letzten Zügen aber etwas abgewandelt. Beim Erhitzen unter Rückfluss löst sich das Cäsium unter Gasentwicklung (H_2). Danach wird allerdings nicht filtriert, sondern das Lösungsmittel direkt entfernt. Der verbleibende cremefarbene Feststoff wird durch Sublimation im Vakuum bei $195\text{ }^\circ\text{C}$, statt durch Umkristallisation im THF/*n*-Pentan-Gemisch aufgereinigt. Nach dieser Methode erübrigt sich eine weitere Filtration und das Cäsium-*tert*-Butanolat wird ebenso als reiner farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % d. Th. erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

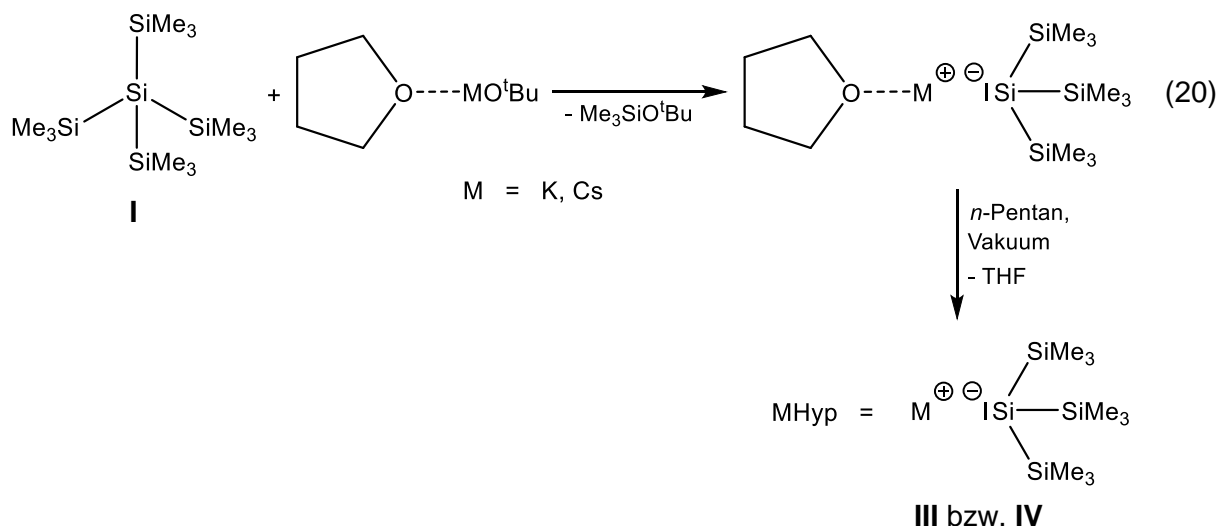
NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung gemessen in Hexadeuterobenzol ergibt sich ein Singulett bei 1,30 ppm für die neun chemisch äquivalenten Protonen des *tert*-Butylrestes. Erwartungsgemäß sollten im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale auftreten, eins für das quartäre Kohlenstoffatom und eins für die drei primären Kohlenstoffatome. Allerdings ist nur das Signal der drei primären Kohlenstoffatome bei 36,20 ppm erkennbar. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms ist nicht sichtbar, da quartäre Kohlenstoffatome im Allgemeinen nur einen geringen Kern-Overhauser-Effekt erfahren, wodurch die Intensität weitaus schwächer ist. Hinzu kommt, dass Cäsium-*tert*-Butanolat nur mäßig in Hexadeuterobenzol löslich ist, weshalb die Konzentration nicht ausreichend hoch ist.

2.2.3 Kaliumhypersilanid (III) und Cäsiumhypersilanid (IV)

Nach der zum Teil abgewandelten Vorschrift von *Marschner*^[17] wird durch die 1:1-Umsetzung von I mit Kalium-*tert*-butanolat in THF das Kaliumhypersilanid (III) erhalten. Das Cäsiumhypersilanid (IV) kann in analoger Weise aus I und II in THF hergestellt werden. Bei dieser Reaktion (Gleichung (20)) koordiniert zunächst das THF am Alkalimetallkation und stabilisiert es, so dass ein nucleophiler Angriff des *tert*-Butanolatanions am Siliciumatom einer Trimethylsilylgruppe von I erfolgen kann, bei dem der Trimethylsilylrest in Form des *tert*-Butyltrimethylsilyl ethers abgespalten wird. Schließlich bildet das zurückbleibende Hypersilanidanion mit dem Alkalimetallkation das Alkalimetallhypersilanid. Das noch koordinierte THF wird durch mehrmaliges Aufschlännen in *n*-Pentan und Trocknen im Vakuum entfernt (s.u.).

2. Gang der Untersuchungen



Anders als bei der Durchführung von *Marschner*^[17] wird Kalium-*tert*-butanolat bzw. **II** nicht zusammen mit **I**, sondern isoliert vorgelegt und unter Rühren eine Lösung aus **I** in THF hinzugefügt. Diese Durchführung erleichtert eine exakte stöchiometrische Umsetzung ohne Verluste von **I** an der Gefäßwand, da **I** vollständig in THF löslich ist. Die klare, grünlich gelbe bzw. trübe, bräunlich gelbe Lösung wird nicht nur eine Stunde, sondern über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dies erübrigt eine NMR-Messung zur Überprüfung auf eine vollendete Reaktion. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt und der verbleibende hellgraue bzw. beigefarbene Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Anschließend wird dieser in *n*-Pentan aufgeschlämmt und sedimentiert. Die überstehende klare, gelbe Lösung wird abpipettiert und der Feststoff erneut im Vakuum getrocknet. Dieser Prozess wird einige weitere Male wiederholt und liefert anders als *Marschners*^[17] aus Toluol und *n*-Pentan, bei der das Kaliumhypersilanid komplexiert mit zwei Molekülen THF erhalten wird, das basenfreie (THF < 1 %) Produkt **III** bzw. **IV** als hellgrauer bzw. elfenbeinfarbener, pyrophorer, pulveriger Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % bzw. 74 % d. Th., der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Die Alkalimetallhypersilanide ermöglichen, wie in Kapitel 1.2 bereits erwähnt, als Silylierungsreagenzien die Synthese von Hypersilyl-Derivaten diverser Haupt- und Nebengruppenelemente. So dient **III** in dieser Arbeit beispielsweise zur Darstellung von Bis(hypersilyl)zinn und -blei, aber auch von Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid und das schwerere homologe **IV** zur Darstellung von Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die beiden Alkalimetallhypersilanide liefern in Hexadeuterobenzol als Referenzverbindung (zum Vergleich wurden die Literaturwerte von *Klinkhammer*^[15] herangezogen) jeweils scharfe Singulets im ¹H-NMR-Spektrum bei 0,59 ppm für **III** bzw. bei 0,55 ppm für **IV** und im ¹³C-NMR-

2. Gang der Untersuchungen

Spektrum tritt ein Signal bei 7,35 ppm für **III** bzw. bei 7,68 ppm für **IV** auf, da sowohl die 27 Protonen als auch die neun Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Trimethylsilylreste jeweils chemisch äquivalent sind. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum treten wie bei **I** zwei Signale für zwei chemisch unterschiedliche Arten von Siliciumatomen auf. Das zentrale Siliciumatom ist auch in diesem Fall mit $-186,57$ ppm für **III** bzw. $-179,73$ ppm für **IV** zu stark negativen Resonanzfrequenzen verschoben. Die drei chemisch äquivalenten peripheren Siliciumatome weisen ein Signal mit $-5,29$ ppm für **III** bzw. $-5,02$ ppm für **IV** bei höherer, aber dennoch negativer Resonanzfrequenz auf.

2.2.4 Kaliumamid (**V**) und Cäsiumamid (**VI**)

Die einfachste Darstellung der Alkalimetallamide erfolgt in einer Redoxreaktion durch das Einkondensieren von flüssigem Ammoniak auf das blanke Alkalimetall. Das Einleiten von heißem Ammoniakgas über dem Alkalimetall ist eine vergleichbare Darstellungsmethode^[68], ist jedoch wegen der Notwendigkeit einer aufwendigeren Apparatur weniger praktikabel. Daher wird die erstgenannte Durchführung bevorzugt. Wie in Kapitel 1.7.4 bereits erläutert, sind die Alkalimetall-fl. NH_3 -Lösungen metastabil, weshalb die Synthese der Alkalimetallamide nur erfolgreich unter Einsatz eines geeigneten Katalysators ist. Bei der Reaktion zum Kaliumamid (**V**) wurde eine rostige Schraube verwendet, wobei die Eisen(II)/(III)-oxide als eigentlicher Katalysator fungieren, und im Falle des Cäsiumamids (**VI**) diente Platin(IV)-oxid als Katalysator. Die zunächst bronzefarbene bzw. goldbraune Lösung wird schrittweise blau (s. Kapitel 1.7.3). Gemäß Gleichung (7) wird das elementar vorliegende Alkalimetall zum Alkalimetallkation oxidiert, während der Ammoniak zu Wasserstoff und Amid reduziert wird.

Die Reaktion ist beendet, sobald die Blaufärbung verschwindet und in der klaren Lösung das Alkalimetallamid als hellgrauer Feststoff zurückbleibt. Der flüssige Ammoniak wird im Überschuss eingesetzt, kann aber nach vollendeter Reaktion im dynamischen Vakuum entfernt werden. Die Ausbeute des hellgrauen, pyrophoren Feststoffs **V** bzw. **VI** liegt bei 97 % bzw. 99 % d. Th. und die Lagerung erfolgt bei Raumtemperatur.

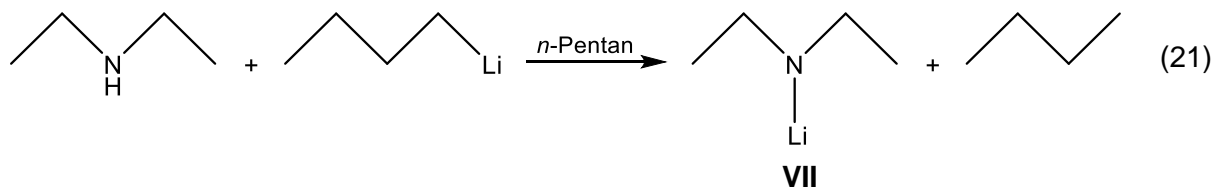
Eine Charakterisierung beider Verbindungen erfolgte nicht, da zum einen keine Nebenreaktionen und somit keine Nebenprodukte auftreten sollten und zum anderen ist eine NMR-spektroskopische Messung nicht möglich, da die Alkalimetallamide in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht (ohne Zersetzung) löslich sind.

2. Gang der Untersuchungen

Die Alkalimetallamide sind sowohl starke Brønsted- als auch Lewis-Basen. Sie dienen u.a. in Lewis-Säure/Base-Reaktionen zur Einführung von Amino-Gruppen, wie z.B. bei der Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide bzw. -plumbanide aus Bis(hypersilyl)zinn bzw. -blei und einem Alkalimetallamid (s. Kapitel 2.4 und 2.8).

2.2.5 Lithiumdiethylamid (VII)

Lithiumdiethylamid (**VII**) entsteht durch die Deprotonierung und Lithiierung von Diethylamin mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan unter Kühlung auf -17 °C als farbloser Niederschlag (Gleichung (21)). Das entstehende gasförmige *n*-Butan wird beim Trocknen im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur vollständig entfernt und **VII** wird als farbloser, pyrophorer Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % d. Th. erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.



Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine starke Brønsted- bzw. Lewis-Base. In einer Lewis-Säure/Base-Reaktion sollte **VII** an das Bis(hypersilyl)zinn nucleophil addiert werden, um eine analoge Verbindung zu den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden zu erhalten, die sich in den Resten am Stickstoff unterscheidet. Diese Reaktion fand zwar zum Teil auch statt, jedoch reagierte das Produkt aufgrund einer konkurrierenden β -Hydrid-Eliminierung zu einer anderen, unerwarteten Verbindung (s. Kapitel 2.6).

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

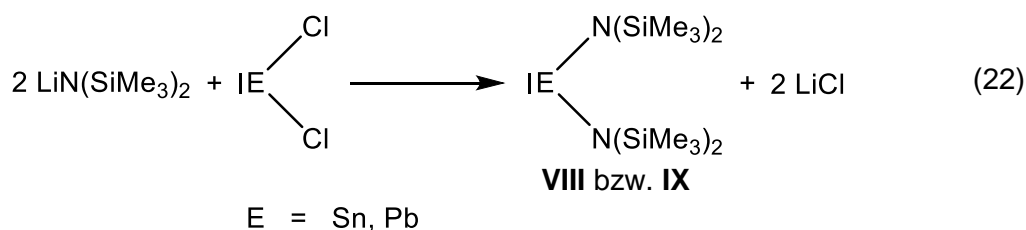
Da die Löslichkeit von **VII** aufgrund der hohen Polarität sehr schlecht in Hexadeuterobenzol ist, konnte lediglich ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Innerhalb eines Ethylrestes koppeln die beiden Protonen der ($-\text{CH}_2-$)-Gruppe mit den anderen drei Protonen der ($-\text{CH}_3$)-Gruppe und umgekehrt, so dass ein Quintett bei 2,48 ppm und ein Triplett bei 0,99 ppm auftreten.

2. Gang der Untersuchungen

2.2.6 Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (VIII) und Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (IX)

Die beiden Tetrylene Zinn- bzw. Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid], (**VIII**) bzw. (**IX**), sind ideale Reagenzien zur Darstellung von Bis(hypersilyl)zinn und -blei (s. Kapitel 2.2.7). Darüber hinaus eignen sie sich als Oxidationsmittel bei der Umsetzung mit homo- und heteroleptischen Stannaniden und Plumbaniden zu den entsprechenden Stannyl- und Plumbylradikalen^[39]. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, verursacht jedoch solch eine Oxidation des, durch eine Nebenreaktion (s. Gleichung (10)) bei der Darstellung des Bis(hypersilyl)zinns gebildeten Kalium-trihypersilylstannanids unerwünschte schwer abtrennbare Trihypersilylstannylnradikale (s. Gleichung (11)).

VIII bzw. **IX** wird durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid mit einem Äquivalent Zinn(II)- bzw. Blei(II)-chlorid in Diethylether erhalten (Gleichung (22)). In einer zweifachen nucleophilen Substitutionsreaktion werden die beiden Chloridanionen am Tetrelatom durch zwei Bis(trimethylsilyl)amidoreste ersetzt.



Die Durchführung orientiert sich an der von *Gynane et al.*^[69], wird in wesentlichen Teilabschnitten jedoch abgewandelt. So erfolgt beispielsweise die Zugabe beider Edukte in der umgekehrten Reihenfolge, d.h. das wasserfreie Zinn(II)- bzw. Blei(II)-chlorid wird unter Rühren und Lichtausschluss langsam zu einer auf -40 °C gekühlten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid-Diethylether-Suspension hinzugefügt, was wegen der geringen Luftempfindlichkeit des Zinn(II)- bzw. Blei(II)-chlorids praktikabler ist. Es tritt eine zunehmende Orange- bzw. Gelbfärbung auf und nach vollständiger Zugabe wird nicht nur zwei Stunden, sondern über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Während bei *Gynane et al.*^[69] das Lösungsmittel entfernt, mit *n*-Hexan oder Benzol aufgeschlämmt und schließlich filtriert und destilliert wird, wird in dieser Arbeit der entstehende hellgelbe Niederschlag direkt über eine G4-Schutzgasritze abgetrennt und mit Diethylether gewaschen. Aus dem Filtrat wird im dynamischen Vakuum das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum bei 95 °C bzw. 85 °C destilliert. Das Produkt **VIII** bzw. **IX** wird abgekühlt als orangefarbener bzw. gelber, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % bzw. 93 % d. Th. erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

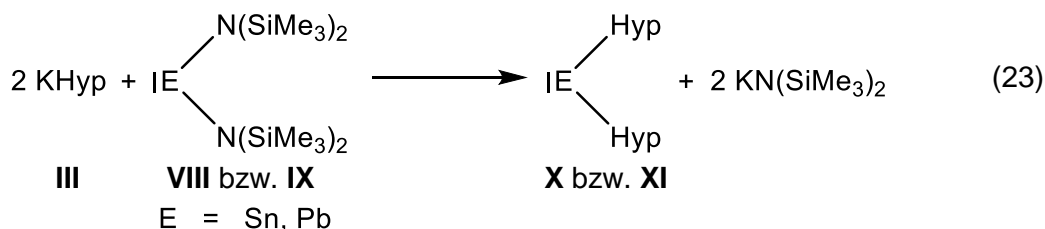
2. Gang der Untersuchungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die Identifizierung beider Tetrylene erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Hexadeuterobenzol. Im ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich ein scharfes Singulett bei 0,30 ppm für **VIII** bzw. bei 0,24 ppm für **IX** und im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 5,80 ppm für **VIII** bzw. bei 5,63 ppm für **IX** auf, da sowohl die 36 Protonen als auch die zwölf Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Trimethylsilylreste jeweils chemisch äquivalent sind. Ebenso chemisch äquivalent sind die vier Siliciumatome der Trimethylsilylreste, die im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein negatives Resonanzsignal bei $-1,78$ ppm für **VIII** bzw. bei $-4,67$ ppm für **IX** erzeugen.

2.2.7 Bis(hypersilyl)zinn (**X**) und Bis(hypersilyl)blei (**XI**)

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erläutert, ist die von *Klinkhammer et al.*^[3] literaturbekannte Darstellungsmethode von Bis(hypersilyl)zinn (**X**) eines der zentralen Themen dieser Arbeit. Das Stannylene **X**, wie auch das homologe Bis(hypersilyl)blei (**XI**) werden nach derselben Methode synthetisiert. Hierbei erfolgt eine 2:1-Umsetzung von **III** mit **VIII** bzw. **IX** (Gleichung (23)), bei der die beiden Bis(trimethylsilyl)amidreste durch zwei Hypersilanidanionen in einer zweifachen nucleophilen Substitutionsreaktion ersetzt werden.



Bei -70 °C bis -60 °C wird **III** in *n*-Pentan vorgelegt und unter Rühren und Lichtausschluss wird zur beigefarbenen Suspension eine kalte, orangefarbene bzw. gelbe Lösung aus **VIII** bzw. **IX** in *n*-Pentan zugegeben. Die entstehende blaue Suspension wird eine Stunde bei -60 °C bis -50 °C gerührt. Während bei der Reaktion zu **X** die Suspension lindgrün wird, verändert sich die blaue Suspension bei der Reaktion zu **XI** nicht. Durch das Auftauen des Kältebades und erneutes Abkühlen wird die Außentemperatur im Wechsel um 10 °C erhöht und erniedrigt. Dabei bleibt die minimale Temperatur bei -50 °C und die maximale bei -30 °C. Die lindgrüne Suspension wird in dieser Zeit grünlich türkis mit einem grünlich ockergelben bis braunen Rand. Die blaue Suspension bleibt hingegen unverändert. Die -40 °C kalte Suspension wird über eine G4-Schutzgasfritte filtriert. Die grünlich türkisfarbene Suspension wird in der G4-Schutzgasfritte grünlich schwarz, die blaue Suspension zeigt keine Veränderung. Nach der Filtration werden eine braunschwarze bzw. dunkelblaue Lösung und ein hellgrauer bzw. blaugrauer Feststoff erhalten. Beim in der G4-Schutzgasfritte verbliebenen Rückstand handelt es sich um das Nebenprodukt Kalium-bis(trimethylsilyl)amid. Die Lösung wird bei -40 °C bis

2. Gang der Untersuchungen

-30 °C auf 25 mL bzw. 40 mL eingeengt, wobei ein schwarzer Feststoff entsteht. Diese wird zum Auskristallisieren über Nacht bei -60 °C gelagert. Die überstehende dunkelbraune bzw. dunkelblaue Lösung wird abpipettiert und der schwarze Rückstand drei Stunden bzw. fünf Stunden im dynamischen Vakuum bei -40 °C bis -30 °C getrocknet. **X** bzw. **XI** wird als schwarzgrauer bzw. dunkelblauschwarzer, pyrophorer, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 62 % bzw. 72 % d. Th. erhalten, der bei -80 °C gelagert wird.

Wie wichtig die strikte Einhaltung der Reaktionsbedingungen zur Vermeidung schwer abtrennbarer Nebenprodukte ist und welche enorme Bedeutung diese beiden Tetrylene als zentrale Ausgangsverbindungen für die Darstellung aller in dieser Arbeit synthetisierten Tetranide besitzen, wurde in den Kapiteln 1.4 und 2.1.1 bereits ausführlich diskutiert, weshalb an dieser Stelle nicht mehr darauf eingegangen wird.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

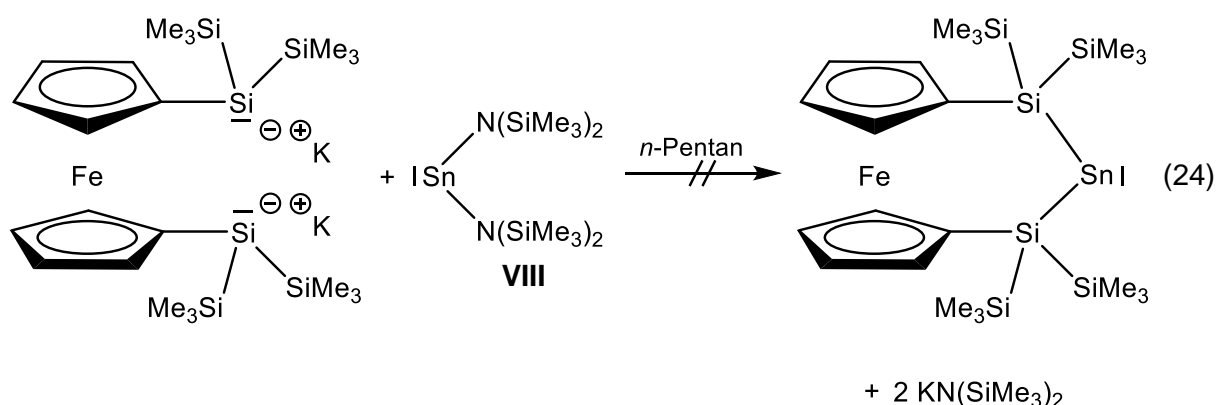
Die verwendbaren NMR-Daten dieser beiden Tetrylene gemessen in Hexadeuterobenzol beschränken sich weitestgehend auf die Messungen der ¹H- und ¹³C-Kerne, da die Signale in den ²⁹Si-NMR-Spektren nur zum Teil sichtbar sind (zum Vergleich wurden die Literaturwerte von von *Klinkhammer et al.*^[3] herangezogen). Für die 54 chemisch äquivalenten Wasserstoffatome der beiden Hypersilylgruppen ergibt sich in den ¹H-NMR-Spektren jeweils ein scharfes Singulett für **X** bei 0,43 ppm bzw. für **XI** bei 0,55 ppm. Die Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen beim schwereren Homolog ist möglicherweise auf die beim Blei auftretenden relativistischen Effekte zurück zu führen. Durch die Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion des 6s-Orbitals wird der mittlere Abstand der Valenzelektronen vom Kern kleiner, wodurch die wechselseitige elektrostatische Anziehung steigt und somit die Elektronendichte in der Umgebung der Wasserstoffatome verringert wird. Dies bedingt eine Entschirmung, was zu einer erhöhten Resonanzfrequenz führt. Gleichmaßen ist dies auch in den ¹³C-NMR-Spektren zu beobachten. Für die 18 chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome der beiden Hypersilylgruppen wird bei **X** ein Signal von 4,92 ppm erhalten, während bei **XI** eine höhere Resonanzfrequenz von 8,84 ppm auftritt. Die bereits angesprochene Tatsache, dass lediglich ein Teil der erwarteten Signale in den ²⁹Si-NMR-Spektren zu sehen ist, liefert eine nur unzureichende Charakterisierung. Bei beiden Tetrylenen erzeugen die sechs chemisch äquivalenten, peripheren Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen ein Signal, wobei das von **XI** sehr gut bei 10,08 ppm erkennbar ist, während das von **X** bei -2,07 ppm nur sehr schwach zu sehen ist. Im Gegensatz dazu tritt für die beiden chemisch äquivalenten, zentralen Siliciumatome weder ein Signal von **X** noch eines von **XI** auf.

2.3 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amido-stannanide (Methode A)

2.3.1 Allgemeiner Überblick

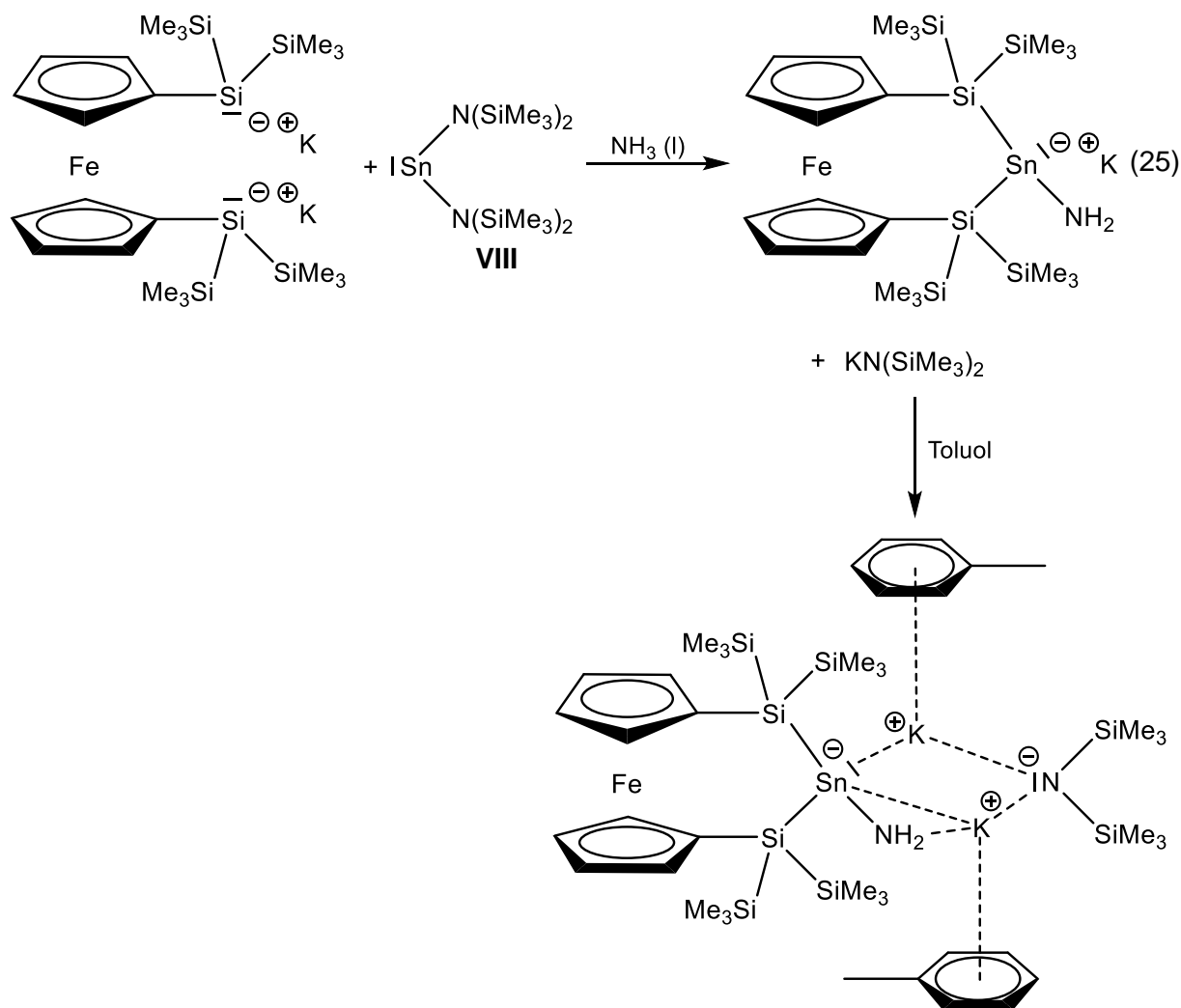
Für viele der eingesetzten, hydrolyseempfindlichen Verbindungen kommt ein unpolares Lösungsmittel wie *n*-Pentan nicht in Frage, da sich diese Substanzen kaum oder gar nicht darin lösen. Dies führt meist zu keiner Reaktion oder verursacht einen heterogenen Reaktionsverlauf, der häufig von unkontrollierbaren Nebenreaktionen begleitet wird.

Diese Erfahrung machte auch *Gringer*^[70] 2011 bei der gescheiterten Darstellung des ferrocenylverbrückten Pendants des Stannylens **X** durch die 1:1-Umsetzung von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)silyl]ferrocenyl-dikalium mit **VIII** in *n*-Pentan (Gleichung (24)). Die so gut wie gar nicht vorhandene Löslichkeit des Dikaliumsalzes führte zu einer heterogenen Reaktionsführung mit Bildung verschiedener Produkte, u.a. Radikale.

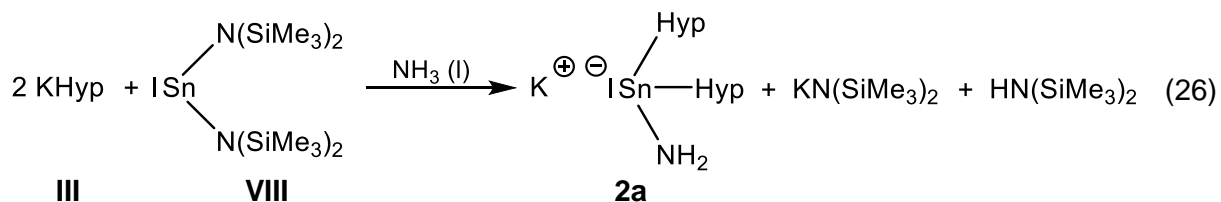


Deshalb verwendete *Gringer*^[70] für diese Umsetzung erstmals flüssigen Ammoniak, dessen Polarität ausreichend sein sollte, um die Edukte zu lösen und somit eine homogene Reaktionsführung zu ermöglichen. Doch wider allen Erwartungen bildete sich aufgrund der häufig im Ammoniak auftretenden Ammoniakadduktbildung (s. Kapitel 1.7.2) das eigentlich unbeabsichtigte Kalium-1,1'-bis[bis(trimethylsilyl)silyl]ferrocenyl-amidostannanid ($\text{K}[1,1'\text{-Fc}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{SnNH}_2]$). Gelöst in Toluol erhielt *Gringer*^[70] dieses Stannanid bei -80°C in kristalliner Form, jedoch nicht isoliert, sondern nur als gemischtes Salz mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid und zwei Molekülen Toluol (Gleichung (25)).

2. Gang der Untersuchungen



Diese, auf der so bedeutenden Ammoniakadduktbildung beruhenden Reaktion wurde nur ein Jahr später, 2012, von *Peters*^[46] als Prototyp für die erste Darstellung eines Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids aufgegriffen. So gelang *Peters*^[46] durch die Umsetzung von einem Äquivalent des Amids **VIII** gelöst in *n*-Pentan mit zwei Äquivalenten des Silanids **III** in flüssigem Ammoniak die Synthese des Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanids ($\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (Gleichung (26)). Dieses wurde im Gemisch u.a. mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid erhalten und konnte zwar NMR-spektroskopisch identifiziert, jedoch aufgrund ausbleibender Kristallbildung nicht strukturell charakterisiert werden.



Analog zu der Reaktion von *Peters*^[46] wurden im Rahmen dieser Arbeit das Kalium- und das Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**2a** und **3a**) hergestellt (Methode **A**) (s. Kapitel 2.3.2 und 2.3.3).

2. Gang der Untersuchungen

Die Darstellungen *Gringers*^[70] ($\text{K}[1,1'\text{-Fc}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{SnNH}_2] \cdot \text{KN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$) und *Peters*^[46] $\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$ beruhen auf demselben Reaktionsmechanismus, denn die beiden eingesetzten Kaliumsilanide unterscheiden sich nur in einem Substituenten. Während sich bei Peters eingesetztem Kaliumhypersilanid drei Trimethylsilylreste am zentralen Siliciumatom befinden, weist das von Gringer hergestellte 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)silyl]ferrocenyl-dikalium stattdessen nur zwei Trimethylsilylreste und einen verbrückten Ferrocenylrest am zentralen Siliciumatom auf. Der Reaktionsmechanismus für die Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide nach dieser Methode ist in Abbildung 16 veranschaulicht.

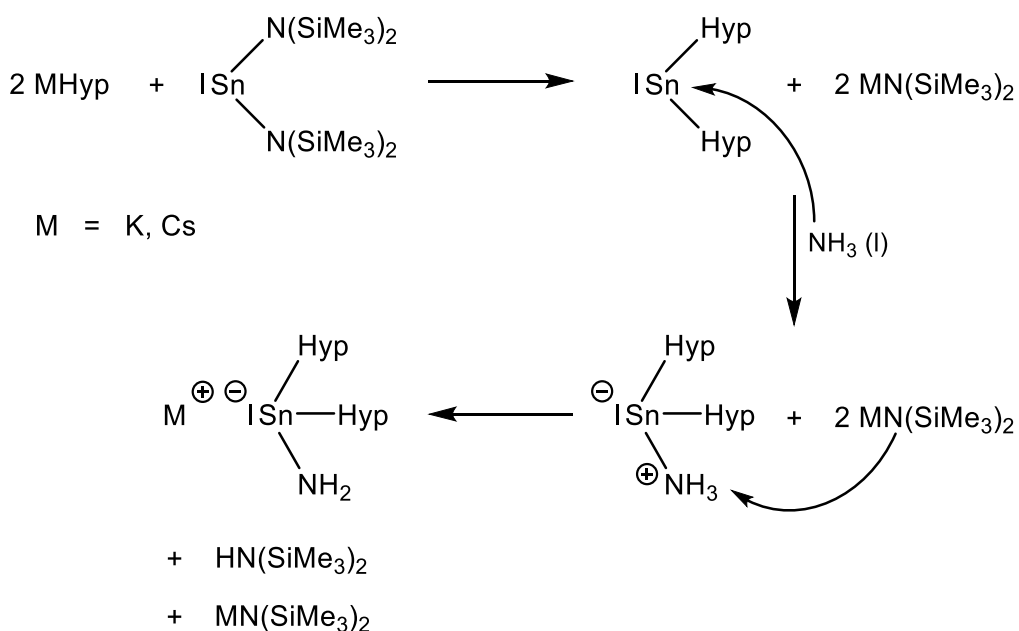


Abbildung 16: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **2a** bzw. **3a** aus **VIII** und **III** bzw. **IV** in flüssigem Ammoniak

Bei der Reaktion des Amids **VIII**, gelöst in *n*-Pentan, mit dem Silanid **III** bzw. **IV** in flüssigem Ammoniak entsteht zunächst wie bei der in Kapitel 2.2.7 beschriebenen Umsetzung das Stannylen **X** und zwei Äquivalente des Nebenprodukts Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid. In einer Lewis-Säure/Base-Reaktion, bei der **X** wegen des unbesetzten p-ähnlichen Orbitals als Lewis-Säure und der flüssige Ammoniak wegen des zweifach besetzten sp^3 -Hybridorbitals (freies Elektronenpaar) als Lewis-Base agieren, kommt es zu einer Adduktbildung. Im gebildeten Ammoniakat ist die Basizität des koordinierten Ammoniaks aufgrund der neuen Bindung stark herabgesetzt, denn ein Teil der Elektronendichte ist vom Stickstoffatom hin zum Zinnatom verschoben worden. Formal liegt nun eine negative Ladung am Zinn und eine positive Ladung am Stickstoff vor. Dadurch ist die Acidität der Wasserstoffatome des koordinierten Ammoniaks so angestiegen, dass das zuvor gebildete Nebenprodukt Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid nun eine ausreichend hohe Basizität zur Deprotonierung des koordinierten Ammoniaks besitzt. Da pro Ammoniakat nur ein Äquivalent Alkalimetall-

2. Gang der Untersuchungen

bis(trimethylsilyl)amid zum Bis(trimethylsilyl)amin und **2a** bzw. **3a** reagieren, verbleibt das zweite Äquivalent Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid als Nebenprodukt.

Als schwer lösliche Verbindung in organischen, aprotischen Lösungsmitteln ist das Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid im Gegensatz zum leicht flüchtigen Bis(trimethylsilyl)amin^[71] nicht so leicht abzutrennen (s. Kapitel 2.3.4). Hinzu kommt, dass bei der Umsetzung dieser Reaktion im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wurde, dass das Verhältnis von **2a** bzw. **3a** zum Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid nicht 1:1, sondern ~1:1,2 bzw. ~1:1,4 beträgt. Im Zusammenhang mit dem unerwarteten Verhältnis kann außerdem eine größere Menge an Hypersilan im Gemisch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Erklärung für die erhöhte Bildung des Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amids sowie des Hypersilans und dessen Auswirkungen auf die Isolierung und Kristallisation des reinen Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids soll in den folgenden Abschnitten genauer dargelegt werden.

2.3.2 Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**2a**)

Die Darstellung von **2a** erfolgt gemäß der Umsetzung nach Peters^[46] (Gleichung (26)), allerdings mit einer kleinen Abweichung in der Reaktionsdurchführung. **III** wird vorgelegt und Ammoniak einkondensiert. Zur trüben, grünlich gelben Lösung wird bei -55 °C unter Rühren und Lichtausschluss eine orangefarbene Lösung aus **VIII** in *n*-Pentan hinzugefügt. Die trübe, orangefarbene Lösung wird im Gegensatz zu Peters^[46] Durchführung nur 25 Minuten statt 60 bis 90 Minuten bei -50 °C bis -45 °C gerührt. Es sind ein flockiger orangefarbener Niederschlag und darüber eine klare, rote Lösung zu beobachten. Bei -50 °C werden der flüssige Ammoniak und das *n*-Pentan unter vermindertem Druck sofort abgezogen und der verbleibende orangefarbene Feststoff wird drei Stunden im dynamischen Vakuum bei -30 °C getrocknet. Dieser wird bei -80 °C gelagert.

Die verkürzte Reaktionszeit ergibt sich aus den Ergebnissen mehrerer Ansätze mit zeitlich unterschiedlichen Durchführungen. In Kapitel 2.3.1 wurde bereits die unerwartet hohe Menge an Kalium-bis(trimethylsilyl)amid sowie die verstärkte Bildung von Hypersilan bei dieser Synthese erwähnt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die zwar geringe, aber dennoch vorhandene Acidität von flüssigem Ammoniak, die bewirkt, dass noch vor der eigentlichen Umsetzung Hypersilanidanionen aus **III** zu Hypersilan protoniert werden. Den gleichen, allerdings stärker ausgeprägten Effekt haben auch die acideren Wasserstoffatome des koordinierten Ammoniaks, die demnach ebenso zu einer Protonierung beitragen können, wenn

2. Gang der Untersuchungen

sie nicht rechtzeitig vom Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid abgefangen werden. Hinzu kommen geringste Wassermengen ($\leq 0,01\%$) im Ammoniak, die nicht vollständig auszuschließen sind und ebenso zu einer Protonierung führen können.

Aus dem folglich überschüssigen Amid **VIII** und den Kaliumkationen bilden sich dann je Äquivalent zwei weitere Äquivalente Kalium-bis(trimethylsilyl)amid. Da die ursprünglich eingesetzten Stoffmengen von **III** und **VIII** dadurch verringert werden und somit nicht zu **2a** reagieren können, bewirkt dies insgesamt eine Erniedrigung der Ausbeute an **2a**. Diese beiden Effekte begünstigen dementsprechend ein höheres Verhältnis von **2a** zum Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit 1:1,2 statt 1:1. Beträgt die Reaktionszeit länger als 25 Minuten, wird im Verhältnis zu **2a** ein noch höherer Anteil an Hypersilan und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet. Nach etwa 25 Minuten haben sich die Edukte wie oben beschrieben vollständig umgesetzt. Wird zu diesem Zeitpunkt kein Vakuum angelegt oder der flüssige Ammoniak nur langsam abdampfen gelassen, kann das noch im Gemisch vorhandene Bis(trimethylsilyl)amin mit **2a** in Gegenwart von flüssigem Ammoniak zu den beiden Nebenprodukten reagieren und somit das Verhältnis weiter verstärken. Daher ist es wichtig, die Reaktion durch sofortiges Entfernen des Lösungsmittels zu beenden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Verbindung **2a** ist wie auch schon in Peters^[46] Arbeit mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Hexadeuterobenzol als Referenzverbindung sehr gut zu identifizieren, da sich die für diese Verbindung charakteristischen Resonanzen von denen der Nebenprodukte stark unterscheiden, es somit zu keinerlei Überlagerung kommt und diese daher eindeutig erkennbar sind. In Abbildung 17 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der gelborangefarbenen Lösung zu sehen.

2. Gang der Untersuchungen

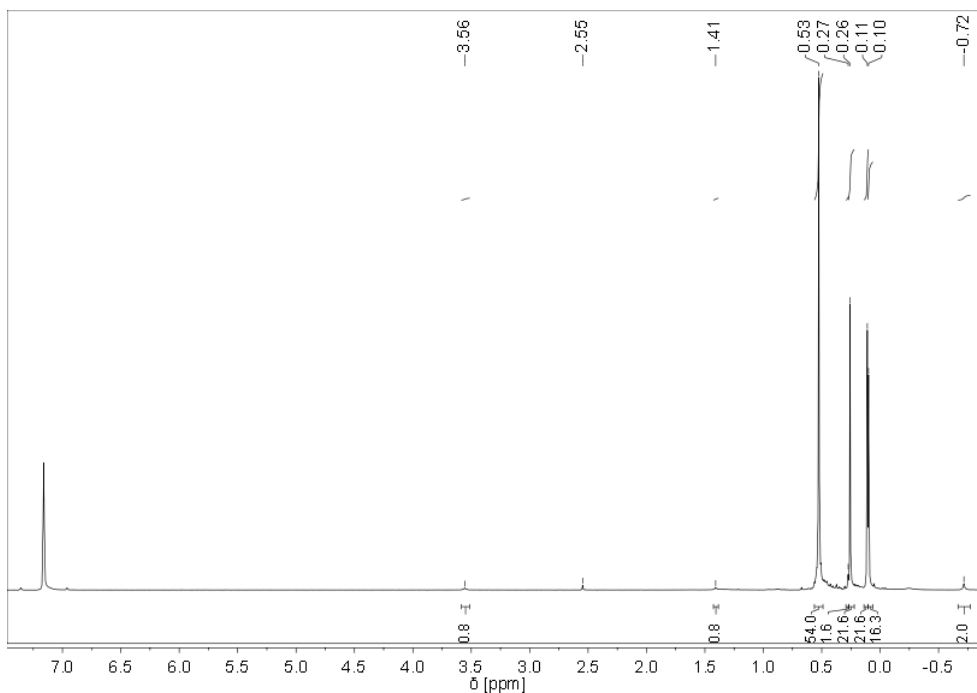


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **2a** in C_6D_6

Für die beiden Hypersilylgruppen von **2a** ergibt sich ein scharfes Singulett bei 0,53 ppm und für die NH_2 -Gruppe ein kleines, minimal verbreitertes Signal bei $-0,71$ ppm. Die Signale sind sehr ähnlich zu denen von Peters^[46] (0,50 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-0,74$ ppm ($-\text{NH}_2$)). Die minimalen, kaum erwähnenswerten Unterschiede in den Resonanzen sind auf eine mögliche Koordination von Toluol am Stannanid zurück zu führen, da dieses Lösungsmittel von Peters^[46] bei der Aufarbeitung des Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanids nach der Reaktion verwendet wurde (s. Kapitel 2.3.4). Im Gegensatz zum Stannylen **X**, das für die Wasserstoffatome der Hypersilylgruppen eine chemische Verschiebung bei 0,43 ppm besitzt, ist diese Resonanz demnach weiter ins Tieffeld verschoben. Dies ist erwartungsgemäß, da Stickstoff eine höhere Elektronegativität als Zinn besitzt und somit die Elektronendichte verringert, was zu einer geringeren Abschirmung führt. Gringers^[70] vergleichbares $\text{K}[1,1'\text{-Fc}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{SnNH}_2] \cdot \text{KN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$ weist für die NH_2 -Gruppe die gleiche chemische Verschiebung im negativen Resonanzbereich bei $-0,71$ ppm auf, wohingegen die jeweils 18 chemisch äquivalenten Wasserstoffatome der beiden Trimethylsilylgruppen (die planare Chiralität der Verbindung bedingt, dass nicht mehr alle Protonen chemisch äquivalent sind) eher zu **X** vergleichbare Resonanzen bei 0,43 ppm und 0,45 ppm erzeugen. Grund hierfür ist die höhere Elektronendichte am Zinn durch den verbrückten Ferrocenylrest, die zu einer ähnlichen Abschirmung führt.

Die drei wesentlichen Nebenprodukte Hypersilan, Bis(trimethylsilyl)amin und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid zeigen chemische Verschiebungen bei 0,26 ppm [$\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$] und 2,54 ppm [$\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$], 0,10 ppm [$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$] sowie 0,11 ppm [$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$]. Weitere, nur in

2. Gang der Untersuchungen

geringem Maße vorhandene Nebenprodukte sind **I** bei 0,27 ppm [$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$] sowie THF bei 1,41 ppm [$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$] und 3,55 ppm [$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], die offenbar bereits zuvor als minimale Verunreinigungen aus der Synthese von **III** mitgeführt worden sind.

Abbildung 18 zeigt die prozentuale Verteilung der einzelnen Produkte bezogen auf das erhaltene Feststoffgemisch. Zur Berechnung dieser Angaben wurde das Protonenverhältnis verwendet, welches aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten wurde.

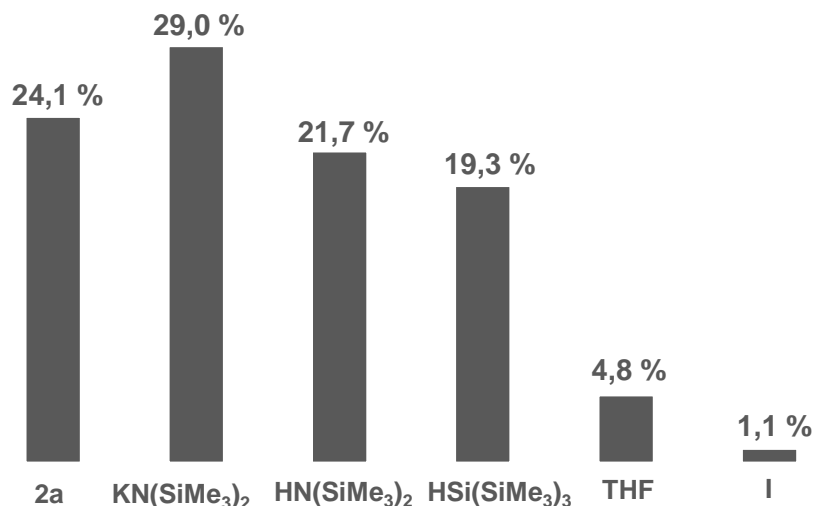


Abbildung 18: Prozentuale Verteilung der einzelnen Produkte bezogen auf das erhaltene Feststoffgemisch mit **2a**

Anhand dieser Verteilung wird noch einmal deutlich, in welcher hohen Menge die Nebenprodukte im Vergleich zum Stannanid **2a** bei dieser Umsetzung trotz verbesserter Reaktionsbedingungen entstehen. Mit 19,3 % Hypersilan, 21,7 % Bis(trimethylsilyl)amin und sogar 29,0 % Kalium-bis(trimethylsilyl)amid beträgt der Anteil der wesentlichen Nebenprodukte zusammen genommen 70 % und ist verglichen mit dem Anteil von **2a** mit 24,1 % viel zu hoch. Die aus vorherigen Synthesen mitgeführte minimale Verunreinigung von THF und **I** ist mit insgesamt 5,9 % vernachlässigbar gering, zumal THF durch ein länger anhaltendes Vakuum entfernbar ist. Vor allem die hohe Menge an Hypersilan zeigt, dass ein starker Ausbeuteverlust an **2a** zu verzeichnen ist. Insgesamt betrachtet, ist diese Umsetzung bezogen auf die maximal mögliche Ausbeute von **2a** nicht sehr effektiv, insbesondere ebenso deshalb, weil sich zwar die beiden Nebenprodukte Bis(trimethylsilyl)amin und Hypersilan aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte^{[65][71]} relativ gut nach dem Waschen mit *n*-Pentan unter vermindertem Druck entfernen lassen, aber die Isolierung von **2a** vom Kalium-bis(trimethylsilyl)amid nicht ganz so trivial ist. Nach etlichen, verschieden durchgeführten Ansätzen zur Isolierung von **2a** vom gebildeten Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (s. Kapitel 2.3.4)

2. Gang der Untersuchungen

ist dies nur über fraktionierte Kristallisation möglich, was häufig mit einem gewissen Ausbeuteverlust verbunden ist.

In Abbildung 19 ist das erhaltene ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen. Aufgrund der offenbar doch eher niedrigen Probenkonzentration und geringen natürlichen Häufigkeit, weisen die Signale nur schwache Intensitäten auf. Dennoch sind die vier wesentlichen Produkte erkennbar. Das Signal bei 5,08 ppm ergibt sich für die beiden Hypersilylgruppen von **2a**. Im Vergleich zu **X** mit einer chemischen Verschiebung von 4,92 ppm liegt auch in diesem Fall eine, wenn auch nur minimal, höhere Resonanzfrequenz aus dem bereits oben genannten Grund vor. Die drei Nebenprodukte weisen chemische Verschiebungen bei 1,99 ppm für Hypersilan, bei 2,66 ppm für Bis(trimethylsilyl)amin und bei 7,18 ppm für Kalium-bis(trimethylsilyl)amid auf.

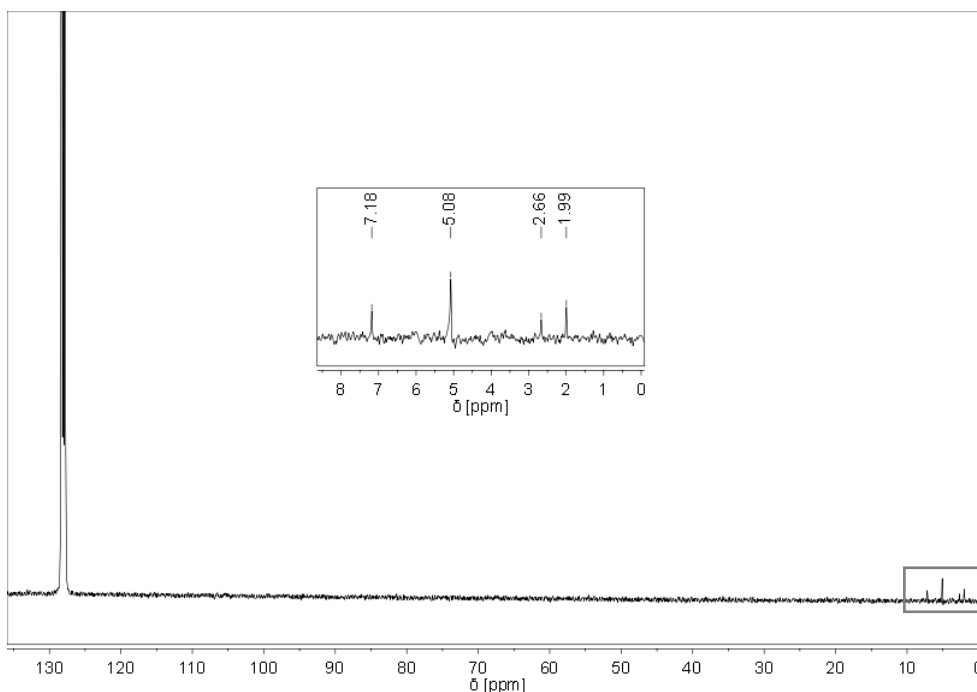


Abbildung 19: ^{13}C -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **2a** in C_6D_6

Abschließend sind noch die Signale aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 20) zu beschreiben, die ebenso wegen der geringen natürlichen Häufigkeit und Konzentration nur schwache Intensitäten besitzen. Während für **2a** die zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen mit $-132,84$ ppm zu stark negativen Resonanzfrequenzen verschoben ist, weisen die peripheren Siliciumatome ein Signal mit $-6,32$ ppm bei höherer, aber dennoch negativer Resonanzfrequenz auf. Von den Signalen der Nebenprodukte ist nur das bei $-19,92$ ppm von Kalium-bis(trimethylsilyl)amid noch erkennbar. Die Signale der anderen Nebenprodukte sind aufgrund der geringeren Mengen und des kleinen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht genau vom Rauschen zu unterscheiden und somit nicht ablesbar.

2. Gang der Untersuchungen

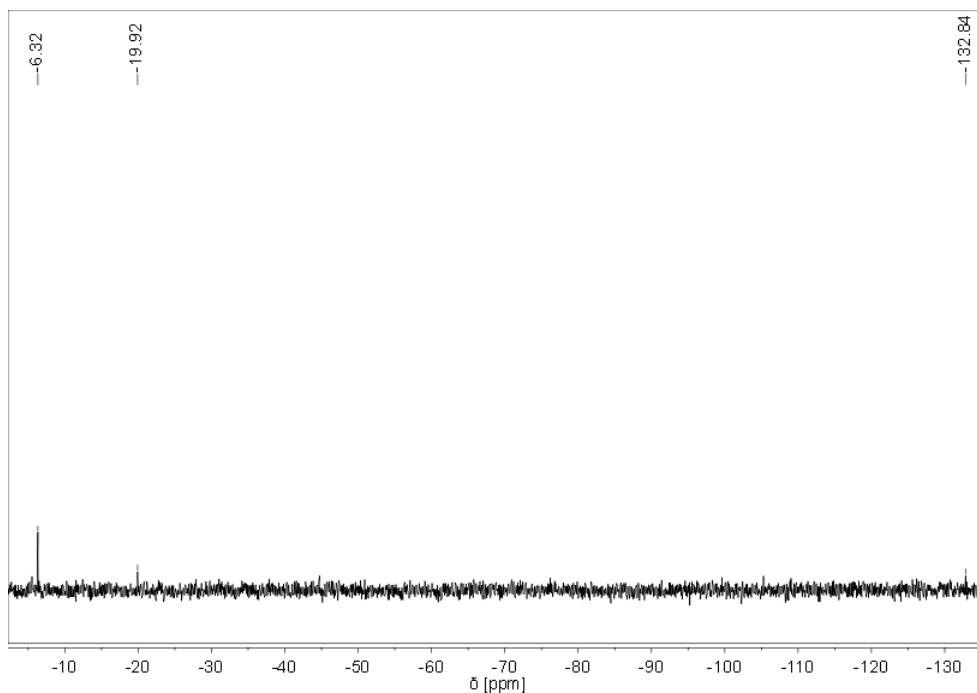


Abbildung 20: ^{29}Si -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **2a** in C_6D_6

2.3.3 Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**3a**)

Analog zu **2a** lässt sich **3a** durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten **IV** mit einem Äquivalent **VIII** in flüssigem Ammoniak synthetisieren (s. Gleichung (13)).

Das Silanid **IV** wird vorgelegt und Ammoniak einkondensiert. Zur trüben, hellgelben Lösung wird bei -55 °C unter Rühren und Lichtausschluss eine orangefarbene Lösung des Amids **VIII** in *n*-Pentan hinzugefügt. Die trübe, orangefarbene Lösung wird 20 Minuten bei -50 °C bis -45 °C gerührt. Es ist ein flockiger orangefarbener Niederschlag zu beobachten. Bei -50 °C werden der flüssige Ammoniak und das *n*-Pentan unter vermindertem Druck sofort abgezogen und der verbleibende gelborangefarbene Feststoff wird zwei Stunden im Vakuum bei -40 °C getrocknet. Dieser wird bei -80 °C gelagert.

2. Gang der Untersuchungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 21) des entstandenen Gemisches, gemessen in Hexadeuterobenzol (gelbe Lösung), ist ebenso wie beim homologen Amidostannanid **2a** die erhöhte Bildung von Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid (1:1,4) und Hypersilan zu beobachten. Darüber hinaus wirken sich längere Reaktionszeiten oberhalb von 20 Minuten gleichermaßen auf die Synthese aus. Die Gründe hierfür sind dieselben, die in Kapitel 2.3.2 bereits ausführlich dargelegt wurden.

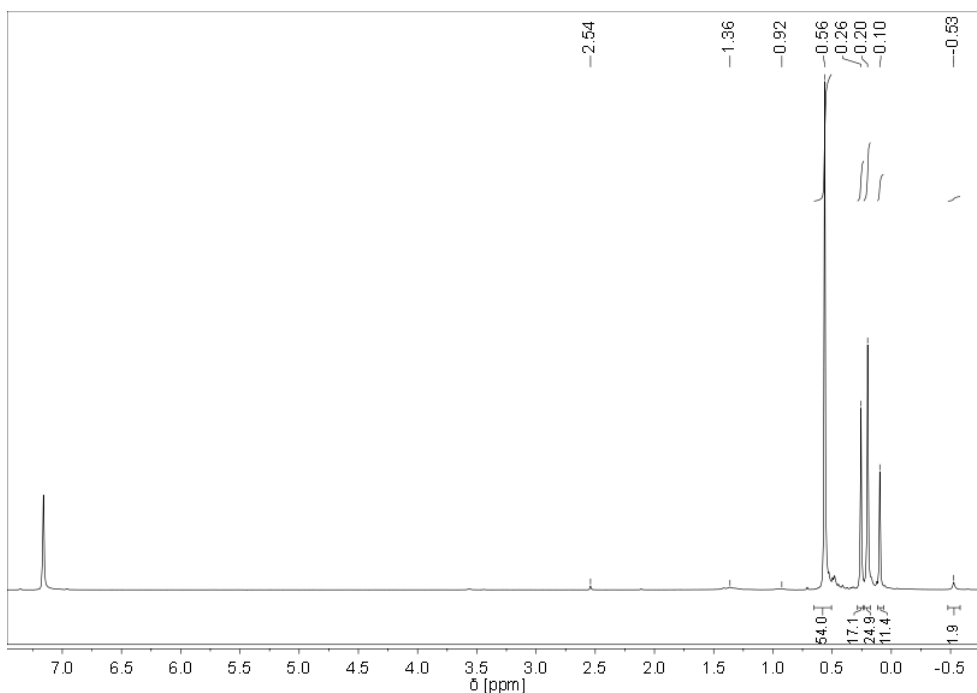


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **3a** in C_6D_6

Im Vergleich zu **2a** ergibt sich für die beiden Hypersilylgruppen von **3a** ein scharfes Singulett bei einer geringfügig höheren Resonanz von 0,56 ppm. Für die NH_2 -Gruppe tritt auch hier wieder ein kleines, minimal verbreitertes Signal allerdings bei einer sichtbar größeren Resonanz von -0,53 ppm auf. Dieselben Nebenprodukte wie bei **2a**, Hypersilan und Bis(trimethylsilyl)amin, sind anhand ihrer chemischen Verschiebungen bei 0,26 ppm sowie 2,54 ppm und 0,10 ppm direkt identifizierbar. Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid weist im Vergleich zum leichteren Homolog eine um 0,09 ppm höhere Resonanz bei 0,20 ppm auf. Die Signale bei 0,92 ppm und 1,36 ppm rühren vom Schlicffett her.

Die prozentualen Anteile der einzelnen Produkte im erhaltenen Gemisch wurden erneut aus dem Protonenverhältnis berechnet, welches aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wurde. Die Verteilung ist in Abbildung 22 dargestellt.

2. Gang der Untersuchungen

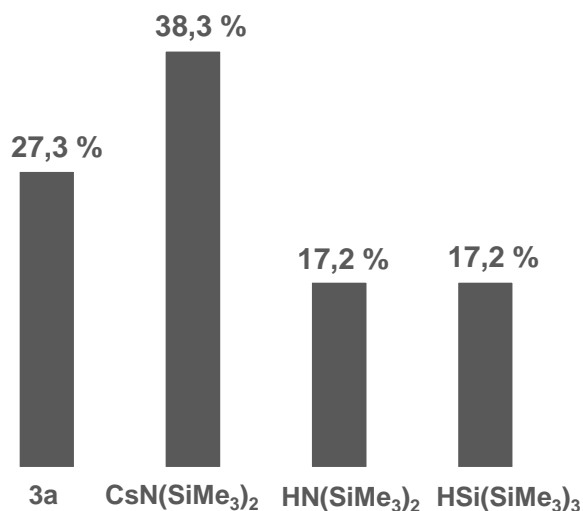


Abbildung 22: Prozentuale Verteilung der einzelnen Produkte bezogen auf das erhaltene Feststoffgemisch mit **3a**

Ähnlich zur in Abbildung 18 dargestellten prozentualen Verteilung für die Umsetzung von **III** mit **VIII** in flüssigem Ammoniak zeigt sich in Abbildung 22, dass die Ausbeute von **3a** mit 27,3 % im Vergleich zu den Nebenprodukten mit insgesamt 72,7 % zu gering ist. Bei dieser Umsetzung ist zwar der Anteil von **3a** verglichen mit **2a** 3,2 % höher und die Anteile von Hypersilan und Bis(trimethylsilyl)amin mit jeweils 17,2 % auch niedriger, aber die enorme Menge von Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid führt mit 38,3 % zu einem noch höheren Verhältnis von **3a** zum Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid mit 1:1,4. Bezogen auf die maximal mögliche Ausbeute ist diese Umsetzung demnach ebenso wenig effektiv als die in Kapitel 2.3.2 beschriebene.

2. Gang der Untersuchungen

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches (Abbildung 23) sind deutlich die Signale von **3a** bei 5,12 ppm und von Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid bei 7,28 ppm erkennbar. Diese chemischen Verschiebungen unterscheiden sich kaum von denen von **2a** und des Kalium-bis(trimethylsilyl)amids. Die anderen beiden Nebenprodukte weisen chemische Verschiebungen bei 2,00 ppm [$\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$] und bei 2,66 ppm [$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$] auf.

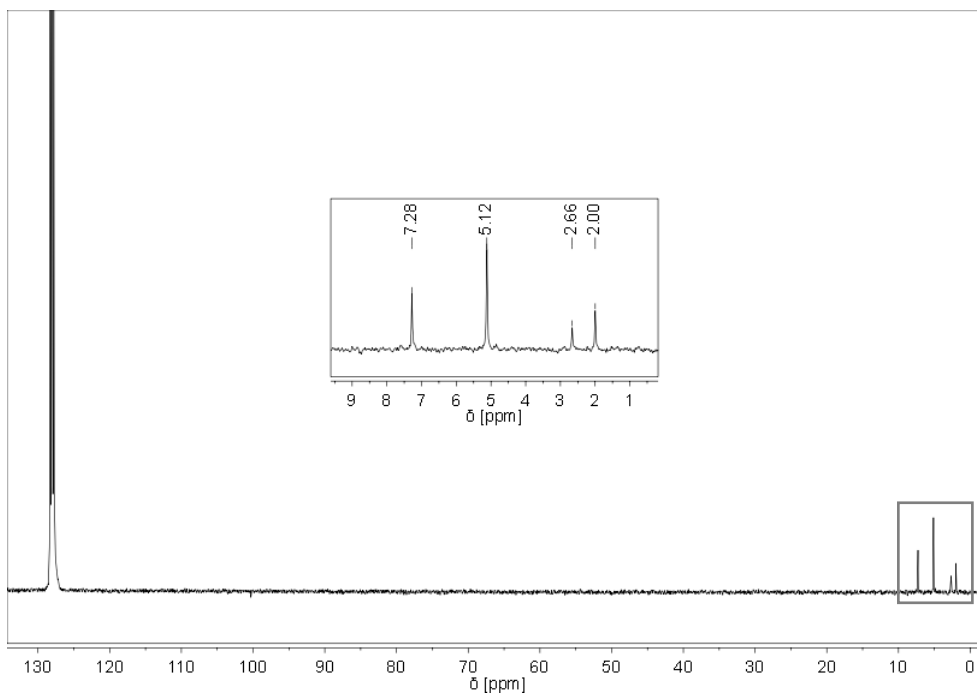


Abbildung 23: ^{13}C -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **3a** in C_6D_6

Aufgrund der höheren Konzentration der NMR-Probe sind anders als in Abbildung 20 im ^{29}Si -NMR-Spektrum dieses Gemisches (Abbildung 24) die Signale aller entstandenen Verbindungen gut zu sehen. Für die zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen von **3a** tritt eine minimal stärker negative chemische Verschiebung bei $-134,01$ ppm auf und die peripheren Siliciumatome zeigen eine im Vergleich zu **2a** ganz ähnliche chemische Verschiebung bei $-6,29$ ppm. Die Signale der Nebenprodukte Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid, Hypersilan und Bis(trimethylsilyl)amin treten bei $-21,70$ ppm, $-115,66$ ppm sowie $-11,53$ ppm und $-5,99$ ppm auf.

2. Gang der Untersuchungen

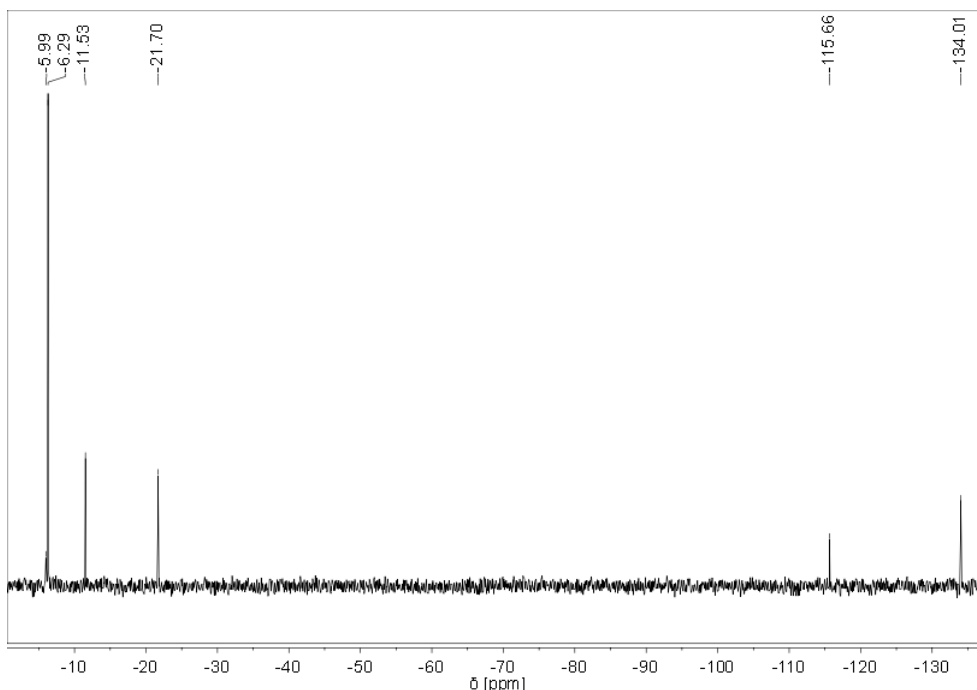


Abbildung 24: ^{29}Si -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **3a** in C_6D_6

2.3.4 Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid

Im Anschluss an die Umsetzung von **III** mit **VIII** in flüssigem Ammoniak und *n*-Pentan erfolgte *Peters*^[46] Aufarbeitung des erhaltenen Gemisches nach Entfernen des Lösungsmittels über die Aufschlammung des Rückstands in *n*-Pentan, die anschließende Filtration über eine G4-Schutzgasfritte bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und den Versuch **2a** aus dem Filtrerrückstand gelöst in Toluol bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von Kristallen zu isolieren. Auf diesem Weg erreichte *Peters*^[46] jedoch keine Kristallisation und ebenso scheiterte der Versuch, durch die Zugabe von [18]Krone-6 **2a** zu kristallisieren, denn nur das Nebenprodukt Kalium-bis(trimethylsilyl)amid konnte dadurch in kristalliner Form erhalten werden.

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt, sind Hypersilan und Bis(trimethylsilyl)amin nach dem Waschen mit *n*-Pentan unter vermindertem Druck aus dem erhaltenen Gemisch entfernbar. Zur Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid mussten mehrere Ansätze unternommen werden. Bei jeder Methode wurden verschiedene Lösungsmittel getestet, um eine optimale Trennung zu erreichen. Hierfür wurde zuvor die Beständigkeit von **2a** bzw. **3a** in den Lösungsmitteln *n*-Pentan, Toluol, Methyl-*tert*-Butylether (MTBE), Diethylether und THF überprüft, indem jeweils ein Teil des Gemisches zunächst eine Stunde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im jeweiligen Lösungsmittel verblieb, danach im Vakuum trocken gezogen und anschließend NMR-spektroskopisch

2. Gang der Untersuchungen

untersucht wurde. Es konnte festgestellt werden, dass **2a** bzw. **3a** in allen verwendeten Lösungsmitteln außer THF beständig ist. So zeigen beispielhaft die in Hexadeuterobenzol gemessenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 25, 26 und 27) des cäsiumhaltigen Gemisches nach dem Versetzen mit THF die Zersetzung von **3a** in THF.

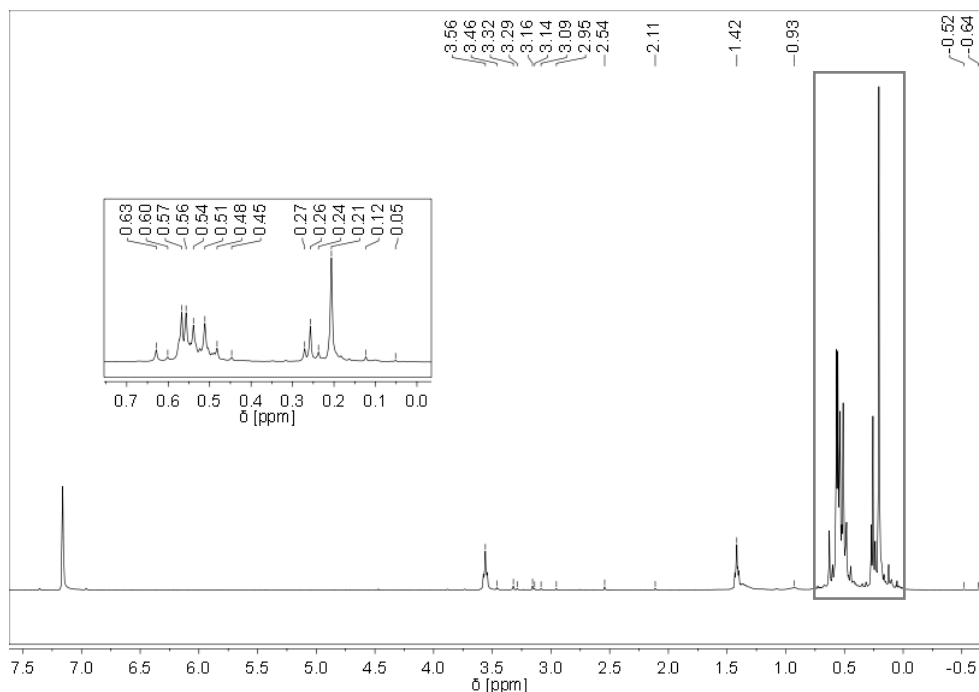


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **3a** nach dem Versetzen mit THF in C_6D_6

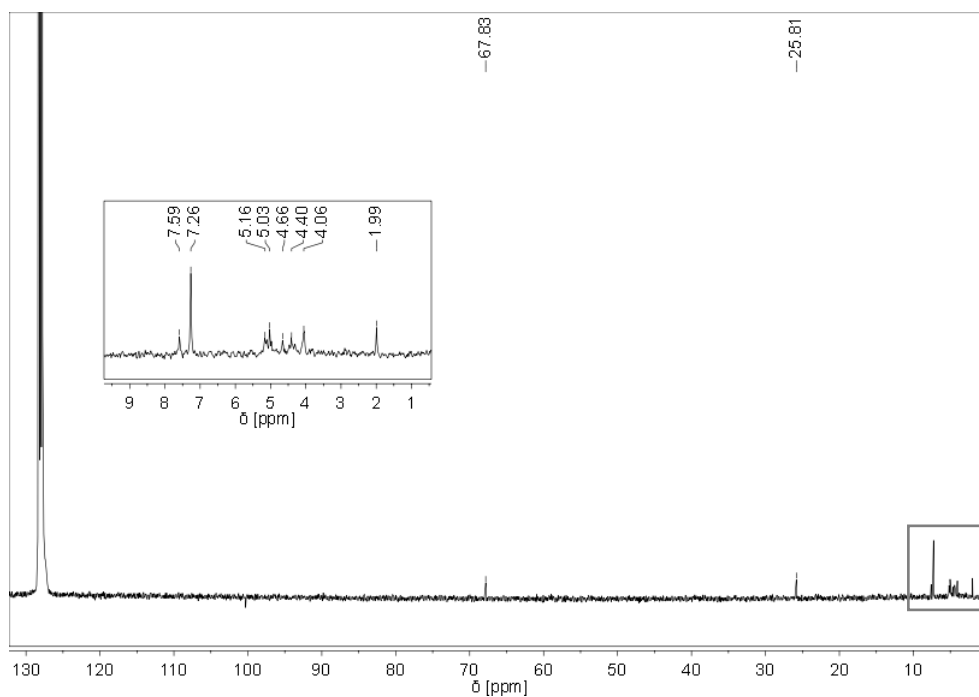


Abbildung 26: ^{13}C -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **3a** nach dem Versetzen mit THF in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

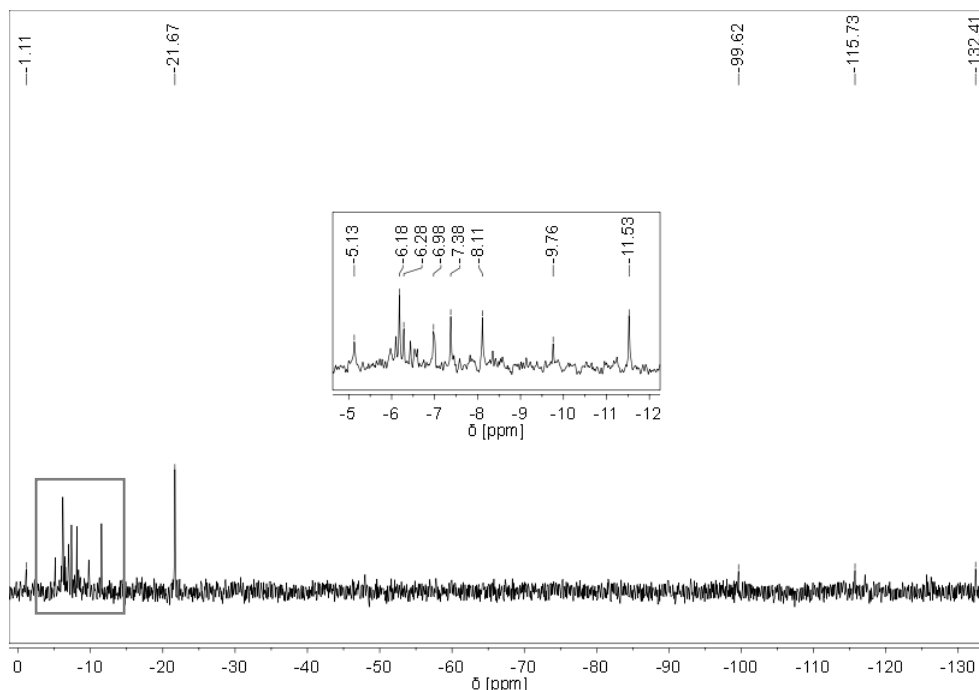


Abbildung 27: ^{29}Si -NMR-Spektrum vom erhaltenen Feststoffgemisch mit **3a** nach dem Versetzen mit THF in C_6D_6

In allen NMR-Spektren sind die Intensitäten der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Signale von **3a** (^1H : 0,56 ppm und -0,53 ppm; ^{13}C : 5,12 ppm; ^{29}Si : -134,01 ppm und -6,29 ppm) stark abgesunken, während die der Signale des Cäsium-bis(trimethylsilyl)amids (^1H : 0,20 ppm; ^{13}C : 7,28 ppm; ^{29}Si : -21,70 ppm) zugenommen haben. Außerdem sind etliche unbekannte Signale hinzugekommen. Insgesamt spricht dies für den Zerfall von **3a**. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 25) treten die neuen Signale vor allem in den Resonanzbereichen von 2,95 ppm bis 3,46 ppm und 0,45 ppm bis 0,63 ppm auf. Letztere korrelieren mit den neuen Signalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 26) im Resonanzbereich von -9,76 ppm bis -1,11 ppm sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 27) im Resonanzbereich von 4,06 ppm bis 5,16 ppm und deuten auf die Bildung einer Vielzahl verschiedener silylhaltiger Verbindungen hin, von denen einige sehr wahrscheinlich auch Zinn enthalten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine auftretende Etherspaltung, bei der **3a** in verschiedene Produkte zersetzt wird. Ein Indiz für diese Etherspaltung sind die im ^1H -NMR-Spektrum auftretenden chemischen Verschiebungen im Resonanzbereich von 2,95 ppm bis 3,46 ppm, die vermutlich von den daraus entstehenden alkoholhaltigen Verbindungen herrühren.

Benzol besitzt mit 5,49 °C^[59] einen hohen Schmelzpunkt, weshalb es als Lösungsmittel nicht berücksichtigt wurde, denn die Instabilität von **2a** bzw. **3a** gegenüber Temperaturen oberhalb von -30 °C lässt keine längere Lagerung (> 24 Stunden) bei einer Temperatur von 6 – 7 °C

2. Gang der Untersuchungen

nahe des Schmelzpunktes von Benzol (5,49 °C^[59]), die für eine Kristallisation notwendig wäre, zu.

Es wurden folgende vier Techniken zur Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid angewendet, von denen nur die letzte (d) erfolgreich war.

a) Zentrifugation

Zunächst wurde ein Teil des cäsiumhaltigen Gemisches in ein für die Zentrifugation geeignetes Schlenkrohr mit Kern überführt und bei -10 °C in *n*-Pentan bzw. Diethylether aufgeschlämmt. Anschließend wurde die bräunlich orangefarbene Suspension 20 Minuten bei -10 °C und 2000 U/min in einer Zentrifuge des Typs Rotixa 50 RS der Firma Hettich zentrifugiert. Es blieben eine klare, braune Lösung und ein orangefarbener Feststoff zurück. Beim Versuch die Lösung abzupipettieren, wirbelte der feine Feststoff immer wieder auf, so dass zum einen ein Teil des Feststoffs in die Pipette gelangt ist und zum anderen die Lösung nicht vollständig entfernt werden konnte. Der Feststoff wurde im Vakuum trocken gezogen und die Lösung eingengt bis ein brauner, öliges Rückstand zurückblieb. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass in beiden Fraktionen **3a** und Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid vorhanden waren, wobei in der abpipettierten Lösung aus *n*-Pentan generell wenig von den beiden Substanzen zu finden war. Die Tatsache, dass beide Verbindungen sowohl im Rückstand der überstehenden Lösung als auch im Feststoff nachweisbar sind, liegt zum einen an der oben beschriebenen schlechten Trennung bedingt durch das Aufwirbeln des feinen Feststoffs und zum anderen an den ähnlichen Löslichkeiten beider Verbindungen aufgrund ähnlicher Polaritäten. Generell handelt es sich um eher polare Verbindungen, was die schlechte Löslichkeit beider Substanzen in *n*-Pentan erklärt. Unter Beachtung dieser in der Praxis schlecht durchführbaren Trennung eignet sich offenbar diese Technik nicht zur Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid.

b) Filtration ohne Kieselgur

Um den Feststoff vollständig abtrennen zu können, wurde bei der zweiten getesteten Methode erneut ein Teil des cäsiumhaltigen Gemisches bei -30 °C in *n*-Pentan bzw. Diethylether aufgeschlämmt und über eine G4-Schutzgasfritte bei Raumtemperatur in einen auf -30 °C gekühlten Vorlagenkolben filtriert. Der Feststoff war so fein, dass nur ein kleiner Teil auf dem Fritteneinsatz verblieb und der Rest durch den Fritteneinsatz hindurch sickerte, so dass das Filtrat trüb blieb. Demnach war auch in diesem Fall keine Trennung beider Fraktionen möglich.

2. Gang der Untersuchungen

c) Filtration mit Kieselgur

Die Technik der Filtration wurde trotz der unvollständigen Trennung von Feststoff und Lösung nicht ganz verworfen. Allerdings wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit auf *n*-Pentan als Lösungsmittel verzichtet. Durch das Bedecken des Fritteneinsatzs mit Kieselgur, was zuvor mehrere Stunden bei 200 °C im dynamischen Vakuum ausgeheizt wurde, war der erneute Versuch der Filtration erfolgreich. Bei der Aufschlämmung des cäsiumhaltigen Gemisches bei -30 °C in Toluol und der anschließenden Filtration über eine G4-Schutzgasfritte mit Kieselgur bei Raumtemperatur in einen auf -30 °C gekühlten Vorlagenkolben, konnte nämlich ein klares Filtrat erhalten werden. Dieses wies im ¹H-NMR-Spektrum im Verhältnis zu **3a** einen um immerhin 50 % verringerten Anteil an Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid auf. Dennoch kann trotz des verbesserten Ergebnisses auch mit dieser Methode keine vollständige Trennung beider Verbindungen erzielt werden, da wie bereits oben erläutert aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten immer ein gewisser Anteil beider Verbindungen in Lösung geht. Hinzu kommt, dass nach der Anwendung dieser Technik im Verhältnis zu **3a** eine erhöhte Menge an Hypersilan (Verhältnis 1:1 statt ~1:0,6) im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wurde. Ein kleiner Teil von **3a** hat sich offenbar zersetzt.

d) Filtration mit Kieselgur und anschließende fraktionierte Kristallisation

Die einzig aussichtsreiche Technik zur Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid ist die fraktionierte Kristallisation. Bedingungen für den Erfolg dieser Methode sind allerdings eine vorherige Filtration über eine G4-Schutzgasfritte mit Kieselgur und die Verwendung von MTBE als Lösungsmittel, denn die analogen Versuche mit Toluol bzw. Diethylether scheiterten, da keine Kristallisation beobachtet werden konnte.

Ein Teil des kalium- bzw. cäsiumhaltigen Gemisches wurde bei -30 °C in MTBE aufgeschlämmt, über eine G4-Schutzgasfritte mit Kieselgur bei Raumtemperatur in einen auf -30 °C gekühlten Vorlagenkolben filtriert und das klare, dunkelgelbe Filtrat eingeeengt. Am oberen Rand der trüben, orangefarbenen Lösung waren gelbe Nadeln zu sehen. Nach einigen Tagen bei -80 °C konnte **2a** mit koordiniertem MTBE als Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE ($[\text{K}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (**2**) in Form von gelben, pyrophoren, lattenförmigen Kristallen und **3a** mit koordiniertem MTBE als Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE ($[\text{Cs}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (**3**) in Form von gelben, pyrophoren, rautenförmigen Kristallen erhalten werden, die bei -80 °C gelagert wurden. Die NMR-spektroskopischen Daten von **2** und **3** sowie die Parameter, weitere Informationen und

2. Gang der Untersuchungen

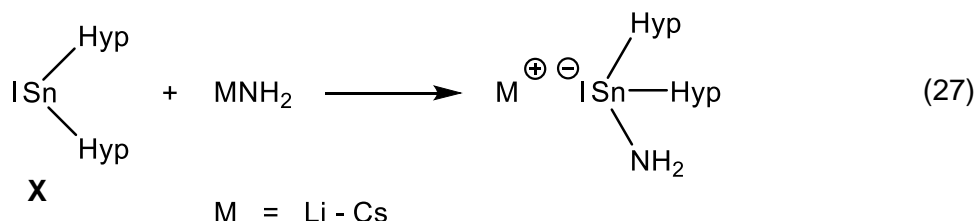
Diskussionen zu den erhaltenen Kristallstrukturen sind detailliert in den Kapiteln 2.4.2.3 und 2.4.2.4 aufgeführt, weshalb an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen wird.

Die Isolierung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide vom entsprechenden Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid war demnach erfolgreich, auch wenn diese koordinierten MTBE enthalten, also nicht in absolut reiner Form vorliegen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide \cdot 3 MTBE durch die Umsetzung von **III** bzw. **IV** mit **VIII** in flüssigem Ammoniak und *n*-Pentan mit anschließender Filtration in MTBE über Kieselgur und fraktionierter Kristallisation zwar möglich ist, aber insgesamt nicht sehr effektiv ist. Grund hierfür ist zum einen der enorme Aufwand durch die vielen Schritte in der Aufarbeitung und zum anderen der massive Ausbeuteverlust durch die hohen Mengen an entstehenden Nebenprodukten und durch den Aufreinigungsprozess. Dies war der Anstoß für eine der neuen Zielsetzungen in dieser Arbeit, die Entwicklung einer optimierten Darstellungsmethode der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide. Wie dieses Ziel realisiert wurde, wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2.4 Alternative Synthesewege zur optimierten Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide

Bei der Entwicklung einer optimierten Darstellungsmethode der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide war das primäre Ziel, dass keine schwer abtrennbaren Nebenprodukte in hohen Mengen bei der Synthese entstehen, welche die Ausbeute verringern. Optimal ist eine Syntheseroute, bei der keinerlei Nebenprodukte entstehen. Daher kam die Idee auf, die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in einer einfachen Additionsreaktion durch die Umsetzung von **X** mit einem Alkalimetallamid darzustellen (Gleichung (27)).



Während **X** in vielen Lösungsmitteln, wie beispielsweise verschiedenen Ethern oder Aromaten recht gut löslich ist, erfordert die hohe Polarität der Alkalimetallamide die Verwendung von polaren Lösungsmitteln, wie z.B. flüssigem Ammoniak. In Kapitel 1.7.4 wurde bereits erwähnt, dass die Amide von Kalium, Rubidium und Cäsium im Gegensatz zu denen von Lithium und

2. Gang der Untersuchungen

Natrium in flüssigem Ammoniak gut löslich sind. Folglich wurde diese Syntheseroute für **2a** und **3a** erstmals in flüssigem Ammoniak (Methode **B**) durchgeführt und die Reaktionsbedingungen in Hinblick auf ein optimales Ergebnis angepasst. Die erfolgreiche Darstellung mit allen notwendigen Reaktionsbedingungen wird in Kapitel 2.4.1 ausführlich beschrieben.

Nach der in Kapitel 2.3.4 erlangten Erkenntnis, dass **2a** und **3a** durch fraktionierte Kristallisation in MTBE in Form von **2** und **3** zu erhalten sind, kam schließlich der Gedanke auf, die Umsetzung von **X** mit dem Alkalimetallamid direkt in diesem Lösungsmittel durchzuführen (Methode **C**). Trotz der geringen Löslichkeit der Alkalimetallamide in MTBE gelang die Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide $\cdot 3$ MTBE ($[M(MTBE)_3][SnHyp_2NH_2]$ mit $M = Na, K, Cs$). Die detaillierten Beschreibungen dieser Synthesen sind in Kapitel 2.4.2 zusammengefasst.

2.4.1 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in flüssigem Ammoniak (Methode B)

2.4.1.1 Allgemeiner Überblick

Bei der Umsetzung des Stannylens **X** mit dem Amid **V** bzw. **VI** in flüssigem Ammoniak zu **2a** bzw. **3a** (Methode **B**) sind zwei mögliche Reaktionsmechanismen denkbar:

- a) Der als Lösungsmittel verwendete flüssige Ammoniak geht, noch bevor sich das Alkalimetallamid darin löst, zuerst mit **X** eine Lewis-Säure/Base-Reaktion ein und bildet ein Addukt (s. Kapitel 2.3.1). Eines der nunmehr acideren Wasserstoffatome des koordinierten Ammoniaks kann demnach von dem mittlerweile in Lösung gegangenen Amidion abgefangen werden, welches zu Ammoniak reagiert, und es bleibt das Stannanid zurück (Abbildung 28).

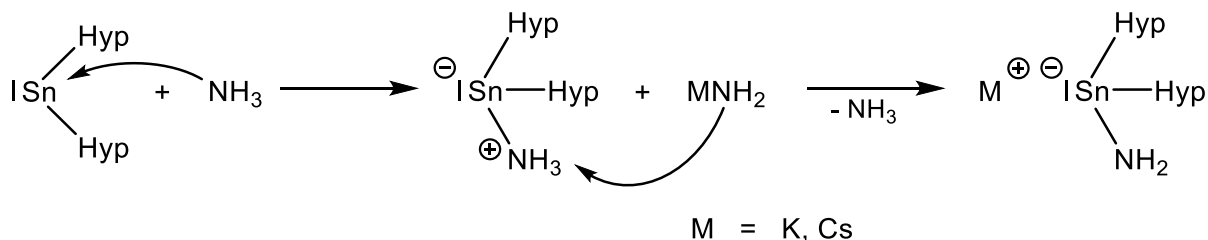


Abbildung 28: Erster möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **2a** bzw. **3a** aus **X** und **V** bzw. **VI** in flüssigem Ammoniak

2. Gang der Untersuchungen

- b) Das Alkalimetallamid löst sich im flüssigen Ammoniak, so dass das Amidion am Zinn des ebenso gelösten Stannylens nucleophil angreifen und dadurch das Stannanid ausbilden kann (Abbildung 29).

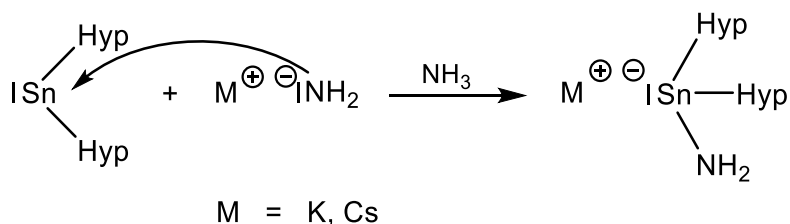


Abbildung 29: Zweiter möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **2a** bzw. **3a** aus **X** und **V** bzw. **VI** in flüssigem Ammoniak

Zusammen mit dem Alkalimetallkation ergibt sich das nach außen hin neutrale Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid.

Sowohl bei der Darstellung von **2a** als auch bei der von **3a** wird in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Anwesenheit von Hypersilan beobachtet, was aufgrund der doch relativ hohen Mengen (s. Kapitel 2.4.1.2 und 2.4.1.3) vermutlich wieder auf die Acidität des flüssigen Ammoniaks bzw. des koordinierten Ammoniaks zurückzuführen ist (s. Kapitel 2.3.3). Dies spräche dafür, dass die Reaktion von **X** mit **V** bzw. **VI** in flüssigem Ammoniak zu **2a** bzw. **3a** durch Reaktionsmechanismus a) beschrieben werden könnte, allerdings ist dies kein Beweis. Daher bleibt es lediglich eine Vermutung.

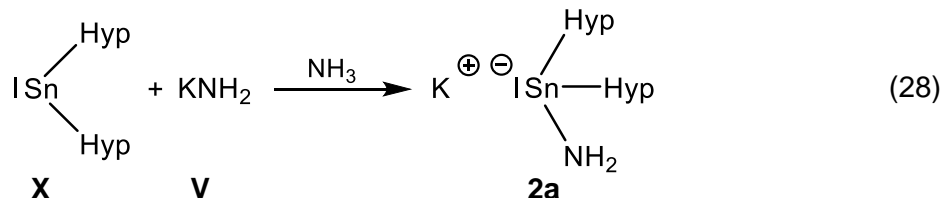
Bei dieser Reaktion ist darauf zu achten, dass kein Überschuss an **X** vorhanden sein darf, da **X** zu Nebenreaktionen u.a. mit dem Lösungsmittel, aber auch mit dem entstehenden Produkt neigt, so dass verschiedene silylhaltige Verbindungen und Zinnderivate in den NMR-Spektren auftreten.

Da es sich bei **2a** und **3a** um farbige Verbindungen handelt und diese im Gegensatz zu denen aus der Umsetzung von **VIII** gelöst in *n*-Pentan mit **III** bzw. **IV** in flüssigem Ammoniak in reiner Form ohne schwer abtrennbare Nebenprodukte vorliegen, sind über die NMR-spektroskopischen Untersuchungen hinaus noch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung durchgeführt worden.

2. Gang der Untersuchungen

2.4.1.2 Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**2a**)

Die Darstellung von **2a** erfolgt, wie oben bereits beschrieben, in einer 1:1-Umsetzung von **X** mit **V** in flüssigem Ammoniak (Gleichung (28)).



Hierfür werden **X** und **V** vorgelegt und unter Lichtausschluss wird Ammoniak einkondensiert. Es ist anzumerken, dass bei dieser Reaktion ein minimaler Überschuss an **V** eingesetzt wurde, da bei der Zugabe von **V** zu **X** aufgrund elektrostatischer Effekte und der etwas rauen Oberfläche des Glases ein kleiner Teil von **V** im Schlenkkolben verblieben ist. Die grauschwarze Suspension wird 30 Minuten bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sie in dieser Zeit zunächst orangebraun und schließlich orangefarben wird. Das Kältebad wird kurz auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann wieder auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der vollständige Farbumschlag signalisiert in diesem Fall, dass die Reaktion zu diesem Zeitpunkt durch sofortiges Entfernen des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ beendet werden muss, damit es zu keinerlei Nebenreaktionen kommen kann. Diese Erkenntnis stammt aus den Ergebnissen mehrerer Ansätze mit zeitlich unterschiedlichen Durchführungen. Bei längerem Rühren wird nämlich das Reaktionsgemisch wieder dunkler, eher orangebraun und es werden verschiedene silylhaltige Verbindungen NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Langsames Abdampfen ist demnach ebenso wie bei der anderen Darstellungsmethode von **2a** in Kapitel 2.3.3 kontraproduktiv. Bei der hiesigen Darstellungsmethode ist im Gegensatz zu der aus Kapitel 2.3.3 folglich keine konkrete zeitliche Angabe, sondern ein rein optischer Faktor, die vollständige Farbänderung von Bedeutung. Unter Einhaltung der geforderten Reaktionsbedingungen wird der zurückbleibende orangefarbene Feststoff eineinhalb Stunden im Vakuum getrocknet. Das Produkt **2a** wird als dunkelgelber, pyrophorer Feststoff mit einer Ausbeute von 51 % d. Th. erhalten, der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 30), gemessen in Hexadeuterobenzol (dunkelgelbe Lösung), treten neben den charakteristischen Signalen von **2a** bei 0,54 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-0,69\text{ ppm}$ ($-\text{NH}_2$) noch die chemischen Verschiebungen von Hypersilan bei 0,26 ppm sowie 2,54 ppm und vermutlich von Lithium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid bei 0,06 ppm auf. Es kann nicht genau gesagt werden, ob es sich um das eine und/oder andere Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid handelt, da die charakteristischen Resonanzen beider Verbindungen

2. Gang der Untersuchungen

bei etwa 0,1 ppm auftreten. Auskunft darüber können nur die NMR-Spektren anderer Kerne, z.B. ^{13}C oder ^{29}Si , geben.

Das Hauptprodukt **2a** macht mit einem prozentualen Anteil von 58,8 % lediglich etwas mehr als die Hälfte aus, obwohl eine theoretische Ausbeute von 100 % angedacht war, da bei Einhaltung des genauen stöchiometrischen Verhältnisses oder zumindest eines Unterschusses an **X** keine Nebenreaktionen erwartet wurden (s. Kapitel 2.4.1.1). Dennoch ergeben sich die restlichen 41,2 % aus den beiden erwähnten Nebenprodukten mit 29,4 % Hypersilan und 11,8 % Lithium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid. Letztere ist auf verschleppte Verunreinigungen in **X** zurück zu führen, welches zuvor bei der Filtration nicht vollständig abgetrennt worden sind. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid kann aufgrund einer zuvor nicht vollständig abgelaufenen Reaktion zu **VIII** (s. Kapitel 2.2.6) noch in **VIII** enthalten gewesen sein und wäre somit noch Bestandteil bei der Synthese von **X** gewesen und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von **X** (s. Kapitel 2.2.7), kann aber auch durch einen Austausch der Alkalimetallkationen erzeugt werden. Durch diese Verunreinigungen wird von **2a** insgesamt nur eine Ausbeute von 51 % d. Th. erhalten.

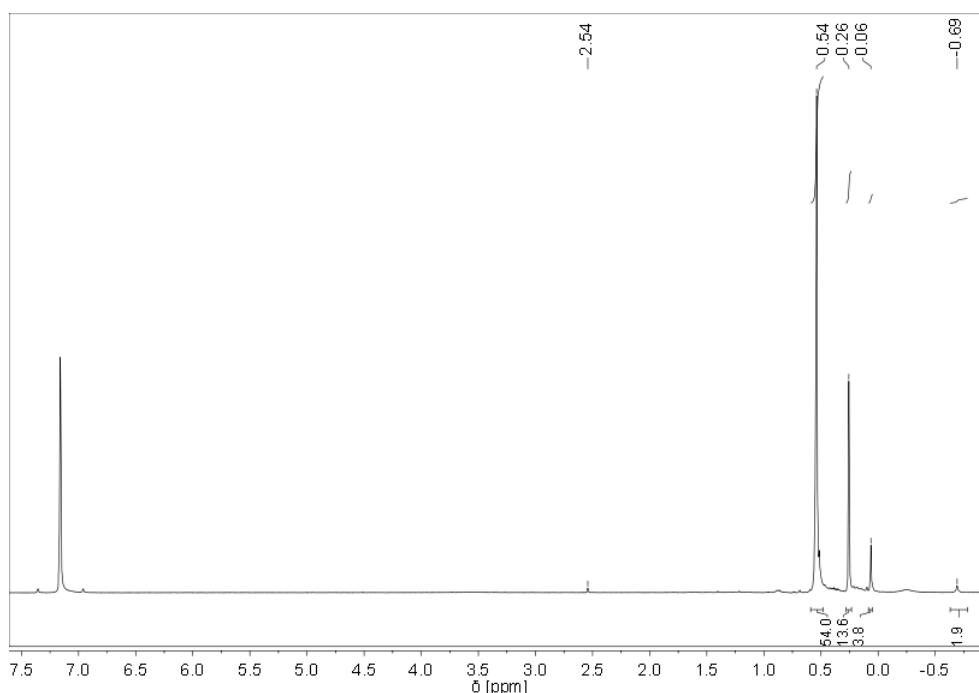


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von **2a** in C_6D_6

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 31 zeigt aufgrund der geringen Probenkonzentration Signale mit nur sehr schwachen Intensitäten. Die Konzentration von Lithium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid ist im Verhältnis zu denen der beiden anderen Verbindungen so gering, dass das zugehörige Signal im Rauschen verschwindet. Demnach ist auch diesem NMR-

2. Gang der Untersuchungen

Spektrum keine Information über Anwesenheit des einen und/oder anderen Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid zu entnehmen. **2a** weist die charakteristische chemische Verschiebung bei 5,02 ppm ($-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$) auf und das Hypersilan erzeugt bekannterweise ein Signal bei 1,99 ppm. Ein weiteres in diesem Spektrum auftretendes Signal bei 100,30 ppm kann keiner aus dem ^1H -NMR-Spektrum bekannten Verbindung zugeordnet werden, und ist aber, da es sich exakt mittig vom gesamten ^{13}C -NMR-Spektrum befindet, vermutlich ein Artefakt.

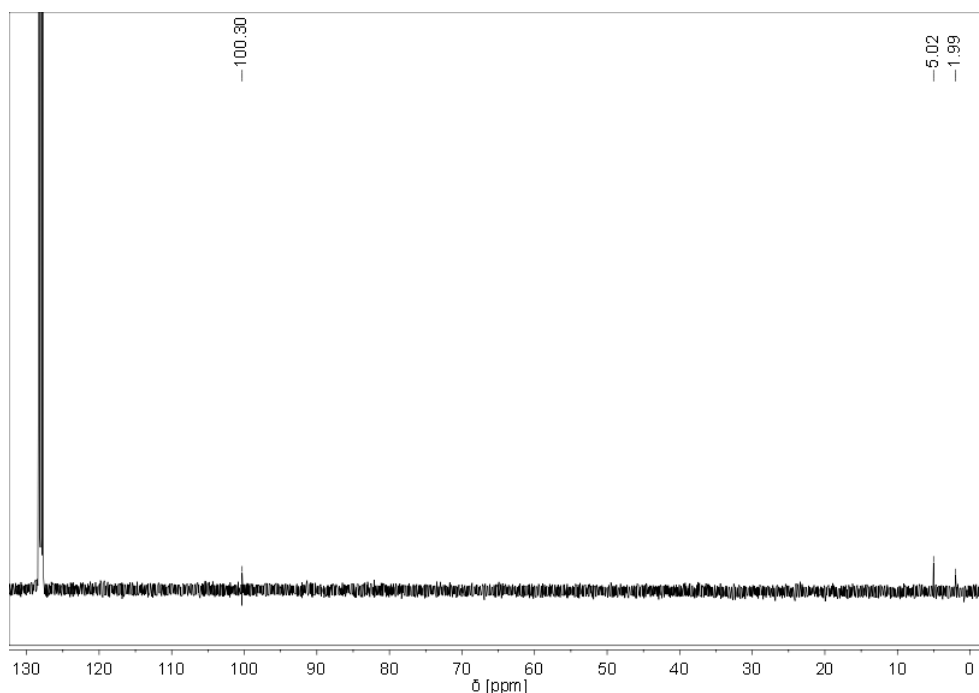


Abbildung 31: ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** in C_6D_6

Die charakteristischen Resonanzen von **2a** sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 32) trotz der geringen Konzentration bei $-132,92$ ppm ($-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-6,32$ ppm ($-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$) erkennbar. Von den beiden Signalen des Hypersilans ist nur das der peripheren Siliciumatome bei $-11,53$ ppm zu sehen, während das des zentralen Siliciumatoms im Rauschen verloren geht. Die mutmaßliche Anwesenheit des einen und/oder anderen Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amids kann wegen der fehlenden Signale aufgrund der geringen Konzentration ebenso nicht durch dieses NMR-Spektrum bestätigt werden.

2. Gang der Untersuchungen

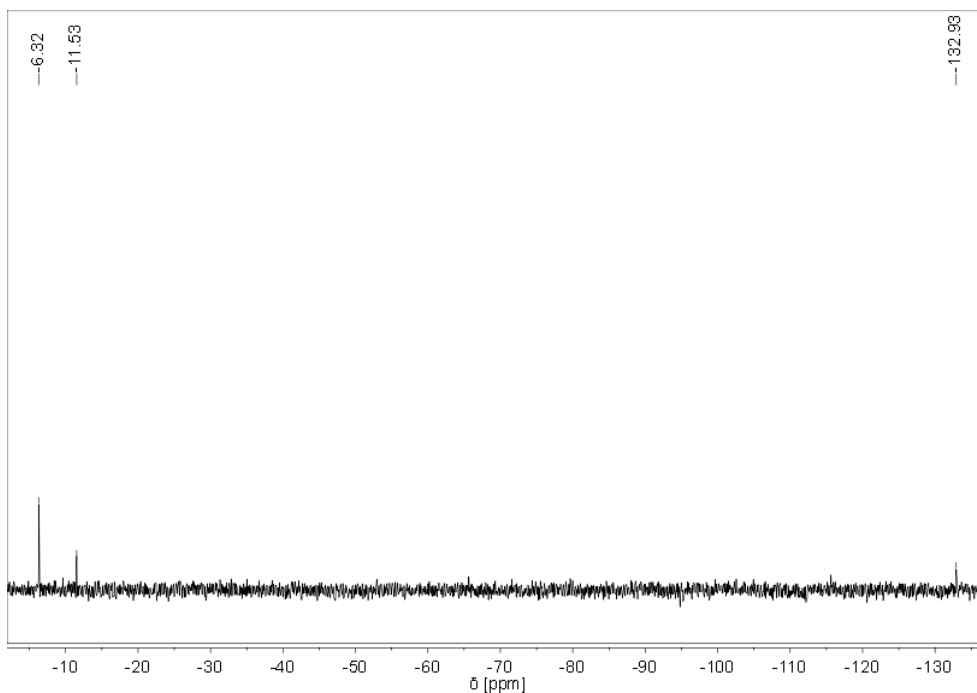


Abbildung 32: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **2a** in C_6D_6

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen:

Die klare, schwach gelbe Lösung von Verbindung **2a** in Toluol wurde mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die aufgenommenen Werte der Extinktion $A_{\tilde{\nu}}$ wurden zur Berechnung der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\tilde{\nu}}$ über das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz^[72] (Gleichung (29)) verwendet, wobei die Konzentration der Lösung $c = 1,495 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ und die Schichtdicke der Quarzglaszelle $d = 1,0 \text{ cm}$ betragen.

$$\epsilon_{\tilde{\nu}} = A_{\tilde{\nu}} \cdot c^{-1} \cdot d^{-1} \quad (29)$$

Durch die Auftragung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\tilde{\nu}}$ gegen die Wellenlänge λ konnte das in Abbildung 33 dargestellte UV/VIS-Spektrum erhalten werden.

2. Gang der Untersuchungen

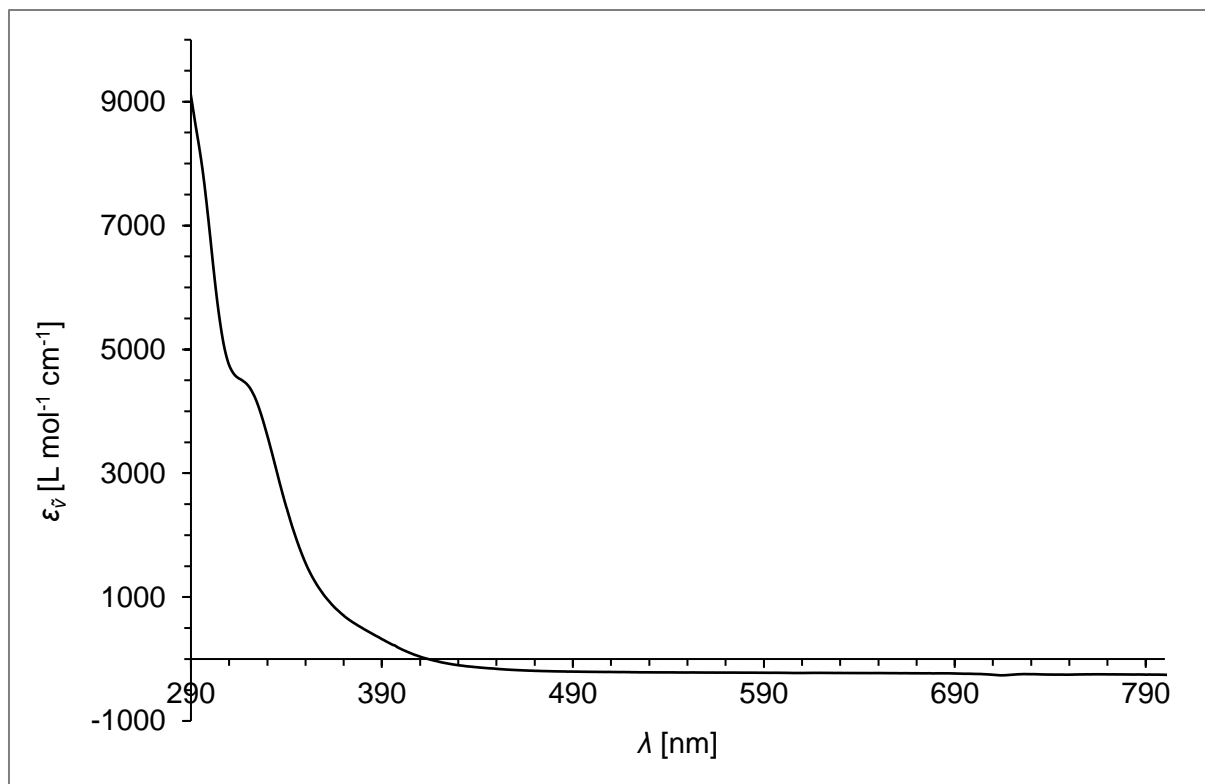


Abbildung 33: UV/VIS-Spektrum von **2a** in Toluol

Aus dem UV/VIS-Spektrum wird direkt ersichtlich, dass zum Teil negative Werte für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{ν} auftreten. Dies ist jedoch rein physikalisch betrachtet nicht möglich, weil es bedeuten würde, dass die Intensität I_{res} des aus der Probe austretenden monochromatischen Lichts größer ist als die Intensität I_0 des in die Probe eintretenden monochromatischen Lichts. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Definition der Extinktion^[72] (Gleichung (30)).

$$A_{\nu} = \lg \left(\frac{I_0}{I_{res}} \right) \quad (30)$$

Eine denkbare Erklärung für dieses Phänomen ist eine Verunreinigung in der Quarzglasküvette bei der Basislinienmessung von reinem Toluol, die zu einer zusätzlichen Absorption und/oder Streuung des einfallenden Lichts und somit zu einer ungewollten Verringerung der Intensität des austretenden Lichts geführt hat. Die Werte der aufgenommenen Basislinie wären demnach nicht richtig. Durch Einbeziehen der fälschlicherweise verringerten Lichtintensität der Basislinie resultiert eine höhere, austretende Lichtintensität der Probe, die folglich größer ist als die in die Probe einfallende Lichtintensität.

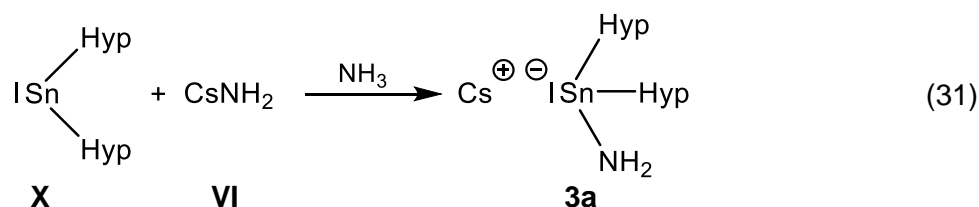
Durch die Verfälschung der Messwerte ist eine Interpretation der erhaltenen Ergebnisse nicht möglich. Leider wurden die negativen Werte nicht direkt bei der Aufnahme, sondern erst bei der Auswertung der Messdaten bemerkt. Da für die Charakterisierung und Reaktionen die

2. Gang der Untersuchungen

Verbindung **2a** bzw. **2** jedoch vollständig aufgebraucht wurde, war nichts mehr für eine erneute Messung vorhanden. Aufgrund des zeitlichen Aufwands bei der Darstellung dieser Verbindungen wurde auf eine Wiederholungsmessung verzichtet. Dennoch empfiehlt es sich die UV/VIS-spektroskopische Messung als wichtigen Beitrag zur Charakterisierung in naher Zukunft zu wiederholen.

2.4.1.3 Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**3a**)

Die gleichermaßen zu **2a** ablaufende Reaktion von einem Äquivalent **X** mit einem Äquivalent **VI** in flüssigem Ammoniak führt zur Darstellung von **3a** (Gleichung (31)).



X und **VI** werden vorgelegt und unter Lichtausschluss wird Ammoniak einkondensiert. Bei dieser Reaktion wurde ebenfalls wie bei der Darstellung von **2a** ein minimaler Überschuss an **VI** eingesetzt, da bei der Zugabe von **VI** zu **X** aufgrund elektrostatischer Effekte und der etwas rauen Oberfläche des Glases ein kleiner Teil von **VI** im Schlenkkolben verblieben ist. Die grauschwarze Suspension wird 25 Minuten bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sie in dieser Zeit zunächst orangebraun und schließlich orangefarben wird. Nach dem vollständigen Farbumschlag wird aus den in Kapitel 2.4.1.2 genannten Gründen die Reaktion durch sofortiges Entfernen des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ beendet. Der zurückbleibende orangefarbene Feststoff wird eine Stunde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **3a** wird als dunkelgelber, pyrophorer Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % d. Th. erhalten, der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die dunkelgelbe Lösung von **3a** in Hexadeuterobenzol liefert erwartungsgemäß im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 34) Resonanzen bei 0,58 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-0,49$ ppm ($-\text{NH}_2$). Eine nennenswerte Verunreinigung durch Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ist bei dieser Synthese nicht vorhanden, da der verschleppte Anteil an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in **X** minimal ($< 3\%$) war. Es ist jedoch erneut aus den bekannten Gründen eine relativ hohe Menge (23,1 %) an Hypersilan bei 0,26 ppm sowie 2,54 ppm festzustellen. Diese Verunreinigung erniedrigt die Ausbeute von **3a** auf insgesamt 71 % d. Th.

2. Gang der Untersuchungen

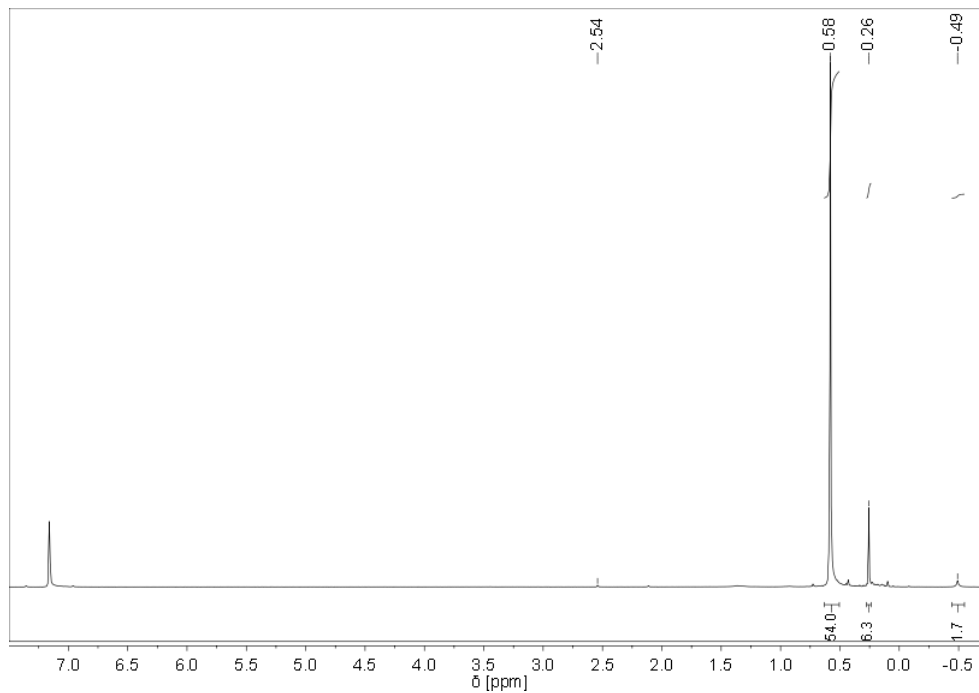


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum von **3a** in C_6D_6

Dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 35) sind die chemischen Verschiebungen des Hauptproduktes **3a** bei 5,07 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) und von Hypersilan bei 1,99 ppm zu entnehmen.

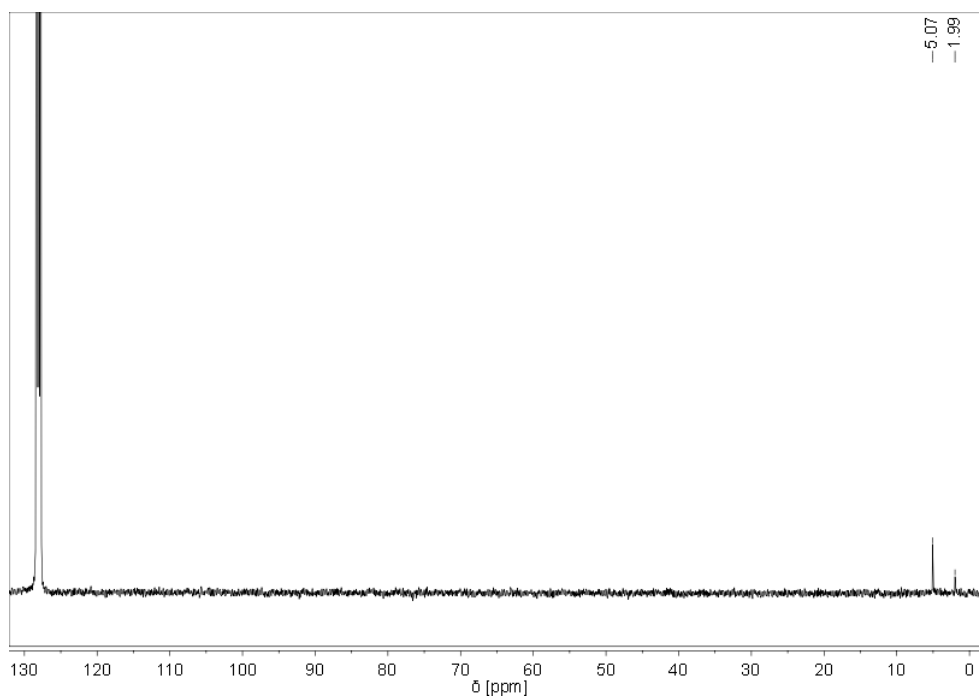


Abbildung 35: ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** in C_6D_6

Aufgrund der ausreichend hohen Probenkonzentration sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 36) neben den beiden Signalen von **3a** bei $-134,42$ ppm ($-\underline{\text{S}}\text{i}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-6,28$ ppm

2. Gang der Untersuchungen

(-Si[Si(CH₃)₃]₃) auch die beiden Signale von Hypersilan bei -115,66 ppm sowie -11,53 ppm ablesbar.

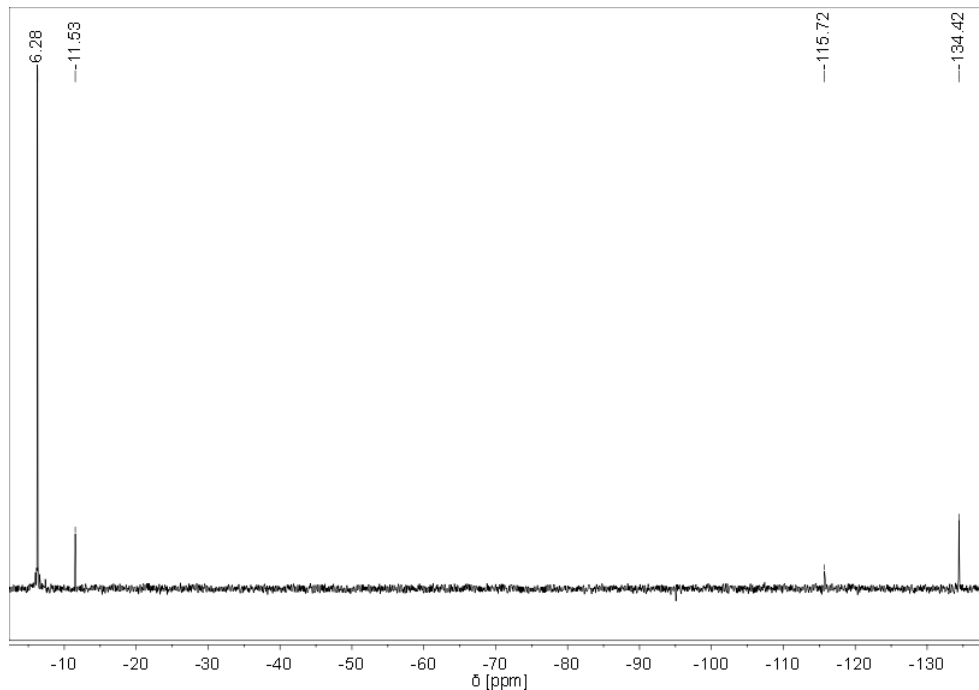


Abbildung 36: ²⁹Si-NMR-Spektrum von **3a** in C₆D₆

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen:

Die klare, schwach gelbe Lösung von Verbindung **3a** in Toluol wurde UV/VIS-spektroskopisch analysiert. Nach Gleichung (29) wurden aus den aufgenommenen Werten der Extinktion A_{ν} , der Konzentration der Lösung mit $c = 1,180 \cdot 10^{-4}$ mol/L und der Schichtdicke der Quarzglasküvette mit $d = 1,0$ cm die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{ν} berechnet. Das UV/VIS-Spektrum (Abbildung 37) wird durch die Auftragung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{ν} gegen die Wellenlänge λ erhalten.

2. Gang der Untersuchungen

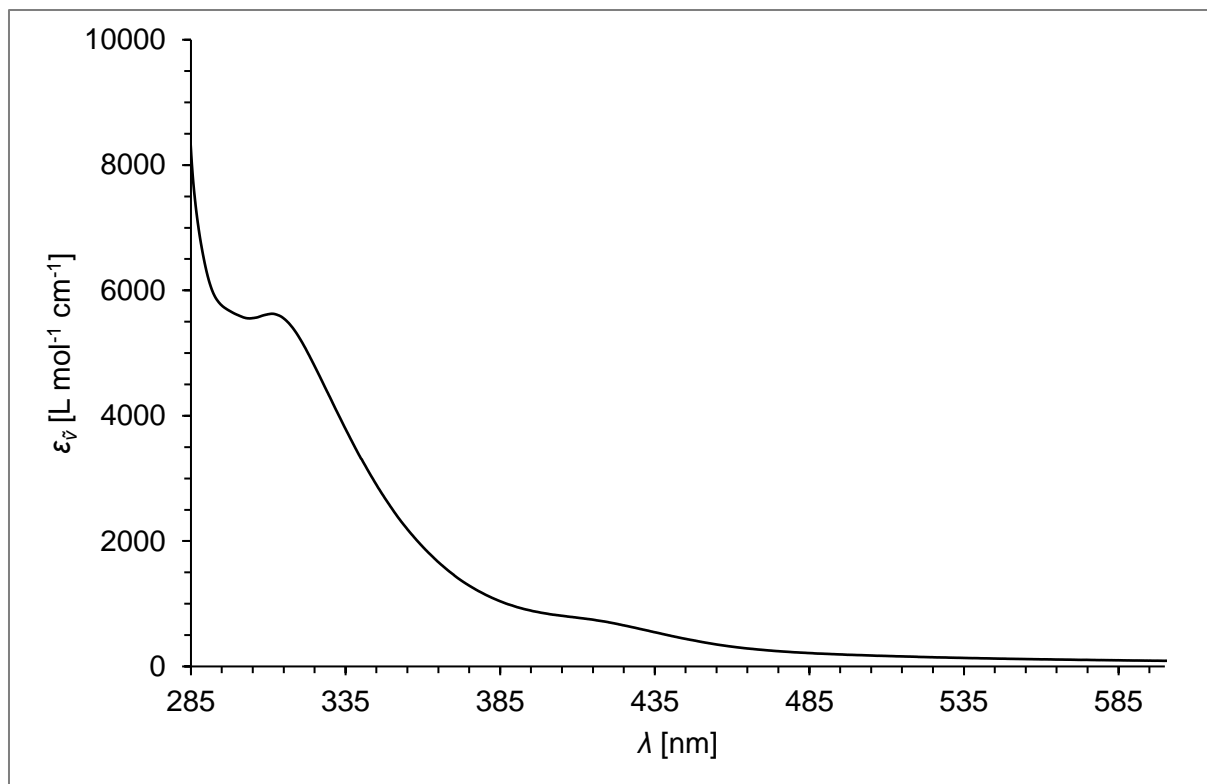


Abbildung 37: UV/VIS-Spektrum von **3a** in Toluol

Die Grenzwellenlänge von Toluol (zur Verwendung als Lösungsmittel) liegt aufgrund seiner eigenen Absorptionsbanden bei 285 nm. Auf Grund dessen können nur auftretende Absorptionsbanden oberhalb dieser Wellenlänge betrachtet werden. Das UV/VIS-Spektrum zeigt ein Maximum im nahen UV-Bereich bei 311 nm ($\epsilon_{\nu} = 5627 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine schwache Schulter im sichtbaren Spektralbereich bei 408 nm ($\epsilon_{\nu} = 790 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die langwelligere Bande verursacht durch die Absorption von blauvioletterem Licht die gelbe Farbe von Verbindung **3a**. Es könnte sich hierbei um einen $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang handeln.

2.4.2 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in MTBE (Methode C)

2.4.2.1 Allgemeiner Überblick

Die beobachtete Bildung größerer Mengen Hypersilan bei der Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in flüssigem Ammoniak führt zu einer verminderten Ausbeute. Daher war der Grundgedanke, ein anderes, nicht acides Lösungsmittel zu verwenden, in dem die Reaktion von **X** mit **V** bzw. **VI** stattfindet, gleichzeitig jedoch bei dieser Umsetzung kein oder zumindest kaum Hypersilan entsteht.

2. Gang der Untersuchungen

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, kam durch die erfolgreich durchgeführte fraktionierte Kristallisation des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids in MTBE bei der Isolierung vom gebildeten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid (s. Kapitel 2.3.4) die Idee auf, die Umsetzung in MTBE durchzuführen (Methode **C**), in der Hoffnung, dass die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide direkt darin auskristallisieren. Somit würde das Produkt zwar noch koordinierendes MTBE enthalten, sollte aber ansonsten sehr rein ohne Nebenprodukte mit erwartungsgemäß höheren Ausbeuten erhalten werden.

Ein ausschlaggebender Nachteil beim Einsatz von MTBE für diese Reaktion ist die geringe Löslichkeit der Alkalimetallamide aufgrund ihrer hohen Polarität in diesem Lösungsmittel im Vergleich zu flüssigem Ammoniak. Dennoch wurden Versuche unternommen, **X** mit Lithiumamid, Natriumamid, **V** bzw. **VI** in MTBE umzusetzen. Liegt das Alkalimetallamid zumindest gering gelöst vor, sollte diese Additionsreaktion ablaufen. Das in Lösung vorliegende Amidanion greift am Zinn des gelösten Stannylens nucleophil an, wodurch sich das entsprechende Stannanid ausbildet. Zusammen mit dem Alkalimetallkation ergibt sich das nach außen hin neutrale Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid (Gleichung (32)). Ist der, wenn auch nur geringe Anteil des gelösten Alkalimetallamids für die Reaktion verbraucht, wird erneut ein Teil des Alkalimetallamids aufgrund des vorliegenden Gleichgewichts nachgeführt, es geht also wieder in Lösung. Dies geschieht so lange bis alle Moleküle von **X** vollständig zum Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid reagiert haben. Durch diesen Reaktionsverlauf läuft die Umsetzung weitaus langsamer ab. Dies ist auch der Grund für die entgegen der Erwartung (> 90 %) geringeren Ausbeuten der Verbindungen **1**, **2** und **3** mit 69 %, 61 % und 53 %. Eine Steigerung der Ausbeuten würde vermutlich durch längere Reaktionszeiten oder aber auch durch eine Temperaturerhöhung zur Verbesserung der Löslichkeit erzielt werden.



Je nach eingesetztem Alkalimetallamid wurde entweder ein minimaler oder ein zwei- bis fünffacher Überschuss gegenüber **X** eingesetzt. Da Lithium- und Natriumamid preiswert zu erwerben waren, wurde darauf verzichtet, diese selbst über die Reaktion von elementarem Lithium bzw. Natrium in flüssigem Ammoniak herzustellen. Diese beiden Alkalimetallamide sind sehr feinpulvrig und **V** ist es ein wenig, weshalb sie aufgrund elektrostatischer Effekte und der etwas rauen Oberfläche des Glases teilweise im Schlenkkolben verbleiben. Demzufolge ist ein zum Teil hoher Überschuss notwendig. Bei **VI** handelt es sich um einen zum Teil zu Bruchstücken festgedrückten Feststoff, der nach der Synthese keine mechanische Einwirkung

2. Gang der Untersuchungen

erfahren hat und daher nicht feinpulvrig ist. Dieser verbleibt kaum im Schlenkkolben, weswegen der Überschuss minimal gehalten wurde. Im Allgemeinen beeinträchtigt ein Überschuss am Alkalimetallamiden diese Reaktion auch nicht, da nach vollständig abgeschlossener Reaktion der überschüssige Feststoff abfiltriert wird (s. Kapitel 2.4.2.2 bis 2.4.2.5) und dieser daher keine weiteren Reaktionen eingehen kann und auch nicht als Verunreinigung im Gemisch zurückbleibt.

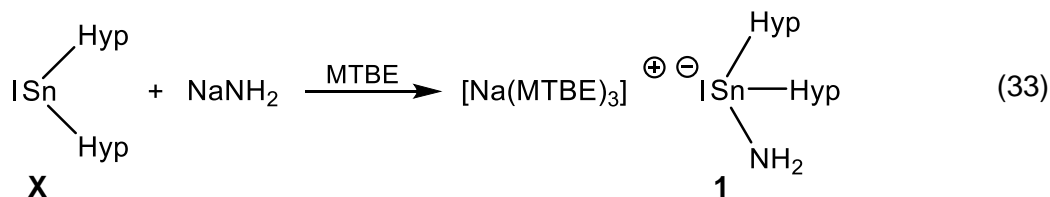
Während die Umsetzungen von **X** mit Natriumamid, **V** bzw. **VI** in MTBE erfolgreich waren, scheiterten alle Versuche mit Lithiumamid. Sogar der Zusatz von stark koordinierenden Liganden wie dem zweizähnigen Chelatbildner Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder dem stark koordinierenden Kronenether [12]Krone-4, die die Löslichkeit erhöhen sollten, indem sie das Lithiumkation stabilisieren, so dass das Amidanion relativ frei vorliegend an **X** angreifen kann, bewirkte nur eine minimale Umsetzung. Diese konnte NMR-spektroskopisch festgestellt werden, war allerdings nicht ausreichend, da zum einen nur sehr wenig Produkt nach langer Reaktionszeit zu beobachten war und zum anderen die Kristallisation vom erwarteten Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE o. Ä. ausblieb.

Die Durchführungen mit den zugehörigen aufschlussreichen spektroskopischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen der gelungenen Darstellungen von Natrium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE ($[\text{Na}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (**1**), Kalium-bis(hypersilyl)-amidostannanid · 3 MTBE ($[\text{K}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (**2**) und Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE ($[\text{Cs}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (**3**), aber auch die missglückten Ansätze für die Synthese von Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid werden in den folgenden Kapiteln 2.4.2.2 bis 2.4.2.5 detailliert beschrieben. Des Weiteren werden die erhaltenen Daten mit denen von ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen in Beziehung gesetzt und verglichen.

2. Gang der Untersuchungen

2.4.2.2 Natrium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE (1)

Die Darstellung von **1** erfolgt durch die Umsetzung von **X** mit Natriumamid in MTBE (Gleichung (33)).



X und Natriumamid werden vorgelegt und unter Lichtausschluss wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ kalter MTBE zugegeben. Die trübe, braunschwarze Lösung mit farblosem Feststoff wird zunächst zweieinhalb Stunden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Da die Löslichkeit u.a. von der Temperatur abhängt, werden beim Rühren zur Verbesserung der Löslichkeit kurze Aufwärmphasen von fünf Minuten im Wasserbad bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ gewährt. Die Aufwärmphasen müssen dabei so kurz bleiben, damit sich **X** nicht zersetzt oder Nebenreaktionen eingeht. Abwechselnd mit diesen fünfminütigen Aufwärmphasen wird die Suspension jeweils 20 und 10 Minuten bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und schließlich vier Stunden bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung wird in dieser Zeit orangebraun. Es wird kalter MTBE hinzugefügt, die Suspension in einen größeren Schlenkkolben überführt und erneut kalter MTBE zugegeben. Diese Verdünnung wird durchgeführt, um das entstandene Produkt möglichst vollständig in Lösung zu bringen, denn die orangerote Lösung, die **1** enthält, wird anschließend mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen und zum Teil dunkelbraunen Rückstand abgetrennt. Beim farblosen Rückstand handelt es sich um das überschüssige Natriumamid und beim dunkelbraunen möglicherweise um einen kleinen Anteil an noch nicht vollständig umgesetztem **X**. Die Verwendung von größeren Lösungsmittelmengen (Verdünnung) von Beginn an wird vermieden, um einen ausreichend häufigen Kontakt beider Edukte sicher zu stellen, damit es zur Reaktion kommt. Dies ist insbesondere deshalb so wichtig, weil es sich aufgrund der schlechten Löslichkeit des Natriumamids in MTBE um eine weitestgehend heterogen ablaufende Reaktion handelt. Nur bei einer genügend hohen Konzentration von **X** in MTBE kann demnach der für die Reaktion benötigte Kontakt zum Natriumamid gewährleistet sein. Nachdem die orangerote Lösung im dynamischen Vakuum eingeeengt wird, wird das Produkt **1** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von gelben, pyrophoren, rechteckigen Kristallen mit einer Ausbeute von 69 % d. Th. erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden.

Die Charakterisierung von **1** erfolgte wegen der vorhandenen Farbigkeit und des kristallinen Zustandes dieser Verbindung nicht nur durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, sondern auch durch UV/VIS-spektroskopische und röntgenkristallographische Analysen. Die

2. Gang der Untersuchungen

Ergebnisse aus diesen drei Analysemethoden werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

Zusätzlich wurden noch Daten mit Hilfe der IR-Spektroskopie erfasst. Diese Messung wurde allerdings nicht nur am Natrium-, sondern auch am Kalium- und Cäsiumderivat durchgeführt. Es zeigte sich, dass die aufgenommenen IR-Spektren prinzipiell gleich sind, weshalb die Zuordnung charakteristischer Schwingungsbanden exemplarisch nur an einem der drei IR-Spektren in Kapitel 2.9.4 erfolgt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

So wie bei den anderen Stannaniden wurde wegen der guten Löslichkeit von **1** in Hexadeuterobenzol dieses deuterierte Lösungsmittel als Referenzverbindung verwendet.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 38) der dunkelgelben Lösung erzeugt **1** insgesamt vier Signale. Für die beiden Hypersilylgruppen ergibt sich ein scharfes Singulett bei 0,51 ppm. Dies ist erwartungsgemäß, da die schwereren Homologe für dieselben charakteristischen ^1H -Kerne ebenfalls chemische Verschiebungen im Resonanzbereich von $\sim 0,5$ ppm aufweisen (s. Kapitel 2.4.1.2 und 2.4.1.3). Für die NH_2 -Gruppe ist beim leichteren Homolog ebenso ein kleines, minimal verbreitertes Signal, allerdings bei $-0,56$ ppm zu beobachten. An dieser Stelle machen sich bereits erste kleine Unterschiede zwischen den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden bemerkbar (s. Kapitel 2.4.1.2 und 2.4.1.3). Ein Vergleich zwischen den gesammelten NMR-spektroskopischen Daten der verschiedenen Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide und auch der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide erfolgt in Kapitel 2.9.5. Für die drei koordinierten Moleküle MTBE treten zwei weitere Signale auf. Zum einen erzeugen die *tert*-Butylgruppen ein Signal bei 1,03 ppm und zum anderen ergibt sich ein Signal bei 3,00 ppm wegen der Methylgruppen. Neben den Resonanzen des Hauptprodukts machen sich noch vier weitere, jedoch sehr kleine Signale bei 0,26 ppm, 0,41 ppm, 0,53 ppm und 0,56 ppm bemerkbar. Die erstgenannte Resonanz besitzt von allen vier noch die höchste Intensität und ist wieder dem Hypersilan zuzuordnen, allerdings ist der Anteil dieses Nebenproduktes mit 7,8 % eher gering, so dass es, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, vermutlich beim Abschmelzen des NMR-Röhrchens entstanden ist. Aufgrund der geringen Menge an Hypersilan ist das zweite zugehörige Signal bei 2,54 ppm nicht ohne Vergrößerung erkennbar. Die anderen drei Signale besitzen im Vergleich zu **1** nur sehr geringe Intensitäten und sind eigentlich nicht erwähnenswert. Es könnte sich hierbei um weitere silyl- und/oder zinnhaltige Zersetzungsprodukte handeln, die entweder ebenfalls beim Abschmelzen des NMR-Röhrchens entstanden sind oder die bereits zuvor bei der Synthese entstanden sind und bei der Isolierung der Kristalle als minimale Verunreinigungen aus Versehen mitgenommen worden sind. Dies ist denkbar, da es schwer war, die umgebende Lösung durch Abpipettieren

2. Gang der Untersuchungen

vollständig von den Kristallen zu entfernen, so dass eventuell ein minimaler Anteil der Lösung mit Verunreinigungen bei den Kristallen verblieben ist.

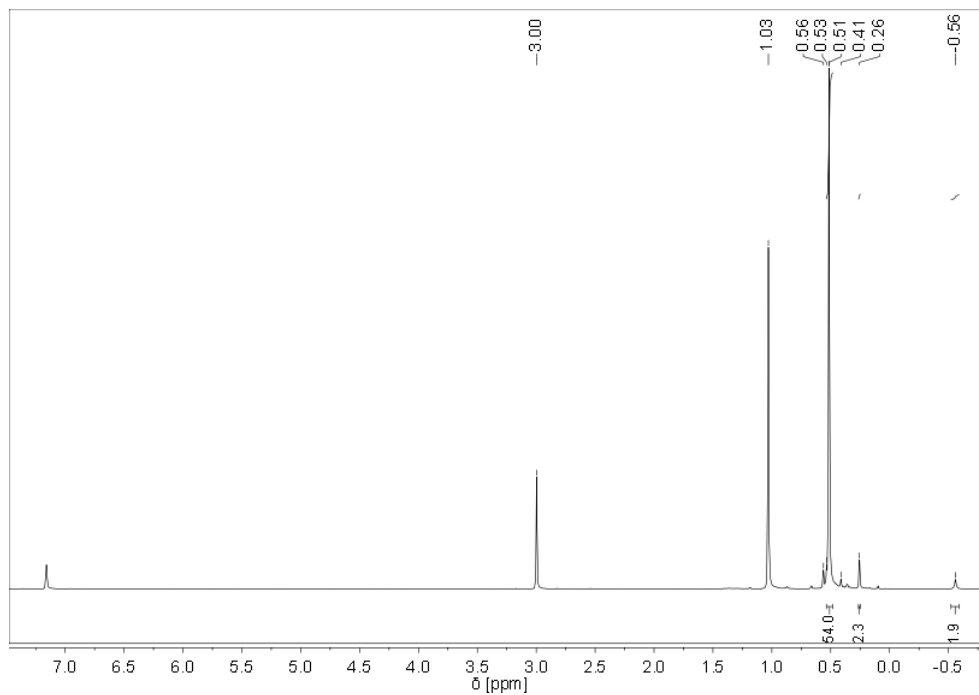


Abbildung 38: ¹H-NMR-Spektrum von **1** in C₆D₆

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 39) zeigt die von den beiden Hypersilylgruppen von **1** erzeugte chemische Verschiebung bei 5,22 ppm. Dazu gehören die Signale von MTBE bei 27,08 ppm, 49,39 ppm und 72,94 ppm, verursacht von den primären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen, den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und den quartären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen. Von den Nebenprodukten ist nur das Signal von Hypersilan bei 2,00 ppm sichtbar. Das bei 100,30 ppm auftretende Signal ist vermutlich wieder ein Artefakt (s. Kapitel 2.4.1.2).

2. Gang der Untersuchungen

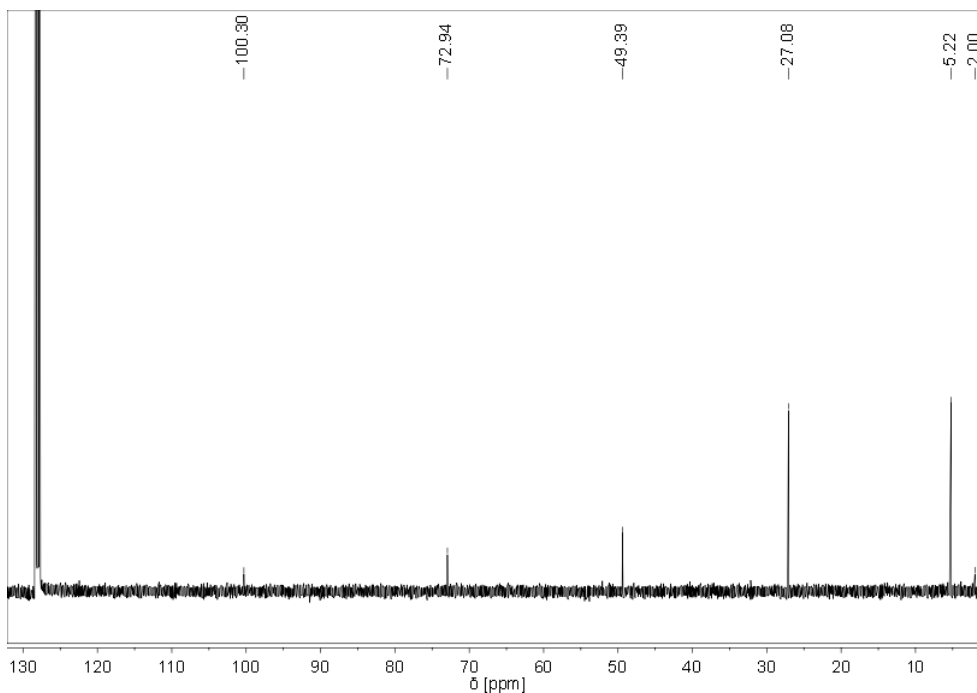


Abbildung 39: ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** in C_6D_6

Die zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen erzeugen im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 40) eine Resonanz bei $-130,69$ ppm und die peripheren Siliciumatome eine bei $-6,52$ ppm. Die zwei sehr schwachen Signale um $-6,52$ ppm herum korrelieren mit den intensitätsschwachen Signalen bei $0,41$ ppm und $0,53$ ppm aus dem ^1H -NMR-Spektrum und sprechen für die vermuteten silicium-, möglicherweise auch zinnhaltigen Zersetzungsprodukte.

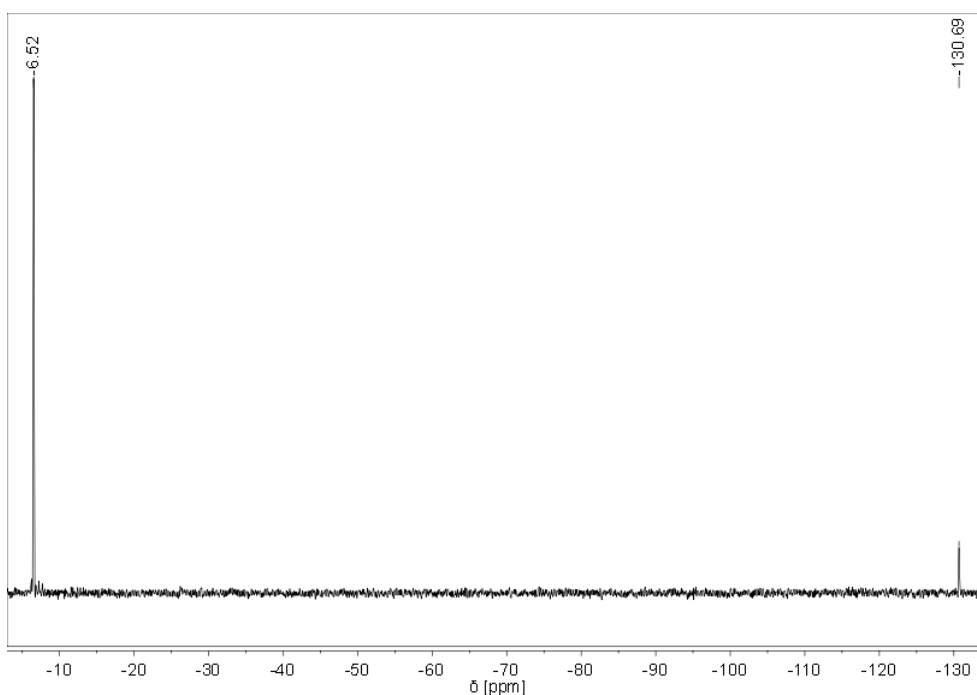


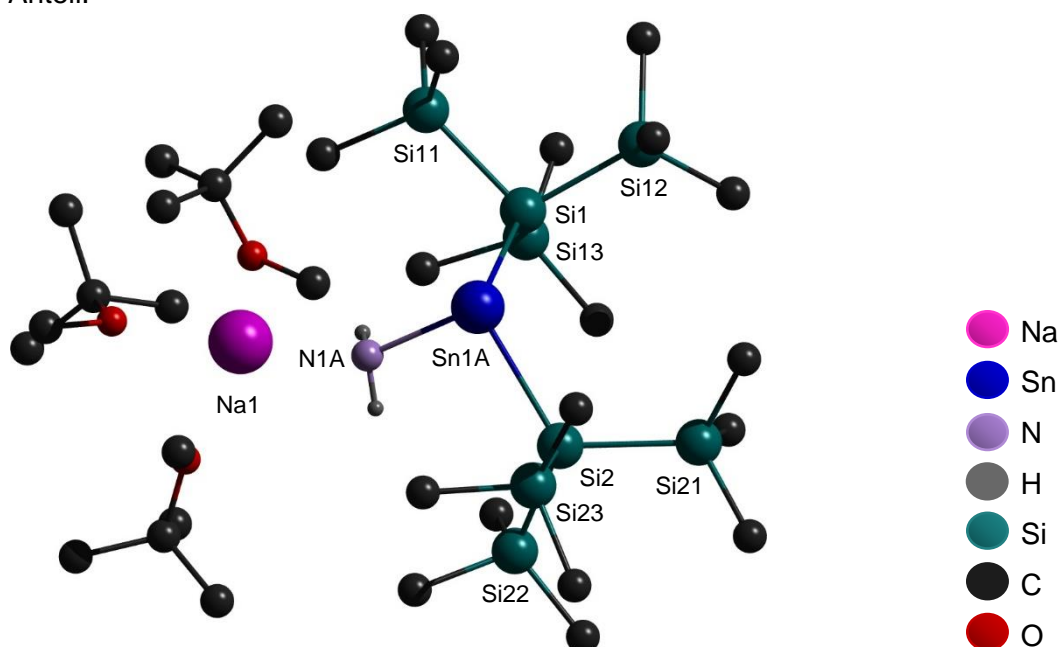
Abbildung 40: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **1** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Von den erhaltenen gelben, rechteckigen Kristallen konnte ein Einkristall entnommen werden, dessen Molekülstruktur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt werden konnte. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt übereinstimmend mit den NMR-spektroskopischen Daten, dass es sich um das Natriumderivat mit drei koordinierten Molekülen MTBE, also um Verbindung **1** handelt.

Bei der Einkristallstrukturanalyse von **1** macht sich eine Lagefehlordnung bemerkbar, wobei sich diese nur auf das Zinnatom, die NH₂-Gruppe und die drei MTBE-Moleküle bezieht. Die unterschiedlichen Lagen des Zinnatoms und der NH₂-Gruppe werden zum einen mit einem Anteil von 87,7 % und zum anderen mit einem entsprechenden Anteil von 12,3 % beschrieben. Mit 66,1 % – 79,7 % bzw. 20,3 % – 33,9 % treten hingegen die Lagen der MTBE-Moleküle auf. Zur Vereinfachung wird im Folgenden nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 41 dargestellt, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden. Tabelle 1 enthält eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **1** und Tabelle 2 zeigt ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³. Eine vollständige Auflistung aller Daten ist im Anhang in den Tabellen 58 bis 63 zu finden. Hierzu gehören auch die Strukturparameter des Konformers mit dem niedrigeren Anteil.



³ Der Teilbegriff „Bindungs“ steht in Klammern, da nicht bei allen angegebenen Abständen und Winkel tatsächliche Bindungen zwischen den Atomen vorliegen.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 1: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 1

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ NaNO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	917,48 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂ ₁ /c	
Metrik	a = 20,940(5) Å	α = 90°
	b = 14,202(4) Å	β = 93,190(9)°
	c = 18,960(5) Å	γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	13413 / 513	
GOF	0,864	
R1	0,0493 / 0,1186	
wR2	0,0892 / 0,1056	

Tabelle 2: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung 1

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
N(1A)-Na(1)	2,393(4)	Na(1)-Sn(1A)-N(1A)	30,670(7)
Sn(1A)-Na(1)	4,0217(9)	Na(1)-Sn(1A)-Si(1)	113,252(8)
Sn(1A)-N(1A)	2,215(3)	Na(1)-Sn(1A)-Si(2)	112,448(8)
Sn(1A)-Si(1)	2,7050(12)	Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	109,85(4)
Sn(1A)-Si(2)	2,7209(11)	N(1A)-Sn(1A)-Si(1)	98,38(10)
Si(1)-Si	2,342(2) bis 2,368(2)	N(1A)-Sn(1A)-Si(2)	95,00(9)
Si(2)-Si	2,34(2) bis 2,350(2)	Si-Si(1)-Si	101,99(6) bis 108,21(7)
		Si-Si(2)-Si	105,10(6) bis 107,70(6)

Verbindung 1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P₂₁/c und in der zugehörigen Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten, die alle identisch sind.

Das Stannanidanion weist eine trigonal pyramidale Geometrie auf, wobei der Winkel zwischen den beiden Hypersilylsubstituenten, also der Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit 109,85(4)°, wie in Kapitel 1.5 beschrieben, aufgrund des räumlichen Bedarfs dieser Reste aufgeweitet ist. Die Winkel zwischen Stickstoff, Zinn und Silicium sind mit 95,00(9)° und

2. Gang der Untersuchungen

98,38(10)° erwartungsgemäß verringert, der NH₂-Substituent wird also stärker in Richtung der Hypersilylreste gedrückt. Hierzu trägt außer der räumliche Anspruch des freien Elektronenpaares vermutlich noch eine zusätzliche Abstoßung zwischen den am Zinn und am Stickstoff befindlichen freien Elektronenpaaren bei. Diese Annäherung der Substituenten ist aber nur wegen des geringeren sterischen Anspruchs der NH₂-Gruppe im Vergleich zum Hypersilylrest möglich.

Der negative Ladungsschwerpunkt beim Stannanidanion ist entlang der Zinn-Stickstoff-Achse etwas in Richtung der NH₂-Gruppe verschoben. Ursache hierfür ist die höhere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Zinn. Aus diesem Grund ist das Natriumkation, an dem drei Moleküle MTBE koordinieren, diesem Substituenten räumlich zugewandt. Konsequenz dieser räumlichen Lage ist ein kurzer Stickstoff-Natrium-Abstand mit 2,393(4) Å, ein außergewöhnlich stark verringerter Winkel von 30,670(7)° zwischen Natrium, Zinn und Stickstoff sowie aufgeweitete Natrium-Zinn-Silicium-Winkel mit 112,448(8)° und 113,252(8)°. Außerdem liegt ein relativ großer Zinn-Natrium-Abstand mit 4,0217(9) Å vor, zu dem vermutlich aber auch die Koordination der MTBE-Moleküle am Natriumkation einen gewissen Teil beiträgt, da die Solvensmoleküle durch ihren enormen Platzbedarf das Kation stärker vom Anion separieren (s. Kapitel 1.5).

Die in Verbindung **1** auftretenden Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen liegen mit 2,7050(12) bis 2,7209(11) Å bzw. 2,34(2) bis 2,368(2) Å im selben Bereich wie die anderer hypersilylsubstituierter Stannanide, weisen also keine Unregelmäßigkeiten auf. Im direkten Vergleich ist beispielsweise das von *Klinkhammer*^{[15][18]} synthetisierte und strukturell charakterisierte Natriumstannanid [Na(Toluol)][SnHyp₃] zu nennen. Hier liegen die Sn-Si- bzw. Si-Si-Bindungslängen bei ähnlichen Werten mit 2,702(3) bis 2,707(3) Å bzw. 2,355(4) bis 2,388(5) Å. Diese weichen im Mittel um höchstens 2 pm bzw. 5 pm voneinander ab.

[Na(Toluol)][SnHyp₃] unterscheidet sich von **1** in einem Substituenten (Hypersilyl- statt NH₂-Rest) und in der Art und Anzahl des koordinierten Lösungsmittels (ein Molekül Toluol statt drei Moleküle MTBE). Das Stannanidanion besitzt ebenso eine trigonal pyramidale Struktur. Wegen den drei gleichen, sterisch anspruchsvollen Hypersilylresten in *Klinkhammers*^{[15][18]} Stannanid treten allerdings nur aufgeweitete Silicium-Zinn-Silicium-Winkel im Bereich von 109,15(10)° bis 110,49(9)° auf und der Ladungsschwerpunkt liegt am Zinnatom. Dadurch ist das Natriumkation zu keinem der Substituenten verschoben, sondern befindet sich am nächsten zum Zinnatom. Daraus ergeben sich nur große Natrium-Zinn-Silicium-Winkel von 108,7(2)° bis 109,58(14)° und ein kürzerer Zinn-Natrium-Abstand mit 3,070(5) Å, der durch

2. Gang der Untersuchungen

das alleinige, am Natriumkation koordinierte Toluol auch nicht verlängert wird, da es das Kation durch die Koordination nicht ausschlaggebend vom Anion separiert.

[Na(Toluol)][SnHyp₃] besitzt demnach eine ganz andere räumliche Anordnung der Substituenten als Verbindung **1** und weist Winkel nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109,5° auf, weshalb die Geometrie in ihrer Gesamtheit (also Anion und Kation zusammen) als verzerrt tetraedrisch betrachtet werden kann. Die Geometrie von Verbindung **1** kann aufgrund der oben erläuterten besonderen geometrischen Verhältnisse hingegen nicht als verzerrter Tetraeder bezeichnet werden.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen:

Verbindung **1**, gelöst in Toluol (klare, schwach gelbe Lösung), wurde UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Mit Hilfe der aufgenommenen Werte der Extinktion $A_{\tilde{\nu}}$, der Konzentration der Lösung mit $c = 1,635 \cdot 10^{-4}$ mol/L und der Schichtdicke der Quarzglasküvette mit $d = 1,0$ cm wurden nach Gleichung (29) die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\tilde{\nu}}$ berechnet. Durch die Auftragung dieser Größe gegen die Wellenlänge λ konnte das UV/VIS-Spektrum (Abbildung 42) erhalten werden.

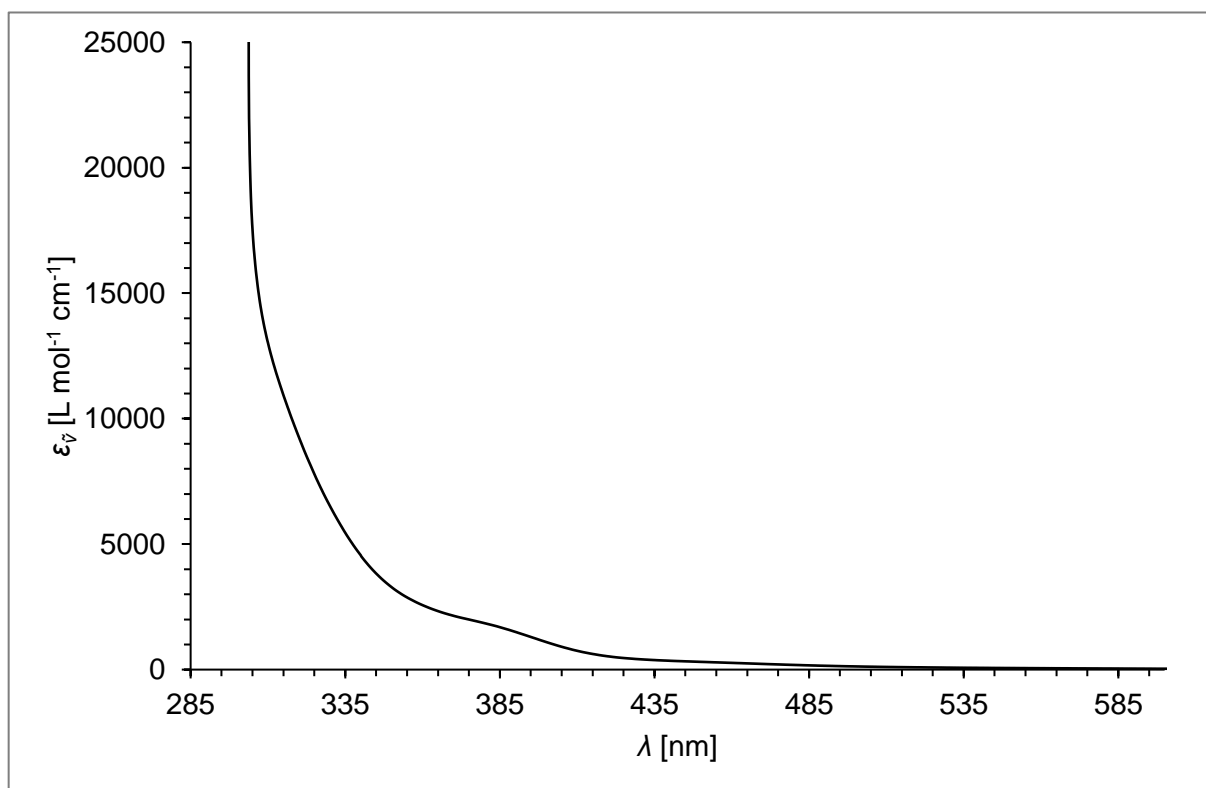


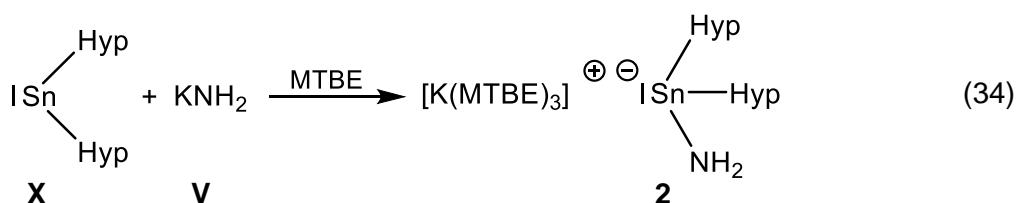
Abbildung 42: UV/VIS-Spektrum von **1** in Toluol

2. Gang der Untersuchungen

Im UV/VIS-Spektrum ist nur eine schwache Schulter im Grenzbereich zwischen dem nahen UV-Bereich und dem sichtbarem Spektralbereich bei 385 nm ($\epsilon_{\nu} = 1690 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu sehen. Vermutlich wird diese Bande durch die Absorption von violetterem Licht verursacht, was außerdem zur gelben Farbe von Verbindung **1** führt.

2.4.2.3 Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE (**2**)

Die Umsetzung von **X** mit **V** in MTBE liefert die zu **1** schwerere homologe Verbindung **2** (Gleichung (34)).



X und **V** werden vorgelegt und unter Lichtausschluss wird bei $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ kalter MTBE zugegeben. Anders als bei der Darstellung von **1** ist die Löslichkeit von **V** im Allgemeinen besser als die von Natriumamid (s. Kapitel 1.7.4), weshalb bereits nach dreistündigem Rühren bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Farbumschlag von der trüben, braunschwarzen Lösung mit hellgrauem Feststoff zu einer zunächst orangebraunen und schließlich zu einer orangefarbenen Suspension erkennbar ist und daher die Reaktion an dieser Stelle beendet werden kann. Dies geschieht durch die Zugabe von kaltem MTBE, die Überführung der Suspension in einen größeren Schlenkkolben, die erneute Zugabe von kaltem MTBE (s. Kapitel 2.4.2.2) und schließlich die Filtration mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte. Die orangefarbene Lösung wird dadurch vom hellgrauen, zum Teil gelben Rückstand abgetrennt. Während der hellgraue Rückstand aus dem überschüssigen **V** besteht, handelt es sich beim gelben Rückstand vermutlich um einen minimalen Anteil des Produktes. Die orangefarbene Lösung wird im dynamischen Vakuum eingeeengt und das Produkt **2** wird über Nacht bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ in Form von gelben, pyrophoren, lattenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 61 % d. Th. erhalten, die isoliert bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden.

Da zu einem vorherigen Zeitpunkt UV/VIS-spektroskopische Messungen von Verbindung **2a** durchgeführt worden sind (s. Kapitel 2.4.1.2) und der einzige Unterschied zwischen **2a** und **2** das an **2** koordinierte MTBE ist, welches keinen Einfluss auf die Analysenergebnisse haben sollte, wurde auf eine Messung von Verbindung **2** verzichtet. Daher wurden zur Charakterisierung von **2** neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur noch röntgenkristallographische und IR-spektroskopische Analysen durchgeführt. Die Daten der IR-

2. Gang der Untersuchungen

Spektroskopie werden aus demselben, bereits in Kapitel 2.4.2.2 genannten Grund erst in Kapitel 2.9.4 vorgestellt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 43) von **2** gemessen in Hexadeuterobenzol (dunkelgelbe Lösung) liefert die für dieses Stannanid bereits bekannten, charakteristischen chemischen Verschiebungen bei 0,53 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$), $-0,67$ ppm ($-\text{NH}_2$). MTBE erzeugt Signale bei 1,05 ppm und 3,01 ppm. Das einzige und nur in geringen Mengen (6,2 %) auftretende Nebenprodukt bei 0,26 ppm ist Hypersilan.

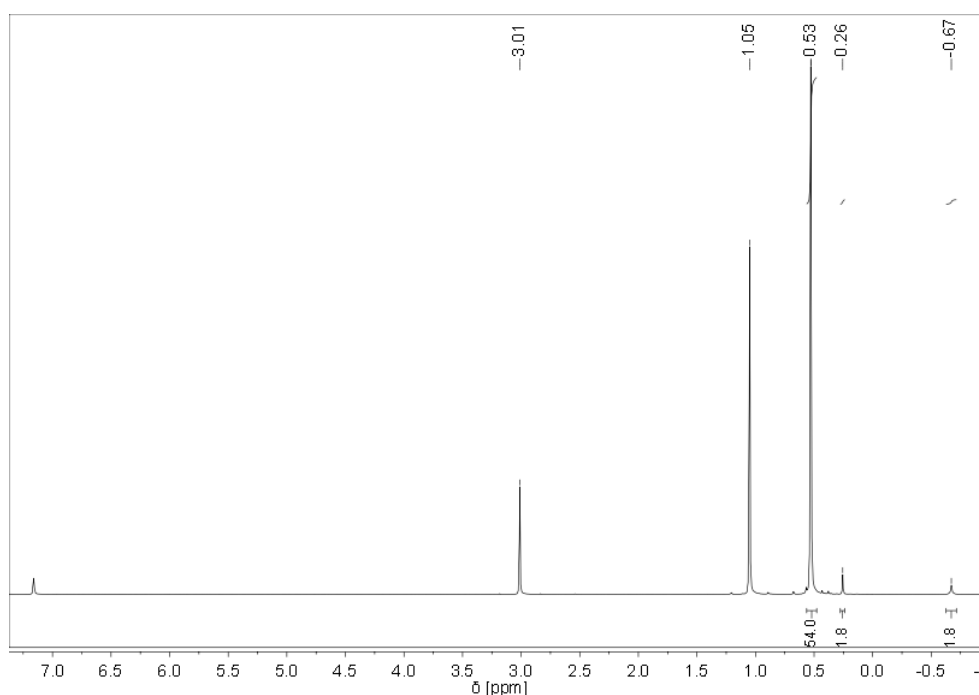


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6

Die von Verbindung **2** verursachte chemische Verschiebung bei 5,10 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) ist gut im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 44) erkennbar. Des Weiteren treten die Signale von MTBE bei 27,12 ppm, 49,23 ppm und 72,42 ppm auf. Die bei 1,99 ppm auftretende, nur sehr schwache Resonanz gehört zum Hypersilan.

2. Gang der Untersuchungen

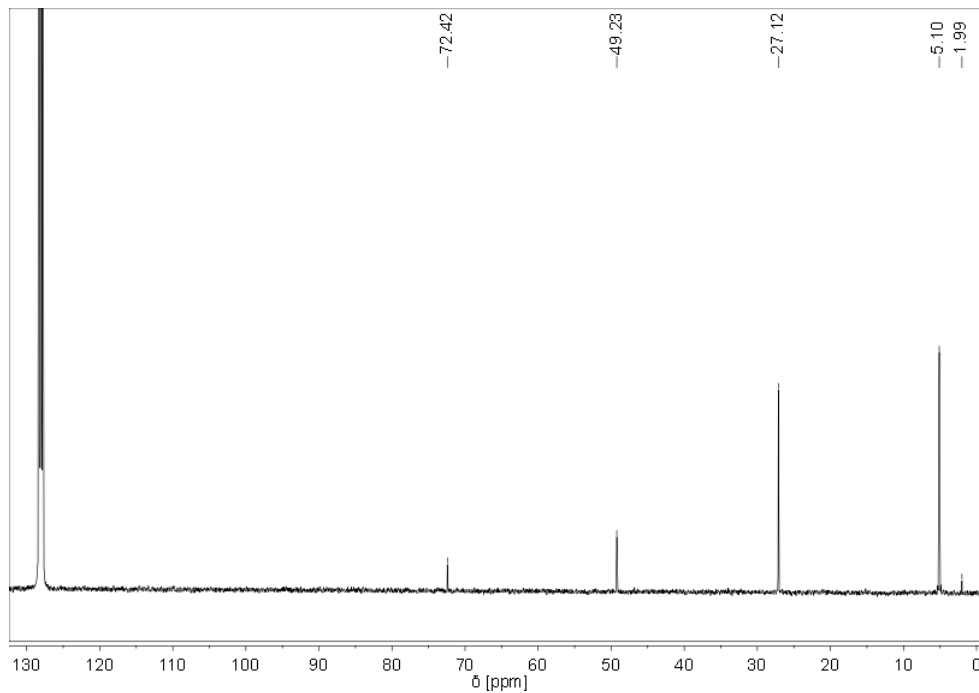


Abbildung 44: ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 45) sind die erwarteten Resonanzen für das Hypersilan aufgrund der geringen Konzentration nicht zu sehen. Die chemischen Verschiebungen von **2** sind hingegen eindeutig bei $-133,04$ ppm ($-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-6,34$ ppm ($-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$) ablesbar.

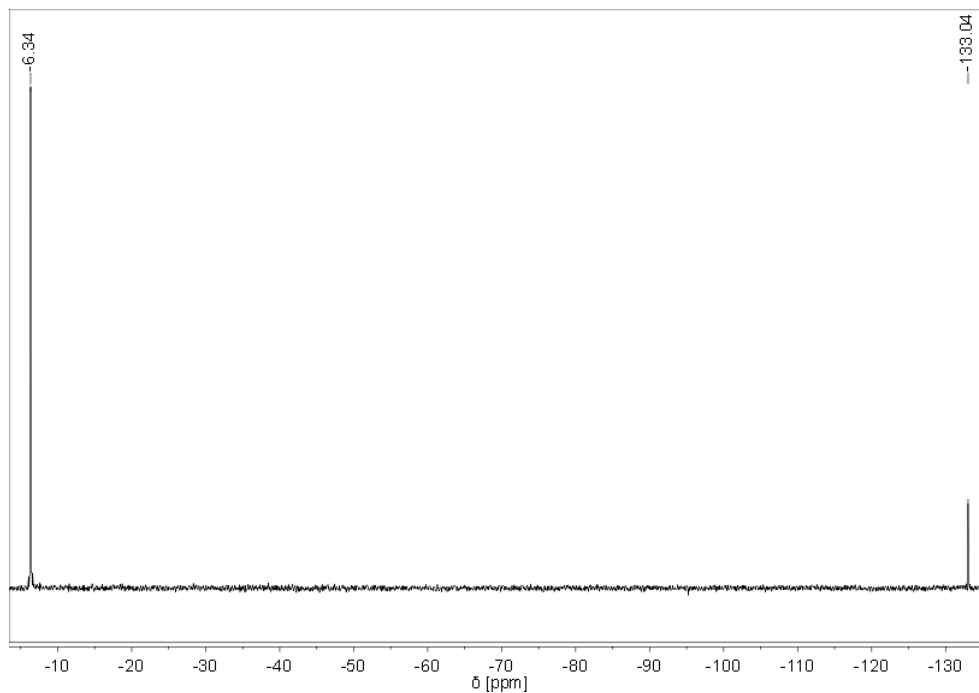


Abbildung 45: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Aufgrund der ausreichend hohen Konzentration der NMR-Probe konnte auch ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 46) aufgenommen werden. In diesem Spektrum ist zwar ein Signal bei 57,66 ppm zu sehen, jedoch ist dieses sehr breit.

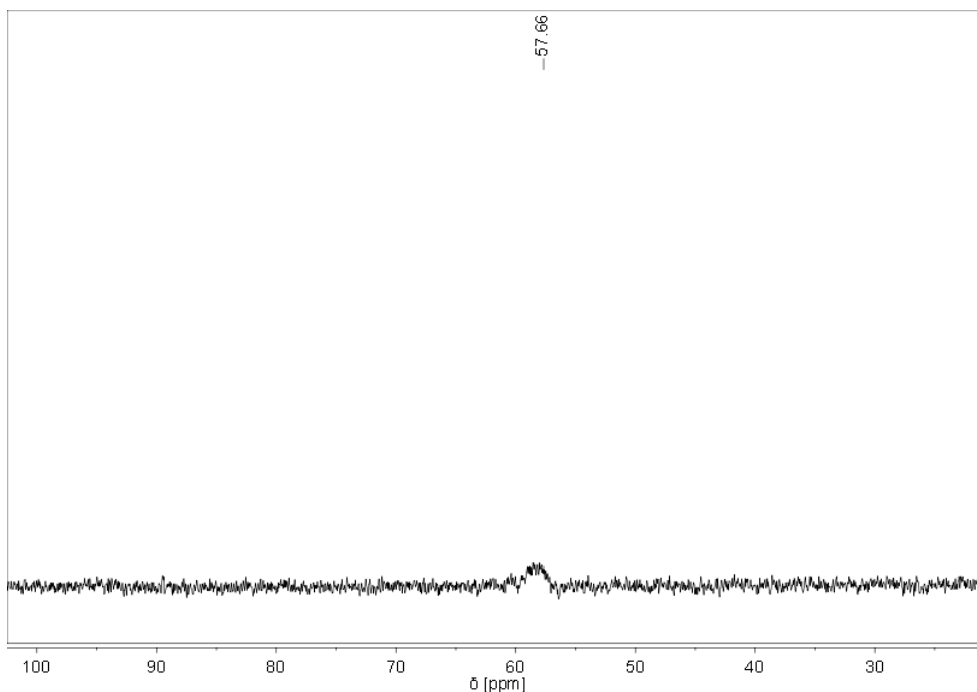


Abbildung 46: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Gleichermaßen zu **1** konnten die NMR-spektroskopischen Daten von **2** durch röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigt werden. So lieferte die Einkristallstrukturanalyse eines gelben, lattenförmigen Kristalls u.a. die in Abbildung 47 dargestellte Molekülstruktur des erwarteten Kaliumderivats mit drei koordinierten Molekülen MTBE, also die von Verbindung **2**, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden.

Wegen der auftretenden Lagefehlordnung des Zinnatoms und der NH_2 -Gruppe bzw. der drei MTBE-Moleküle, die sich durch zwei verschiedene Lagen mit Anteilen von 87,3 % und entsprechend 12,7 % bzw. 52,2 % – 61,3 % und 38,7 % – 47,5 % äußert, wird erneut zur Vereinfachung nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. Eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **2** sowie ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen. Die vollständige Aufstellung aller Daten unter Berücksichtigung des Konformers mit dem niedrigeren Anteil befindet sich im Anhang in den Tabellen 64 bis 69.

2. Gang der Untersuchungen

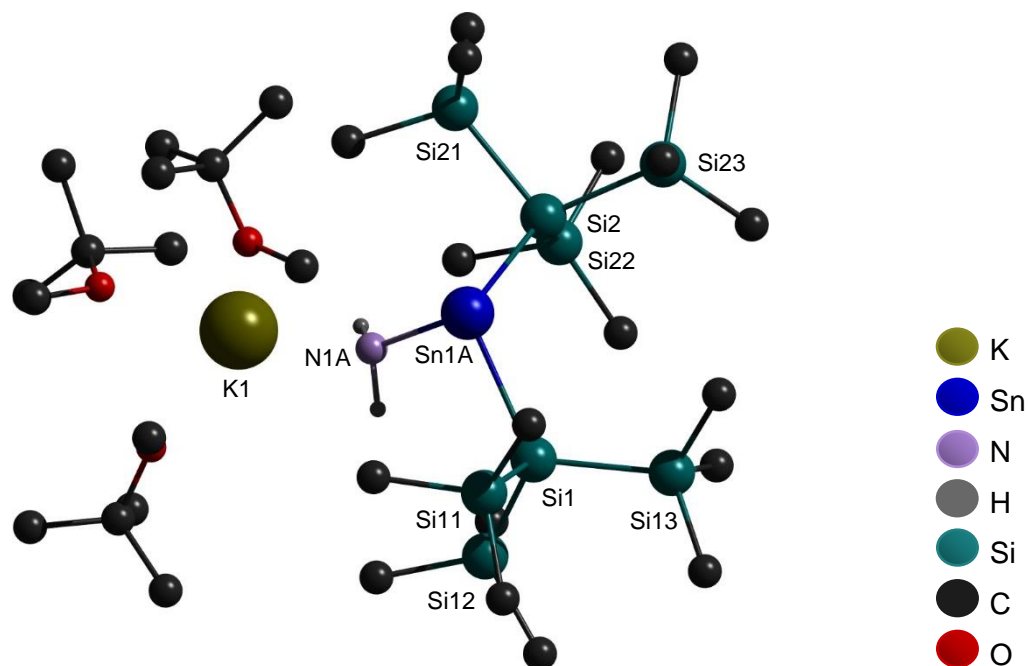


Abbildung 47: Molekülstruktur von Verbindung 2

Tabelle 3: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 2

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ KNO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	933,59 g/mol	
Temperatur	183(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Metrik	a = 20,9727(12) Å	α = 90°
	b = 14,4395(8) Å	β = 94,1790(10)°
	c = 18,8869(11) Å	γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	56655 / 601	
GOF	0,800	
R1	0,0484 / 0,1223	
wR2	0,0842 / 0,1012	

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 4: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **2**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
N(1A)-K(1)	2,7053(1)	K(1)-Sn(1A)-N(1A)	43,057(2)
Sn(1A)-K(1)	3,8525(2)	K(1)-Sn(1A)-Si(1)	109,830(2)
Sn(1A)-N(1A)	2,182(2)	K(1)-Sn(1A)-Si(2)	122,948(2)
Sn(1A)-Si(1)	2,6933(5)	Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	112,19(2)
Sn(1A)-Si(2)	2,6817(5)	N(1A)-Sn(1A)-Si(1)	94,45(5)
Si(1)-Si	2,3357(8) bis 2,3525(7)	N(1A)-Sn(1A)-Si(2)	96,77(5)
Si(2)-Si	2,3377(8) bis 2,3565(8)	Si-Si(1)-Si	106,07(3) bis 108,07(3)
		Si-Si(2)-Si	102,78(3) bis 108,32(3)

Die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ und die Elementarzelle mit vier identischen Formeleinheiten sind ebenso wie bei Verbindung **1** charakteristisch für Verbindung **2**.

Das reine Stannanidanion von **2** ist aufgrund derselben Substituenten prinzipiell gleich zu dem von **1** aufgebaut und besitzt ebenfalls eine trigonal pyramidale Geometrie mit einem entlang der Zinn-Stickstoff-Achse in Richtung der NH_2 -Gruppe verschobenen, negativen Ladungsschwerpunkt. Aus den gleichen Gründen (s. Kapitel 2.4.2.2) weist diese Struktur erneut einen aufgeweiteten Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $112,19(2)^\circ$ und verringerte Stickstoff-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $94,45(5)^\circ$ und $96,77(5)^\circ$ auf. Im Vergleich zu **1** ist der erstgenannte Winkel etwas größer und die beiden anderen sind minimal kleiner, was wiederum bedeutet, dass der NH_2 -Substituent noch ein wenig stärker in Richtung der Hypersilylreste gedrückt wird. Grund hierfür ist vermutlich der größere Ionenradius des Kaliumkations gegenüber dem des Natriumkations, da das Kaliumkation mehr Platz benötigt. Dieses ist mit den drei koordinierten Moleküle MTBE wegen des verschobenen negativen Ladungsschwerpunkts der NH_2 -Gruppe räumlich zugewandt, woraus sich erneut ein kurzer Stickstoff-Kalium-Abstand mit $2,7053(1)$ Å, ein stark verringerter Winkel von $43,057(2)^\circ$ zwischen Kalium, Zinn und Stickstoff sowie aufgeweitete Kalium-Zinn-Silicium-Winkel mit $109,830(2)^\circ$ und $122,948(2)^\circ$ ergeben.

Gegenüber Verbindung **1** liegt ein 12° größerer Kalium-Zinn-Stickstoff-Winkel vor, der wieder durch den oben beschriebenen erhöhten Platzbedarf des Kaliumkations im Vergleich zum Natriumkation begründet werden kann. Außerdem unterscheiden sich die beiden Kalium-Zinn-Silicium-Winkel sehr stark, was wiederum zeigt, dass das Kaliumkation räumlich eher zu einem der beiden Hypersilylsubstituenten neigt. Eine denkbare Erklärung hierfür könnte eine

2. Gang der Untersuchungen

räumliche Abstoßung zwischen dem Kaliumkation und der gegenüberliegenden Trimethylsilylgruppe des Hypersilylrestes sein.

Der Zinn-Kalium-Abstand ist mit 3,8525(2) Å zwar groß, aber nicht ganz so lang wie der Zinn-Natrium-Abstand. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die drei koordinierten Moleküle MTBE das Kaliumkation wegen seines größeren Ionenradius nicht so gut vom Anion separieren können.

Die Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen in Verbindung **2** unterscheiden sich mit 2,6817(5) bis 2,6933(5) Å bzw. 2,3357(8) bis 2,3565(8) Å von denen in Verbindung **1** (s. Kapitel 2.4.2.2) im Mittel um höchstens 4 pm bzw. 3 pm und liegen somit wieder im selben Bereich wie die anderer hypersilylsubstituierter Stannanide. Für einen Vergleich mit einem Kaliumstannanid wird das im Jahr 2008 von *Becker et al.*^[39] synthetisierte und strukturell charakterisierte $[\text{K}(\text{THF})_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{K}(\text{SnHyp}_3)_2]$ herangezogen. Dieses besitzt ähnlich zu *Klinkhammers*^{[15][18]} $[\text{Na}(\text{Toluol})][\text{SnHyp}_3]$ drei Hypersilylreste am Zinn. Allerdings besteht das Anion des Kaliumstannanids $[\text{K}(\text{SnHyp}_3)_2]^-$ aus zwei an einem Kaliumkation koordinierten Trihypersilylstannanidanionen, die jeweils trigonal pyramidal aufgebaut sind, und das Kation $[\text{K}(\text{THF})_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ aus einem Kaliumkation mit vier koordinierten Molekülen THF sowie zwei Molekülen Benzol. Die Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen liegen bei ähnlichen Werten mit 2,7222(4) bis 2,7301(3) Å bzw. 2,3559(6) bis 2,3940(6) Å und unterscheiden sich im Mittel um höchstens 5 pm bzw. 6 pm.

Gleichermaßen zu *Klinkhammers*^{[15][18]} Stannanid sind in *Beckers et al.*^[39] Stannanid wegen den je drei gleichen, sterisch anspruchsvollen Hypersilylresten nur aufgeweitete Silicium-Zinn-Silicium-Winkel im Bereich von 107,885(12)° bis 109,114(13)° zu beobachten und die negativen Ladungsschwerpunkte liegen jeweils an den Zinnatomen. Entsprechend gibt es keine räumliche Zuwendung des Kaliumkations zu einem der Substituenten, sondern es befindet sich mittig, zwischen den Zinnatomen der beiden Trihypersilylstannanidanionen. Daraus ergeben sich nur große Kalium-Zinn-Silicium-Winkel von 110,04(1)° bis 110,85(1)° und ein kurzer Zinn-Kalium-Abstand mit 3,7202(1) Å. Im Vergleich zu *Klinkhammers*^{[15][18]} Stannanid sind die Silicium-Zinn-Silicium-Winkel etwas kleiner und die Alkalimetall-Zinn-Silicium-Winkel minimal größer, was sich möglicherweise aus der räumlichen Abstoßung ergibt, die sich gegenüberliegenden Trihypersilylstannanidanionen ergibt, da auf jeder Seite die drei Hypersilylreste wegen des Platzbedarfs des entgegengesetzten Trihypersilylstannanidanions etwas näher aneinander gedrückt werden.

2. Gang der Untersuchungen

Bezogen auf nur ein Trihypersilylstannanidanion zusammen mit dem Kaliumkation im $[\text{K}(\text{SnHyp}_3)_2]^-$ liegt wieder eine ganz andere räumliche Anordnung der Substituenten vor als in Verbindung **2** und kann wegen der annähernden Tetraederwinkel in ihrer Gesamtheit wieder als verzerrt tetraedrisch betrachtet werden, die Struktur von Verbindung **2** jedoch nicht.

Gegenüberstellung von Verbindung **2** mit sehr ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen:

Es gibt nur wenige aus der Literatur bekannte Stannanide, die einen vergleichbaren Aufbau zu dem der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide besitzen. Mit Aufbau ist die Bindung von zwei Hypersilyl- oder zumindest hypersilylähnlichen Resten und einer Amidogruppe in Form von $-\text{NH}_2$ oder $-\text{NR}_2$ am Zinn gemeint. Die bereits bekannten Verbindungen weisen dabei meist ein Kaliumkation als Gegenion zum Stannanid auf.

Im Folgenden wird **2** mit literaturbekannten Kaliumstannaniden, die einen ähnlichen Aufbau besitzen, zunächst hinsichtlich NMR-spektroskopischer Daten verglichen, die allesamt aus Messungen in Hexadeuterobenzol stammen. Bei der Gegenüberstellung dieser Daten sind die Resonanzen des koordinierten MTBE von **2** sowie die Resonanzen von anderen koordinierten Lösungsmitteln der literaturbekannten Verbindungen nicht relevant und werden daher zur besseren Übersicht weggelassen. Im Anschluss daran erfolgt eine genauere Betrachtung der röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnisse von **2** und den literaturbekannten Kaliumstannaniden. Zwar wurde in den vorherigen Abschnitten dieses Kapitels die Einkristallstrukturanalyse von **2** bereits näher erläutert und die erhaltene Molekülstruktur mit der eines ebenfalls Kaliumstannanids $[\text{K}(\text{THF})_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{K}(\text{SnHyp}_3)_2]$ von *Becker et al.*^[39] verglichen, da aber die im Folgenden vorgestellten Stannanide in ihrem Aufbau eine weitaus größere Ähnlichkeit zu **2** besitzen als das von *Becker et al.*^[39], sind weitere, kurze Gegenüberstellungen durchaus von größerer Bedeutung.

a) Vergleich mit Peters^[46] $\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$

Eine der literaturbekannten Verbindungen, die in ihrem Aufbau **2** am nächsten kommt, ist das von *Peters*^[46] erstmals aus der Umsetzung von einem Äquivalent **VIII** gelöst in *n*-Pentan mit zwei Äquivalenten **III** in flüssigem Ammoniak hergestellte Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid ($\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$) (s. Gleichung (26)). Es handelt sich hierbei um die nahezu identische Verbindung. Der einzige Unterschied zu **2** ist, dass kein koordinierendes MTBE enthalten ist. Da von dieser Verbindung keine Molekülstruktur bekannt ist, ist lediglich ein Vergleich der chemischen Verschiebungen aus den NMR-Spektren der verschiedenen Kerne möglich.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 5 zeigt eine Aufstellung der aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren erhaltenen Resonanzen sowohl von **2** als auch von *Peters*^[46] $\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$.

Tabelle 5: NMR-spektroskopische Daten von **2** und *Peters*^[46] Stannanid

	2	<i>Peters</i> ^[46] $\text{K}[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$
^1H-NMR-Spektrum:	-0,67 ($-\text{NH}_2$)	-0,74 ($-\text{NH}_2$)
δ (ppm)	0,53 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)	0,50 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)
^{13}C-NMR-Spektrum:	5,10 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)	5,1 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)
δ (ppm)		
^{29}Si-NMR-Spektrum:	-133,04 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)	-132,09 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)
δ (ppm)	-6,34 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)	-6,60 ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)

Es ist erkennbar, dass sich die chemischen Verschiebungen beider Verbindungen zum Teil minimal voneinander unterscheiden. Ein denkbarer Grund hierfür ist *Peters*^[46] Verwendung von Toluol bei der Aufarbeitung des Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanids nach der Reaktion (s. Kapitel 2.3.4), denn eine dadurch bedingte Koordination von Toluol am Stannanid kann solch eine minimale Verschiebung der Resonanzen bewirken. Im Grunde genommen sind die NMR-spektroskopischen Daten aber als gleich zu betrachten, was erwartungsgemäß ist, da sich beide Verbindungen lediglich in den koordinierten Lösungsmittelmolekülen unterscheiden.

b) Vergleich mit *Gringers*^[70] gemischtem Salz ($\text{K}[1,1'\text{-Fc}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{SnNH}_2]$
 $\cdot \text{KN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$)

Wie in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnt, galt *Gringers*^[70] Umsetzung von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)silyl]ferrocenyl-dikalium mit **VIII** in flüssigem Ammoniak zum $\text{K}[1,1'\text{-Fc}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{SnNH}_2]$ als erste prototypische Reaktion für die Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide. Dieses Stannanid besitzt gleichermaßen zu **2** eine NH_2 -Gruppe, unterscheidet sich aber durch einen ferrocenylverbrückten hypersilylähnlichen Rest, der statt der beiden Hypersilylreste am Zinn gebunden ist. Dieses Stannanid ist in kristalliner Form nur als gemischtes Salz mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid und zwei Molekülen Toluol bekannt (s. Gleichung (25)). Daher erfolgt eine Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen und röntgenkristallographischen Daten von **2** mit denen des gemischten Salzes.

In Kapitel 2.3.2 wurden bereits die Resonanzen aus dem ^1H -NMR-Spektrum von *Gringers*^[70] Stannanid aufgeführt und mit denen von **2a** verglichen. In Tabelle 6 sind über die Daten der ^1H -NMR-Spektren hinaus noch die der ^{13}C - ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren beider

2. Gang der Untersuchungen

Verbindungen enthalten. Allerdings sind die chemischen Verschiebungen des mitunter in der Molekülstruktur vorliegenden Kalium-bis(trimethylsilyl)amids und des Toluols sowie die der Cyclopentadienylnringe des verbrückten Ferrocenylrestes für die Gegenüberstellung irrelevant, weshalb diese nicht aufgeführt werden.

Tabelle 6: NMR-spektroskopische Daten von **2** und *Gringers*^[70] Stannanid

	2	<i>Gringers</i> ^[70] K[1,1'-Fc{Si(SiMe₃)₂}₂SnNH₂] · KN(SiMe₃)₂ · 2 Toluol
¹H-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-0,67 (-NH ₂) 0,53 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-0,71 (-NH ₂) 0,43 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) 0,45 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
¹³C-NMR-Spektrum: δ (ppm)	5,10 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	2,8 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) 3,7 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
²⁹Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-133,04 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -6,34 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-74,09 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) -12,10 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) -9,10 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum: δ (ppm)	57,66	-36,48

Die tabellarische Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten beider Verbindungen zeigt, dass sich diese zum großen Teil stark unterscheiden. Es fällt auf, dass bei *Gringers*^[70] Stannanid die Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen offenbar nicht mehr chemisch äquivalent sind, denn für diese treten jeweils zwei verschiedene Resonanzen auf. Dies ist auf die planare Chiralität dieser Verbindung zurück zu führen, die bedingt, dass nur noch jeweils 18 Wasserstoffatome, sechs Kohlenstoffatome und zwei Siliciumatome chemisch äquivalent sind. Tendenziell wird in den ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren im Vergleich zu Verbindung **2** eine Verschiebung der Resonanzen ins Hochfeld, also zu niedrigeren Frequenzen beobachtet. Dies hängt mit einer verstärkten Abschirmung zusammen, herbeigeführt durch die vom verbrückten Ferrocenylrest verursachte Erhöhung der Elektronendichte am Zinn und somit in der Umgebung aller anderen Atome. Die einzigen Resonanzen, die nur minimal, aber dennoch in dieselbe Richtung zueinander verschoben sind, sind die der jeweiligen NH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum.

Bei Betrachtung ausgewählter röntgenkristallographischer Daten von Verbindung **2** und von *Gringers*^[70] Stannanid in Tabelle 7 ist eine große Ähnlichkeit zwischen den Abständen und

2. Gang der Untersuchungen

Winkeln und somit in der Anordnung der Substituenten in beiden Molekülstrukturen feststellbar.

Tabelle 7: Röntgenkristallographische Daten von **2** und *Gringers*^[70] Stannanid

	2	<i>Gringers</i> ^[70] K[1,1'-Fc{Si(SiMe₃)₂]₂SnNH₂] · KN(SiMe₃)₂ · 2 Toluol
Abstände in Å		
Stickstoff-Kalium	2,7053(1)	2,601(8)
Zinn-Kalium	3,8525(2)	3,6899(17)
Zinn-Stickstoff	2,182(2)	2,162(7)
Zinn-Silicium	2,6817(5) und 2,6933(5)	2,6352(16) und 2,6373(15)
Silicium-Silicium	2,3357(8) bis 2,3565(8)	2,330(2) bis 2,348(2)
Winkel in °		
Kalium-Zinn-Stickstoff	43,057(2)	43,7(2)
Kalium-Zinn-Silicium	109,830(2) und 122,948(2)	118,73(5) und 126,47(5)
Silicium-Zinn-Silicium	112,19(2)	98,91(4)
Stickstoff-Zinn-Silicium	94,45(5) und 96,77(5)	96,8(2) und 99,6(2)
Silicium-Silicium-Silicium	106,07(3) bis 108,32(3)	105,74(9) bis 106,82(10)

Auffällig ist, dass *Gringers*^[70] Stannanid einen ähnlich spitzen Kalium-Zinn-Stickstoff-Winkels von 43,7(2)°, verkleinerte Winkel zwischen Stickstoff, Zinn und Silicium mit 96,8(2)° und 99,6(2)° sowie aufgeweitete Kalium-Zinn-Silicium-Winkel von 118,73(5)° und 126,47(5)° besitzt, wobei letztere sogar noch einmal 4° bis 9° größer sind als die von Verbindung **2**. Dies hängt vermutlich mit dem verringerten Silicium-Zinn-Silicium-Winkel zusammen, der mit einem Wert von 98,91(4)° im Vergleich zu dem von **2** mit 112,19(2)° doch unverkennbar kleiner ist. Zurückzuführen ist der kleinere Winkel auf die Verbrückung der beiden am Zinn gebundenen Siliciumatome durch den Ferrocenylrest, weil dieser den Abstand zwischen den beiden Siliciumatomen durch seine Größe auf ein Maximum beschränkt. Da der Abstand kleiner ist als der zwischen zwei einfachen Hypersilylgruppen, die durch ihren räumlichen Anspruch einen größeren Abstand zueinander benötigen, sind keine größeren Winkel möglich.

2. Gang der Untersuchungen

Die jeweiligen, zueinander vergleichbaren Bindungslängen in beiden Molekülstrukturen unterscheiden sich im Mittel um höchstens 16 pm, was zusammen mit den zum Teil sehr ähnlichen Winkeln darauf hindeutet, dass beide Strukturen ähnliche Geometrien aufweisen. Grund hierfür ist der ähnliche Aufbau des trigonal pyramidalen Anions, in dem wieder der negative Ladungsschwerpunkt entlang der Zinn-Stickstoff-Achse etwas in Richtung der NH₂-Gruppe verschoben ist und dazu führt, dass das Kaliumkation diesem Substituenten räumlich zugewandt ist. Einen gewissen Einfluss auf die Lage des Kaliumkations können aber auch das koordinierte Toluol sowie das Kalium-bis(trimethylsilyl)amid durch ihren räumlichen Anspruch haben.

c) Vergleich mit Arps et al.^[21] [K(THF)₂][SnHyp₂N(SiMe₃)₂]

Eine weitere literaturbekannte Verbindung, die in ihrem prinzipiellen Aufbau sehr ähnlich zu **2** ist, ist das von Arps et al.^[21] synthetisierte (4-(1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyl)-3-aza-2,5,6-trisila-4-stannaheptan-4-yl)-bis-(tetrahydrofuran)-Kalium [K(THF)₂][SnHyp₂N(SiMe₃)₂]. Er erhielt es 2013 als unerwartetes Produkt bei der gescheiterten Darstellung von **X** aufgrund der Verwendung von THF-haltigem Kaliumhypersilanid (s. Gleichung (12)). Diese Verbindung unterscheidet sich von **2** im koordinierten Lösungsmittel und in einem Substituenten, statt MTBE koordiniert THF und statt der NH₂-Gruppe ist am Zinn eine N(SiMe₃)₂-Gruppe gebunden.

Die NMR-spektroskopischen Daten aus den ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren beider Verbindungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 8: NMR-spektroskopische Daten von **2** und *Arps et al.*^[21] Stannanid

	2	<i>Arps et al.</i> ^[21] [K(THF)₂][SnHyp₂N(SiMe₃)₂]
¹H-NMR-Spektrum:	-0,67 (-NH ₂)	0,15 (-N[Si(CH ₃) ₃] ₂)
δ (ppm)	0,53 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,56 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
¹³C-NMR-Spektrum:		6,5 (-N[Si(CH ₃) ₃] ₂)
δ (ppm)	5,10 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	5,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
²⁹Si-NMR-Spektrum:		-20,4(-N[Si(CH ₃) ₃] ₂)
δ (ppm)	-133,04 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-127,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
	-6,34 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-6,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum:		
δ (ppm)	57,66	96,1

Ein direkter Vergleich der auftretenden chemischen Verschiebungen in den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-Spektren bietet sich nur bei den an beiden Stannaniden gebundenen Hypersilylgruppen an, jedoch nicht bei den Amidgruppen, da diese aufgrund der unterschiedlichen Reste (Protonen bzw. Trimethylsilylreste) zu verschieden sind. Des Weiteren ist eine Gegenüberstellung der Signale in den ¹¹⁹Sn-Spektren möglich. Anders als beim Vergleich mit *Gringers*^[70] K[1,1'-Fc{Si(SiMe₃)₂]₂SnNH₂] ist in diesem Fall der Unterschied in den Resonanzen eher klein. Tendenziell wird eine Verschiebung ins Tieffeld beobachtet. Grund hierfür ist eine abgeschwächte Abschirmung, bedingt durch die vom stärker elektronenziehenden N(SiMe₃)₂-Rest⁴ verursachte Verringerung der Elektronendichte am Zinn und somit in der Umgebung aller anderen Atome.

Von den röntgenkristallographischen Daten von *Arps et al.*^[21] Stannanid konnte nur ein Teil direkt aus der Literatur entnommen werden. Weitere Angaben wurden durch die Verwendung der Abstands- und Winkelmessfunktion im Programm CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) ConQuest (Version 1.19, build RC1, © 2016), mit dem die in der Cambridge Structural Database (CSD) hinterlegte Molekülstruktur gesucht und aufgerufen werden konnte, erhalten. In Tabelle 9 sind die bekannten Abstände und Winkel der Molekülstrukturen sowohl von Verbindung **2** als auch von *Arps et al.*^[21] Stannanid zusammengefasst. Die aus dem Programm CCDC ConQuest ermittelten Daten wurden von der Messfunktion jedoch ohne Standardabweichungen angezeigt, weshalb diese im Folgenden nicht mit angegeben werden können.

⁴ Im Vergleich zur NH₂-Gruppe.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 9: Röntgenkristallographische Daten von **2** und *Arps et al.*^[21] Stannanid

	2	<i>Arps et al.</i> ^[21] [K(THF)₂][SnHyp₂N(SiMe₃)₂]
Abstände in Å		
Stickstoff-Kalium	2,7053(1)	3,556
Zinn-Kalium	3,8525(2)	3,557(2)
Zinn-Stickstoff	2,182(2)	2,164(6)
Zinn-Silicium	2,6817(5) und 2,6933(5)	2,713(2) und 2,752(2)
Silicium-Silicium	2,3357(8) bis 2,3565(8)	2,358(3)
Winkel in °		
Kalium-Zinn-Stickstoff	43,057(2)	118,02(16)
Kalium-Zinn-Silicium	109,830(2) und 122,948(2)	104,46(6) und 110,93(6)
Silicium-Zinn-Silicium	112,19(2)	112,77(7)
Stickstoff-Zinn-Silicium	94,45(5) und 96,77(5)	105,07 und 105,64

Bei Betrachtung der vorliegenden Abstände wird deutlich, dass sich diese nur um wenige Picometer unterscheiden. Einzige Ausnahmen sind der Zinn-Kalium-Abstand, der in *Arps et al.*^[21] Stannanid 30 pm kürzer ist und der Stickstoff-Kalium-Abstand, der 85 pm länger ist als in **2**.

Der verkürzte Abstand könnte mit der kleineren Anzahl an Lösungsmittelmolekülen (zwei THF- statt drei MTBE-Moleküle) und dem geringeren sterischen Anspruch des THF gegenüber dem MTBE zusammenhängen, denn beide Effekte führen im unmittelbaren Vergleich zu einem verringerten Platzbedarf der THF-Moleküle, wodurch die räumliche Abstoßung zu den sterisch anspruchsvollen Hypersilylgruppen weniger wird und somit eine Annäherung des Kaliums an das Zinn ermöglicht wird. Außerdem ist die Separation des Kations von Anion durch nur zwei Solvensmoleküle offenbar abgeschwächt.

Der um 85 pm längere Stickstoff-Kalium-Abstand in *Arps et al.*^[21] Stannanid hängt mit dem stark aufgeweiteten Kalium-Zinn-Stickstoff-Winkel von 118,02(16)° zusammen. Der Unterschied zum sehr spitzen Kalium-Zinn-Stickstoff-Winkel von 43,057(2)° in **2** beträgt somit 75°. Eine mögliche Erklärung für den langen Stickstoff-Kalium-Abstand und den weiten Kalium-Zinn-Stickstoff-Winkel ist, dass sich der negative Ladungsschwerpunkt am Zinnatom befindet und nicht zur N(SiMe₃)₂-Gruppe verschoben ist, da der elektronenschiebende Effekt

2. Gang der Untersuchungen

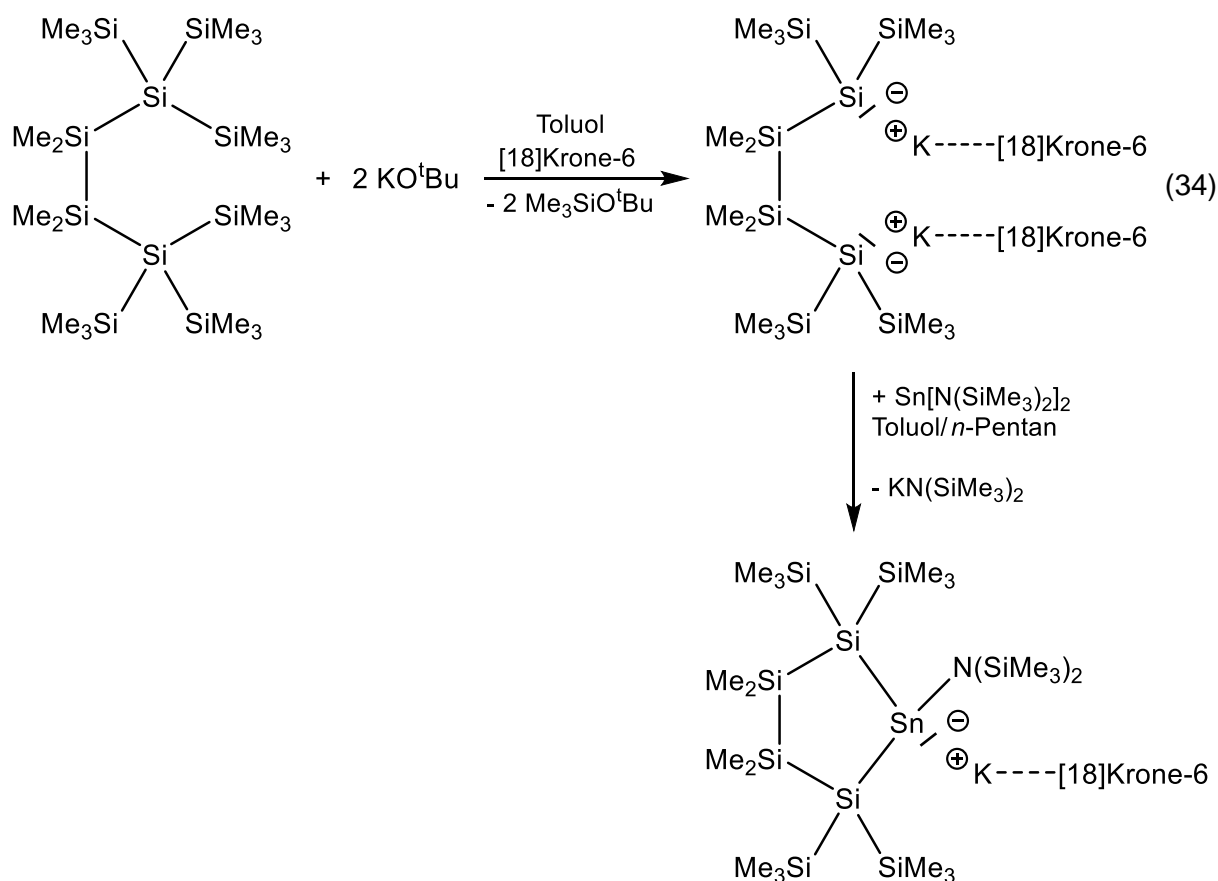
der Trimethylsilylreste auf das Stickstoffatom so groß ist, dass kaum Elektronendichte vom Zinn abgezogen wird. Daher zeigt das Kaliumkation keine räumliche Zuwendung zur $(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe, sondern befindet sich am nächsten zum Zinnatom. Zum anderen ist der Platzbedarf der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe gegenüber der NH_2 -Gruppe größer, da die beiden Trimethylsilylgruppen mehr Raum in Anspruch nehmen als die beiden kleinen Wasserstoffatome, wodurch das Kaliumatom stärker zur Seite gedrängt wird.

Die oben beschriebenen Effekte wirken sich außerdem einerseits auf die Kalium-Zinn-Silicium-Winkel aus, die infolgedessen mit $104,46(6)^\circ$ und $110,93(6)^\circ$ 5° bis 12° kleiner sind als die von **2** mit $109,830(2)^\circ$ und $122,948(2)^\circ$, und andererseits auf die Stickstoff-Zinn-Silicium-Winkel, die mit $105,07^\circ$ und $105,64^\circ$ größer sind als die von **2** mit $94,45(5)^\circ$ und $96,77(5)^\circ$.

d) Vergleich mit Arps et al.^[73] $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$
 $\cdot 2 \text{ Toluol}$

Eine weitere Verbindung von Arps et al.^[73], die Ähnlichkeit zu Arps et al.^[21] $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{SnHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und somit zu **2** besitzt, ist das von ihm in zwei Schritten synthetisierte Toluolsolvat des $[\text{18}]\text{Krone-6}$ -Kalium-(bis(trimethylsilyl)amido)-(1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,3,3-tetramethyltetrasilan-1,4-diyl)-zinn $([\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot 2 \text{ Toluol})$ (Gleichung (35)). Im ersten Schritt setzte er zunächst das 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan mit zwei Äquivalenten $[\text{18}]\text{Krone-6}$ und zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-Butanolat in Toluol zum entsprechenden Di-Kaliumsalz um. Im zweiten Schritt erfolgte dann die Reaktion mit **VIII** gelöst in *n*-Pentan. Das Stannanid wurde nach der Aufarbeitung in Toluol und *n*-Pentan in Form von rotbraunen Kristallen erhalten.

2. Gang der Untersuchungen



Anders als die vorherigen Gegenüberstellungen von **2** mit den anderen Stannaniden, ist die Ähnlichkeit im Aufbau zwischen **2** und dieser Verbindung am geringsten, denn es liegen nicht dieselben Substituenten vor. Statt der NH_2 -Gruppe ist ebenso wie bei *Arps et al.*^[21] $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{SnHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ eine $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe am Zinn gebunden. Außerdem liegen keine Hypersilylgruppen vor. Der durch vier Siliciumatome verknüpfte cyclische Rest besitzt dennoch Ähnlichkeit zu den beiden Hypersilylresten, wenn man sich vorstellt, dass dieser formal aus zwei miteinander verknüpften Hypersilylresten besteht, die durch die Bindung untereinander jeweils einen Methylrest weniger besitzen. Hinzu kommt die Koordination eines anderen Lösungsmittels, des Kronenethers, der durch seine Größe und Koordinationsstärke einen großen Einfluss insbesondere auf NMR-spektroskopischen Daten haben kann, wodurch ein direkter Vergleich erschwert wird. Dennoch wird im Folgenden versucht, die erhaltenen Untersuchungsergebnisse aus der NMR-Spektroskopie und der Röntgenkristallographie denen von *Arp et al.*^[73] gegenüberzustellen.

In Tabelle 10 sind die die Resonanzen aus den ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren beider Verbindungen dargestellt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 10: NMR-spektroskopische Daten von **2** und *Arps et al.*^[73] Stannanid

	2	<i>Arps et al.</i> ^[73] [K([18]Krone-6)][[Si(SiMe₃)₂]₂(Si₂Me₄)SnN(SiMe₃)₂] · 2 Toluol
¹H-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-0,67 (-NH ₂) 0,53 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,61 (-N[Si(CH ₃) ₃] ₂) 0,67 (-Si(CH ₃) ₂) 0,73 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
¹³C-NMR-Spektrum: δ (ppm)	5,10 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,1 (-N[Si(CH ₃) ₃] ₂) 4,5 (-Si(CH ₃) ₂) 5,7 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
²⁹Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-133,04 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -6,34 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-5,0(-N[Si(CH ₃) ₃] ₂) -139,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) -7,5 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) -16,9 (-Si(CH ₃) ₂)
¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum: δ (ppm)	57,66	-256,6

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *Arps et al.*^[73] Stannanid treten Resonanzen auf, die im Vergleich zu denen von **2** zu höheren Frequenzen verschoben sind. Diese abgeschwächte Abschirmung ist möglicherweise durch den koordinierten Kronenether [18]Krone-6 zu erklären, der eine stark elektronenziehende Wirkung auf die räumlich näher gelegenen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome hat und somit eine Verringerung der Elektronendichte in deren Umgebung zur Folge hat. Dagegen ist in den ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren vielmehr die umgekehrte Tendenz, also eine Verschiebung ins Hochfeld zu beobachten. Insbesondere der Unterschied in den Resonanzen aus den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren ist enorm. Für eine stärkere Abschirmung müsste die Elektronendichte am Zinn- und an den Siliciumatomen erhöht werden, allerdings sind keine stärker elektronenschiebenden Substituenten vorhanden, weshalb für diesen gegenläufigen Trend keine Erklärung abgegeben werden kann.

Ein Vergleich zwischen den röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnissen von **2** und *Arps et al.*^[73] Stannanid ist nur bedingt möglich, weil die Molekülstruktur eine völlig andere Anordnung vorweist als eigentlich erwartet wurde. Da auch von diesem aus der Literatur stammenden Stannanid kaum Abstände und Winkel direkt bekannt sind, wurden weitere Daten wieder mit Hilfe der Abstands- und Winkelmessfunktion im Programm CCDC ConQuest (s.o.) ermittelt, die erneut ohne Standardabweichungen angegeben sind. Die erhaltenen Angaben zu dieser Molekülstruktur sind in Tabelle 11 neben den aus der Einkristallstrukturanalyse von **2** ermittelten Daten aufgeführt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 11: Röntgenkristallographische Daten von **2** und *Arps et al.*^[73] Stannanid

	2	<i>Arps et al.</i> ^[73] [K([18]Krone-6)][{[Si(SiMe₃)₂]₂(Si₂Me₄)}SnN(SiMe₃)₂] · 2 Toluol
Abstände in Å		
Stickstoff-Kalium	2,7053(1)	6,173
Zinn-Kalium	3,8525(2)	8,202
Zinn-Stickstoff	2,182(2)	2,138(12)
Zinn-Silicium	2,6817(5) und 2,6933(5)	2,693(5) und 2,702(4)
Silicium-Silicium	2,3357(8) bis 2,3565(8)	2,383(7)
Winkel in °		
Kalium-Zinn-Stickstoff	43,057(2)	15,85
Kalium-Zinn-Silicium	109,830(2) und 122,948(2)	96,11 und 103,11
Silicium-Zinn-Silicium	112,19(2)	94,76(14)
Stickstoff-Zinn-Silicium	109,830(2) und 122,948(2)	108,38 und 110,05

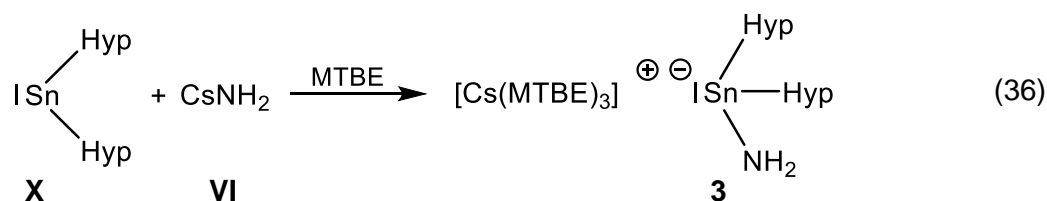
Die Gegenüberstellung der jeweiligen Zinn-Stickstoff-, Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Abstände beider Molekülstrukturen zeigt, dass diese kaum verschieden sind. Anders ist es jedoch bei den Stickstoff-Kalium- bzw. Zinn-Kalium-Abständen, die sich um mehrere Ångström unterscheiden, denn im Gegensatz zu Verbindung **2**, in der die Stickstoff-Kalium- bzw. Zinn-Kalium-Abstände 2,7053(1) Å bzw. 3,8525(2) Å betragen, liegen diese in *Arps et al.*^[73] Stannanid bei 6,173 Å bzw. 8,202 Å. Diese großen Abstände korrelieren mit den zum Teil extrem kleinen Kalium-Zinn-Stickstoff- bzw. Kalium-Zinn-Silicium-Winkeln in *Arps et al.*^[73] Stannanid, die Werte von 15,85° bzw. 96,11° bis 103,11° aufweisen, und zeigen, dass solvensgetrennte Ionen vorliegen (s. Kapitel 1.5). Als Begründung für die abgelegene Position des Kaliumatoms kann die Koordination des Kronenethers [18]Krone-6 genannt werden, der durch seine Sterik so viel Raum einnimmt, dass es keinen Platz mehr für das koordinierte Kaliumkation in der unmittelbaren Umgebung sowohl des Zinnatoms, als auch des gesamten Stannanidanions gibt. Dieser separiert das Kaliumkation demnach komplett vom Anion. Das noch zusätzlich in der Molekülstruktur enthaltene Toluol hat vermutlich keinen direkten Einfluss auf die auftretenden Abstände und Winkel.

2. Gang der Untersuchungen

Auffällig ist zudem der Silicium-Zinn-Silicium-Winkel, der mit $94,76(14)^\circ$ 17° kleiner ist als der gleichnamige in Verbindung **2** mit $112,19(2)^\circ$. Der kleinere Winkel ist ähnlich wie in *Gringers*^[70] Stannanid auf die Verbrückung der beiden am Zinn gebundenen Siliciumatome zurückzuführen. Allerdings ergibt sich diese Verbrückung nicht durch einen Ferrocenylrest, sondern durch eine (-SiMe₂-SiMe₂-)-Gruppe, die den Abstand zwischen den beiden Siliciumatomen durch ihre (-SiMe₂-SiMe₂-)-Bindungslänge auf ein Maximum beschränkt. Da der Abstand wieder kleiner ist als der zwischen zwei einfachen Hypersilylgruppen, die durch ihren räumlichen Anspruch einen größeren Abstand zueinander benötigen, sind keine größeren Winkel möglich.

2.4.2.4 Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE (**3**)

Für die Darstellung von **3** wird gleichermaßen zu den Synthesen der leichteren homologen Amidostannanide **1** und **2** verfahren, indem **X** mit **VI** in MTBE umgesetzt wird (Gleichung (36)).



X und **VI** werden vorgelegt und unter Lichtausschluss wird bei -50°C kalter MTBE zugegeben. Ähnlich zur Darstellung von **1** ist bei dieser Umsetzung gegenüber der von **2** aufgrund der etwas schlechteren Löslichkeit von **VI** im Vergleich zu **V** (s. Kapitel 1.7.4) erst nach siebenstündigem Rühren bei -50°C bis -30°C und einer Aufwärmphase von zehn Minuten im Wasserbad bei 21°C ein Farbumschlag von der trüben, braunschwarzen Lösung mit hellgrauem Feststoff zu einer orangebraunen Suspension erkennbar. Die Lösung wird eingengt und über Nacht bei -30°C gelagert. Nach weiteren vier Stunden Rühren bei -40°C bis -30°C und einer letzten Aufwärmphase von zehn Minuten im Wasserbad bei 21°C wird kalter MTBE zugegeben und schließlich die orangebraune Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil braunen Rückstand abgetrennt. Beim hellgrauen Rückstand handelt es sich um das überschüssige **VI** und der braune Feststoff ist möglicherweise ein kleiner Anteil an noch nicht vollständig umgesetztem **X**. Das Produkt **3** wird bei -60°C in Form von gelben, pyrophoren, rautenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 53 % d. Th. erhalten, die isoliert bei -80°C gelagert werden.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Synthese von **3** vor der von **1** und **2** durchgeführt wurde. Aufgrund der noch zu Beginn fehlenden Erfahrungen wurde zu lange bei sehr tiefen Temperaturen gerührt und wegen des Zeitmangels die Suspension über Nacht bei

2. Gang der Untersuchungen

-30 °C gelagert. Eine ähnliche Durchführung wie bei der Darstellung von **1** mit mehreren kurzen Aufwärmphasen zur Verbesserung der Löslichkeit, einer insgesamt kürzeren Reaktionszeit und einer größeren Verdünnung durch die erhöhte Zugabe von MTBE vor der Filtration wäre in diesem Fall zum einen bezüglich der Zeitersparnis sinnvoller und zum anderen würde wahrscheinlich auch eine höhere Ausbeute erzielt werden.

Aufgrund der bereits vorliegenden UV/VIS-spektroskopischen Daten von **3a** (s. Kapitel 2.4.1.3) wurde auf diese Messung von Verbindung **3** verzichtet. Zur Charakterisierung von Verbindung **3** wurden daher ebenso neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur noch röntgenkristallographische und IR-spektroskopische Analysen durchgeführt, wobei die Daten der IR-Spektroskopie erneut aus demselben, bereits in Kapitel 2.4.2.2 genannten Grund erst in Kapitel 2.9.4 näher erläutert werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die erhaltenen Kristalle von **3** gelöst in Hexadeuterobenzol ergeben eine dunkelgelbe Lösung und zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung Z48) die charakteristischen chemischen Verschiebungen, die längst aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **3a** bekannt sind. Es zeigen sich Signale bei 0,58 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und bei -0,50 ppm ($-\text{NH}_2$). MTBE erzeugt die von **1** und **2** bereits geläufigen Resonanzen bei 1,07 ppm und bei 3,04 ppm. Das immer wieder kehrende Nebenprodukt Hypersilan bei 0,26 ppm ist auch bei diesen NMR-spektroskopischen Messungen nur in geringen Mengen vorhanden (4,9 %).

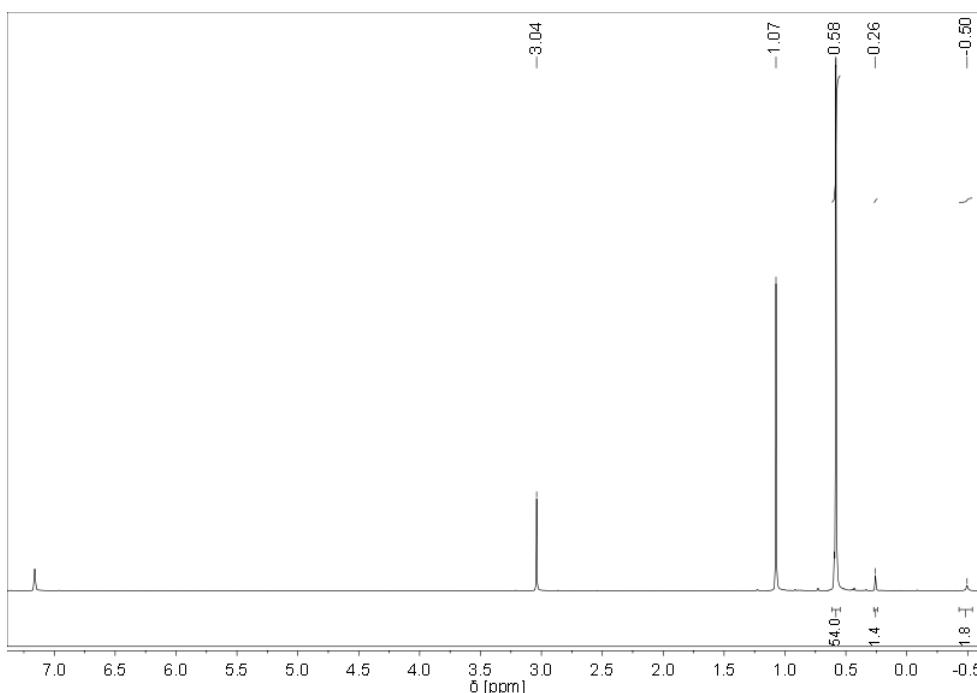


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 49) enthält die zu erwartenden Resonanzen von **3** bei 5,08 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) und bei 27,12 ppm, 49,23 ppm sowie 72,42 ppm (MTBE). Das erneut nur schwache Signal bei 1,99 ppm ist dem Hypersilan zuzuordnen.

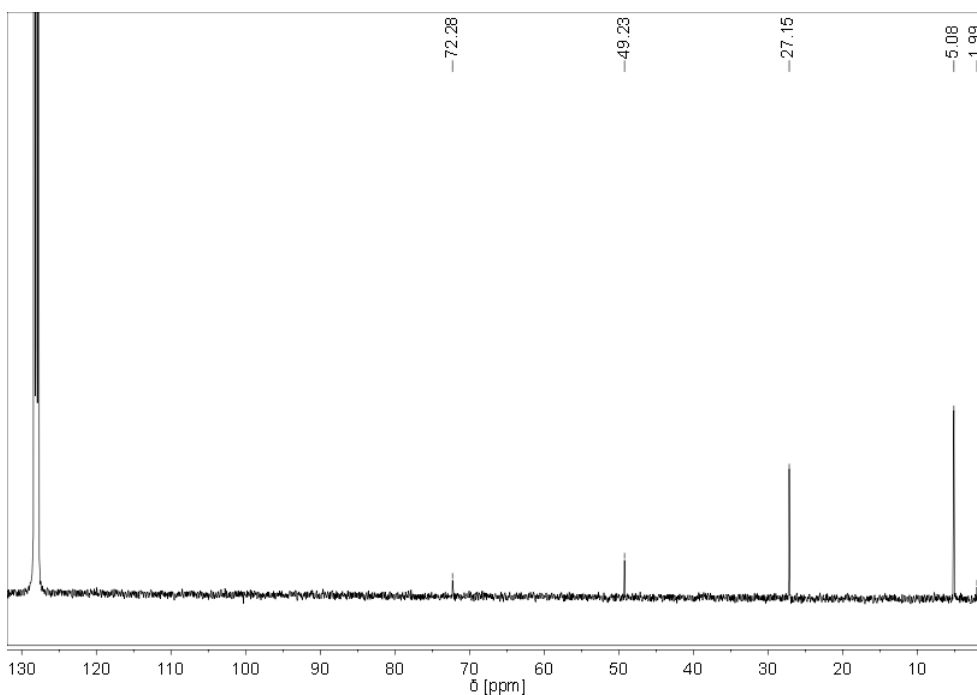


Abbildung 49: ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** in C_6D_6

Aufgrund der geringen Konzentration des Hypersilans sind die zugehörigen chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 50) nicht sichtbar. Die von Verbindung **3** erzeugten Resonanzen sind hingegen bei $-134,55$ ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) und $-6,28$ ppm ($-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$) deutlich zu erkennen.

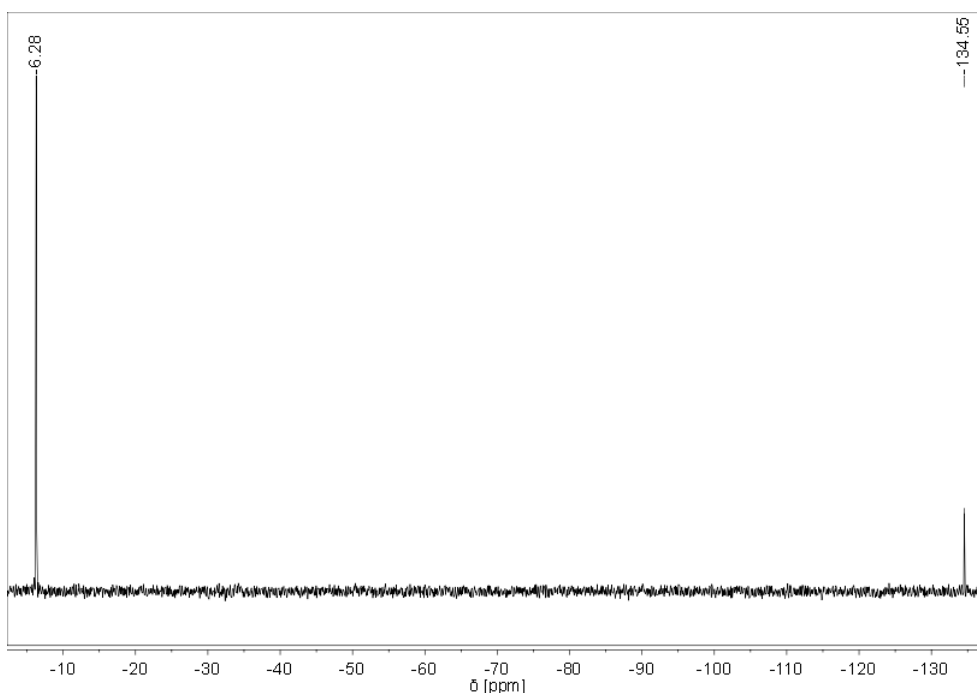


Abbildung 50: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Die Messung des ^{119}Sn -NMR-Spektrums (Abbildung 51) war wegen der ausreichend hohen Konzentration der NMR-Probe erfolgreich und lieferte ein Signal bei 44,32 ppm.

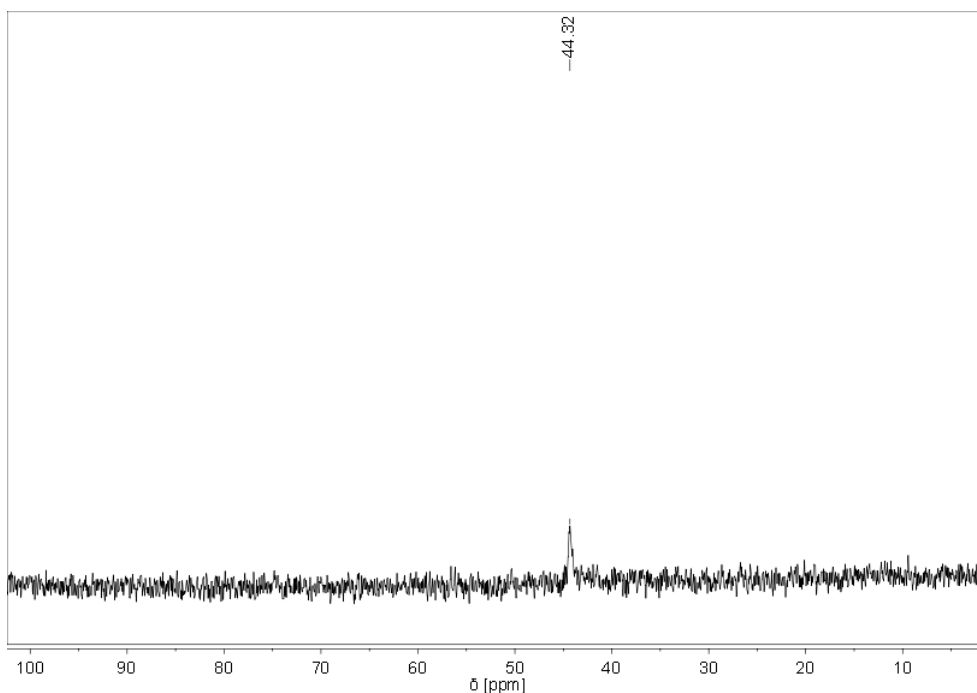


Abbildung 51: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **3** in C_6D_6

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die Einkristallstrukturanalyse eines gelben, rautenförmigen Kristalls bestätigt übereinstimmend mit den NMR-spektroskopischen Daten die Existenz von Verbindung **3**.

Gleichermaßen zu **1** und **2** tritt eine Lagefehlordnung des Zinnatoms, der NH_2 -Gruppe und der drei MTBE-Moleküle auf, die durch ein Besetzungsverhältnis von 76,3 : 23,7 beschrieben werden kann. Im Folgenden wird wieder zur Vereinfachung nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. In Abbildung 52 ist die Molekülstruktur von **3** dargestellt, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden. Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **3** sind in Tabelle 12 zusammengefasst und ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ sind in Tabelle 13 gegeben. Die vollständige Auflistung aller Daten unter Berücksichtigung des Konformers mit dem niedrigeren Anteil befindet sich im Anhang in den Tabellen 70 bis 75.

2. Gang der Untersuchungen

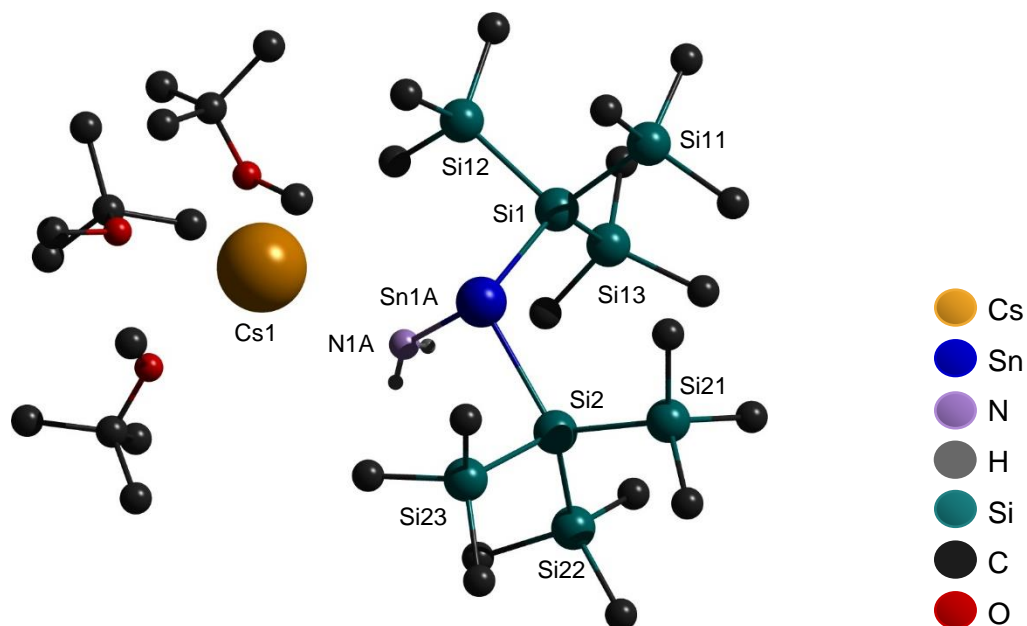


Abbildung 52: Molekülstruktur von Verbindung 3

Tabelle 12: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 3

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ CsNO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	1027,40 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Metrik	a = 15,0039(9) Å	α = 90°
	b = 18,771(1) Å	β = 90°
	c = 20,7147(11) Å	γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	13899 / 499	
GOF	0,983	
R1	0,0423 / 0,0958	
wR2	0,0650 / 0,0717	

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 13: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **3**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
N(1A)-Cs(1)	3,047(5)	Cs(1)-Sn(1A)-N(1A)	49,9(1)
Sn(1A)-Cs(1)	3,9553(2)	Cs(1)-Sn(1A)-Si(1)	108,45(3)
Sn(1A)-N(1A)	2,189(5)	Cs(1)-Sn(1A)-Si(2)	129,16(3)
Sn(1A)-Si(1)	2,6907(12)	Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	112,77(4)
Sn(1A)-Si(2)	2,685(1)	N(1A)-Sn(1A)-Si(1)	94,5(2)
Si(1)-Si	2,331(2) bis 2,352(2)	N(1A)-Sn(1A)-Si(2)	97,8(2)
Si(2)-Si	2,344(2) bis 2,349(2)	Si-Si(1)-Si	105,69(7) bis 108,56(7)
		Si-Si(2)-Si	105,54(7) bis 107,39(7)

Anders als die leichteren homologen Amidostannanide **1** und **2** kristallisiert Verbindung **3** nicht in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, sondern in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der Elementarzelle sind allerdings wieder vier identische Formeleinheiten enthalten.

Im Allgemeinen wird erwartet, dass in der Molekülstruktur von Verbindung **3** dieselben bisher beobachteten Trends in den Abständen und Winkeln zu finden sind, da das reine Stannanidanion aufgrund derselben Substituenten wieder prinzipiell gleich zu denen von Verbindung **1** und **2** aufgebaut ist und ebenfalls eine trigonal pyramidale Geometrie mit einem entlang der Zinn-Stickstoff-Achse in Richtung der NH_2 -Gruppe verschobenen, negativen Ladungsschwerpunkt besitzt. Dies wird in der Tat durch die auftretenden Winkel und Abstände bestätigt. Außerdem zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen **2** und **3** weitaus geringer sind als die zwischen **1** und **2** bzw. **1** und **3**, was vermutlich mit dem ebenfalls größeren Ionenradius des Cäsiumkations zusammenhängt, da der Kationenradius, wie in Kapitel 2.4.2.4 beschrieben, einen sterischen Einfluss auf die Substituenten hat, wodurch die Winkel und Abstände verändert werden. Es zeigen sich ähnlich zu Verbindung **2** ein aufgeweiteter Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $112,77(4)^\circ$ und verringerte Stickstoff-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $94,5(2)^\circ$ und $97,8(2)^\circ$.

Das Cäsiumkation mit den drei koordinierten Moleküle MTBE ist wegen des verschobenen negativen Ladungsschwerpunkts wieder der NH_2 -Gruppe räumlich zugewandt, woraus bekanntermaßen ein kurzer Stickstoff-Cäsium-Abstand mit $3,047(5)$ Å, ein auffallend stark verringerter Winkel von $49,9(1)^\circ$ zwischen Cäsium, Zinn und Stickstoff sowie aufgeweitete Cäsium-Zinn-Silicium-Winkel mit $108,45(3)^\circ$ und $129,16(3)^\circ$ resultieren. Letztere sind erneut stark verschieden, was möglicherweise erneut auf eine räumliche Abstoßung zwischen dem

2. Gang der Untersuchungen

Cäsiumkation und der gegenüberliegenden Trimethylsilylgruppe eines der beiden Hypersilylreste zurück zu führen ist. Gegenüber Verbindung **2** ist der Cäsium-Zinn-Stickstoff-Winkel minimal größer, weil das Cäsiumkation noch etwas mehr Platz benötigt als das Kaliumkation.

Der größere Ionenradius hat vermutlich auch wieder zur Folge, dass die drei koordinierten Moleküle MTBE das Kaliumkation nicht so gut vom Anion separieren können, was einen etwas längeren Zinn-Cäsium-Abstand mit 3,9553(2) Å bedingt.

Die in **3** auftretenden Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen liegen wie erwartet mit 2,685(1) bis 2,6907(12) Å bzw. 2,331(2) bis 2,352(2) Å wieder im selben Bereich wie die anderer hypersilylsubstituierter Stannanide. Das von *Klinkhammer*^[15] synthetisierte und strukturell charakterisierte Doppelsalz aus Cäsium-benzyl-bis(hypersilyl)stannanid und Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{Cs}_2[\text{SnHyp}_2(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ wird für einen Vergleich herangezogen, wobei die direkt aus der Literatur erhältlichen röntgenkristallographischen Daten nur unvollständig sind, weshalb fehlende Angaben wieder mit Hilfe der Abstands- und Winkelmessfunktion im Programm CCDC ConQuest ermittelt wurden, die ohne Standardabweichungen angegeben sind. Dieses Stannanid besitzt im Gegensatz zu **3** einen Benzylrest statt der NH_2 -Gruppe, weist in der Molekülstruktur noch Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid auf und liegt als Kokristallisat mit *n*-Pentan vor. Dennoch weist es kaum unterschiedliche Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen mit 2,683(4) bis 2,684(4) Å bzw. 2,319 bis 2,381 Å auf.

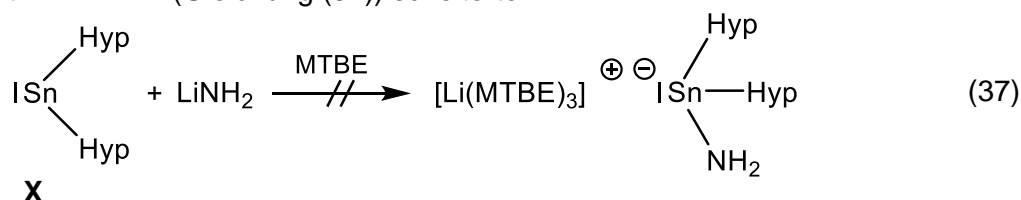
Im trigonal pyramidal aufgebauten Anion ist wegen der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber dem Zinn der negative Ladungsschwerpunkt entlang der Zinn-Kohlenstoff-Achse etwas in Richtung des Benzylrestes verschoben, weshalb das Cäsiumkation diesem Substituenten räumlich zugewandt ist. Ähnlich zu Verbindung **3** bewirkt dies einen verringerten Winkel von 82,88° zwischen Cäsium, Zinn und Kohlenstoff ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) sowie aufgeweitete Cäsium-Zinn-Silicium-Winkel mit 113,23° und 132,22°. Der Cäsium-Zinn-Kohlenstoff-Winkel ist allerdings 33° größer als der Cäsium-Zinn-Stickstoff-Winkel in Verbindung **3**, was möglicherweise an der Koordination des Cäsium-bis(trimethylsilyl)amids liegen könnte, die zu einem Ionenquadrupel mit einem nahezu planaren Cs_2SnN -Ring^[15] führt. Hierbei zieht das Bis(trimethylsilyl)amid anion beide Cäsiumkationen gleichermaßen stark an, die wiederum auch eine Anziehung durch das Stannanidanion erfahren. Dadurch entfernt sich das Cäsiumkation eher vom Benzylrest, weshalb der Winkel größer wird.

2. Gang der Untersuchungen

2.4.2.5 Syntheseversuche des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids

Erster Syntheseversuch:

Die Darstellung des leichtesten Homologs in der Reihe der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide, Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid, über die in dieser Arbeit entwickelten, bisher sehr erfolgreichen Syntheseroute durch die 1:1-Umsetzung von Lithiumamid mit **X** in MTBE (Gleichung (37)) scheiterte.



Für diesen ersten Syntheseversuch wurden **X** und Lithiumamid vorgelegt und unter Lichtausschluss bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ kalter MTBE zugegeben. Aufgrund der im Vergleich zu allen anderen Alkalimetallamiden geringsten Löslichkeit von Lithiumamid in MTBE wurde ähnlich zur Darstellung von **1** die trübe, braunschwarze Lösung mit farblosem Feststoff mehrere Stunden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit häufigen Aufwärmphasen von jeweils zehn Minuten im Wasserbad bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dieser Zeit zeigte die Lösung eine minimale Farbänderung zu orangebraun. Zur Überprüfung der Umsetzung wurde zwischendurch ein kleiner Teil der Lösung für eine NMR-Probe entnommen. Diese wurde trocken gezogen und mit Hexadeuterobenzol versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 53) der Probe zeigt jedoch, dass keine Umsetzung zum Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid stattgefunden hat. Vielmehr hat es den Anschein, dass sich ein Teil vom Stannylen **X** vermutlich in verschiedene silylhaltige Verbindungen ($\delta \approx 0,20 - 0,55\text{ ppm}$), vor allem aber in Hypersilan ($0,26\text{ ppm}$ und $2,54\text{ ppm}$) zersetzt hat.

2. Gang der Untersuchungen

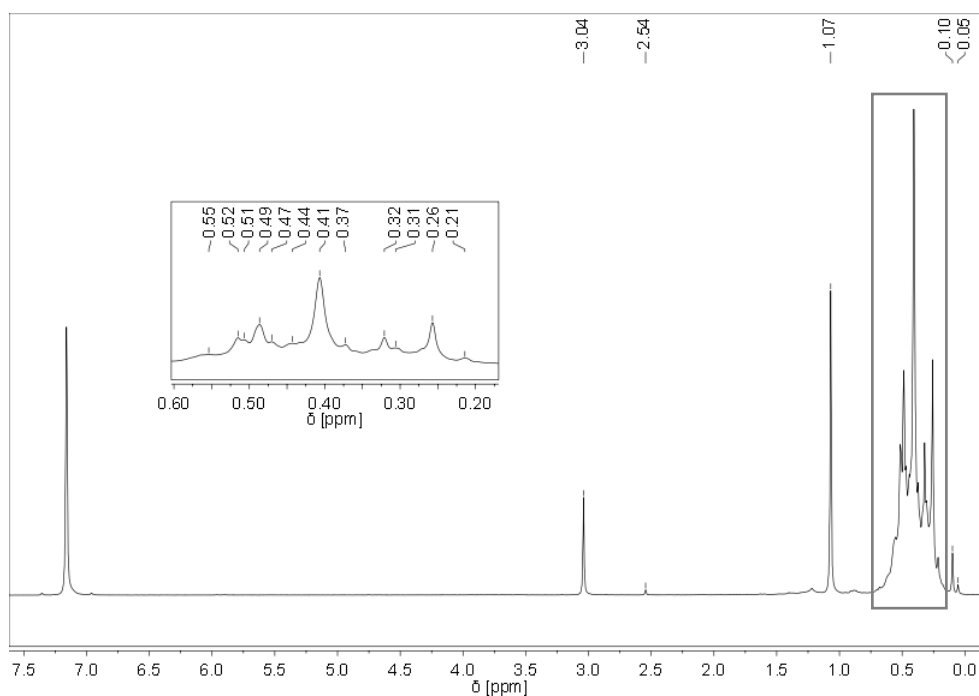


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6
(nach den ersten Stunden der Umsetzung)

Dennoch wurde versucht, das noch nicht zersetzte **X** mit dem Lithiumamid umzusetzen, indem die Suspension zunächst eine Nacht bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ und zwei Tage $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Es wurde erneut ein kleiner Teil der Lösung für eine NMR-Probe entnommen, trocken gezogen und mit Hexadeuterobenzol versetzt, aber auch dieses resultierende ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 54) zeigt keine vernünftige Reaktion zum erwünschten Lithiumderivat. Die Menge an noch vorhandenem Stannylen **X** ist weiter abgesunken und es sind noch mehr silylhaltige Nebenprodukte zu vermuten. Die einzigen Indizien, die auf eine denkbare Bildung des Stannanids hinweisen, sind die chemischen Verschiebungen bei $0,54\text{ ppm}$ und $-0,16\text{ ppm}$, die möglicherweise den beiden Hypersilylgruppen und der NH_2 -Gruppe zuzuordnen sind. Es bleibt jedoch nur eine Vermutung, denn einen eindeutigen Beleg hierfür gibt es nicht.

2. Gang der Untersuchungen

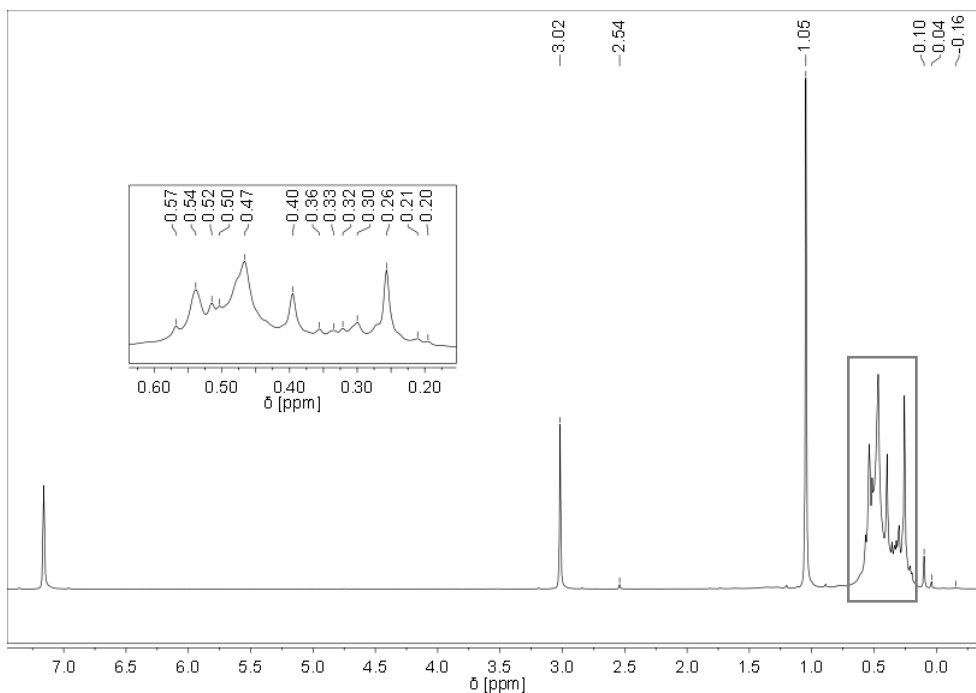


Abbildung 54: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6
(nach weiteren Stunden der Umsetzung)

Somit blieb als letzter Versuch zu einer Umsetzung nur noch das Erwärmen der Suspension für eine weitere Stunde im Wasserbad bei 21 °C, mit der Aussicht, dass sich noch ein Teil des Lithiumamids lösen und mit dem restlichen **X** reagieren könnte. Danach wurde kalter MTBE hinzugefügt, die Suspension in einen größeren Schlenkkolben überführt, erneut kalter MTBE zugegeben und schließlich die orangebraune Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Feststoff abgetrennt. Die Lösung wurde eingeeengt und der ölige, braune Rückstand wurde bei -80 °C gelagert. Eine Kristallisation blieb jedoch aus. Demnach war die bisher so erfolgreiche Darstellungsmethode in MTBE in dieser Form offenbar nicht auf die Umsetzung zum Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid anwendbar.

Das große Hindernis bei dieser Umsetzung ist die kaum vorhandene Löslichkeit des Lithiumamids in MTBE. Wie beim ersten Syntheseversuch (s.o.) ersichtlich, hat eine moderate Erhöhung der Reaktionstemperatur offensichtlich keine ausschlaggebenden Auswirkungen auf die Löslichkeit, d.h. es kann keine gesteigerte Löslichkeit festgestellt werden. Höchstwahrscheinlich ist eine Reaktionstemperatur von 21 °C zu niedrig und diese müsste zur Verbesserung der Löslichkeit drastisch angehoben werden. Da allerdings schon bei der moderaten Temperaturerhöhung auf 21 °C eine Zersetzung von **X** beobachtet werden konnte, würde eine angedachte gesteigerte Wärmezufuhr vermutlich eine unmittelbare Zersetzung von **X** bewirken und somit keinen Sinn machen. Es galt demzufolge die Löslichkeit auf eine andere Weise zu steigern, z.B. durch den Zusatz stark koordinierender Liganden, wie dem zweizähligen Chelatbildner TMEDA oder dem stark koordinierenden Kronenether

2. Gang der Untersuchungen

[12]Krone-4, die durch die Stabilisierung des Lithiumkations die Löslichkeit erhöhen sollen, so dass das Amidanion relativ frei vorliegend an **X** angreifen kann.

Zweiter Syntheseversuch:

Beim zweiten Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids wurden **X** und Lithiumamid vorgelegt und unter Lichtausschluss bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden kalter MTBE und ein Äquivalent [12]Krone-4 zugegeben. Die trübe, braunschwarze Lösung mit farblosem Feststoff wurde vier Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer zwischenzeitlichen Aufwärmphase von zehn Minuten im Wasserbad bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Suspension zeigte optisch keinerlei Veränderung. Nach 20 Tagen Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde von der trüben, braunen Lösung ein kleiner Teil für eine NMR-Probe entnommen, trocken gezogen und mit Hexadeuterobenzol versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 55) zeigte erneut die Bildung verschiedener silylhaltiger Verbindungen, wovon einige vermutlich durch die Koordination des Kronenethers weiter ins Tieffeld verschoben sind ($\delta \approx 0,20 - 0,80\text{ ppm}$). Die Bildung von Hypersilan ($0,26\text{ ppm}$ und $2,54\text{ ppm}$) war erneut stark ausgeprägt. Ein geringfügiger Hinweis für die denkbare Bildung des Lithiumderivats ist das Signal bei $-0,07\text{ ppm}$, das von der NH_2 -Gruppe herrühren könnte, aber im Vergleich zu der Resonanz aus dem ersten Syntheseversuch durch das koordinierte [12]Krone-4 zu leicht höheren Frequenzen verschoben ist. Eine vorstellbare Zuordnung der beiden Hypersilylgruppen ist bei den zahlreich auftretenden Signalen hingegen nicht möglich. Offensichtlich bewirkt die Zugabe von [12]Krone-4 keine Steigerung der Löslichkeit und führt eher wie beim ersten Syntheseversuch zu einer Zersetzung von **X**.

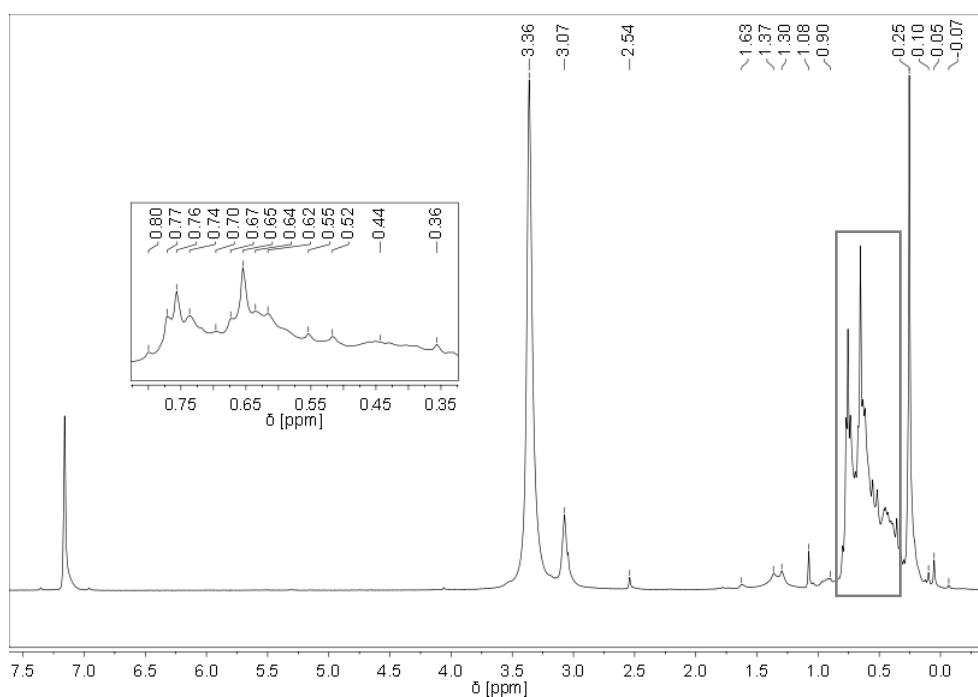


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Dritter Syntheseversuch:

Für den dritten Syntheseversuch blieb schließlich noch die Möglichkeit die Löslichkeit durch die Zugabe von TMEDA zu verbessern. Hierfür wurde **X** vorgelegt und mit kaltem MTBE versetzt. Es wurde eine Suspension aus Lithiumamid mit kaltem MTBE und einem Äquivalent TMEDA unter Lichtausschluss bei -70 °C hinzugefügt. Die trübe, braunschwarze Lösung mit farblosem Feststoff wurde sechs Stunden bei -50 °C bis -20 °C mit einer zwischenzeitlichen Aufwärmphase von zehn Minuten im Wasserbad bei 21 °C gerührt. Nach dieser Zeit zeigte die Lösung eine minimale Farbänderung zu Orangebraun. Diese wurde drei Tage bei -30 °C gelagert und ein kleiner Teil davon wurde für eine NMR-Probe entnommen, trocken gezogen und mit Hexadeuterobenzol versetzt. Ein Teil der in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren auftretenden chemischen Verschiebungen lässt auf die Bildung des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids schließen, da die Resonanzen vergleichbar zu denen der schwereren Homologe sind (s. Kapitel 2.4.2.2 bis 2.4.2.4)

Das Signal mit der höchsten Intensität im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 56) bei 0,56 ppm kann höchstwahrscheinlich den beiden Hypersilylgruppen zugeordnet werden und das kleine, minimal verbreiterte Signal bei $-0,24\text{ ppm}$ der NH_2 -Gruppe des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids. Da kein reines Produkt, sondern ein Teil der Reaktionslösung vermessen wurde, befinden sich noch viele weitere Signale im ^1H -NMR-Spektrum.

Zum einen wären noch vorhandene Edukte und Lösungsmittel, wie **X** bei 0,43 ppm, MTBE bei 1,08 ppm sowie 3,04 ppm und TMEDA bei 1,88 ppm, wobei beim TMEDA eigentlich zwei dicht beieinanderliegende Resonanzen für die verschiedenen Wasserstoffatome $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2(\text{CH}_2)_2$ und $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_2(\text{CH}_2)_2$ erwartet werden, die vermutlich aber zu dem breiten Signal überlagern. Fraglich ist, ob es sich hierbei nur um überschüssiges TMEDA handelt und/oder dieses am entstandenen Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid koordiniert, denn durch die Koordination kann es zu einer leichten Verschiebung der Resonanzen des TMEDA kommen, so dass sich diese möglicherweise unter dem breiten Signal befinden. Koordiniertes TMEDA kann aber ebenso die Resonanzen des Stannanids minimal beeinflussen, so dass die oben beschriebenen chemischen Verschiebungen nicht unbedingt die des reinen, sondern leicht verschobene Signale des TMEDA-koordinierten Stannanids sind.

Zum anderen treten viele silylhaltige Nebenprodukte im Resonanzbereich von 0,05 ppm bis 0,65 ppm auf, wobei hiervon das Hypersilan bei 0,26 ppm sowie 2,54 ppm direkt identifizierbar ist. Wie es zur Bildung dieser Nebenprodukte kommt, ist nicht geklärt. Ein bereits aus den vorherigen Syntheseversuchen vermuteter Grund könnte die während der Umsetzung erhöhte Reaktionstemperatur sein, die eine Zersetzung des Stannylens **X** fördert.

2. Gang der Untersuchungen

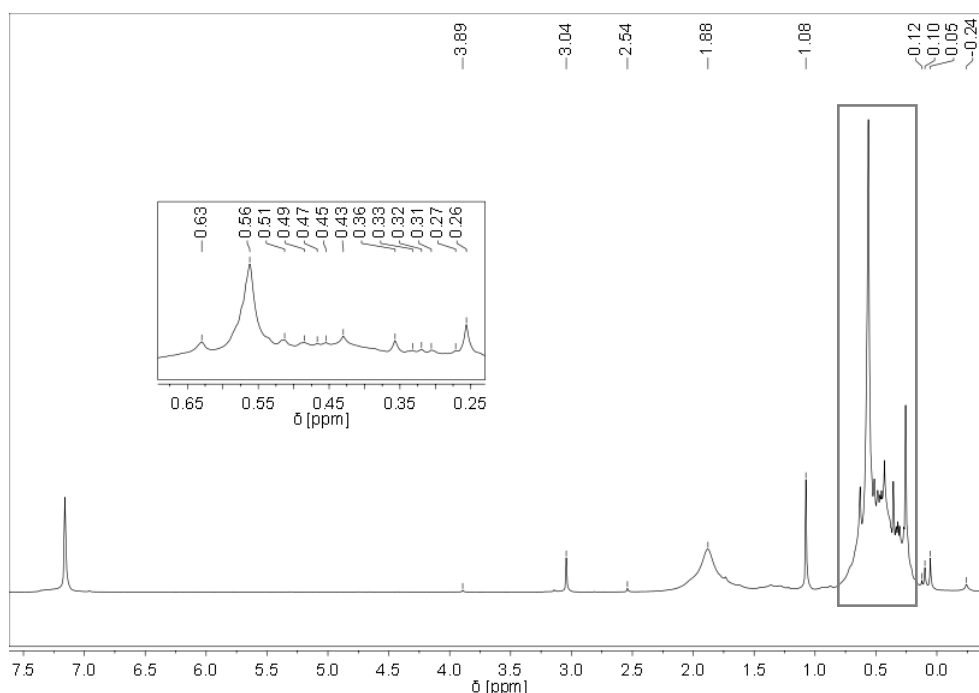


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 57) ist die chemische Verschiebung bei 5,01 ppm ausschlaggebend, die vermutlich durch die beiden Hypersilylgruppen des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids erzeugt wird. Weitere Signale treten bei 2,01 ppm für das Hypersilan und bei 27,17 ppm für eines der eigentlich drei Resonanzen von MTBE auf. Aufgrund der geringen Konzentration an MTBE in der Probe sind nur die primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe ($\text{MeOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) zu erkennen. Das noch sichtbare, aber sehr schwache Signal bei 5,75 ppm kann nicht explizit zugeordnet werden.

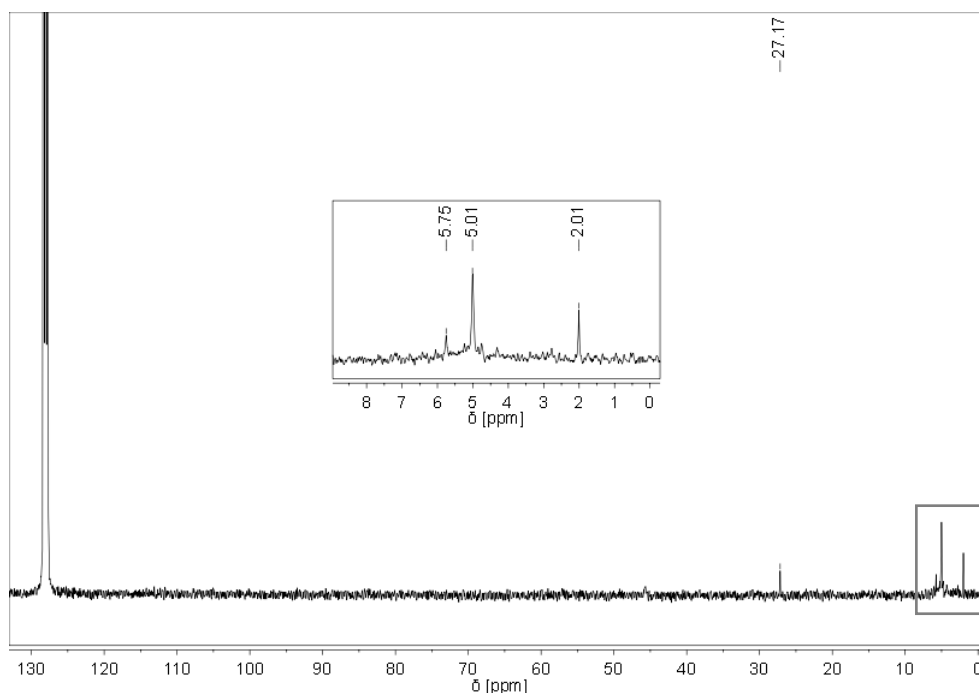


Abbildung 57: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Das letzte, für die nachweisliche Existenz des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids entscheidende Signal ist das bei $-6,10$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 58), das wahrscheinlich durch die peripheren Siliciumatomen der beiden Hypersilylgruppen zustande kommt. Die Resonanz, die von den zentralen Siliciumatomen herrührt, wird ähnlich zu den schwereren Homologen ungefähr bei -130 ppm erwartet, geht aber vermutlich aufgrund der geringen Konzentration im Rauschen unter und ist daher nicht erkennbar. Neben den für das Hypersilan typischen Resonanzen bei $-115,72$ ppm sowie $-11,54$ ppm treten etliche Signale der bereits erwähnten, jedoch nicht näher definierten, unbekanntem silylhaltigen Nebenprodukte auf.

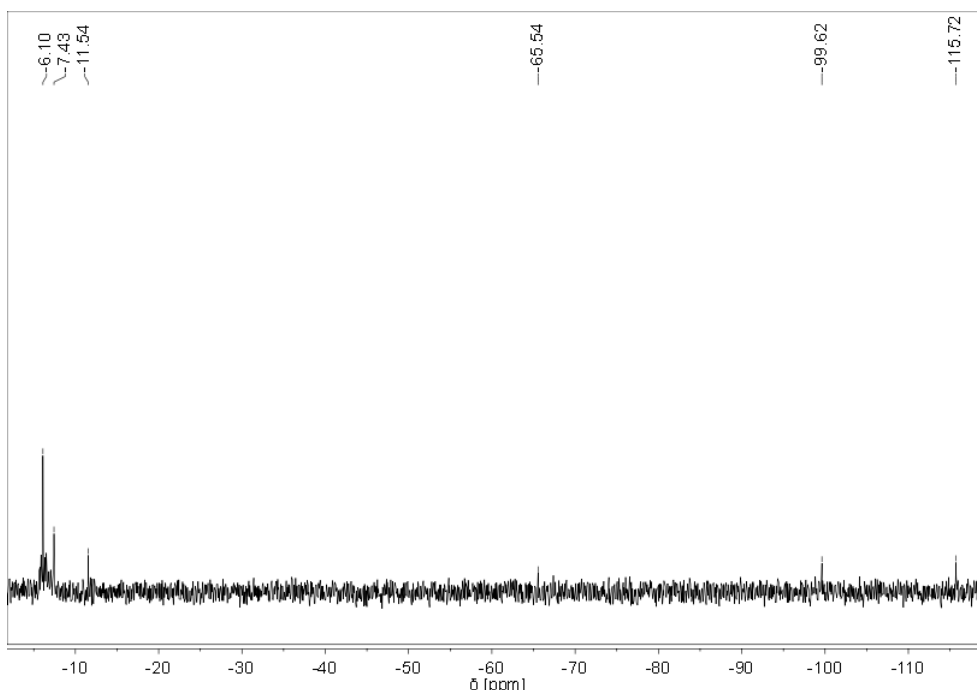


Abbildung 58: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionlösung in C_6D_6

Nach weiteren vier Tagen Lagerung der orangebraunen Lösung bei -30 °C wurde neben dem farblosen Feststoff noch ein hellorangefarbener Feststoff beobachtet, der möglicherweise das ausgefallene Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid war. Daher wurde die Suspension durch die Zugabe von kaltem MTBE verdünnt und anschließend die rötlich braune Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Feststoff abgetrennt. Die Lösung wurde eingeeengt und bei -60 °C gelagert, doch auch in diesem Fall konnte keine Kristallisation beobachtet werden.

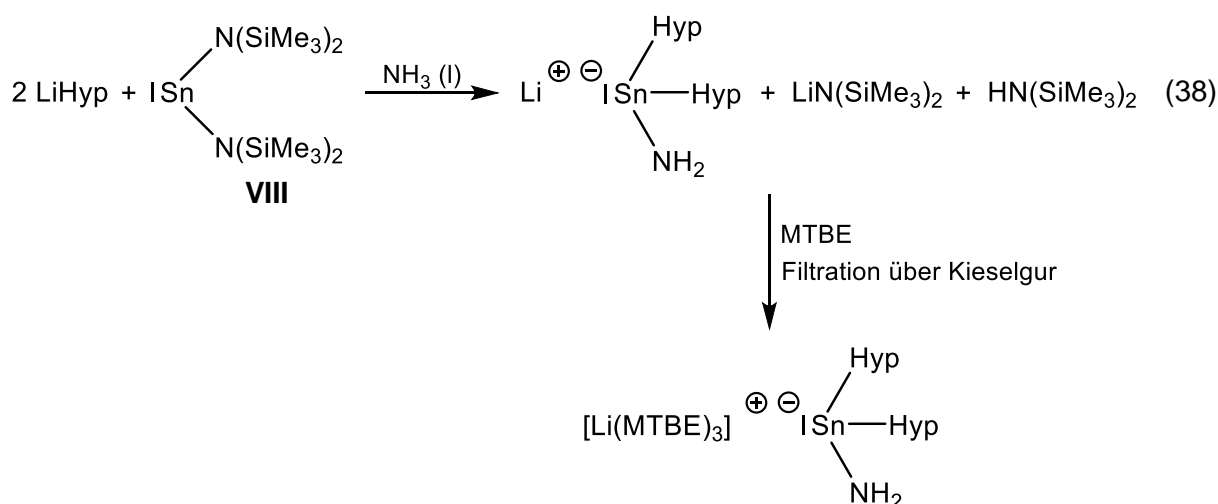
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass nach der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide über die Umsetzung von **X** mit Lithiumamid in MTBE die Synthese des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids offenbar nicht möglich ist. Grund hierfür ist die schlechte Löslichkeit des Lithiumamids in MTBE. Trotz

2. Gang der Untersuchungen

Abwandlung der Reaktionsführung durch die Zugabe stark koordinierender Liganden, wie dem zweizähligen Chelatbildner TMEDA oder dem stark koordinierenden Kronenether [12]Krone-4, die die Löslichkeit erhöhen sollten, konnte lediglich beim Zusatz von TMEDA eine Umsetzung, allerdings auch nur unvollständig und erst nach langer Reaktionszeit festgestellt werden. Durch die unvollständige Umsetzung, die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte sowie die ausbleibende Kristallisation wurde das Produkt nicht in reiner Form erhalten oder nachgewiesen. Es konnte nur der NMR-spektroskopische Nachweis für die Bildung im Gemisch erhalten werden. Das Lithiumderivat lässt sich demnach weder nach der einfachen Methode, wie sie bei der Darstellung der schwereren Homologe genutzt wird, noch nach der modifizierten Methode zügig und in reiner Form herstellen.

Eine Alternative wäre ein anderes Lösungsmittel für die Umsetzung auszuwählen, welches eine höhere Polarität aufweist, damit sich das Lithiumamid besser löst. Der so häufig genutzte flüssige Ammoniak wäre aufgrund seiner Polarität daher ein denkbare Lösungsmittel. Allerdings ist zu beachten, dass das Lithiumamid bekanntermaßen auch in flüssigem Ammoniak nahezu unlöslich ist (s. Kapitel 1.7.4), weshalb auch in diesem Lösungsmittel eine Umsetzung vermutlich entweder scheitern oder sehr lange benötigen würde. Der Grund hierfür ist, dass sich stets nur sehr wenig Lithiumamid löst und erst nach der Reaktion mit **X** durch die Verschiebung des Gleichgewichts wieder durch Lösen im flüssigen Ammoniak nachgeliefert wird. So würde die Umsetzung sukzessiv stattfinden und daher mehr Zeit beanspruchen.

Eine Syntheseroute für das Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanid, die wahrscheinlich aussichtsreicher ist, ergibt sich aus der zuallererst erprobten Darstellungsmethode **A** (s. Kapitel 2.3) über die 2:1-Umsetzung von Lithiumhypersilanid mit **VIII** in flüssigem Ammoniak mit anschließender Aufschlammung des Feststoffs in MTBE, der Filtration über eine G4-Schutzgasfritte mit Kieselgur und letztendlich der fraktionierten Kristallisation in MTBE (Gleichung (38)).



2.5 Vergleich der drei vorgestellten Methoden zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide

In den Kapiteln 2.3 und 2.4 wurden drei Methoden zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide vorgestellt. In den folgenden Abschnitten sollen die Vor- und Nachteile der verschiedenen Synthesewege aus der Gegenüberstellung der Methoden erarbeitet und zusammengefasst werden. Nach Abwägung dieser soll schließlich eine Aussage darüber getroffen werden, welche der entwickelten Darstellungsmethoden die bislang beste ist.

Der zuerst genannte Syntheseweg nach *Peters*^[46] (Methode **A**), bei dem zwei Äquivalente Alkalimetallhypersilanid mit einem Äquivalent **VIII**, gelöst in *n*-Pentan, in flüssigem Ammoniak umgesetzt werden (s. Kapitel 2.3), hat im Vergleich zu den anderen beiden, in dieser Arbeit entwickelten Methoden nur einen einzigen Vorteil, die Ersparnis, die aufwendige Zwischenstufe **X** herstellen zu müssen. Im Gegensatz zu den anderen Darstellungsmethoden (s. Kapitel 2.4), deren Basis die 1:1-Umsetzung von **X** mit einem Alkalimetallamid entweder in flüssigem Ammoniak (Methode **B**) oder in MTBE (Methode **C**) ist, ist hierfür lediglich die vorherige Herstellung vom Alkalimetallhypersilanid und von **VIII** notwendig. Für die Methoden **B** und **C** müssen hingegen nicht nur **III** und **VIII**, sondern daraus auch **X** (s. Kapitel 2.2.7) und das benötigte Alkalimetallamid, je nachdem, ob es käuflich zu erwerben ist oder nicht, noch vorher synthetisiert werden. Während auf der einen Seite bei Methode **A** vorher aufwendige Schritte eingespart werden können, ist aber auf der anderen Seite nachher der Bedarf an zeitintensiven Arbeitsschritten zur Aufarbeitung des aus der oben beschriebenen Reaktion erhaltenen Gemisches umso größer. Durch die Bildung außergewöhnlich hoher Mengen an schwer abtrennbarem Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid ist die Aufarbeitung zur Gewinnung des reinen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids, zu der die Aufschlammung des Feststoffs in MTBE, die Filtration über eine G4-Schutzgasfritte mit Kieselgur und letztendlich die fraktionierte Kristallisation in MTBE gehört, sehr aufwendig. Hiermit ist allerdings nicht nur ein zeitlicher Aufwand, sondern auch ein hoher Ausbeuteverlust verbunden, der mit den Aufarbeitungsschritten einhergeht. Demnach ist Methode **A** nicht wirtschaftlich.

Beim zweiten Syntheseweg (Methode **B**) wird die Bildung schwer abtrennbarer Nebenprodukte hingegen nicht beobachtet, dennoch tritt in verhältnismäßig hohen Mengen Hypersilan als Nebenprodukt im erhaltenen Feststoff auf, was auf die Acidität des flüssigen Ammoniaks zurück zu führen ist. Dies bewirkt zwar einen Ausbeuteverlust, aber dieses Nebenprodukt lässt sich relativ gut nach dem Waschen mit *n*-Pentan unter vermindertem

2. Gang der Untersuchungen

Druck entfernen. Eine weitere Substanz, die als nicht entfernbare Verunreinigung im Feststoff verbleiben kann, ist das zur Umsetzung verwendete Alkalimetallamid, wenn es im großen Überschuss eingesetzt wurde. Daher ist ein beträchtlicher Überschuss bei dieser Methode zu vermeiden und möglichst stöchiometrisch zu arbeiten. Die wesentlichen Vorteile von Methode **B** im Vergleich zu **C** sind zum einen die wesentlich schnellere Umsetzung von **X** mit dem Alkalimetallamid aufgrund der besseren Löslichkeit der Alkalimetallamide in flüssigem Ammoniak gegenüber der in MTBE (30 Minuten bei $T < -35\text{ °C}$ vs. mehreren Stunden bei $T = -40\text{ °C}$ bis 21 °C) und zum anderen der Erhalt der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in Form eines lösungsmittelfreien, pulverigen Feststoffes. Ein Nachteil ist allerdings, dass das Produkt nicht in hochreiner, kristalliner Form erhalten wird.

Die erhaltenen Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide aus dem dritten Syntheseweg (Methode **C**) liegen nicht wie bei Methode **B** als pulveriger Feststoff mit eventuellen Verunreinigungen vor, sondern kristallisieren schnell und direkt als hochreine, jedoch MTBE-haltige Produkte, die keine Unreinheiten aufweisen. Das koordinierte MTBE im kristallinen Produkt kann bei weiterführenden Reaktionen zum Nachteil sein, wenn das beim Lösen freiwerdende MTBE die Reaktion beeinflusst. Ist dies nicht der Fall, so ist ein hochreines Produkt zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens einsetzbar. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Filtration über eine G4-Schutzgasfritte und die anschließende Kristallisation kein überschüssig eingesetztes Alkalimetallamid im Produkt zurückbleiben kann, weshalb eine genau eingehaltene Stöchiometrie nicht notwendig ist. Es ist lediglich darauf zu achten, dass das Alkalimetallamid nicht im Unterschuss eingesetzt wird, damit es nicht zu Nebenreaktionen von **X** kommen kann. Methode **C** ist gegenüber Methode **B** zeitlich aufwendiger, aber immer noch schneller und einfacher als Methode **A**.

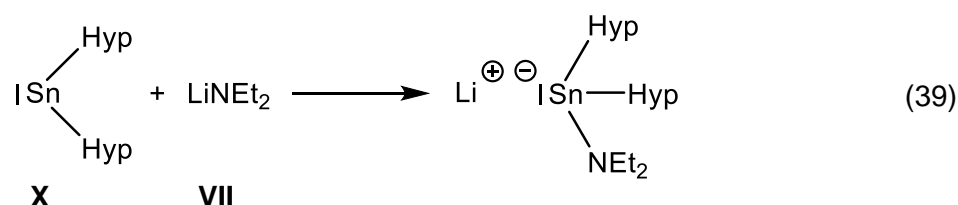
Unter Beachtung aller Vor- und Nachteile der drei Methoden, lässt sich zusammenfassend sagen, dass der dritte Syntheseweg (Methode **C**) die bislang beste Darstellungsmethode für die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide ist, denn diese liefert im Verhältnis zu den anderen Methoden gute Ausbeuten des hochreinen, MTBE-haltigen, kristallinen Produkts in relativ kurzer Zeit. Dicht gefolgt auf dem zweiten Platz ist Methode **B** wegen der kurzen Reaktionszeit und der doch hohen Reinheit. Die mit Abstand arbeits- und zeitintensivste Syntheseroute ist Methode **A**, weshalb diese nicht zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide genutzt werden sollte. Einzige Ausnahme hierzu stellt die Synthese des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids dar, welche aufgrund der kaum vorhandenen Löslichkeit des Lithiumamids in flüssigem Ammoniak bzw. MTBE nicht nach Methode **C** und höchstwahrscheinlich auch nicht nach Methode **B** in kurzer Zeit mit hoher

2. Gang der Untersuchungen

Reinheit realisierbar ist. Die Synthese nach Methode **A** ist hingegen denkbar (s. Kapitel 2.4.2.5).

2.6 Reaktion von Bis(hypersilyl)zinn mit Lithiumdiethylamid Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanids

Die gescheiterte Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids aufgrund der Schwerlöslichkeit des Lithiumamids in MTBE (s.o.) war der Anlass für die angestrebte Synthese eines verwandten Lithiumderivats durch die Verwendung des erheblich besser in organischen Solventien löslichen Lithiumdiethylamids, das folglich anstelle der NH_2 - eine NEt_2 -Gruppe aufweisen sollte. Auf analogem Wege sollte demnach die Addition von **VII** an **X** erfolgen (Gleichung (39)).



Es erfolgten mehrere Umsetzungen von **X** mit **VII** in den verschiedenen Lösungsmitteln Triethylamin, Diethylether, MTBE, Toluol bzw. in Diethylether mit der Zugabe von [12]Krone-4. NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen vermuten, dass zwar prinzipiell in fast allen Reaktionslösungen das angestrebte Produkt Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid ($\text{Li}[\text{SnHyp}_2\text{NEt}_2]$) scheinbar entstanden ist, aber zudem noch in höheren Mengen das Lithium-bis(hypersilyl)stannanid ($\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$) und das Bis(hypersilyl)stannan(IV) (H_2SnHyp_2) vorhanden sind. Darüber hinaus waren in den NMR-Spektren noch die Resonanzen einiger anderer, meist unbekannter Verbindungen zu sehen, die jedoch in geringeren Mengen auftraten.

Grund für die immer wiederkehrende Bildung der beiden oben beschriebenen Nebenprodukte ($\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ und H_2SnHyp_2), auch trotz der Verwendung verschiedener Lösungsmittel, ist eine konkurrierende β -Hydrid-Eliminierung. Der zugehörige Reaktionsmechanismus wird in Abbildung 59 dargestellt.

2. Gang der Untersuchungen

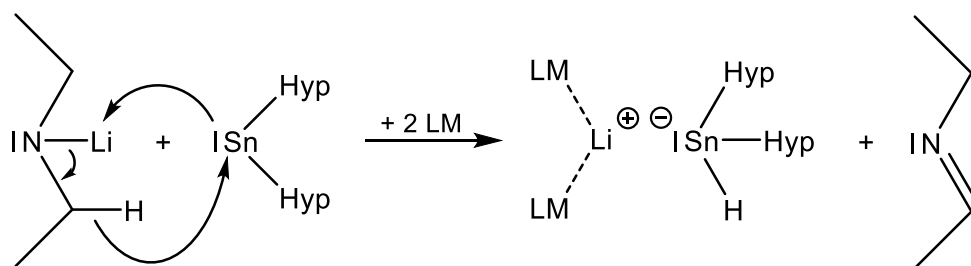


Abbildung 59: Reaktionsmechanismus der auftretenden β -Hydrid-Eliminierung

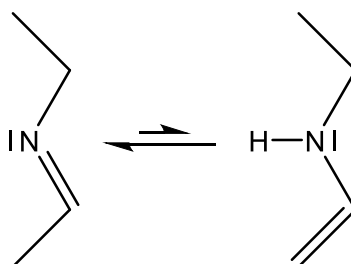


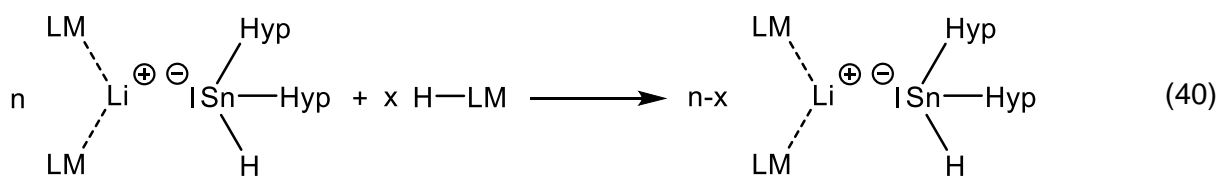
Abbildung 60: Imin-Enamin-Tautomerie

Die β -Hydrid-Eliminierung läuft konzertiert ab^[2] und ist möglich, weil der NEt_2 -Rest ein β -ständiges Wasserstoffatom besitzt. Wie bereits aus Kapitel 1.4 bekannt ist, besitzt das Zinnatom in **X** ein freies Elektronenpaar im s-ähnlichen Valenzorbital, mit dem es als Lewis-Base eine Bindung zum Lithiumkation eingeht, und ein leeres p-ähnliches Valenzorbital, mit dem es gleichzeitig als Lewis-Säure in Wechselwirkung mit dem C_β -H-Bindungselektronenpaar^[2] tritt, wodurch ein Hydrid an das Zinnatom übertragen wird. Dadurch bilden sich das Lithium-bis(hypersilyl)stannanid, an welchem noch Lösungsmittelmoleküle koordinieren, und das N-Ethylethan-1-imin, welches im tautomeren Gleichgewicht mit der zugehörigen Enaminform steht (Abbildung 60), wobei dieses Gleichgewicht höchstwahrscheinlich auf der Seite des Imins liegt, da dies bei der Imin-Enamin-Tautomerie in der Regel der Fall ist^[74].

Klinkhammer^[63] führte quantenmechanische Rechnungen durch, die zeigten, dass aus energetischer Sicht betrachtet, der Reaktionsweg und das Produkt der β -Hydrid-Eliminierung bevorzugt auftreten. Dieses auf theoretischen Grundlagen basierte Ergebnis erhielt er mit Hilfe von Geometrieoptimierungen durch Dichtefunktionalmethoden mit dem Programmpaket Gaussian09^[75] und bestätigte damit noch einmal das beobachtete Reaktionsverhalten.

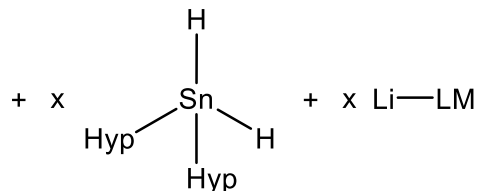
Durch Protonierung des Lithium-bis(hypersilyl)stannanids bildet sich das Bis(hypersilyl)stannan(IV). Dabei stammen die Protonen vermutlich aus dem Lösungsmittel, das im Gegenzug lithiiert wird. Da nur ein Teil protoniert wird, liegen beide Verbindungen nebeneinander vor (Gleichung (40)).

2. Gang der Untersuchungen



$$n = 2, 3, 4, \dots$$

$$x = 1, 2, 3, \dots n-1$$



In den folgenden Kapiteln werden die Syntheseveruche von Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid in den oben genannten Lösungsmitteln beschrieben. Neben der Durchführung werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und erläutert, wobei direkt angemerkt werden soll, dass zwar häufig die Molekülstrukturen der entstandenen Verbindungen erhalten wurden, jedoch nur von einer der neuen Verbindung die NMR-spektroskopischen Daten eindeutig interpretierbar sind.

2.6.1 Verwendung von Triethylamin als Lösungsmittel – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)stannanids · Triethylamin · Diethylamin (4)

Die Reaktion des Stannylens **X** mit dem Amid **VII** in Triethylamin ist die einzige, die bei wiederholter Durchführung stets dieselben optischen Veränderungen zeigt und entsprechend gleiche Ergebnisse bei den NMR-spektroskopischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen liefert.

Für die Umsetzung wird **X** mit **VII** unter Lichtausschluss vorgelegt, auf -50 °C gekühlt und kaltes Triethylamin zugegeben. Die braunschwarze Suspension wird viereinhalb Stunden bei -50 °C bis -30 °C gerührt, wobei in dieser Zeit eine Farbänderung zu orangebraun auftritt. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt und der verbleibende braungelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die trübe, orangebraune Lösung mit gelbem Feststoff wird bei -60 °C gelagert. Das Produkt **4** wird in Form von hellgelben, rechteckigen Kristallen neben dem gelben Feststoff erhalten. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wird das Gemisch bei -80 °C gelagert.

2. Gang der Untersuchungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

In den Abbildungen 61, 62 und 63 sind die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von der Reaktionslösung noch vor der Entfernung des Lösungsmittels und der Zugabe von *n*-Pentan zu sehen. Für diese NMR-Probe wurde ein Teil der Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen gegeben, das Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend der verbliebene bräunlich gelbe Feststoff in Hexadeuterobenzol gelöst (dunkelgelbe Lösung).

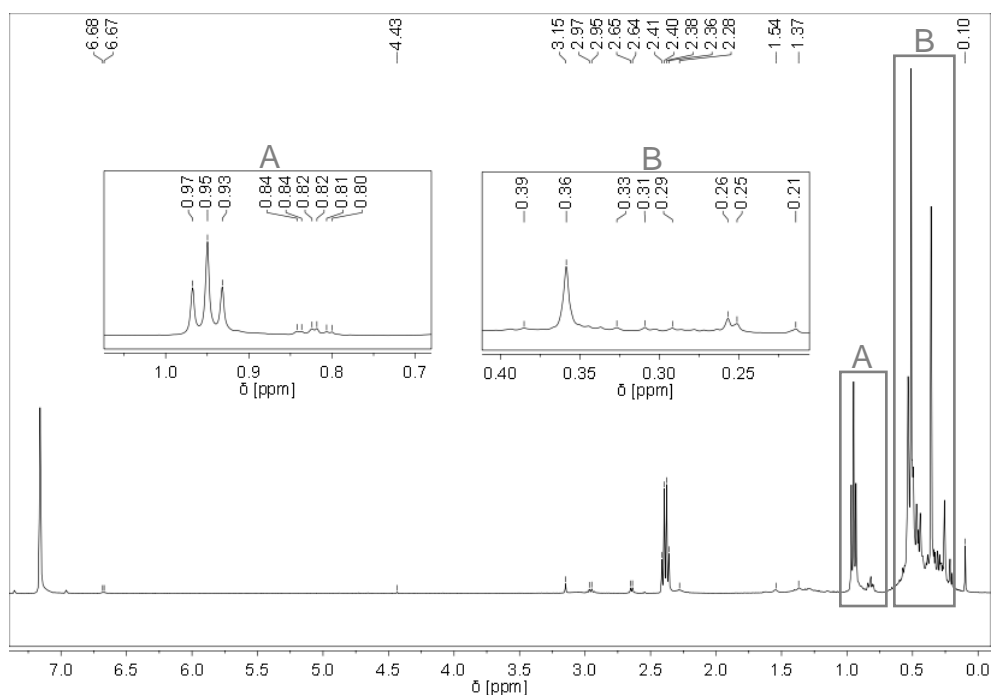


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

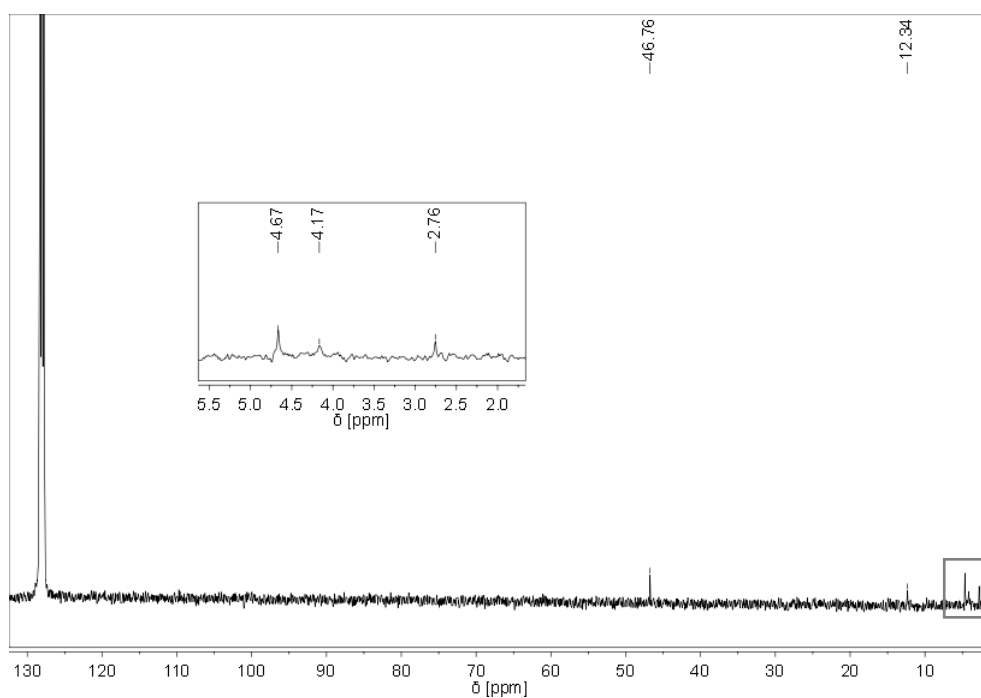


Abbildung 62: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

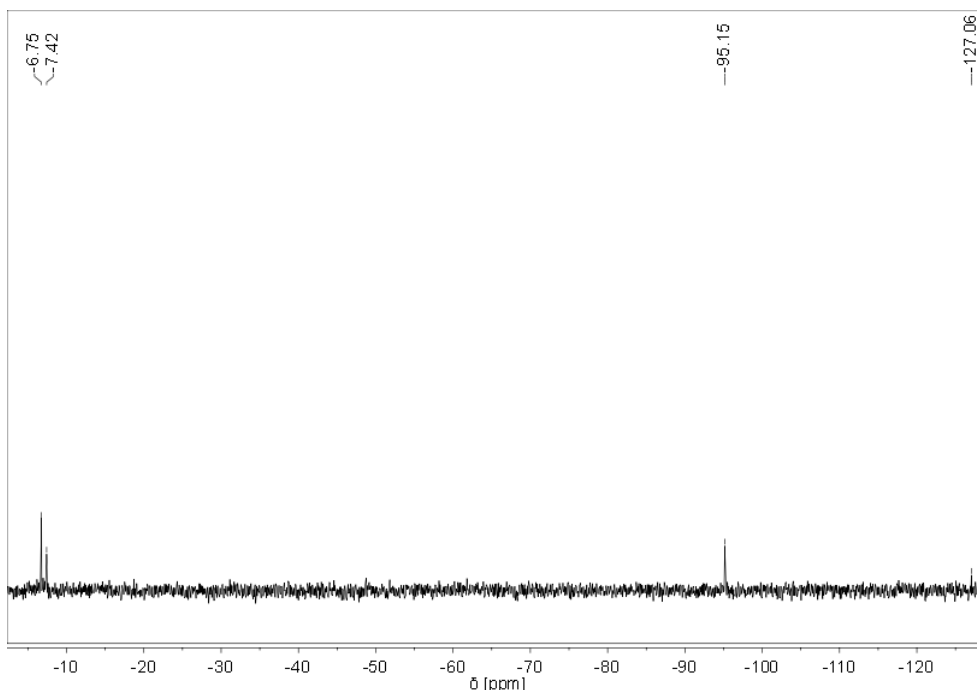


Abbildung 63: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen die Bildung von verschiedenen Produkten. Insbesondere im ^1H -NMR-Spektrum tritt im Resonanzbereich von 0,20 ppm bis 0,53 ppm eine Vielzahl an Resonanzen auf, die zum Teil so dicht beieinanderliegen, dass diese im unteren Bereich zu einem breiten Signal überlagern. Oberhalb sind die Spitzen der Resonanzen erkennbar und darunter sind möglicherweise noch andere Resonanzen verborgen. Die große Anzahl an Signalen bestätigt, dass keine glatte Addition von **VII** an **X** auftritt, sondern viele weitere Nebenreaktionen, wie beispielsweise die oben erläuterte konkurrierende β -Hydrid-Eliminierung, stattfinden.

Die auftretenden Resonanzen sind nur zum Teil identifizierbar. Es können also nicht alle Signale ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen interpretiert werden. Die aus der Literatur oder den bislang erhaltenen Untersuchungsergebnissen bekannten chemischen Verschiebungen können den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden. Einige NMR-spektroskopische Daten von bislang unbekanntem Substanzen zeigen charakteristische Werte und Kopplungen, die ermöglichen, auch in diesem Fall die zugehörige Verbindung zu charakterisieren. Weitere Nachweise für diese Substanzen (z.B. Molekülstruktur) gibt es jedoch leider nicht, weshalb deren Existenz lediglich eine Vermutung bleibt. Für einen besseren Überblick sind die bekannten und die vermuteten Verbindungen mit den zugehörigen chemischen Verschiebungen in Tabelle 14 dargestellt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 14: NMR-spektroskopische Daten der in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen

Substanz	¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)		²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)
	Hyp	andere	Hyp	andere	Hyp
HHyp	0,26	nicht sichtbar	nicht sichtbar	-	nicht sichtbar
H ₂ SnHyp ₂	0,36	3,15	2,76	-	-127,06 -7,42
evtl. X	0,44	-	nicht sichtbar	-	nicht sichtbar
evtl. Li[SnHyp ₂ NEt ₂]	0,51	unbe- kannt	4,67	unbe- kannt	(-134,62) ⁵ -6,75
Li[Sn(H)Hyp ₂]	0,53	1,32	4,17	-	nicht sichtbar
NEt ₃	-	0,95 (t) 2,40 (q)	-	12,34 46,76	-

Neben dem eventuell nicht vollständig umgesetzten Edukt **X**, dem verwendeten Lösungsmittel Triethylamin und dem häufig auftretenden Zersetzungsprodukt Hypersilan, sind die Nebenprodukte Lithium-bis(hypersilyl)stannanid und Bis(hypersilyl)stannan(IV) identifizierbar, die durch die oben beschriebene β-Hydrid-Eliminierung und die anschließende, zum Teil stattfindende Protonierung entstehen. Dass es sich um genau diese beiden Verbindungen handelt, wurde erst erkannt nachdem das Lithium-bis(hypersilyl)stannanid in Form von Verbindung **4**, also mit koordiniertem Triethylamin und Diethylamin ([Li(NEt₃)(HNEt₂)] [Sn(H)Hyp₂]) auskristallisiert ist und im ¹H-NMR-Spektrum Zinnsatelliten entdeckt wurden, die zum Protonensignal 3,15 ppm gehören und von ¹J_{H-Sn}-Kopplungen mit charakteristischen Kopplungskonstanten in der Größenordnung von Sn(IV)-H-Verbindungen herrühren. Genauere Erläuterungen hierzu erfolgen im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

Es wird vermutet, dass das erwartete Produkt Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid tatsächlich entstanden ist, weil die in allen NMR-Spektren auftretenden chemischen Verschiebungen der Hypersilylgruppen (s. Tabelle 14) ähnlich zu denen der Hypersilylgruppen der hergestellten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide (s. Kapitel 2.4.2) sind, was demzufolge für das Vorhandensein eines hypersilylsubstituierten Stannanids mit einem am Zinn gebundenen Stickstoff spricht. Die Resonanzen der am Stickstoff gebundenen Ethylgruppen sind nicht genau bekannt, allerdings wird erwartet, dass diese in einem ähnlichen Resonanzbereich wie die vom eingesetzten Edukt Lithiumdiethylamid, also bei ~0,9 ppm und ~2,5 ppm, liegen.

⁵ Diese chemische Verschiebung wurde aus dem ¹H,²⁹Si-HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 175 im Anhang) ermittelt.

2. Gang der Untersuchungen

Nachdem Verbindung **4** direkt neben dem ausgefallenen Feststoff auskristallisiert ist, wurde das Lösungsmittel abpipettiert und die zurück gebliebenen Kristalle sowie der Feststoff vorsichtig trocken gezogen. Es war nicht möglich die Kristalle auf diese Weise zu isolieren. Daher kommt nur eine alternative Trennmethode in Frage, bei der die Kristalle erneut gelöst werden müssen. Da es sich bei dem ausgefallenen Feststoff mit ziemlicher Sicherheit um das Bis(hypersilyl)stannan(IV) handelt, wäre es denkbar, dass sich Verbindung **4** durch die Zugabe eines polarerer Lösungsmittels lösen würde, während das im Gemisch vorhandene eher unpolare Nebenprodukt H_2SnHyp_2 durch Filtration entfernt werden könnte, da es ungelöst bliebe. Im Anschluss daran könnte die Verbindung in diesem Lösungsmittel auskristallisieren. Allerdings besteht die Gefahr, dass das Solvens die bereits koordinierten Moleküle Triethylamin und Diethylamin verdrängen könnte und stattdessen koordiniert. Ether wären beispielsweise hierzu in der Lage, da sie durch den gebundenen Sauerstoff zu starken Koordinationen neigen. Eine Alternative wäre das Lösungsmittel wieder abzuziehen, den Feststoff erneut in *n*-Pentan zu lösen und die Lösung erneut einzuzengen und kalt zu stellen.

Da diese Möglichkeit zum damaligen Zeitpunkt nicht in Betracht gezogen wurde, wurde für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen versucht, möglichst viel von den Kristallen und wenig vom Feststoff für die NMR-Probe zu entnehmen und in Hexadeuterobenzol zu lösen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 64) der hellgelben Lösung zeigt, dass in der Tat nur ein Bruchteil des Feststoffs mitgenommen wurde.

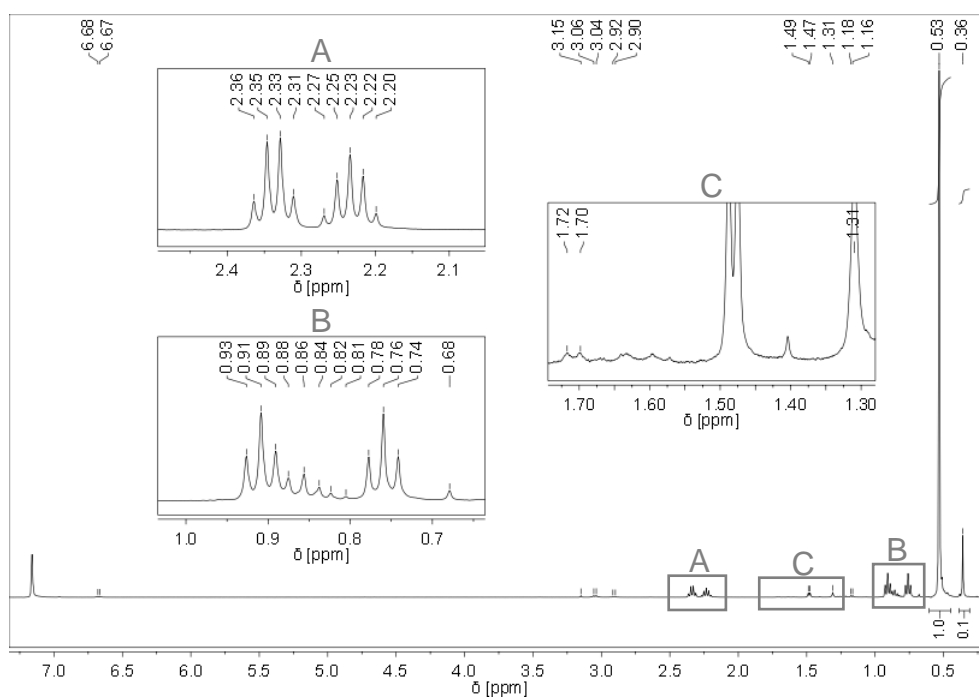


Abbildung 64: ^1H -NMR-Spektrum von **4** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen von Verbindung **4** treten in Form von scharfen Singulets bei 0,53 ppm für die beiden Hypersilylgruppen und bei 1,31 ppm für das am Zinn gebundene Wasserstoffatom auf. Durch die auftretenden direkten Kopplungen zwischen dem ^1H -Kern und den ebenfalls NMR-aktiven ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kernen ergeben sich auf beiden Seiten des Signals jeweils zwei Zinnsatelliten, wobei aufgrund der Überlagerung mit anderen Signalen nur die Zinnsatelliten auf der linken Seite des Signals bei 1,70 ppm und 1,72 ppm zu sehen sind (C). Die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 312,7 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 326,6 \text{ Hz}$. Die am Lithiumkation koordinierten Moleküle Triethylamin bzw. Diethylamin zeigen ein Triplett bei 0,76 ppm ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) (B) und ein Quintett bei 2,23 ppm ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) (A) bzw. ein Triplett bei 0,91 ppm ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) (B) und ein Quartett bei 2,34 ppm ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) (A).

Das andere, in Form des gelben Feststoffs erhaltene Nebenprodukt H_2SnHyp_2 weist Resonanzen bei 0,36 ppm und 3,15 ppm, die den beiden Hypersilylgruppen und den beiden am Zinn gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

Die Integration der Flächen unterhalb der Signale bei 0,53 ppm und 0,36 ppm zeigt, dass **4** und H_2SnHyp_2 in einem Verhältnis von 1 : 0,1 vorliegen. Demnach sind ca. 9 % H_2SnHyp_2 in dieser NMR-Probe enthalten.

In diesem Spektrum sind noch weitere, aber nur intensitätsschwache Resonanzen vorhanden, die vermutlich von Verunreinigungen in der Lösung stammen, die beim Abpipettieren nicht vollständig werden konnte. Einige Resonanzen können höchstwahrscheinlich dem entstandenen N-Ethylethan-1-imin (Abbildung 65) zugeordnet werden. Die anderen wenigen Signale bleiben unbekannt.

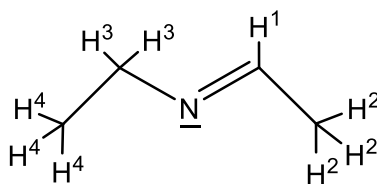


Abbildung 65: N-Ethylethan-1-imin

Ein Vergleich mit Werten aus der Literatur und somit eine eindeutig nachweisbare Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten zum Imin ist zwar nicht möglich, da keine Angaben in Hexadeuterobenzol gefunden werden konnten, aber die Multiplizitäten der auftretenden Signale und das Protonenverhältnis aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale deuten stark auf das Vorhandensein des Imins hin. So sollten aufgrund der indirekten Spin-Spin-Kopplung beispielsweise für H^1 und H^3 je ein Quartett, für H^2 ein Dublett und für H^4 ein Triplett beobachtet werden und das Protonenverhältnis von $\text{H}^1 : \text{H}^2 : \text{H}^3 : \text{H}^4$ sollte 1 : 3 : 2 : 3 betragen. Die Vergrößerungen des ^1H -NMR-Spektrums (A bis D in Abbildung 66) sowie die

2. Gang der Untersuchungen

Integration der Signalfächen zeigen für das einzige Proton H^1 ein Quartett bei 6,73 ppm (A), für die drei Protonen H^2 ein Dublett bei 1,54 ppm (C) und für die beiden Protonen H^3 ein Quartett bei 3,10 ppm (B). Die auftretenden Multiplizitäten und die Anzahl an Protonen für H^1 , H^2 und H^3 decken sich somit mit den zuvor beschriebenen Annahmen. Für H^4 ist das erwartete Triplet bei 0,91 ppm (D) jedoch nicht so gut erkennbar, sondern nur zu erahnen, da offensichtlich noch Signale anderer Verbindungen mit diesem überlagern. Demzufolge kann auch die Fläche unterhalb des Signals nicht genauer bestimmt werden und somit keine eindeutige Aussage hierzu getroffen werden. Dennoch wird angenommen, dass die auftretenden chemischen Verschiebungen vom Imin erzeugt werden, da insgesamt drei von vier Resonanzen mit den Erwartungen übereinstimmen.

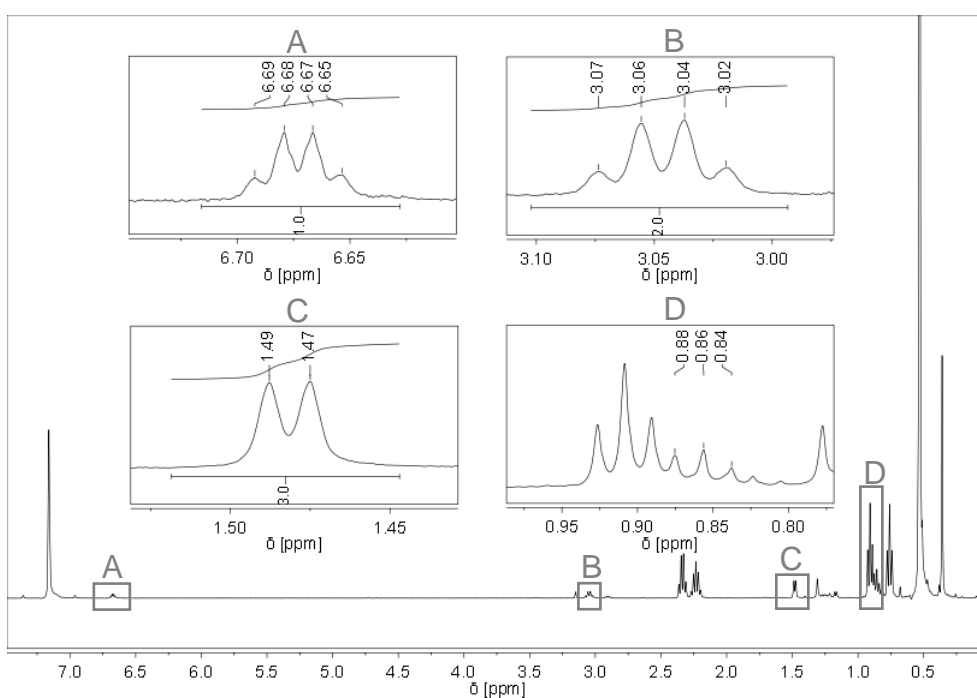


Abbildung 66: Vergrößerte Signale von N-Ethylethan-1-imin im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **4** in C_6D_6

Von dieser NMR-Probe konnte nicht nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden, sondern sogar noch Spektren der NMR-aktiven ^7Li -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -Kerne, die im Folgenden besprochen werden.

Abbildung 67 zeigt das $^7\text{Li-NMR}$ -Spektrum, in dem wie erwartet nur ein Signal für Verbindung **4** zu sehen ist, welches bei 1,76 ppm auftritt.

2. Gang der Untersuchungen

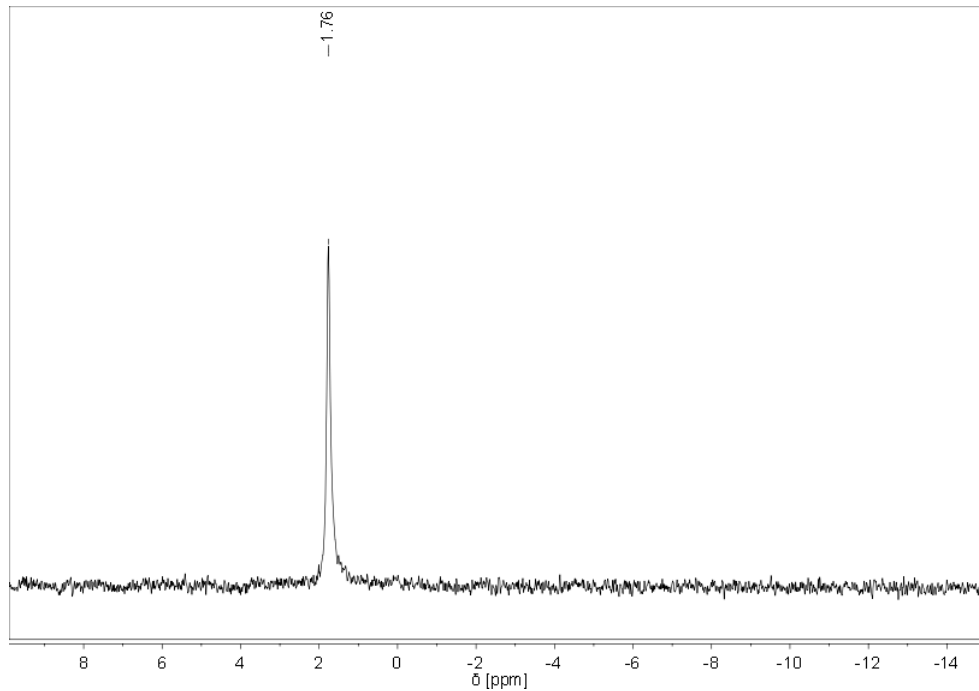


Abbildung 67: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von **4** in C_6D_6

Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 68) werden neben der schwachen Resonanz des Nebenprodukts H_2SnHyp_2 bei 2,76 ppm nur noch die chemischen Verschiebungen von Verbindung **4** beobachtet. Die beiden Hypersilylgruppen erzeugen ein Signal bei 4,17 ppm und die Resonanzen der beiden koordinierten Moleküle Triethylamin sowie Diethylamin treten bei 12,16 ppm [3 C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 14,70 ppm [2 C, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$] und 46,64 ppm [5 C, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$] auf. Die zuletzt genannte chemische Verschiebung wird von den Methylengruppen beider Solvesmoleküle erzeugt.

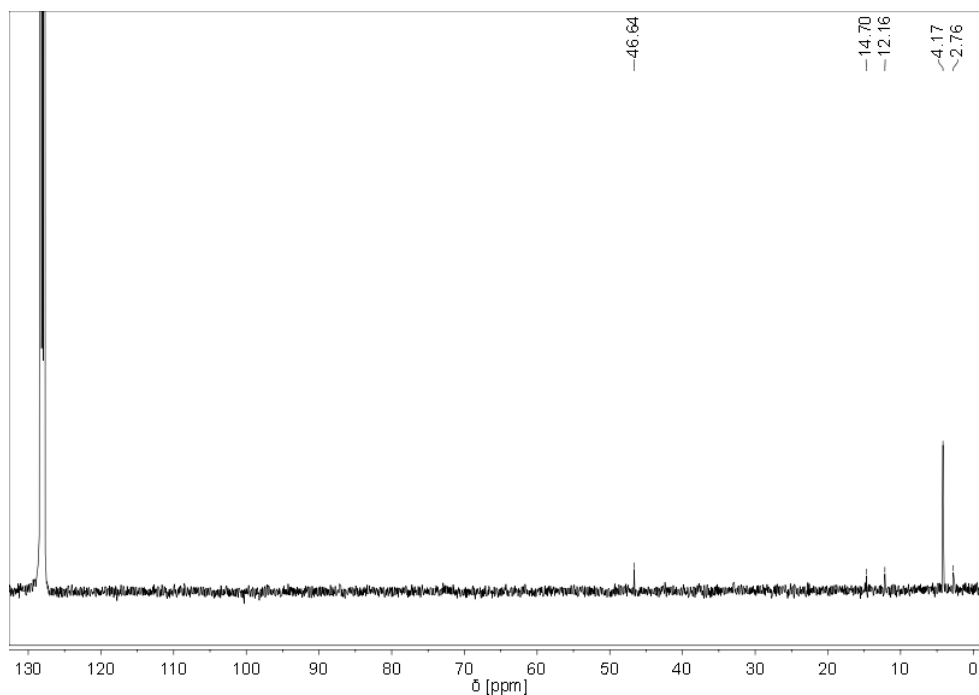


Abbildung 68: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Gleichermaßen zum ^{13}C -NMR-Spektrum treten im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 69) außer dem schwachen Signal von H_2SnHyp_2 bei $-7,42$ ppm noch die Resonanzen von **4** bei $-142,53$ ppm für die zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen und bei $-7,62$ ppm für die peripheren Siliciumatome auf. Das nach unten zeigende Signal bei $-95,09$ ppm ist keiner Verbindung zuzuordnen. Es handelt sich hierbei möglicherweise um ein Artefakt.

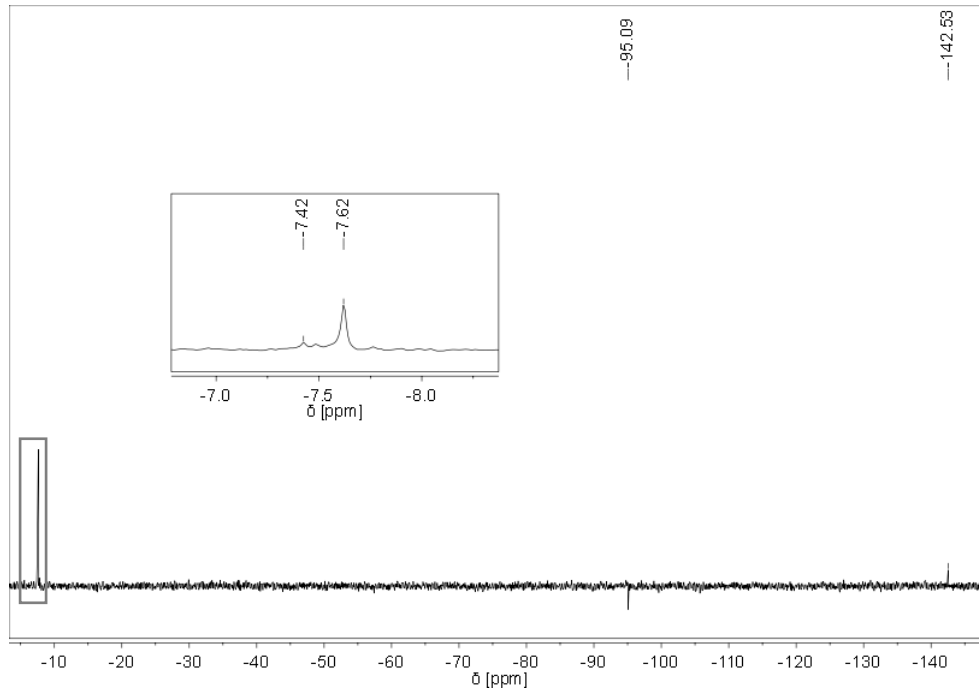


Abbildung 69: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **4** in C_6D_6

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 70) ist aufgrund der relativ niedrigen Probenkonzentration nur ein schwaches Signal bei $-501,50$ ppm sichtbar.

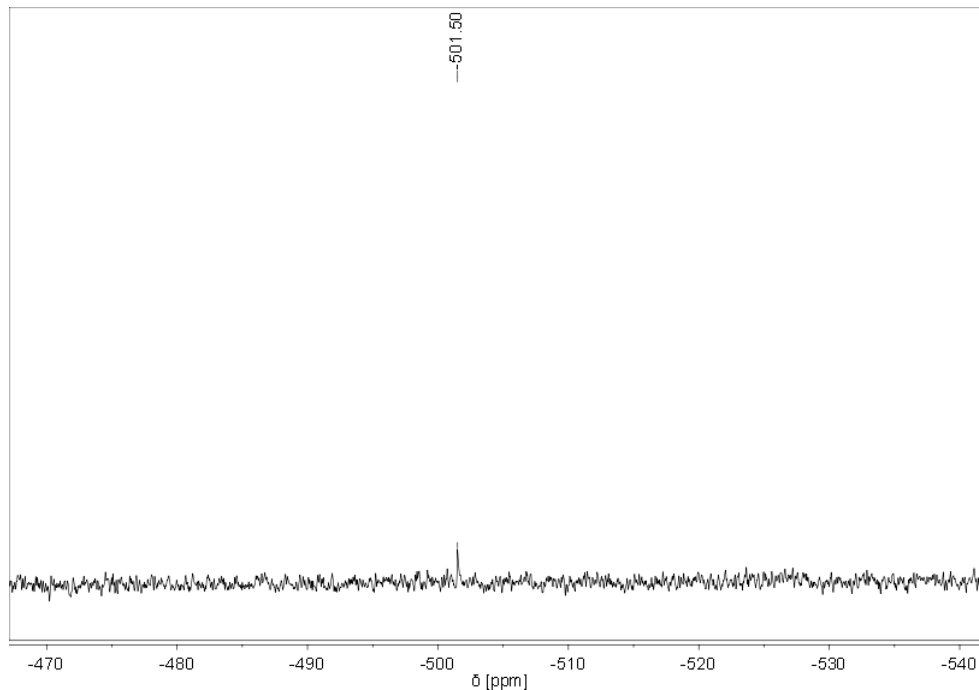


Abbildung 70: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **4** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Um den ausgefallenen, gelben Feststoffs genauer untersuchen zu können, wurde umgekehrt zur vorherigen NMR-Probe versucht, möglichst viel vom Feststoff und wenig von den gebildeten Kristallen für die NMR-Probe zu entnehmen und in Hexadeuterobenzol zu lösen. Die gelbe Lösung liefert ein ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 71), welches zeigt, dass weitestgehend der Feststoff und nur ein Teil der Kristalle mitgenommen wurde. Dies ist anhand des kleineren Signals von Verbindung **4** bei 0,54 ppm im Vergleich zu dem von H_2SnHyp_2 bei 0,36 ppm erkennbar. Durch die Vergrößerung des ^1H -NMR-Spektrums (A) werden auf der linken Seite des Signals bei 3,15 ppm zwei Zinnsatelliten bei 4,66 ppm und 4,73 ppm sichtbar, die aus den direkten Kopplungen zwischen dem ^1H -Kern und den ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kernen stammen. Die beiden Zinnsatelliten auf der rechten Seite des Signals (bei niedrigeren Frequenzen) sind aufgrund der Überlagerung mit anderen Signalen nicht zu sehen. Die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 1208,3 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 1263,0 \text{ Hz}$. Sie liegen damit in der Größenordnung der Kopplungskonstanten anderer Sn(IV)-H-Verbindungen, wie beispielsweise $(^i\text{Bu}_2\text{HSi})\text{Sn}(\text{H})\text{tBu}_2$ ($^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 1204 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 1260 \text{ Hz}$)^[76] und $(^i\text{Pr}_2\text{HSi})\text{Sn}(\text{H})\text{tBu}_2$ ($^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 1228 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 1231 \text{ Hz}$)^[76]. Diese charakteristischen Sn(IV)-H-Kopplungskonstanten aus den $^1J_{\text{H-Sn}}$ -Kopplungen, wie auch das Protonenverhältnis von 54:2 (2xHyp : SnH_2) aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale bei 0,36 ppm und 3,15 ppm sind starke Indizien dafür, dass es sich bei dieser Verbindung um das Nebenprodukt Bis(hypersilyl)stannan(IV) handelt. Ein eindeutiger Beweis, wie beispielsweise eine strukturelle Charakterisierung fehlt allerdings, da keine Kristalle erhalten wurden.

Die anderen, nur intensitätsschwachen Resonanzen sind zum Teil denselben Verbindungen wie in der vorherigen NMR-Probe, z.B. Verbindung **4** sowie N-Ethylethan-1-imin, und anderen bekannten Substanzen, wie beispielsweise Hypersilan, nicht vollständig umgesetztes **X** oder den verwendeten Lösungsmitteln Triethylamin und *n*-Pentan zuzuordnen.

2. Gang der Untersuchungen

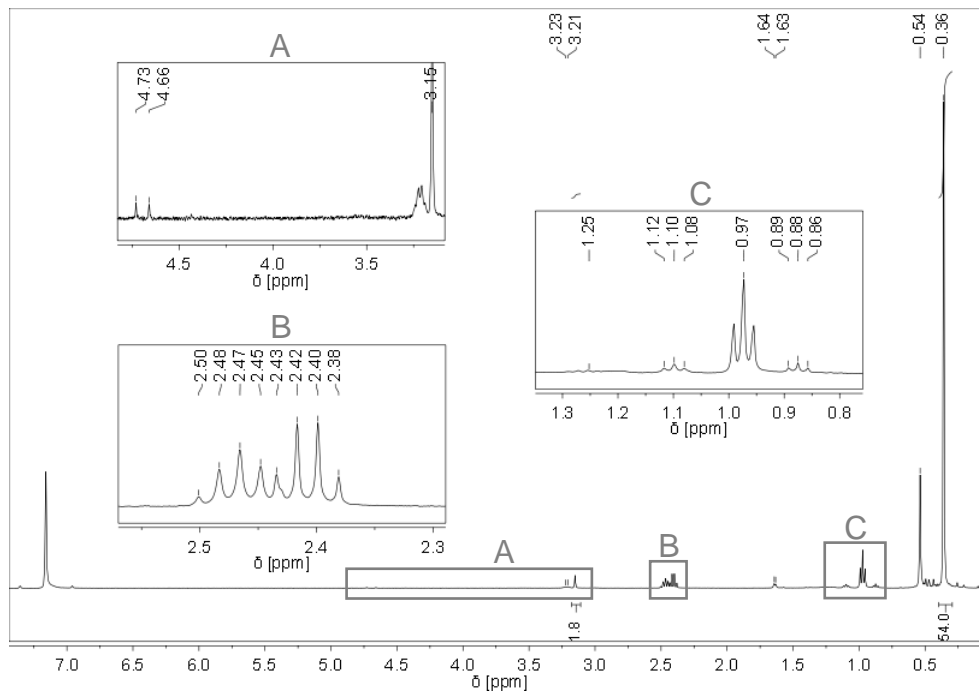


Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom gelben Feststoff in C_6D_6

Aufgrund der geringen Probenkonzentration ist im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 72) nur eine schwache Resonanz bei 2,75 ppm zu sehen, die von beiden Hypersilylgruppen des H_2SnHyp_2 herrührt.

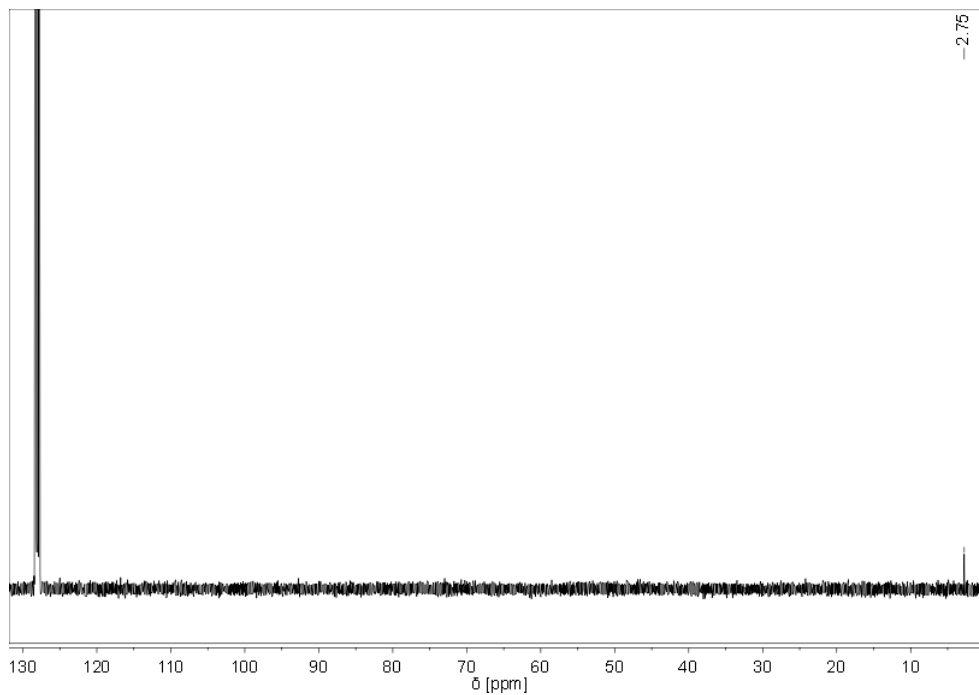


Abbildung 72: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom gelben Feststoff in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 73) zeigt die chemischen Verschiebungen der zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen von H_2SnHyp_2 bei $-127,07$ ppm und der peripheren Siliciumatome bei $-7,42$ ppm. Außerdem tritt erneut das nach unten zeigende, als Artefakt angenommene Signal bei $-95,12$ ppm auf.

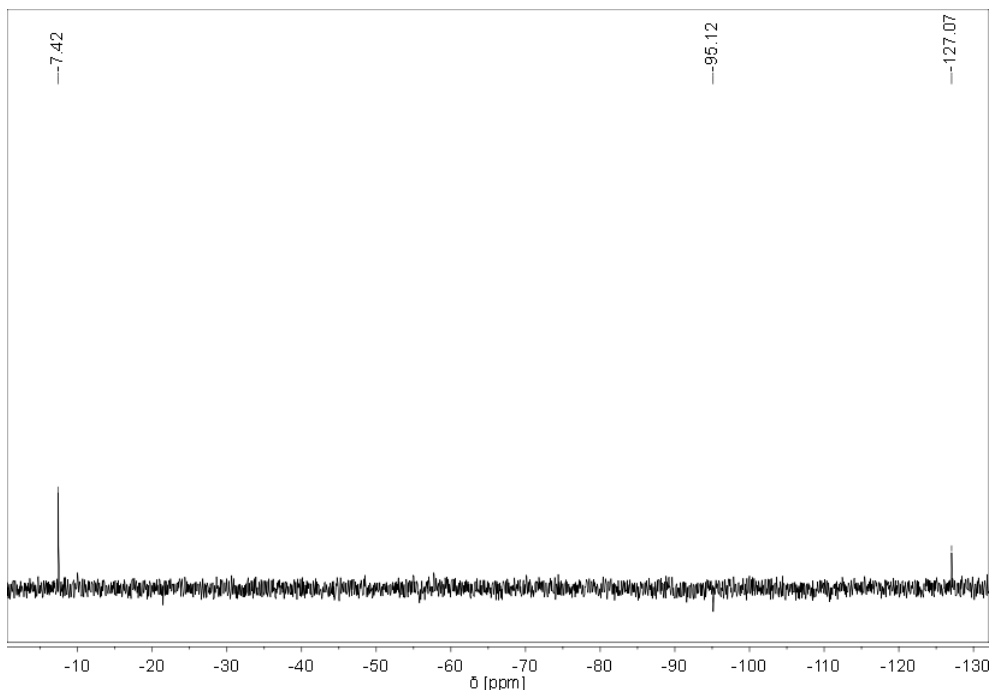


Abbildung 73: ^{29}Si -NMR-Spektrum vom gelben Feststoff in C_6D_6

Um die Existenz von H_2SnHyp_2 eindeutig nachzuweisen, sollte eine Messung der Substanz gelöst in Toluol mit Hilfe der LIFDI-Massenspektrometrie (Liquid Injection Field Desorption Ionization) durchgeführt werden. Diese Methode eignet sich besonders gut für luftempfindliche Verbindungen, da die Probe über eine dünne Kapillare ohne Luftkontakt in das Hochvakuum des Massenspektrometers eingeführt wird. Es wurden mehrere Versuche unternommen, ein Massenspektrum über diese Methode aufzunehmen, allerdings scheiterten alle Bemühungen, da die Probe möglicherweise aufgrund einer ungeeigneten Kapillare in dieser verblieben ist anstatt in die Ionisierungskammer zu gelangen.

Da es, wie bereits oben beschrieben, nicht möglich war, die hellgelben Kristalle vom gelben Feststoff zu isolieren, berechnet sich die Ausbeute von **4** anteilig aus dem auftretenden Protonenverhältnis der beiden Produkte, **4** und Bis(hypersilyl)stannan(IV), welches aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 176 im Anhang) des erhaltenen Gemischs bestimmt wurde. Vor der Entnahme des Feststoffs für diese NMR-Probe wurden die hellgelben Kristalle und der gelbe Feststoff gut durchgemischt, um ein möglichst korrektes Mengenverhältnis beider Verbindungen zueinander ermitteln zu können.

2. Gang der Untersuchungen

Es zeigt sich, dass **4** und Bis(hypersilyl)stannan(IV) im Verhältnis 3:2 vorliegen, was insgesamt zu einer Ausbeute von 50 % d. Th. für Verbindung **4** führt.

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Von den hellgelben, rechteckigen Kristallen konnte einer für die Einkristallstrukturanalyse entnommen werden. Die erhaltenen röntgenkristallographischen Daten bestätigen die Beobachtungen aus der NMR-Spektroskopie und liefern den eindeutigen Beweis für Verbindung **4**.

Es tritt eine Lagefehlordnung beim Zinnatom, dem am Zinn gebundenen Wasserstoffatom und in der Peripherie von einem der beiden Hypersilylreste, also bei den drei Trimethylsilylgruppen, auf, die durch ein Besetzungsverhältnis von 84,1 : 15,9 beschrieben werden kann. Zur Vereinfachung wird nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet, dessen Molekülstruktur in Abbildung 74 dargestellt ist, wobei alle Wasserstoffatome, außer das direkt am Zinn gebundene, zur besseren Übersicht weggelassen wurden. Tabelle 15 zeigt eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **4** und in Tabelle 16 sind ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel dargestellt. Eine vollständige Aufstellung aller Daten, also auch die Strukturparameter des Konformers mit dem niedrigeren Anteil befindet sich in den Tabellen 76 bis 81 im Anhang.

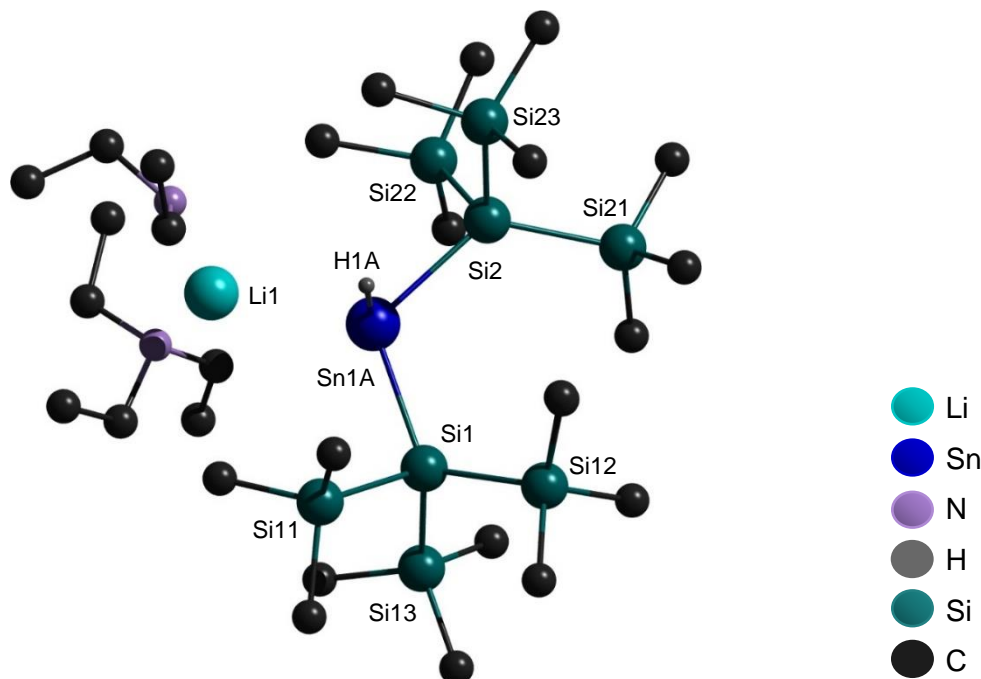


Abbildung 74: Molekülstruktur von Verbindung **4**

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 15: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **4**

Summenformel	C ₂₈ H ₈₁ LiN ₂ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	796,30 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Metrik	a = 19,275(3) Å	α = 90,001(2)°
	b = 13,6631(19) Å	β = 119,750(2)°
	c = 21,182(3) Å	γ = 90,012(2)°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	10279 / 412	
GOF	1,155	
R1	0,0846 / 0,1171	
wR2	0,1571 / 0,1687	

Tabelle 16: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **4**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
Sn(1A)-Li(1)	2,9303(4)	Li(1)-Sn(1A)-H(1A)	101,814(7)
Sn(1A)-H(1A)	1,5161(2)	Li(1)-Sn(1A)-Si(1)	123,0(3)
Sn(1A)-Si(1)	2,6083(3)	Li(1)-Sn(1A)-Si(2)	113,8(3)
Sn(1A)-Si(2)	2,6907(3)	Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	115,88(8)
Si(1)-Si	2,336(3) bis 2,355(4)	H(1A)-Sn(1A)-Si(1)	100,597(7)
Si(2)-Si	2,336(3) bis 2,348(3)	H(1A)-Sn(1A)-Si(2)	94,291(7)
		Si-Si(1)-Si	105,2(2) bis 107,0(1)
		Si-Si(2)-Si	105,34(12) bis 107,77(11)

Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* und in der zugehörigen Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten, die alle identisch sind.

Ähnlich zu den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden weist auch dieses Stannanidanion eine trigonal pyramidale Geometrie mit einem aufgeweiteten Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel von 115,88(8)° aufgrund des sterischen Bedarfs der beiden Hypersilylsubstituenten auf. Durch den räumlichen Anspruch des freien Elektronenpaares am

2. Gang der Untersuchungen

Zinn wird das Wasserstoffatom stärker in Richtung der Hypersilylreste gedrückt, was anhand der erwartungsgemäß verringerten Winkel zwischen Wasserstoff, Zinn und Silicium mit $94,291(7)^\circ$ und $100,597(7)^\circ$ deutlich wird. Diese Annäherung der Substituenten ist aber nur wegen des wesentlich geringeren sterischen Anspruchs des Wasserstoffatoms im Vergleich zum Hypersilylrest möglich.

Anders als bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** ist der negative Ladungsschwerpunkt beim Stannanidanion nicht verschoben, sondern weitestgehend am Zinnatom lokalisiert, da die Unterschiede in den Elektronegativitäten zwischen Zinn und Wasserstoff bzw. Zinn und Silicium nicht so groß sind wie zwischen Zinn und Stickstoff. Aus diesem Grund ist das Lithiumkation, an dem das Triethylamin und das Diethylamin koordinieren, zu keinem der Substituenten verlagert, sondern befindet sich am nächsten zum Zinnatom. Daraus ergeben sich aufgeweitete Lithium-Zinn-Silicium-Winkel von $113,8(3)^\circ$ und $123,0(3)^\circ$, ein kürzerer Zinn-Lithium-Abstand mit $2,9303(4) \text{ \AA}$ und ein relativ großer Lithium-Zinn-Wasserstoff-Winkel mit $101,814(7)^\circ$. Letzterer ist mit 12° bis 21° doch um einiges kleiner als die Lithium-Zinn-Silicium-Winkel, was wiederum bedeutet, dass das Lithiumkation leicht zum Wasserstoffatom geneigt ist.

Die im Stannanid **4** auftretenden Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen liegen mit $2,6083(3)$ und $2,6907(3) \text{ \AA}$ bzw. $2,336(3)$ bis $2,355(4) \text{ \AA}$ im selben Bereich wie die anderer hypersilylsubstituierter Stannanide aus der Literatur und aus dieser Arbeit (s. Kapitel 2.4.2.2, 2.4.2.3 und 2.4.2.4). Es treten demnach keine Unregelmäßigkeiten auf.

Das in der Molekülstruktur auftretende Diethylamin wurde nicht in dieser Form der Umsetzung zugeführt und ist vermutlich durch die Protonierung von überschüssigem Lithiumdiethylamid entstanden. Die Protonen wurden während der Reaktion wahrscheinlich dem Lösungsmittel entwendet, das dafür lithiiert wurde.

IR-spektroskopische Untersuchungen:

Relevante Daten zur Charakterisierung von Verbindung **4** wurden nicht nur über NMR-spektroskopische und röntgenkristallographische Untersuchungen, sondern auch über die Aufnahme eines IR-Spektrums erhalten, denn dieses liefert wichtige strukturabhängige Informationen. Die Absorptionsbanden der Sn-H-Schwingungen sind dabei für die Charakterisierung besonders interessant.

Für die IR-spektroskopische Messung von Verbindung **4** wurde in der Glovebox ein Teil der Kristalle entnommen und zwischen zwei Cäsiumbromid-Platten in Nujol (Paraffinöl) zu einer homogenen, gelben Emulsion verrieben. Die verwendete Menge an Nujol war relativ hoch, so

2. Gang der Untersuchungen

dass im aufgenommenen IR-Spektrum (Abbildung 75) ein Teil der Absorptionsbanden von Nujol die Transmissionsgrenze bei null minimal überschreitet. Für die Zuordnung der relevanten Schwingungsbanden von **4** stellt dies allerdings kein Hindernis dar. Zur Charakterisierung der Intensität der auftretenden Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter. Die auftretenden Schwingungsarten werden mit ν_x = Valenzschwingung ($x = s$ oder as: symmetrisch oder antisymmetrisch) und δ_{def} = Deformationsschwingung abgekürzt.

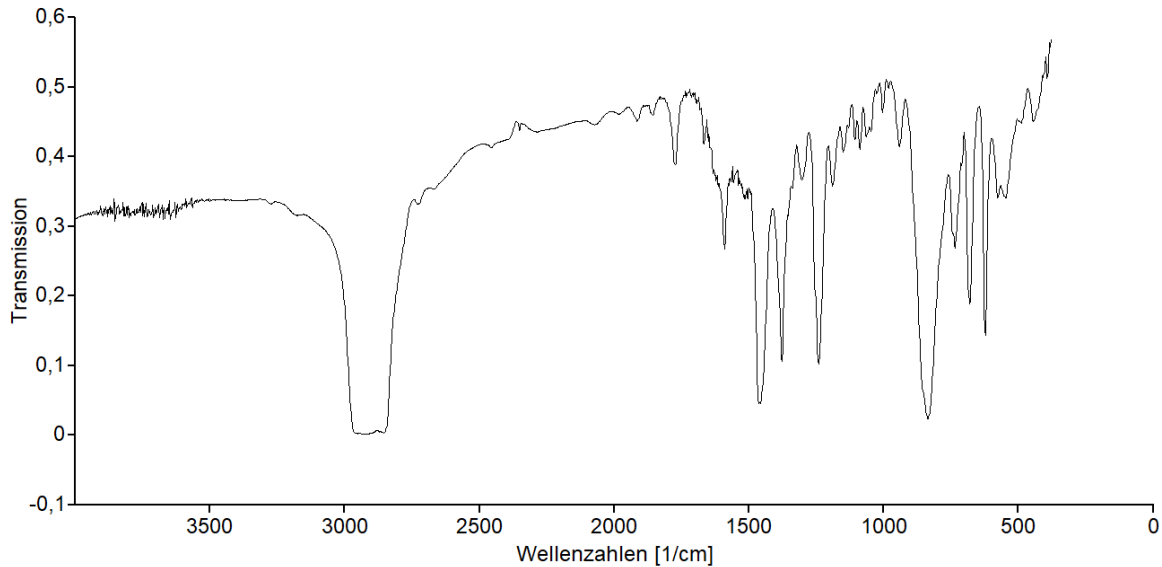


Abbildung 75: IR-Spektrum von Verbindung **4** in Nujol

Die Absorptionsbanden von Nujol, die im erhaltenen IR-Spektrum von Verbindung **4** auftreten, weisen folgende Werte auf:

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 (vw), 3177 (vw), 2926 (vs), 2855 (vs), 2729 (vw), 2670 (vw), 1915 (w), 1856 (w), 1558 (vw), 1539 (vw), 1456 (vs), 1377 (s), 1302 (m), 1242 (s), 623 (m).

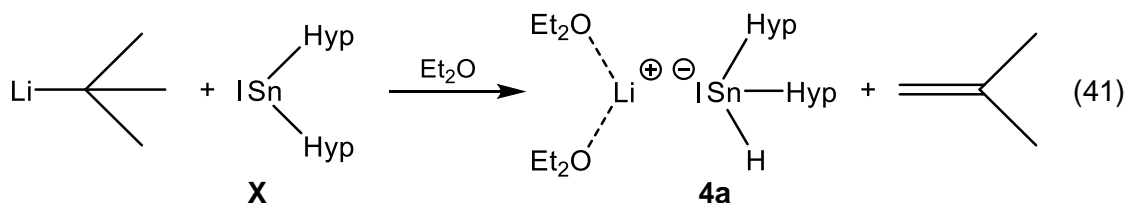
Da die Identifizierung aller Banden nicht möglich war, kann nur ein Teil der restlichen Absorptionsbanden charakteristischen Schwingungen zugeordnet werden:

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3273 (vw), 2457 (vw), 2351 (vw), 2286 (vw), 2072 (vw), 1981 (vw), 1773 (s), 1667 (w), 1589 (m, $\nu_s(\text{Sn-H})$), 1256 (sh, $\delta_{def}(\text{CH}_3)$), [1192 (w), 1150 (vw), 1106 (vw), 1066 (vw), 1046 (vw), 1024 (vw), 1005 (w), 983 (vw), 941 (m), 930 (vw): $\nu_{s/as}(\text{C-C})$ (Et_2O)], 1131 (vw, $\nu_{as}(\text{C-O-C})$ (Et_2O)), 1088 (w, $\delta_{def}(\text{CH}_3)$), 837 (vs, $\delta_{def}(\text{CH}_3)$), 745 (w), 735 (m), 723 (sh), 681 (s, $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$), 577 (m), 548 (m, $\delta_{def}(\text{Sn-H})$), 490 (vw), 446 (w), 393 (w).

2. Gang der Untersuchungen

2.6.2 Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)stannanids · 2 Diethylether (**4a**)

Die Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel bei der Umsetzung von **X** mit **VII** liefert das zu Verbindung **4** nahezu identische Produkt **4a**, das sich nur in der Art des koordinierten Lösungsmittels unterscheidet. Es handelt sich also um dasselbe Lithiumstannanid mit einem am Zinn gebundenen Wasserstoffatom und zwei Hypersilylgruppen, welches zwei koordinierte Moleküle Diethylether ($[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$) statt Triethylamin und Diethylamin enthält. Dieser Reaktion liegt derselbe, in Abbildung 59 dargestellte Reaktionsmechanismus zugrunde wie der in Triethylamin, d.h. **4a** entsteht gleichermaßen über die β -Hydrid-Eliminierung. Diese Verbindung wurde bereits 2003 durch *Franzen*^[47] synthetisiert. Er erhielt sie aus der Umsetzung vom Stannyle **X** mit *tert*-Butyllithium in Diethylether (Gleichung (41)), auch hier als Folge einer unerwarteten β -Hydrid-Eliminierung.



Für die Reaktion von **X** mit **VII** in Diethylether wurden beide Edukte separat voneinander unter Lichtausschluss vorgelegt, auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und jeweils mit kaltem Diethylether versetzt. Es bildeten sich eine braunschwarze und eine milchig-trübe, farblose Suspension. Um eine 1:1-Umsetzung zu erzielen, wurde der benötigte Anteil der farblosen Suspension entnommen und bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ zur braunschwarzen Suspension zugetropft. Die Suspension wurde 20 Minuten bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$, 40 Minuten bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und 25 Minuten bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei in dieser Zeit eine Farbänderung zu orangebraun auftrat. Die trübe Lösung wurde etwas eingeeengt, ein Teil für eine NMR-Probe entnommen und weiter eingeeengt bis eine ölige, orangebraune Lösung übrigblieb. Es wurde *n*-Pentan hinzugefügt, erneut der Lösungsmittelanteil im dynamischen Vakuum verringert und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach ca. acht Wochen war etwas kristalliner Feststoff zu beobachten, der durch leichte Handwärme wieder gelöst wurde. Nach einer Stunde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Produkt **4a** in Form von hellgelben, nadelförmigen Kristallen erhalten.

Franzen^[47] charakterisierte **4a** sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenkristallographisch. In dieser Arbeit konnte der einzige Nachweis für diese Verbindung nur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie erbracht werden, da es nicht gelungen ist, die wenigen nadelförmigen Kristalle weiter zu isolieren, um von dem reinen Stannanid **4a** NMR-Spektren aufnehmen zu können. Dies ist aber nicht gravierend, da die NMR-spektroskopischen Daten von **4a** bereits durch *Franzen*^[47] literaturbekannt sind und daher trotzdem für einen Vergleich

2. Gang der Untersuchungen

mit Verbindung **4** verwendet werden können. Durch die Entnahme eines Teils der Reaktionslösung vor weiterer Entfernung des Lösungsmittels und vor der Zugabe von *n*-Pentan (s.o.) konnten zumindest NMR-spektroskopische Daten erhalten werden, die Aussagen über den möglichen Reaktionsverlauf zulassen.

Die gescheiterte Isolierung der Kristalle ist außerdem der Grund, warum keine Angabe über die Ausbeute von **4a** bei dieser Reaktion gemacht werden kann.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Der entnommene Teil der Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen gegeben, das Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend der verbliebene braune Feststoff in Hexadeuterobenzol gelöst (braune Lösung). Von dieser NMR-Probe wurden ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildung 76 und 77), jedoch leider kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

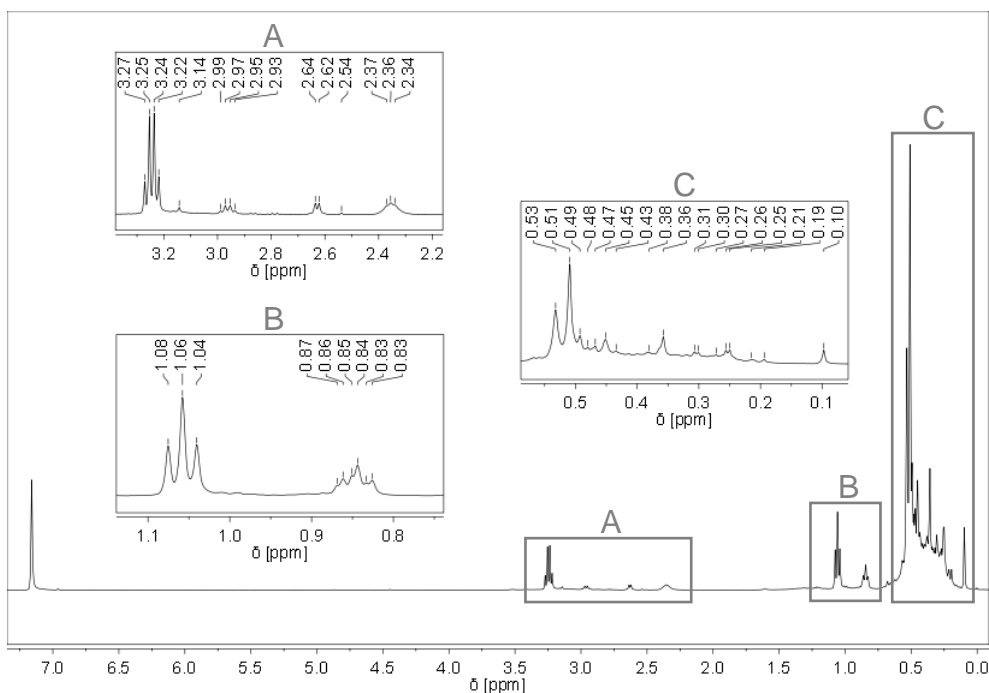


Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

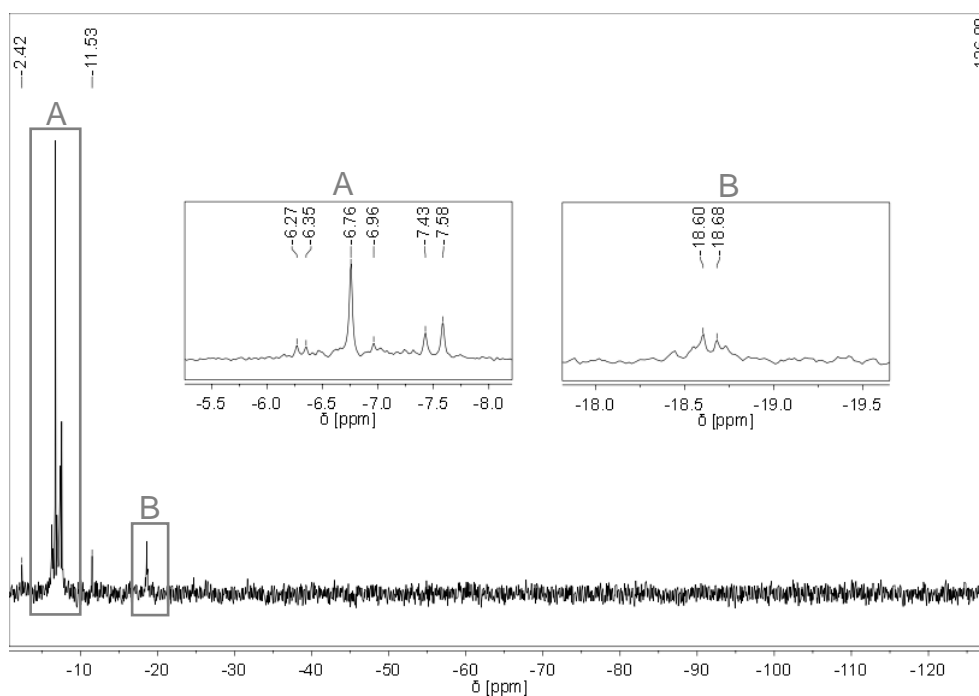


Abbildung 77: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

In beiden NMR-Spektren ist eine große Anzahl an Signalen zu sehen, die so dicht beieinanderliegen, dass im unteren Bereich der Resonanzen diese zu einem breiten Signal überlagern. Oberhalb sind die Spitzen der Resonanzen erkennbar und darunter sind möglicherweise noch andere Resonanzen verborgen.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten viele chemische Verschiebungen vor allem im Resonanzbereich von 0,30 ppm bis 0,53 ppm und im ^{29}Si -NMR-Spektrum im Resonanzbereich von $-6,27$ ppm bis $-7,58$ ppm auf und deuten auf zahlreiche, verschiedene silylhaltige Verbindungen hin. Es kann nur ein Teil der Resonanzen bekannten Substanzen zugeordnet werden. Die restlichen Signale bleiben ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen unbekannt. Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Verbindungen ist wie in Kapitel 2.6.1 davon auszugehen, dass verschiedene Nebenreaktionen stattgefunden haben. Fraglich ist, ob durch die Verwendung von Diethylether statt Triethylamin die gleichen und / oder andere Reaktionen aufgetreten sind. Zu Beginn von Kapitel 2.6 wurde erwähnt, dass die drei Verbindungen $\text{Li}[\text{SnHyp}_2\text{NEt}_2]$, $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ und H_2SnHyp_2 in fast allen Reaktionslösungen zu beobachten sind. Dies trifft auch hier zu. So können die beiden Stannanide und das Stannan anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen (s. Kapitel 2.6.1) identifiziert werden, die in Tabelle 17 zusammengefasst sind. Diese Substanzen wurden gleichermaßen durch Addition, β -Hydrid-Eliminierung bzw. β -Hydrid-Eliminierung mit teilweiser Protonierung erhalten. Prinzipiell finden demnach in Diethylether dieselben Reaktionen wie in Triethylamin statt. Es ist aber denkbar, dass auch noch weitere Nebenreaktionen auftreten, wie beispielsweise eine Etherspaltung, die in

2. Gang der Untersuchungen

Triethylamin nicht möglich ist. Genauere Untersuchungen hierzu wurden allerdings nicht vorgenommen, da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Tabelle 17: NMR-spektroskopische Daten der in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen

Substanz	¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)
	Hyp	andere	Hyp
H ₂ SnHyp ₂	0,36	3,14	-126,90 -7,42
evtl. Li[SnHyp ₂ NEt ₂]	0,51	evtl. 0,84 (t) evtl. 2,36 (qi)	nicht sichtbar -6,76
Li[Sn(H)Hyp ₂]	0,53	nicht sichtbar	nicht sichtbar -7,58

Die NMR-spektroskopischen Daten von *Franzen*⁴⁷¹ können genutzt werden, um den angestrebten Vergleich zwischen **4** und **4a** angehen zu können. Hierfür werden nur die chemischen Verschiebungen des Stannanids ohne die der koordinierten Solvensmoleküle betrachtet, die in Tabelle 18 zu finden sind.

Tabelle 18: NMR-spektroskopische Daten von **4** und *Franzens*⁴⁷¹ Stannanid (**4a**)

	4	4a
¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)	0,53 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) 1,31 (-SnH)	0,52 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) 1,33 (-SnH)
⁷ Li-NMR-Spektrum: δ (ppm)	1,76	0,39
¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)	4,17 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	4,1 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-142,53 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -7,62 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-142,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂) -7,8 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₂)
¹¹⁹ Sn-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-501,50	707

Die direkte Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten zeigt, dass ein anderes, am Lithiumkation koordiniertes Solvens offenbar keinen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen in den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren hat, da diese für beide Verbindungen nahezu identisch sind. Anders ist es hingegen bei den Resonanzen in den ⁷Li- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren, in denen der Unterschied zum Teil massiv ist.

Die zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschobene chemische Verschiebung des Lithiumatoms in Verbindung **4a** resultiert aus einer verstärkten Abschirmung und deutet somit

2. Gang der Untersuchungen

auf eine lokal höhere Elektronendichte hin. Dies ist jedoch widersprüchlich, da die beiden koordinierten Moleküle Diethylether im Vergleich zum Triethylamin und Diethylamin aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der des Stickstoffs die Elektronendichte am Lithiumatom verringern sollten. Eine Erklärung für den unerwartet gegensätzlichen Trend konnte allerdings bisher nicht gefunden werden.

Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen in den ^{119}Sn -NMR-Spektren ist mit 1208,5 ppm unrealistisch hoch, denn die Auswirkungen anderer, am Lithiumkation koordinierter Solvensmoleküle können nicht so enorm sein. Fraglich ist daher, ob das von *Franzen*^[47] gemessene Signal tatsächlich bei +707 ppm oder möglicherweise bei -707 ppm lag. Die negative Resonanz wäre zwar kleiner als die von Verbindung **4** und würde somit denselben gegensätzlichen Trend wie im ^7Li -NMR-Spektrum aufweisen, wäre aber noch eher denkbar. Möglicherweise war die von *Franzen*^[47] gemessene chemische Verschiebung aber auch kein richtiges Signal, weil er in seiner Arbeit das Signal als sehr breit bezeichnet. Da das zugehörige ^{119}Sn -NMR-Spektrum jedoch in der Arbeit fehlt, kann hierzu keine eindeutige Aussage gemacht werden. Grundsätzlich wird im Vergleich zu den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden eine kleinere Resonanzfrequenz, also kleiner als 44,32 ppm (s. Kapitel 2.4.2.4), erwartet, da die Elektronendichte am Zinnatom in den Verbindungen **4** und **4a** höher sein sollte als in den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden. Grund hierfür ist die weitaus geringere Elektronegativität des am Zinn gebundenen Wasserstoffatoms im Vergleich zu der des Stickstoffatoms der am Zinn gebundenen NH_2 -Gruppe. Prinzipiell macht daher die negative Resonanzfrequenz von Verbindung **4** bei -501,50 ppm mehr Sinn als die positive Resonanzfrequenz von *Franzen*^[47] für Verbindung **4a** bei +707 ppm.

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die Einkristallstrukturanalyse eines hellgelben, nadelförmigen Kristalls liefert die Molekülstruktur von Verbindung **4a**, die erwartungsgemäß gleich zu der von *Franzen*^[47] ist. In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten, von denen jeweils vier identisch sind, d.h. es liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle vor. Es tritt eine Lagefehlordnung auf, die sich bei beiden Zinnatomen, bei beiden Ethylgruppen eines koordinierten Diethylethers und in der Peripherie von zwei Hypersilylresten bemerkbar macht.

Da bei der Röntgenbeugung das Streuvermögen proportional zur Anzahl der Elektronen und somit zur Ordnungszahl ist, ist die Lokalisierung des sehr leichten Wasserstoffatoms im Allgemeinen ungenau. Dies gilt insbesondere in Gegenwart schwererer Atome, weil die minimale Streuung des Wasserstoffatoms überlagert werden kann und folglich nicht sichtbar ist. Ist die Qualität des vermessenen Kristalls extrem gut, lässt sich die Position des Wasserstoffatoms zwar bestimmen, allerdings nur mit einer relativ großen Unsicherheit. Leider war die Qualität des vermessenen Kristalls ebenso wie die von *Franzens*^[47] Kristall nicht

2. Gang der Untersuchungen

ausreichend, um die ungefähre Position des Wasserstoffatoms bestimmen zu können. Aus diesem Grund fehlen in beiden symmetrieanhängigen Molekülen der in Abbildung 78 dargestellten Molekülstruktur von Verbindung **4a** die an den Zinnatomen gebundenen Wasserstoffatome und es können keine Angaben zu Bindungslängen und -winkel hinsichtlich dieses Wasserstoffatoms gemacht werden. Die übrigen Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

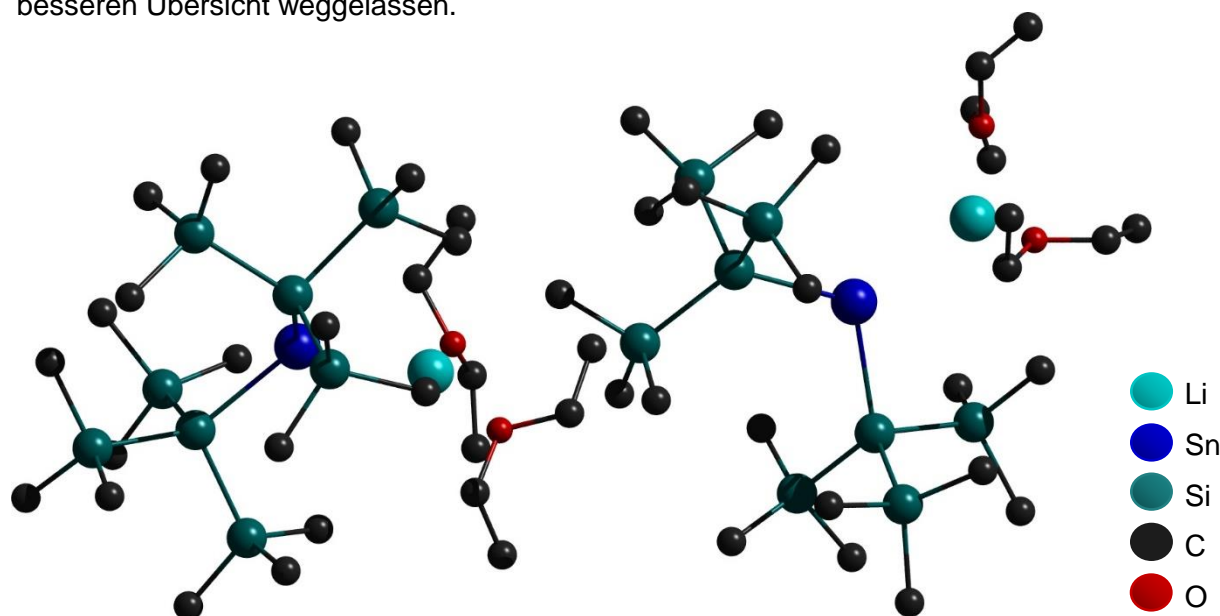


Abbildung 78: Molekülstruktur von Verbindung **4a**

Die Molekülstruktur von Verbindung **4a** wurde in *Franzens*^[47] Arbeit ausführlich beschrieben und mit anderen, sehr ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen verglichen, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird. Außerdem ist aufgrund der Literaturbekanntheit eine vollständige Aufstellung der zugehörigen röntgenkristallographischen Daten durch Tabellen im Anhang nicht notwendig. Im Folgenden soll lediglich eine kurze Gegenüberstellung der Verbindungen **4** und **4a** erfolgen, wofür eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **4a** in Tabelle 19 und ausgewählte Abstände und Winkel von beiden Verbindungen in Tabelle 20 ausreichen. Da sich die zwei symmetrieanhängigen Moleküle nicht signifikant unterscheiden, genügen die Daten von einem der beiden Moleküle, wobei nur das lagefehlgeordnete Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet wird.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 19: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **4a**

Summenformel	C ₂₆ H ₇₅ LiO ₂ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	770,21 g/mol	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Metrik	a = 19,1977(4) Å	α = 90°
	b = 21,0482(5) Å	β = 90°
	c = 23,4792(5) Å	γ = 90°
Formeleinheit	8	

Tabelle 20: Röntgenkristallographische Daten von **4** und *Franzens*^[47] Stannanid (**4a**)

	4	4a
Abstände in Å		
Zinn-Lithium	2,9303(4)	2,9131(1)
Zinn-Silicium	2,608(2) und 2,691(3)	2,6342(0) und 2,647(3)
Silicium-Silicium	2,336(3) bis 2,355(4)	2,3061(0) bis 2,3825(0)
Winkel in °		
Lithium-Zinn-Silicium	113,8(3) und 123,0(3)	116,596(2) und 118,073(1)
Silicium-Zinn-Silicium	115,88(8)	116,819(1)

Da keine genauen Angaben hinsichtlich des am Zinn gebundenen Wasserstoffatoms vorhanden sind (s.o.), beschränkt sich der Vergleich auf die wenigen Daten in Tabelle 20. Im Gegensatz zu den Bindungslängen beider Verbindungen, die sich nur um wenige Picometer unterscheiden, ist die Differenz bei den Bindungswinkeln zum Teil etwas größer. Während die Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel moderat differieren (1°), liegt der Unterschied bei den Lithium-Zinn-Silicium-Winkeln bei 3° bis 5°. Außerdem fällt auf, dass innerhalb der Verbindungen **4** bzw. **4a** die jeweiligen Lithium-Zinn-Silicium-Winkel untereinander einmal um 9,2° bzw. einmal um 1,5° verschieden sind. In Verbindung **4a** neigt demnach das Lithiumkation weitaus stärker zu einer der beiden Hypersilylgruppen, was aus der räumlichen Abstoßung zwischen dem Lithiumkation und einer gegenüberliegenden Trimethylsilylgruppe des jeweiligen Hypersilylrestes resultiert.

2. Gang der Untersuchungen

2.6.3 Verwendung von MTBE als Lösungsmittel – Darstellung des Kalium-bis(hypersilyl)stannanids · 3 MTBE (5)

Für die Umsetzung von **X** mit **VII** in MTBE wurden beide Edukte zusammen unter Lichtausschluss vorgelegt, auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE zugegeben. Die braunschwarze Suspension wurde sechs Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei in dieser Zeit eine Farbänderung über rötlich braun bis hin zu orangebraun auftrat. Bevor die Lösung im dynamischen Vakuum bis zu einem öligen, braunen Rückstand eingengt wurde, wurde ein kleiner Teil der Lösung für eine NMR-Probe entnommen. Der Rückstand wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach 4 Monaten konnten wenige farblose, rautenförmige Kristalle erhalten werden, bei denen es sich laut Einkristallstrukturanalyse um das unerwartete Produkt **5** handelt, also um das Kaliumderivat mit einem am Zinn gebundenen Wasserstoffatom und zwei Hypersilylgruppen, welches drei koordinierte Moleküle MTBE enthält.

Ausgehend von den erhaltenen Verbindungen **4** bzw. **4a** aus den vorherigen Umsetzungen von **X** mit **VII** in Triethylamin bzw. Diethylether wurde auch in diesem Fall die Bildung einer nahezu identischen Verbindung erwartet, also dasselbe Lithiumstannanid mit zwei koordinierten Molekülen MTBE.

Fraglich ist, woher das Kaliumkation stammt, obwohl wie in den vorherigen Umsetzungen nur **X** und **VII** verwendet wurde. Die Tatsache, dass nur wenige Kristalle von Verbindung **5** entstanden sind, deutet daraufhin, dass kaum Kaliumkationen im Reaktionsgemisch vorhanden waren, weshalb diese vermutlich von einer Verunreinigung in den Edukten herrühren. Verbindung **VII** sollte frei von Kaliumkationen sein, da bei der Synthese keinerlei kaliumhaltige Substanzen zum Einsatz kamen (s. Kapitel 2.2.5). Anders ist es hingegen bei **X**, welches aus der Darstellung nicht nur potenziell noch das kaliumhaltige, nicht vollständig umgesetzte Edukt **III**, sondern auch das bei der Reaktion entstandene, nicht restlos entfernte Nebenprodukt Kalium-bis(trimethylsilyl)amid enthalten könnte (s. Kapitel 2.2.7). Einige Lithiumkationen im entstandenen $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ könnten somit gegen die vorhandenen Kaliumkationen ausgetauscht worden sein, was folglich zur Bildung und Kristallisation von Verbindung **5** geführt hat.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Da es nicht möglich war, die wenigen Kristalle von der restlichen, öligen Lösung zu isolieren, konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung **5** durchgeführt werden. Die einzigen NMR-spektroskopischen Daten, die erhalten werden konnten, waren die der Substanzen in der Reaktionslösung. Für diese NMR-Probe wurde der entnommene Teil

2. Gang der Untersuchungen

der Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen gegeben, das Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend der verbliebene braune Feststoff in Hexadeuterobenzol gelöst (braune Lösung).

In den Abbildungen 79 und 80 sind die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren dargestellt. Leider wurde es versäumt ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen. Da jedoch aus den vorherigen Umsetzungen die chemischen Verschiebungen immer wiederkehrender Verbindungen, wie beispielsweise $\text{Li}[\text{SnHyp}_2\text{NEt}_2]$, $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ und H_2SnHyp_2 bekannt sind, können diese auch ohne die Resonanzen des ^{13}C -NMR-Spektrums zugeordnet werden.

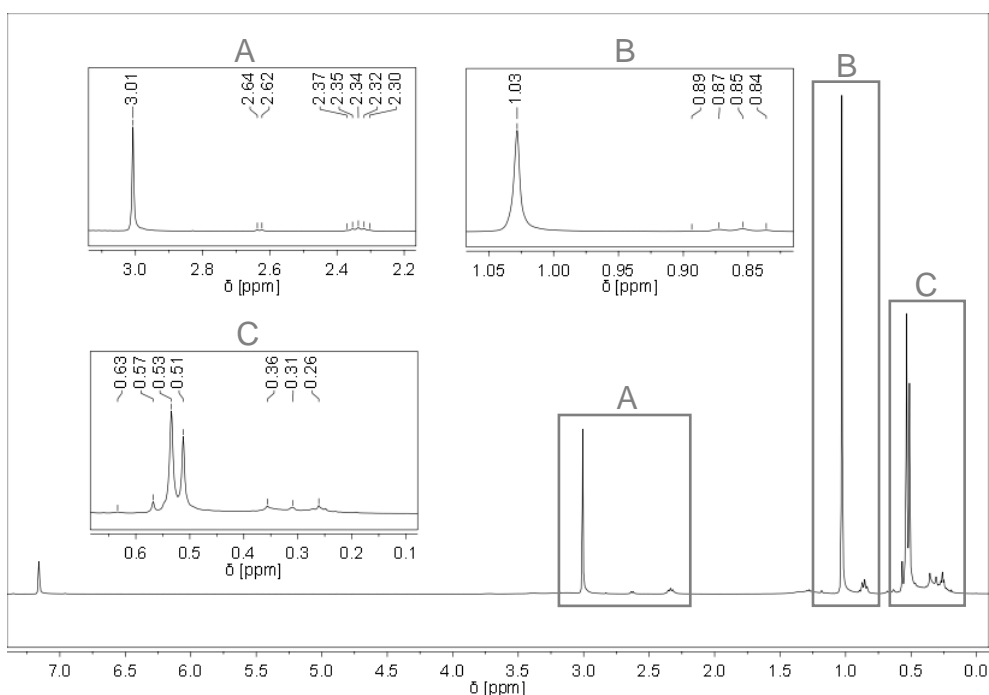


Abbildung 79: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

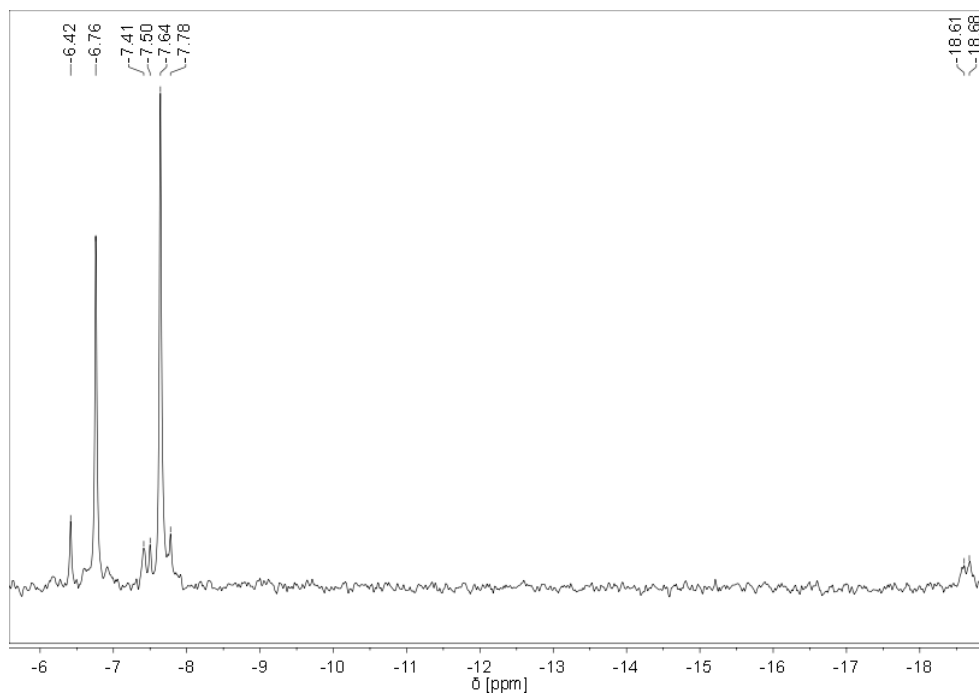


Abbildung 80: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

Obwohl es sich um eine NMR-Probe der Reaktionslösung handelt, ist die Anzahl der auftretenden Signale relativ gering, wodurch die NMR-Spektren im Vergleich zu denen der vorherigen Umsetzungen ziemlich übersichtlich sind. Die Resonanzen, die aus der Literatur oder den bisherigen Ergebnissen bekannt sind, können den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden und sind in Tabelle 21 aufgeführt. Die restlichen Signale können nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen zugeordnet werden, weshalb diese unbekannt bleiben.

Tabelle 21: NMR-spektroskopische Daten der in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen

Substanz	^1H -NMR-Spektrum: δ (ppm)		^{29}Si -NMR-Spektrum: δ (ppm)
	Hyp	andere	Hyp
HHyp	0,26	nicht sichtbar	nicht sichtbar
H_2SnHyp_2	0,36	3,18	nicht sichtbar -7,41
evtl. $\text{Li}[\text{SnHyp}_2\text{NEt}_2]$	0,51	evtl. 0,85 (t) evtl. 2,34 (qi)	nicht sichtbar -6,76
$\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$	0,53	nicht sichtbar	nicht sichtbar -7,64
MTBE	-	1,03 3,01	-

2. Gang der Untersuchungen

Diese NMR-Spektren zeigen, dass scheinbar doch wie aus den vorherigen Umsetzungen erwartet, wieder die bekannten Produkte der Addition ($\text{Li}[\text{SnHyp}_2\text{NEt}_2]$), der β -Hydrid-Eliminierung ($\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$) bzw. der β -Hydrid-Eliminierung mit teilweiser Protonierung (H_2SnHyp_2) entstanden sind. Demnach treten in MTBE dieselben Reaktionen wie in Triethylamin und Diethylether auf. Allerdings fällt auf, dass der Anteil an H_2SnHyp_2 um einiges geringer ist, also weniger $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ protoniert wird. Dies liegt höchstwahrscheinlich an der Struktur des MTBE, da eine Deprotonierung in α -Stellung an der vorliegenden Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppe erschwert bzw. unmöglich ist.

Durch die längere Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte dann vermutlich der oben angesprochene Austausch einiger Lithiumkationen gegen Kaliumkationen in $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ stattfinden und zusammen mit dem koordinierten MTBE ist Verbindung **5** schließlich auskristallisiert.

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Aus den röntgenkristallographischen Untersuchungen eines farblosen, rautenförmigen Einkristalls wurde die Molekülstruktur von Verbindung **5** erhalten. Da das Zinnatom und das am Zinn gebundene Wasserstoffatom bzw. die drei MTBE-Moleküle eine Lagefehlordnung aufweisen, die sich durch zwei verschiedene Lagen mit Anteilen von 79,2 % und entsprechend 20,8 % bzw. 58,6 % und entsprechend 41,4 % äußert, wird zur Vereinfachung nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 81 dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome, außer das direkt am Zinn gebundene, zur besseren Übersicht weggelassen wurden. Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **5** sind Tabelle 22 zu entnehmen. Tabelle 23 zeigt ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ und in den Tabellen 82 bis 87 im Anhang sind alle Daten, einschließlich die des Konformers mit dem niedrigeren Anteil, vollständig aufgelistet.

2. Gang der Untersuchungen

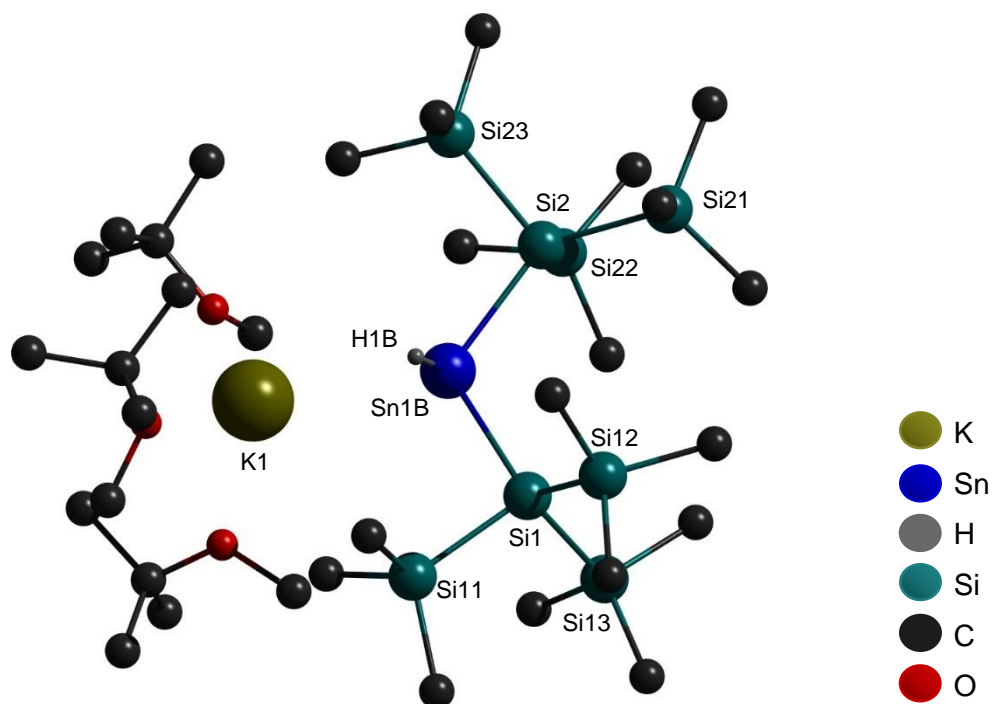


Abbildung 81: Molekülstruktur von Verbindung 5

Tabelle 22: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 5

Summenformel	C ₃₃ H ₉₁ KO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	918,56 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	
Metrik	a = 20,952(4) Å b = 14,211(3) Å c = 18,972(4) Å	α = 90° β = 92,788(6)° γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	13414 / 588	
GOF	1,037	
R1	0,0808 / 0,1643	
wR2	0,1820 / 0,2138	

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 23: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **5**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
Sn(1B)-K(1)	3,6521(6)	K(1)-Sn(1B)-H(1B)	104,964(7)
Sn(1B)-H(1B)	1,9073(4)	K(1)-Sn(1B)-Si(1)	121,938(7)
Sn(1B)-Si(1)	2,628(3)	K(1)-Sn(1B)-Si(2)	116,591(7)
Sn(1B)-Si(2)	2,636(3)	Si(1)-Sn(1B)-Si(2)	115,402(7)
Si(1)-Si	2,326(3) bis 2,359(3)	H(1B)-Sn(1B)-Si(1)	79,530(7)
Si(2)-Si	2,335(3) bis 2,348(3)	H(1B)-Sn(1B)-Si(2)	109,885(8)
		Si-Si(1)-Si	103,46(10) bis 109,28(11)
		Si-Si(2)-Si	106,40(10) bis 108,62(10)

Gleichermaßen zu Verbindung **4** kristallisiert **5** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und die zugehörige Elementarzelle enthält vier identische Formeleinheiten.

Das Stannanidanion von Verbindung **5** besitzt ebenso wie das von **4** eine trigonal pyramidale Geometrie mit einem ähnlich aufgeweiteten Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel von $115,402(7)^\circ$. Die erwartungsgemäß verringerten Winkel zwischen Wasserstoff, Zinn und Silicium treten auch diesem Fall auf, sind mit $79,530(7)^\circ$ und $109,885(8)^\circ$ jedoch zum Teil erheblich kleiner als in **4**. Das Wasserstoffatom neigt demnach stärker zu einer der beiden Hypersilylgruppen.

Da das Stannanidanion in **5** dieselben Substituenten besitzt wie das in **4**, ist der negative Ladungsschwerpunkt weitestgehend am Zinnatom lokalisiert. Demnach befindet sich das Kaliumkation, an dem drei Moleküle MTBE koordinieren, am nächsten zum Zinnatom. Als Folge dieses Umstands sind im Vergleich zu Verbindung **2** beispielsweise erneut aufgeweitete Kalium-Zinn-Silicium-Winkel von $116,591(7)^\circ$ und $121,938(7)^\circ$ sowie ein kürzerer Zinn-Kalium-Abstand mit $3,6521(6)$ Å zu beobachten. Der relativ große Kalium-Zinn-Wasserstoff-Winkel ist mit $104,964(7)^\circ$ 12° bis 17° kleiner als die Kalium-Zinn-Silicium-Winkel, was erneut für eine leichte Neigung des Kaliumkations zum Wasserstoffatom spricht.

Die Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen von Verbindung **5** zeigen keine Unregelmäßigkeiten, denn sie liegen mit $2,628(3)$ und $2,691(3)$ Å bzw. $2,326(3)$ bis $2,359(3)$ Å im selben Bereich wie die von Verbindung **4** und somit auch im Bereich anderer hypersilylsubstituierter Stannanide aus der Literatur und aus dieser Arbeit (s. Kapitel 2.4.2.2, 2.4.2.3 und 2.4.2.4).

2. Gang der Untersuchungen

2.6.4 Verwendung von Toluol als Lösungsmittel

Für die Umsetzung von **X** mit **VII** in Toluol wurden beide Edukte separat voneinander unter Lichtausschluss vorgelegt, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und jeweils mit kaltem Toluol versetzt. Es bildeten sich eine braunschwarze und eine milchig-trübe, farblose Suspension, die miteinander vermengt wurden. Die Suspension wurde dreieinhalb Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und etwas im dynamischen Vakuum eingeeengt, wobei in dieser Zeit eine Farbänderung zu rotbraun auftrat. Ein kleiner Teil der trüben Lösung wurde für eine NMR-Probe entnommen und die Lösung weiter eingeeengt bis wenige, kleine Nadeln am Kolbenrand zu sehen waren. Nach einiger Zeit bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ waren die Kristalle jedoch verschwunden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Der entnommene Teil der Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen gegeben, das Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend der verbliebene braune Feststoff in Hexadeuterobenzol gelöst (braune Lösung). Es wurden ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 82 und 83), jedoch kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

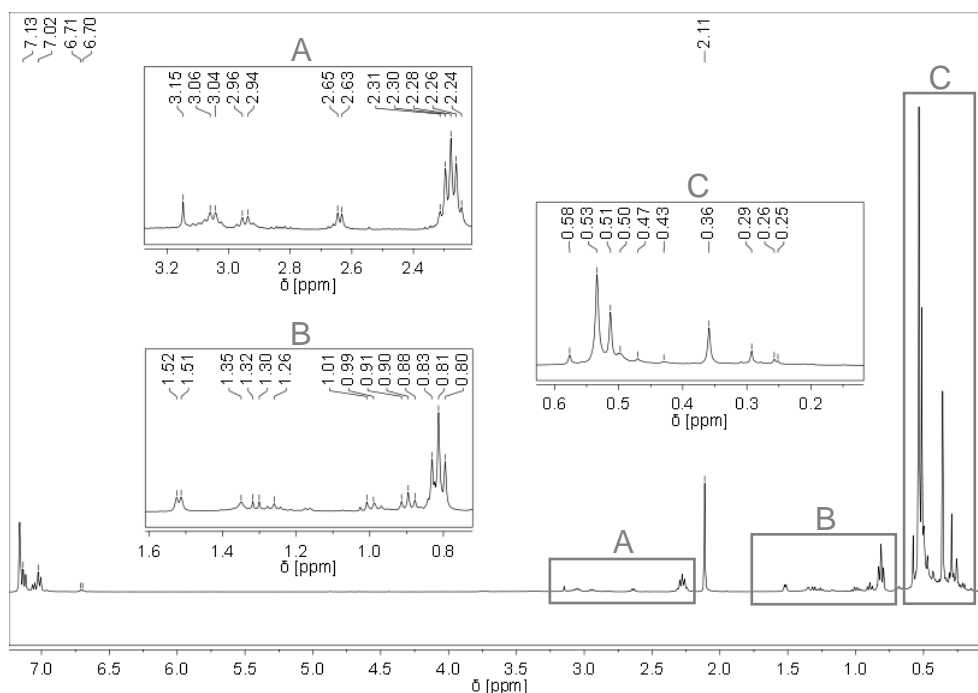


Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

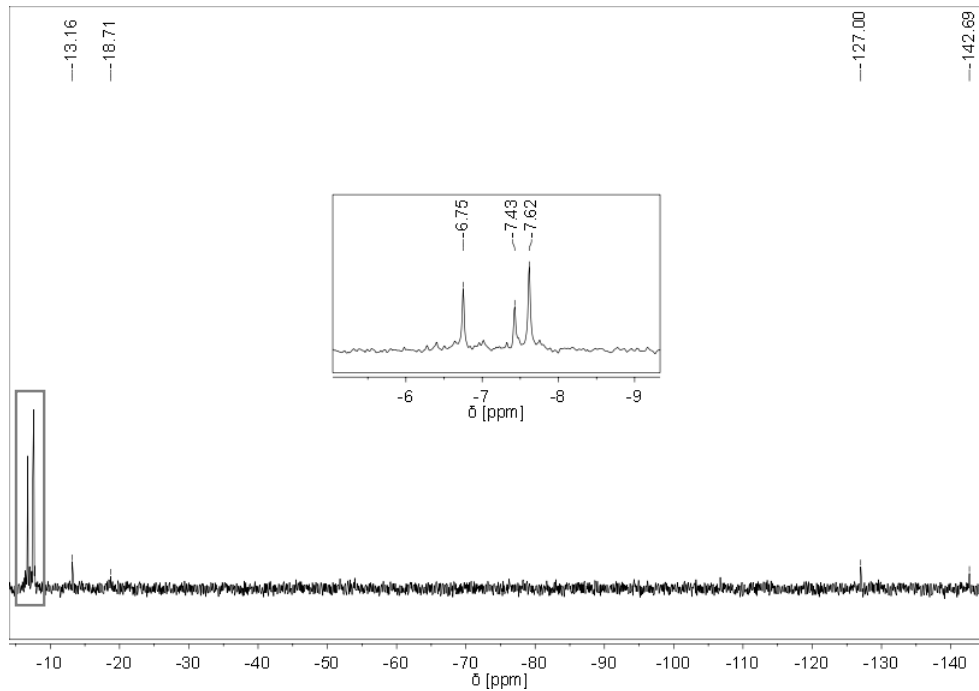


Abbildung 83: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

In beiden NMR-Spektren ist erneut eine große Anzahl an Signalen zu beobachten. Viele davon entsprechen aber wieder den Resonanzen aus den vorherigen Umsetzungen in den anderen Lösungsmitteln. Die chemischen Verschiebungen der bekannten Verbindungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst und die restlichen Signale, die nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen zugeordnet werden können, bleiben im Rahmen dieser Arbeit unbekannt und werden daher nicht weiter aufgeführt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 24: NMR-spektroskopische Daten der in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen

Substanz	¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)
	Hyp	andere	Hyp
HHyp	0,26	nicht sichtbar	nicht sichtbar
H ₂ SnHyp ₂	0,36	3,15	-127,00 -7,41
evtl. Li[SnHyp ₂ NEt ₂]	0,51	evtl. 0,81 (t) evtl. 2,28 (qi)	nicht sichtbar -6,75
Li[Sn(H)Hyp ₂]	0,53	1,32	-142,69 -7,62
N-Ethylethan-1-imin	-	0,90 (t) 1,51 (d) 3,06 (q) 6,73 (q)	-
Toluol	-	2,11 7,02 (m) 7,13 (m)	-

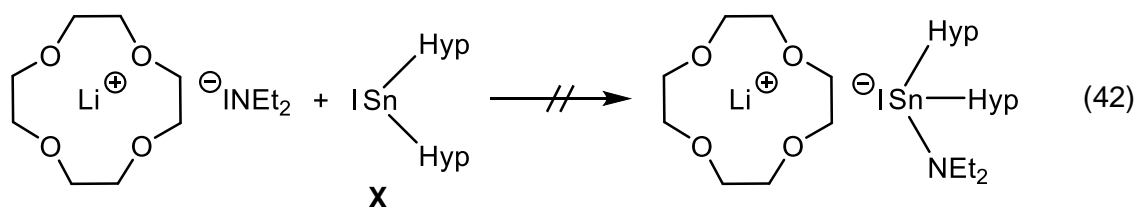
Da es sich bei den identifizierten Produkten um dieselben Verbindungen handelt, die bereits bei der analogen Reaktion in Triethylamin, Diethylether und MTBE entstanden sind, kann zusammenfassend gesagt werden, dass bei der Umsetzung von **X** mit **VII** offenbar unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel immer die erwartete Addition, die oben beschriebene β-Hydrid-Eliminierung sowie die β-Hydrid-Eliminierung mit teilweiser Protonierung stattfindet.

Es ist naheliegend, dass es sich bei den kurzzeitig entstandenen, nadelförmigen Kristallen vermutlich um das Li[Sn(H)Hyp₂] mit koordiniertem Toluol handelte. Möglicherweise hätte eine weitere Reduzierung des Lösungsmittels eine vollständige Kristallisation zugelassen und diese Vermutung bestätigt.

2. Gang der Untersuchungen

2.6.5 Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel und Zugabe von [12]Krone-4 – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanids · [12]Krone-4 (**6**) im Kokristallisat mit Benzol

Nachdem erkannt wurde, dass trotz des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel immer wieder dieselben Reaktionen bei der Umsetzung von **X** mit **VII** auftreten (s.o.), erfolgte bei der erneuten Verwendung von Diethylether noch die Zugabe von [12]Krone-4. Dieser Kronenether sollte das Lithiumkation vollständig vom Diethylamid anion separieren, damit dieses das Anion nicht mehr stabilisieren kann und somit die Nucleophilie des Anions zunimmt, so dass bevorzugt nur der nucleophile Angriff am Zinnatom des Stannylen und demzufolge nur die Addition anstelle der β -Hydrid-Eliminierung stattfinden sollte. Dies war jedoch nicht der Fall (Gleichung (42)).



Für diese Umsetzung wurden **X** und **VII** separat voneinander unter Lichtausschluss vorgelegt, auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und jeweils mit kaltem Diethylether versetzt. Es bildeten sich eine braunschwarze und eine milchig-trübe, farblose Suspension, wobei letztere im Anschluss noch mit [12]Krone-4 versetzt wurde. Beide Suspensionen wurden miteinander vermengt und eineinhalb Stunden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wurde eine Farbänderung zu orangebraun beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im dynamischen Vakuum vollständig entfernt und vom zähen, dunkelorange-farbenen Rückstand wurde ein Teil für eine NMR-Probe entnommen. Der Rückstand wurde in Toluol aufgeschlämmt. Die trübe, dunkelbraune Lösung wurde etwas eingeeengt und über Nacht bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Am Kolbenboden setzten sich ein dunkelbrauner und ein orange-farbener Feststoff ab und die überstehende klare, gelbe Lösung wurde abpipettiert. Der orangebraune Feststoff wurde im dynamischen Vakuum getrocknet und mit *n*-Pentan aufgeschlämmt. Es bildete sich ein feiner, orangebrauner Feststoff und die darüber befindliche klare, gelbe Lösung wurde erneut abpipettiert. Der Feststoff wurde getrocknet, mit Benzol versetzt und bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach ca. drei Wochen wurden gelbe, nadelförmige Kristalle oberhalb der trüben, braunen Lösung am Kolbenhals beobachtet. Ausgehend von der Einkristallstrukturanalyse handelt es sich hierbei um das unerwartete Produkt **6** im Kokristallisat mit Benzol, also um das Lithiumderivat mit einer Ethoxy- und zwei Hypersilylgruppen, welches ein am Lithiumkation koordiniertes Molekül [12]Krone-4 und 1,5 Moleküle Benzol enthält.

2. Gang der Untersuchungen

Dieses Ergebnis zeigt, dass entgegen der oben beschriebenen Erwartung durch die Zugabe des Kronenethers offenbar keine reine Additionsreaktion von **VII** an **X**, sondern zunächst eine Etherspaltung mit anschließender Addition stattgefunden hat. Eine denkbare Erklärung hierfür wäre, dass durch die starke Koordination von [12]Krone-4 am Lithiumkation dieses vom Diethylamid anion vollständig abgetrennt wird, so dass nicht nur die Lewis-Basizität, sondern auch die Brønsted-Basizität des Anions zunimmt. Die erhöhte Brønsted-Basizität führt beim Diethylether zu einer Deprotonierung vermutlich in α -Position, wodurch dieser im Anschluss unter Spaltung zu Ethen und Ethanolat reagiert. Das Ethanolatanion greift daraufhin als starkes Nucleophil am Zinnatom von **X** an und es kommt zur Bildung des Stannanids (Abbildung 84).

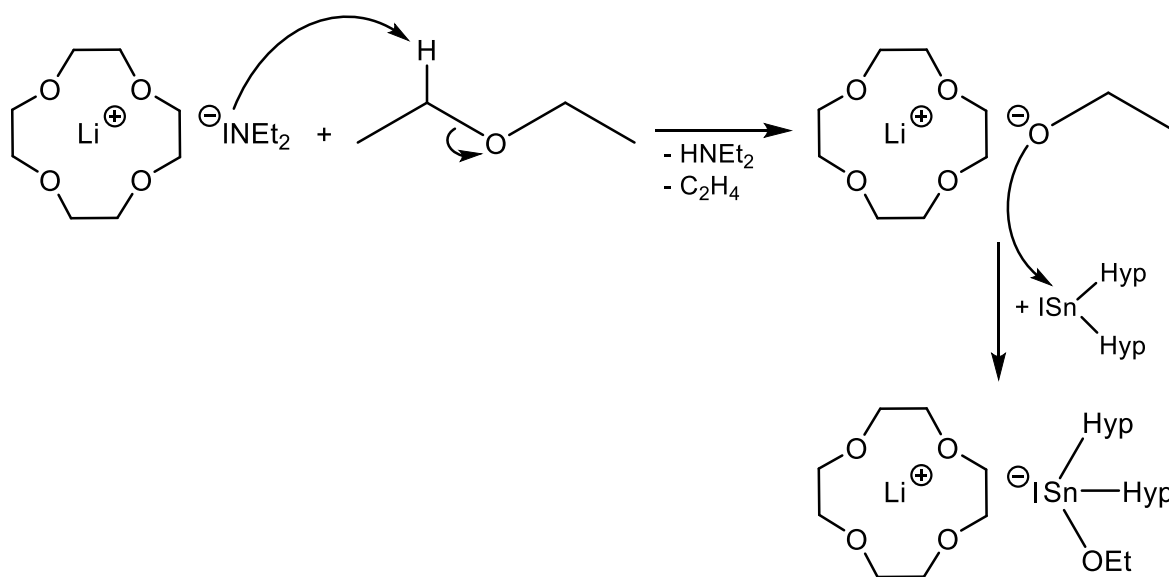


Abbildung 84: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **6** aus **X** und **VII** mit [12]Krone-4 in Diethylether

Möglicherweise wäre die durch die Zugabe des Kronenethers angestrebte, reine Addition in einem Lösungsmittel umsetzbar, welches nicht durch das stark basische Diethylamid anion deprotoniert wird und demzufolge keine Nebenreaktionen, wie beispielsweise die oben beschriebene Etherspaltung, eingeht. Denkbar sind z.B. die gängigen, einfachen Kohlenwasserstoffe *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Heptan. Allerdings ist zu beachten, dass **X** in diesen Lösungsmitteln nur schlecht löslich ist, weshalb eine homogene Reaktionsführung nicht gegeben wäre. Eine Alternative stellen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol dar. Jedoch ist eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen in Benzol wegen seines relativ hohen Schmelzpunkts von 5,49 °C^[59] nicht möglich, so dass die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes stattfinden müsste, was aber erneut zu Nebenreaktionen führen kann. In Toluol könnte es zur Deprotonierung der CH₃-Gruppe kommen. Dennoch ist es ein für diese Reaktion potenziell einsetzbares Lösungsmittel, weshalb zumindest ein erneuter Syntheseversuch in Frage kommt.

2. Gang der Untersuchungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die wenigen, gelben, nadelförmigen Kristalle konnten nicht von der restlichen Lösung isoliert werden, weshalb auch keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung **6** durchgeführt werden konnten. Die einzigen NMR-spektroskopischen Daten, die erhalten werden konnten, waren die der Substanzen in der Reaktionslösung. Für diese NMR-Probe wurde der entnommene Teil des Rückstands in ein NMR-Röhrchen gegeben und in Hexadeuterobenzol gelöst (dunkelbraune Lösung).

Es wurden ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 85 und 86), jedoch kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

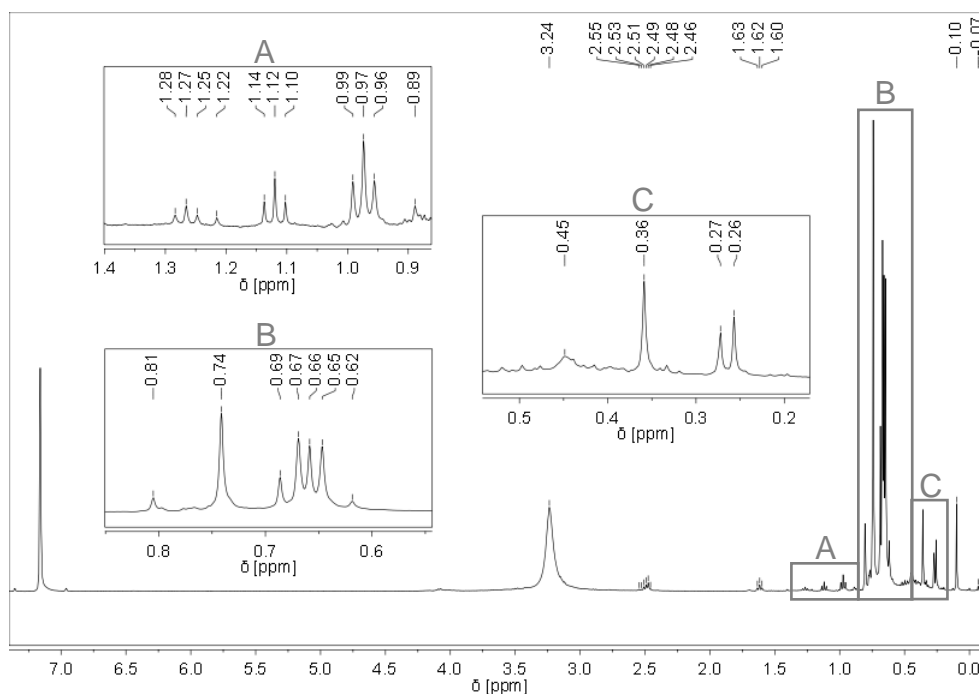


Abbildung 85: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

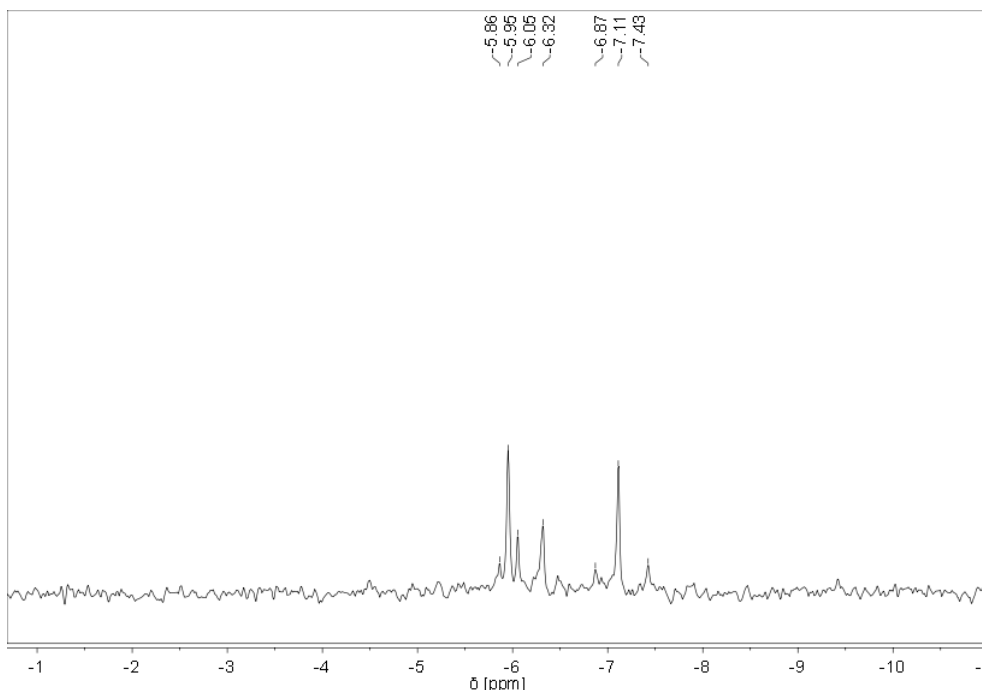


Abbildung 86: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

Leider treten in beiden NMR-Spektren zahlreiche Resonanzen auf, die nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen interpretiert werden können. Die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegen im Resonanzbereich von $-7,43$ ppm bis $-5,86$ ppm, was wiederum nach den bislang in dieser Arbeit diskutierten NMR-spektroskopischen Ergebnissen für das Vorhandensein von Hypersilylresten in Zinnverbindungen spricht, da die peripheren Siliciumatome typische Resonanzen in diesem Bereich zeigen. In der Regel erscheinen die zugehörigen charakteristischen chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum im Resonanzbereich von $0,35$ ppm bis $0,60$ ppm. In diesem Fall treten jedoch nur einige, intensitätsschwache Signale im genannten Bereich des ^1H -NMR-Spektrums auf. Signale mit hohen Intensitäten sind stattdessen im Resonanzbereich von $0,62$ ppm bis $0,81$ ppm zu finden. Möglicherweise ist die Koordination des Kronenethers, dessen chemische Verschiebung durch ein etwas verbreitertes Signal bei $3,24$ ppm angezeigt wird, die Ursache für die Tieffeldverschiebung der Resonanzen der Hypersilylreste. Denn der stärkere Elektronenzug des Kronenethers verringert die Elektronendichte in der Umgebung der Protonen und somit die Abschirmung. Dies bleibt jedoch lediglich eine Vermutung, weshalb die NMR-spektroskopischen Daten in diesem Fall keine eindeutigen Informationen liefern. Eine Wiederholung dieser Synthese sowie eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung wären daher zu empfehlen.

2. Gang der Untersuchungen

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die gelben, nadelförmigen Kristalle konnten röntgenkristallographisch als Verbindung **6** mit 1,5 eingelagerten Molekülen Benzol je Formeleinheit identifiziert werden. Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und in der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten, von denen jeweils zwei identisch sind. Es liegen demnach zwei symmetrieunabhängige Moleküle **6** mit drei kokristallisierten Molekülen Benzol vor (Abbildung 87).

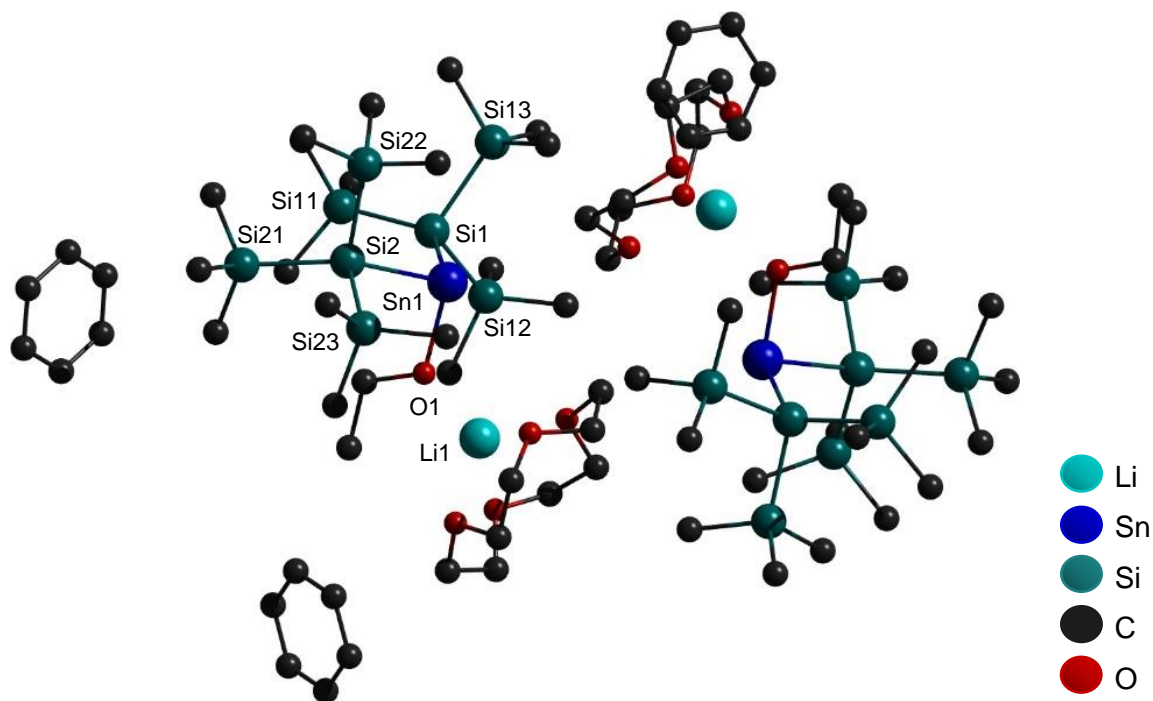


Abbildung 87: Molekülstruktur von Verbindung **6**

Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **6** sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Da sie sich die zwei symmetrieunabhängigen Moleküle nicht signifikant unterscheiden, reicht die Analyse von einem der beiden Moleküle aus. Aus diesem Grund sind in Tabelle 26 nur ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ des im Folgenden betrachteten Moleküls dargestellt. Eine vollständige Auflistung aller Daten, auch die des anderen Moleküls, ist in den Tabellen 88 bis 93 im Anhang zu finden.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 25: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **6**

Summenformel	C ₃₇ H ₈₄ LiO ₅ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	959,39 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Metrik	a = 13,6167(4) Å b = 19,1586(6) Å c = 23,7957(7) Å	α = 94,5087(13)° β = 105,7467(12)° γ = 108,6914(12)°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	26460 / 937	
GOF	0,885	
R1	0,0494 / 0,1241	
wR2	0,0847 / 0,0997	

Tabelle 26: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **6**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
Sn(1)-Li(1)	3,5177(1)	Li(1)-Sn(1)-O(1)	27,619(1)
Sn(1)-O(1)	2,125(2)	Li(1)-Sn(1)-Si(1)	112,784(2)
Sn(1)-Si(1)	2,7256(12)	Li(1)-Sn(1)-Si(2)	111,024(2)
Sn(1)-Si(2)	2,7190(11)	Si(1)-Sn(1)-Si(2)	109,41(4)
Si(1)-Si	2,345(2) bis 2,368(2)	O(1)-Sn(1)-Si(1)	99,34(7)
Si(2)-Si	2,349(2) bis 2,369(2)	O(1)-Sn(1)-Si(2)	95,16(7)
		Si-Si(1)-Si	102,25(7) bis 106,85(6)
		Si-Si(2)-Si	104,38(6) bis 104,94(6)

Gleichermaßen zu allen bisher betrachteten Stannaniden besitzt auch das Stannanidanion von Verbindung **6** eine trigonal pyramidale Geometrie mit verringerten Sauerstoff-Zinn-Silicium-Winkeln von 95,16(7)° und 99,34(7)° aufgrund des räumlichen Anspruch des freien Elektronenpaares am Zinn und einer zusätzlichen Abstoßung zu den beiden freien Elektronenpaaren am Sauerstoff. Erwartungsgemäß sollte der Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel wegen des sterischen Bedarfs der beiden Hypersilylsubstituenten ähnlich aufgeweitet sein (~116°) wie die gleichnamigen in Verbindung **4**, **4a** und **5**. Dieser ist mit

2. Gang der Untersuchungen

109,41(4)° allerdings nicht nur kleiner, sondern entspricht nahezu dem idealen Tetraederwinkel. Dies hängt vermutlich mit dem größeren Platzbedarf der Ethoxygruppe im Vergleich zum Wasserstoffatom zusammen.

Da der Elektronegativitätsunterschied zwischen Zinn und Sauerstoff weitaus größer ist als der zwischen Zinn und Silicium, ist der negative Ladungsschwerpunkt im Stannanidanion nicht am Zinnatom lokalisiert, so wie in den Verbindungen **4**, **4a** und **5**, sondern ähnlich wie in den Verbindungen **1**, **2** und **3** etwas zu einem der Substituenten verschoben. In diesem Fall ist es eine Verschiebung entlang der Zinn-Sauerstoff-Achse in Richtung der Ethoxygruppe. Dies hat zur Folge, dass das Lithiumkation, an dem [12]Krone-4 koordiniert, diesem Substituenten räumlich zugewandt ist, was wiederum zu einem außergewöhnlich stark verringerten Winkel von 27,619(1)° zwischen Lithium, Zinn und Sauerstoff sowie zu aufgeweitete Lithium-Zinn-Silicium-Winkel mit 111,024(2)° und 112,784(2)° führt. Überdies hinaus liegt ein relativ großer Zinn-Lithium-Abstand mit 3,5177(1) Å vor, zu dem auch der Kronenether beiträgt, da dieser durch seine starke Koordination am Lithiumkation und seinen enormen Platzbedarf das Kation weiter vom Anion entfernt (s. Kapitel 1.5).

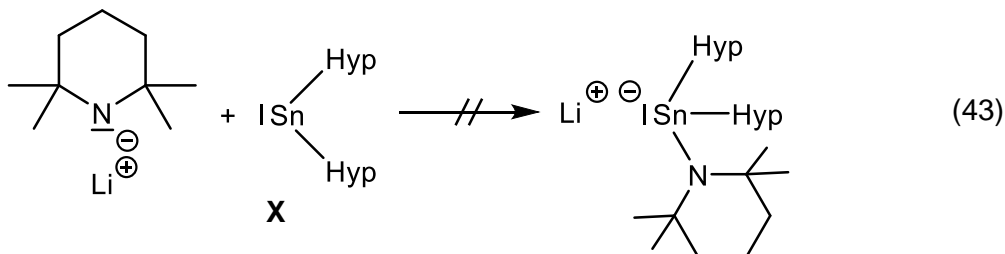
Bei Betrachtung der in Verbindung **6** auftretenden Zinn-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen mit 2,7190(11) und 2,7256(12) Å bzw. 2,345(2) bis 2,369(2) Å wird deutlich, dass diese im selben Bereich wie die anderer hypersilylsubstituierter Stannanide aus der Literatur und aus dieser Arbeit liegen (s.o.). Es treten demnach keine Unregelmäßigkeiten auf.

2.7 Reaktion von Bis(hypersilyl)zinn mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid Syntheseversuch des Lithium-bis(hypersilyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidido)stannanids

Im vorherigen Kapitel 2.6 wurden mehrere Syntheseversuche von Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid durch die Umsetzung von **X** mit **VII** beschrieben. Trotz Verwendung verschiedener Lösungsmittel trat neben der erwarteten Additionsreaktion aufgrund der β -ständigen Wasserstoffatome in **VII** jedoch immer wieder eine konkurrierende β -Hydrid-Eliminierung auf, was erst anhand der Identifizierung der gebildeten Produkte in den NMR-Spektren verständlich wurde. Lediglich der Zusatz von [12]Krone-4 veränderte das Reaktionsverhalten, aber leider nicht in die gewünschte Richtung. Es wurde hierdurch eine unerwartete Etherspaltung verursacht, die zu einem hypersilylsubstituierten Stannanid mit einer Ethoxygruppe führte.

2. Gang der Untersuchungen

Um die unerwünschte β -Hydrid-Eliminierung zu vermeiden und stattdessen die Addition von einem Lithiumamid LiNR_2 ($R \neq \text{H}$) an Stannylene **X** und somit nur das reine Additionsprodukt zu fördern, muss ein Amid eingesetzt werden, das keine β -ständigen Wasserstoffatome besitzt. Aus diesem Grund wurde LiTMP für die Umsetzung mit **X** gewählt, denn dieses weist in β -Stellung jeweils zwei Methylgruppen auf. Es zeigte sich jedoch, dass auch in diesem Fall nicht das erwartete Produkt entstanden ist (Gleichung (43)),



Die Reaktion von **X** mit LiTMP wurde zum einen in Diethylether und zum anderen in *n*-Pentan durchgeführt. In beiden Fällen wurde anhand der NMR-Spektren der jeweiligen Reaktionslösung jedoch keine Addition von LiTMP an **X**, sondern die Protonierung des LiTMP festgestellt. Diese Nebenreaktion war im Grunde genommen zu erwarten gewesen, da LiTMP eine nicht-nucleophile Base ist. Es handelt sich hierbei um eine sehr sperrige Base, dessen räumlicher Anspruch bewirkt, dass diese nie als Nucleophil angreift, sondern stets als Brønsted-Base fungiert und demzufolge CH-acide Verbindungen deprotoniert.^[77]

Zusätzlich wurde bei der Umsetzung in Diethylether nach einiger Zeit die Bildung von Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanids \cdot 2 Diethylether (**6a**) in Form von hellgelben, plättchenförmigen Kristallen beobachtet, welche auf eine vorherige Etherspaltung zurück zu führen ist (s.u.).

Voraussetzungen für die erfolgreiche Addition eines Lithiumamids LiNR_2 ($R \neq \text{H}$) an **X** sind demnach nicht nur das Fehlen von β -ständigen Wasserstoffatomen, sondern auch ein geringer räumlicher Anspruch des eingesetzten Amids, damit dieses als Nucleophil und nicht als Brønsted-Base reagiert. Ausgehend vom zuvor eingesetzten **VII** wäre es vorstellbar, durch zwei zusätzliche Methylgruppen in β -Stellung die unerwünschte β -Hydrid-Eliminierung zu verhindern. Allerdings wäre dieses Lithiumdi-*tert*-butylamid vermutlich ebenfalls zu sperrig, da bereits das Lithiumdiisopropylamid mit einer Methylgruppe weniger in β -Stellung als nicht-nucleophile Base^[77] die Deprotonierung vor der Addition bevorzugen würde.

Im Vergleich zu diesen Amiden gibt es ein Amid ohne β -ständige Wasserstoffatome, welches eine erheblich schwächere Base ist, das Lithium-bis(trimethylsilyl)amid. Grund für die geringere Brønsted-Basizität ist die Stabilisierung der negativen Ladung am Stickstoffatom durch den $-I$ - und den $-M$ -Effekt (d_{π}/p_{π} -Wechselwirkung) der Trimethylsilylgruppe.^[77] Dennoch ist zu beachten, dass auch dieses Amid sehr sperrig ist und somit ein nucleophiler Angriff erschwert wird. Wie die Darstellung von *Arps et al.*^[21] $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{SnHyp}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (s. Kapitel

2. Gang der Untersuchungen

2.1.1) jedoch zeigt, kann dieses Amid offenbar als Nucleophil fungieren. Daher wäre es durchaus interessant zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die Addition von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid an **X** stattfinden könnte.

2.7.1 Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel – Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanids · 2 Diethylether (**6a**)

Für die Umsetzung von **X** mit LiTMP in Diethylether wurden beide Edukte separat voneinander unter Lichtausschluss vorgelegt, auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und jeweils mit kaltem Diethylether versetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von LiTMP in kaltem Diethylether wurde die Suspension einige Minuten unter Einwirkung von Ultraschall behandelt und im Anschluss zur anderen Suspension gegeben. Die dunkelbraune, trübe Lösung wurde zweieinhalb Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und etwas eingengt. Ein kleiner Teil der Lösung wurde für eine NMR-Probe entnommen und die restliche Lösung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach ca. dreieinhalb Monaten waren hellgelbe, plättchenförmige Kristalle zu sehen, bei denen es sich laut Einkristallstrukturanalyse um das unerwartete Produkt **6a** handelte, also um das Lithiumderivat mit einer Ethoxy- und zwei Hypersilylgruppen, welches noch zwei am Lithiumkation koordinierte Moleküle Diethylether enthält.

Ähnlich zur Umsetzung von **X** mit **VII** und [12]Krone-4 in Diethylether wurde somit auch bei dieser Reaktion eine Ethoxygruppe am Stannylene **X** addiert, weshalb davon ausgegangen wird, dass der Diethylether wieder in α -Position deprotoniert wurde und unter Spaltung zu Ethen und Ethanolat reagiert hat. Im Anschluss daran konnte das Ethanolatanion als starkes Nucleophil am Zinnatom von **X** angreifen, so dass es zur Bildung des Stannanids kam (Abbildung 88).

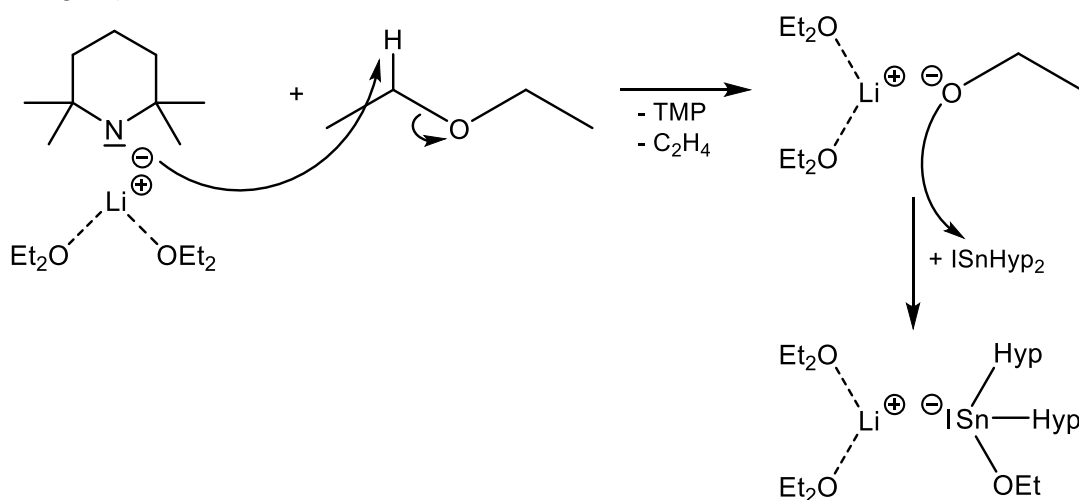


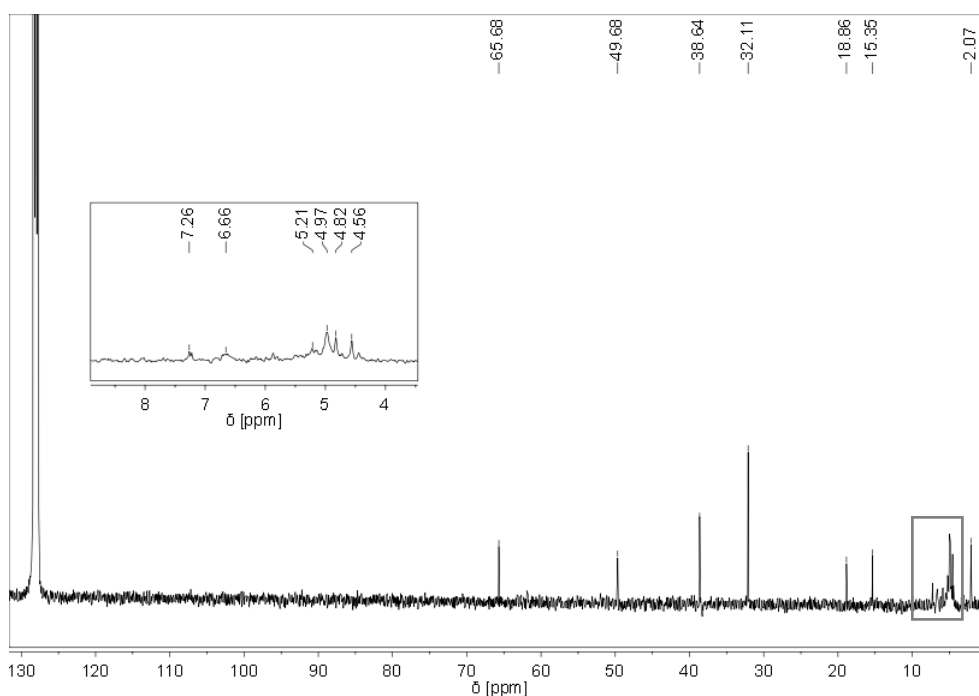
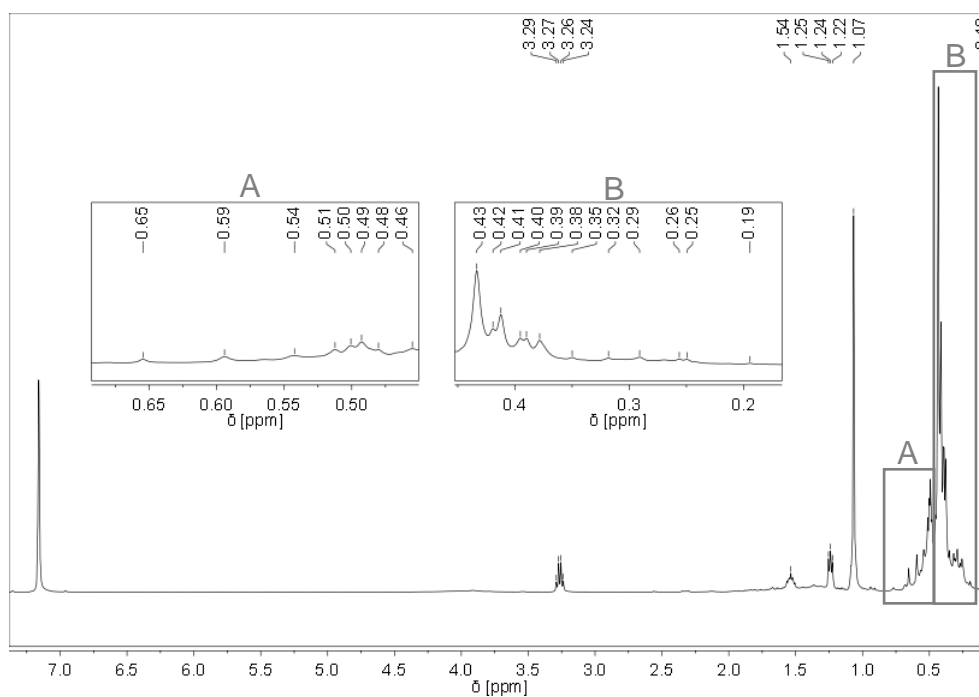
Abbildung 88: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **6a** aus **X** und LiTMP in Diethylether

2. Gang der Untersuchungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Der entnommene Teil der Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen gegeben, das Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend der verbliebene braune Feststoff in Hexadeuterobenzol gelöst (braune Lösung).

In den Abbildungen 89, 90 und 91 sind die aufgenommenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren dargestellt.



2. Gang der Untersuchungen

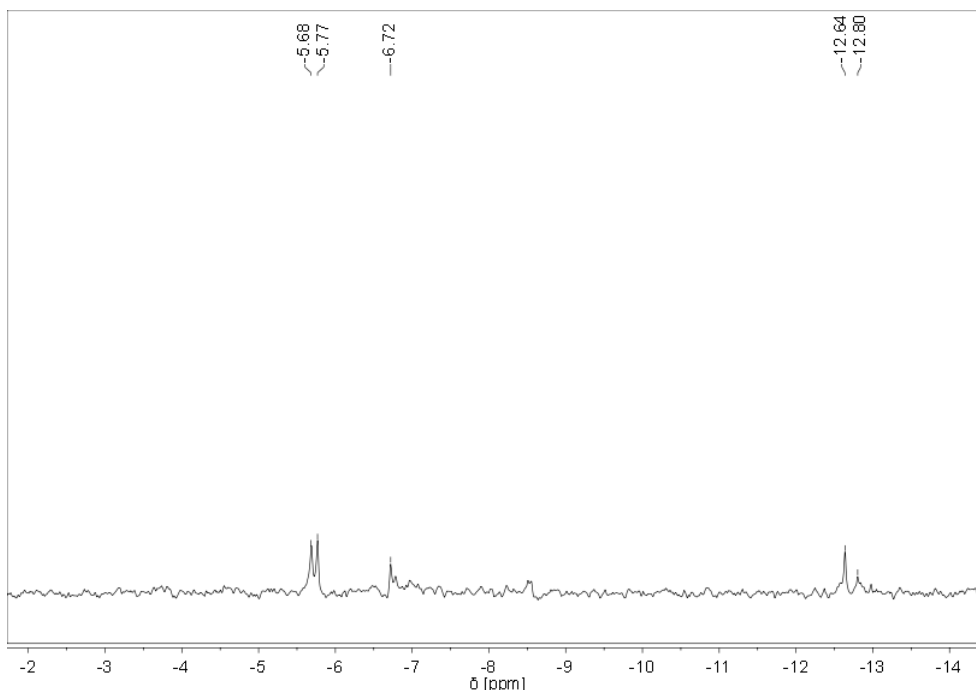


Abbildung 91: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liefern direkt eine der wichtigsten Erkenntnisse zum Reaktionsverlauf dieser Umsetzung: LiTMP wird vollständig protoniert anstatt als Nucleophil am Zinnatom von **X** anzugreifen. Dies kann anhand der auftretenden, charakteristischen Resonanzen des protonierten Produkts 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins (TMP)^[78] festgestellt werden: ^1H -NMR: 1,07 ppm (s, 12 H); 1,24 ppm (t, 4 H); 1,54 ppm (m, 2 H) // ^{13}C -NMR: 49,68 ppm (2 C); 38,64 ppm (2 C); 32,11 ppm (4 C); 18,86 ppm (1 C). Die Protonen stammen höchstwahrscheinlich weitestgehend aus der bereits angesprochenen Deprotonierung des Diethylethers in α -Position. Es ist aber auch denkbar, dass ein Teil der Hypersilylgruppen von **X** deprotoniert wurde. Hierfür spricht die Vielzahl an Resonanzen, die in allen NMR-Spektren auftritt. Dabei korrelieren die Signale im Resonanzbereich von 0,10 ppm bis 0,65 ppm im ^1H -NMR-Spektrum mit denen von -12,80 ppm bis -5,68 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum sowie mit denen von 2,07 ppm bis 7,26 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum und weisen auf verschiedene silylhaltige Verbindungen als Nebenprodukte hin. Wie anhand der relativ hohen Intensität des eingesetzten Edukts **X** gegenüber den Nebenprodukten deutlich wird, hat aber nur ein kleiner Teil von **X** reagiert.

Die Isolierung der wenigen hellgelben, plättchenförmigen Kristalle von der trüben, braunen Lösung war leider nicht möglich und auch bei der Entnahme einiger Kristalle für eine NMR-Probe mit Hilfe eines Spatels ließ es sich nicht vermeiden, dass noch ein Teil der Lösung mitgenommen wurde. Gelöst in Hexadeuterobenzol ergab sich eine hellbraune Lösung, von der ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^7Li -NMR-Spektren aufgenommen wurden.

2. Gang der Untersuchungen

Abbildung 92 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum. Das intensivitätsstärkste Signal bei 0,43 ppm kann dem nicht umgesetzten Edukt **X** zugeordnet werden und stammt aus der braunen Lösung, die bei der Entnahme der Kristalle in das NMR-Röhrchen gelangt ist (s.o.).

Dicht daneben tritt eine Resonanz bei 0,40 ppm auf, dessen Fläche sich mit der des Signals bei 0,43 ppm überschneidet. Die gerätebedingte Auflösung schafft eine Auftrennung der Signale gerade noch so, kann aber möglicherweise andere versteckte Resonanzen nicht mehr auftrennen und sichtbar machen. Dennoch wurde versucht, eine möglichst genaue Integration der Flächen unterhalb der Signale bei 0,40 ppm, 1,33 ppm und 3,93 ppm durchzuführen, um anhand des sich daraus ergebenden Protonenverhältnis von 54 : 3 : 2 die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums zu erleichtern. Es wird angenommen, dass das Singulett bei 0,40 ppm von den beiden Hypersilylgruppen von Verbindung **6a** verursacht wird und dass das Triplett bei 1,33 ppm ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) sowie das Quartett bei 3,93 ppm ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) von der am Zinn gebundenen Ethoxygruppe stammen. Das Triplett bei 1,12 ppm ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) und das Quartett bei 3,25 ppm ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) rühren hingegen von den beiden am Lithiumkation koordinierten Moleküle Diethylether sowie von nicht vollständig im Vakuum abgezogenem Diethylether her.

Eine weitere, noch dichter liegende, nicht gut aufgelöste Resonanz tritt bei 0,38 ppm auf. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um die chemische Verschiebung der beiden Hypersilylgruppen der protonierten Form des Stannanids **6a**, also des Ethoxybis(hypersilyl)stannans(IV) $(\text{EtO})\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2$ handelt. Grund für diese Annahme ist das bei 7,50 ppm auftretende Signal, welches auf beiden Seiten jeweils zwei Zinnsatelliten aufweist (Vergrößerung A des ^1H -NMR-Spektrums zeigt zwei davon bei 8,98 ppm und 9,05 ppm), die aus den direkten Kopplungen zwischen dem ^1H -Kern und den ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kernen mit charakteristischen Sn(IV)-H-Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 1182,1 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 1239,7 \text{ Hz}$ resultieren.

Von den restlichen, in diesem NMR-Spektrum auftretenden intensitätsschwachen Resonanzen können noch die bei 0,26 ppm dem Hypersilan und bei 1,07 ppm, 1,24 ppm sowie 1,54 ppm dem TMP (s.o.) zugeordnet werden. Die Signale bei 0,10 ppm und 0,56 ppm bleiben dagegen unbekannt.

2. Gang der Untersuchungen

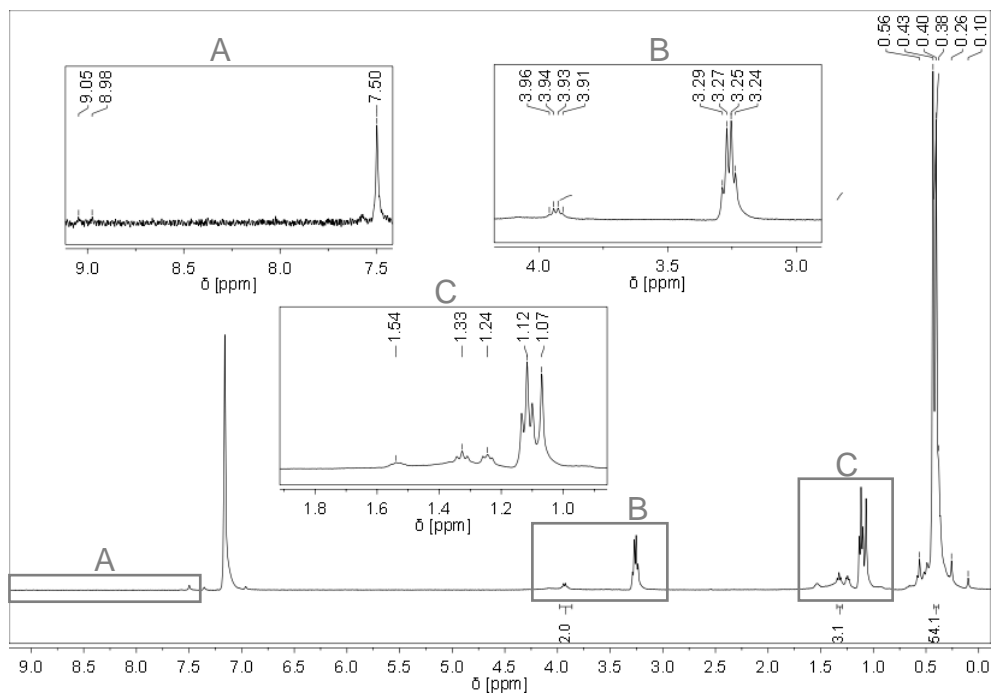


Abbildung 92: ^1H -NMR-Spektrum von **6a** in C_6D_6

Das aufgenommene ^7Li -NMR-Spektrum (Abbildung 93) zeigt das vom Lithiumkation der Verbindung **6a** herrührende Signal bei 0,77 ppm.

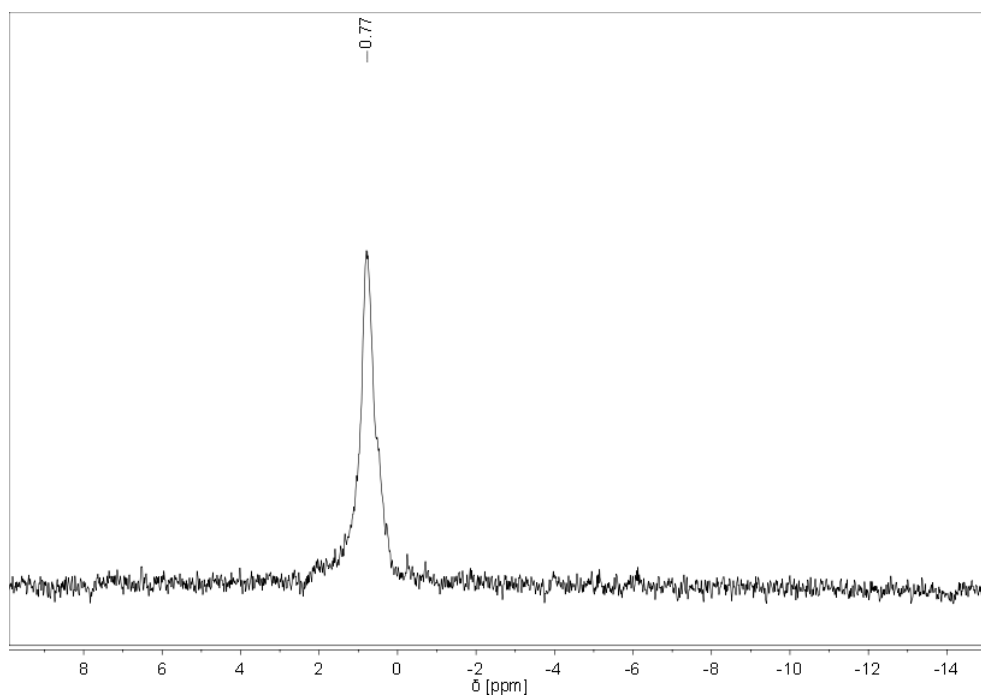


Abbildung 93: ^7Li -NMR-Spektrum von **6a** in C_6D_6

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 94) sind von Verbindung **6a** aufgrund der geringen Probenkonzentration nur die Resonanzen der beiden Hypersilylgruppen bei 3,38 ppm und der koordinierten Moleküle Diethylether bei 15,61 ppm ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) und 65,93 ppm ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) zu sehen. Die Signale der Ethoxygruppe verschwinden offenbar im Rauschen.

2. Gang der Untersuchungen

Wegen der im Verhältnis zu **6a** größeren Menge von **X** ist die zugehörige charakteristische chemische Verschiebung bei 4,92 ppm ebenfalls gut erkennbar.

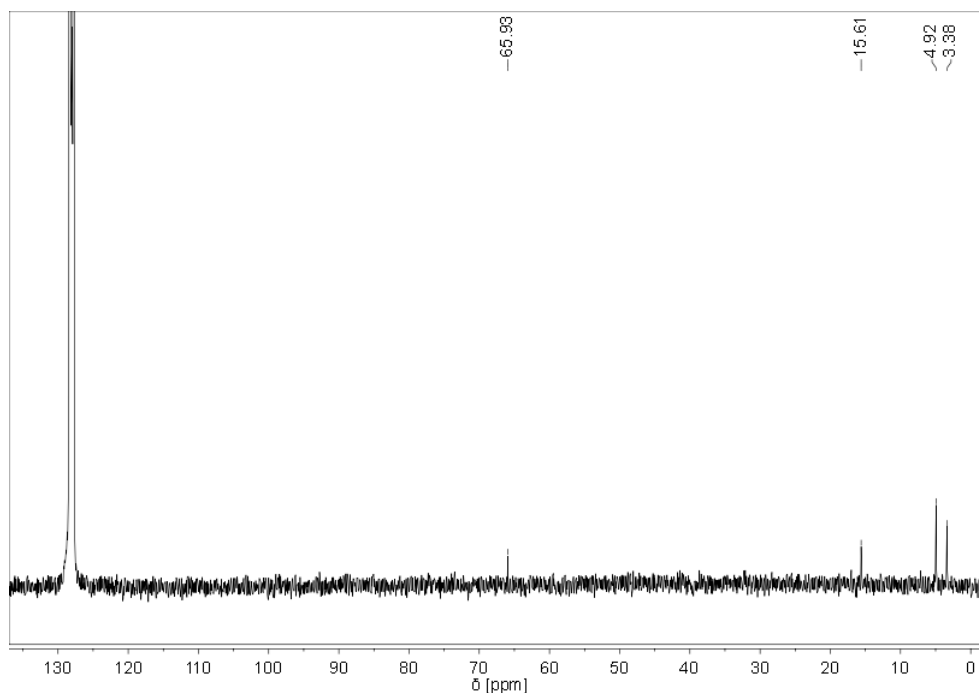


Abbildung 94: ¹³C-NMR-Spektrum von **6a** in C₆D₆

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum (Abbildung 95) enthält hingegen nur die chemische Verschiebung der peripheren Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen von **6a** bei -7,00 ppm. Wegen der geringen Probenkonzentration ist das Signal der zentralen Siliciumatome nicht zu sehen.

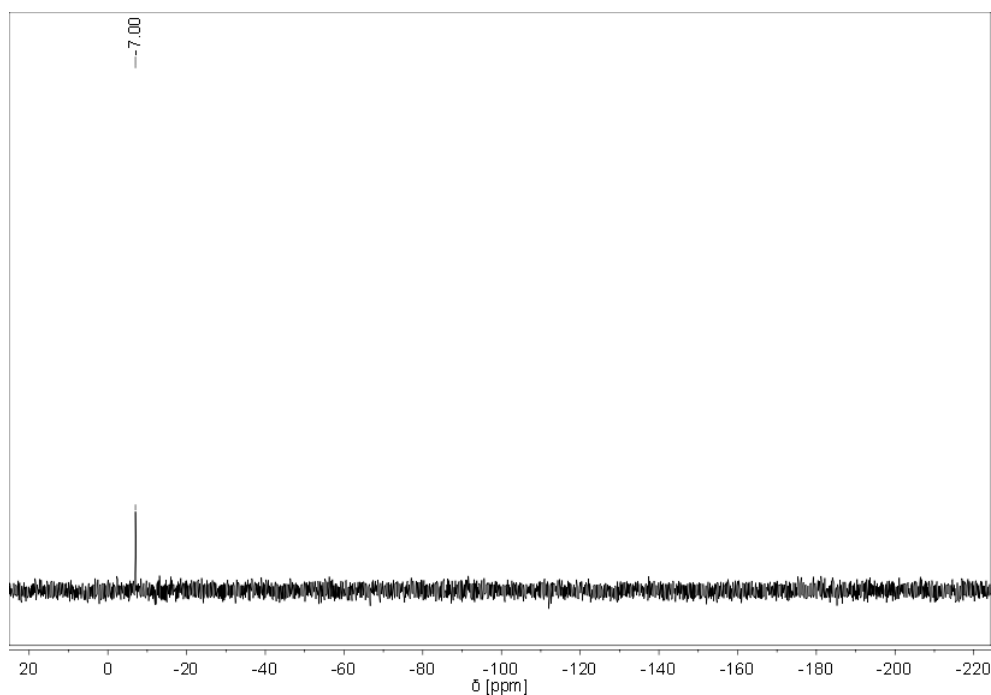


Abbildung 95: ²⁹Si-NMR-Spektrum von **6a** in C₆D₆

2. Gang der Untersuchungen

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die Molekülstruktur von Verbindung **6a** wurde aus den röntgenkristallographischen Untersuchungen eines hellgelben, plättchenförmigen Einkristalls erhalten und zeigt, dass **6a** in der monoklinen Raumgruppe *Cc* auskristallisiert. In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten, von denen jeweils vier identisch sind, d.h. es liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle vor. Bei beiden Zinnatomen tritt eine Lagefehlordnung auf, die durch zwei verschiedene Lagen mit Anteilen von 97,1 % und entsprechend 2,9 % beschrieben werden kann. Im Folgenden wird zur Vereinfachung nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. Abbildung 96 zeigt die erhaltene Molekülstruktur mit den zwei symmetrieunabhängigen Molekülen, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen wurden, und in Tabelle 27 sind wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **6a** zusammengefasst. Die zwei symmetrieunabhängigen Moleküle unterscheiden sich nicht signifikant, weshalb die Analyse von einem der beiden Moleküle ausreichend ist. Aus diesem Grund sind in Tabelle 28 nur ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ des im weiteren Verlauf betrachteten Moleküls dargestellt. Eine vollständige Auflistung aller Daten, also auch die des anderen Moleküls und des Konformers mit dem niedrigeren Anteil, befindet sich in den Tabellen 94 bis 99 im Anhang.

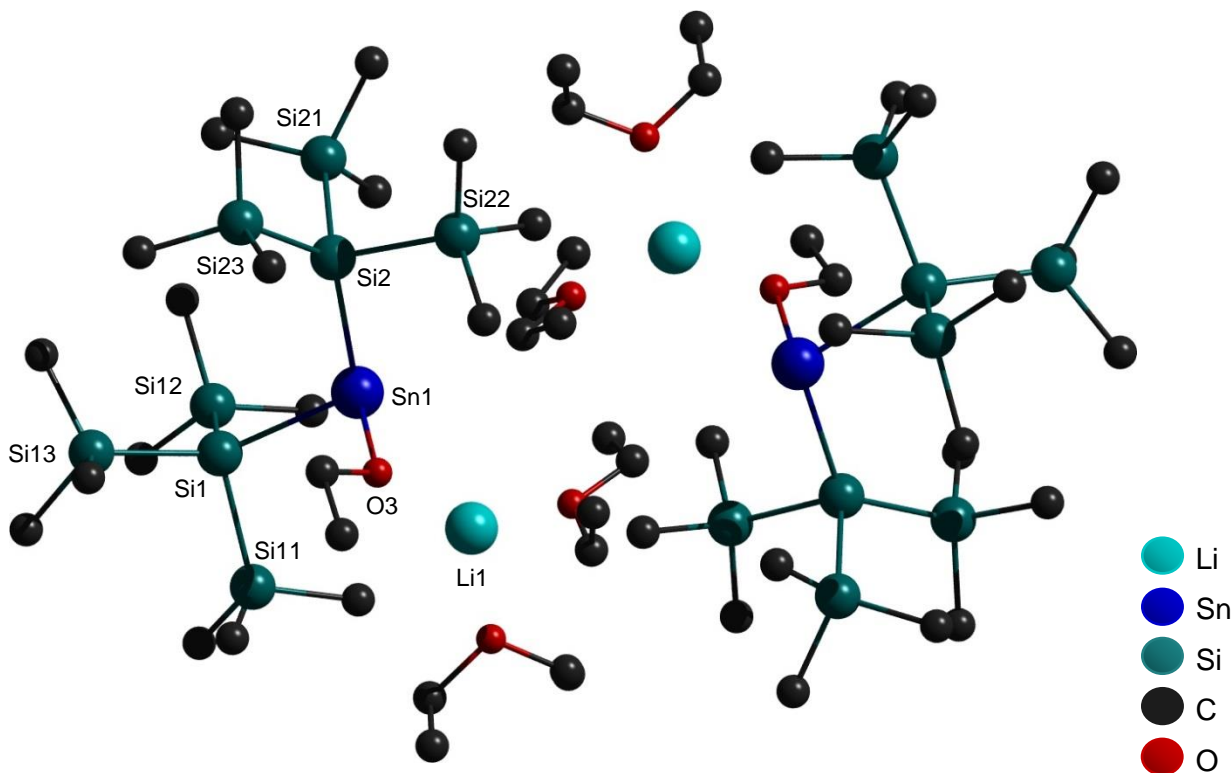


Abbildung 96: Molekülstruktur von Verbindung **6a**

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 27: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **6a**

Summenformel	C ₂₈ H ₇₉ LiO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	814,26 g/mol	
Temperatur	296(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Metrik	a = 13,6277(19) Å	α = 90°
	b = 22,940(3) Å	β = 91,777(3)°
	c = 31,621(5) Å	γ = 90°
Formeleinheit	8	
Daten / Parameter	22651 / 760	
GOF	1,114	
R1	0,0598 / 0,0647	
wR2	0,1411 / 0,1434	

Tabelle 28: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **6a**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
Sn(1)-Li(1)	3,4334(4)	Li(1)-Sn(1)-O(3)	28,526(5)
Sn(1)-O(3)	2,140(6)	Li(1)-Sn(1)-Si(1)	113,245(6)
Sn(1)-Si(1)	2,725(2)	Li(1)-Sn(1)-Si(2)	114,002(6)
Sn(1)-Si(2)	2,713(3)	Si(1)-Sn(1)-Si(2)	111,51(8)
Si(1)-Si	2,340(3) bis 2,347(4)	O(3)-Sn(1)-Si(1)	98,9(2)
Si(2)-Si	2,354(4) bis 2,361(4)	O(3)-Sn(1)-Si(2)	100(2)
		Si-Si(1)-Si	104,2(2) bis 107,0(1)
		Si-Si(2)-Si	103,8(1) bis 105,3(2)

Verbindung **6a** unterscheidet sich von Verbindung **6** nur im koordinierten Lösungsmittel; anstelle von einem Molekül [12]Krone-4 koordinieren zwei Moleküle Diethylether. Das Stannanidanion von **6a** entspricht somit dem von **6** und beide Verbindungen weisen dasselbe Alkalimetallkation (Li⁺) auf, weshalb prinzipiell dieselben sterischen und elektronischen Effekte der Substituenten auftreten, die die Molekülgeometrie beeinflussen (s. Kapitel 2.6.5). Aus diesem Grund differieren die Abstände und Winkel in den Molekülstrukturen beider Verbindungen kaum, wie anhand der in Tabelle 29 aufgeführten Werte ersichtlich ist. Daraus

2. Gang der Untersuchungen

folgt wiederum, dass in beiden Molekülstrukturen eine sehr ähnliche Anordnung der Atome vorliegt. Daher wird auf eine ausführliche Beschreibung der Molekülgeometrie von Verbindung **6a** an dieser Stelle verzichtet und auf die Schilderung in Kapitel 2.6.5 verwiesen.

Tabelle 29: Röntgenkristallographische Daten von **6** und **6a**

	6	6a
Abstände in Å		
Zinn-Lithium	3,5177(1)	3,4334(4)
Zinn-Sauerstoff	2,125(2)	2,140(6)
Zinn-Silicium	2,7190(11) und 2,7256(12)	2,713(3) und 2,725(2)
Silicium-Silicium	2,345(2) bis 2,369(2)	2,340(3) bis 2,361(4)
Winkel in °		
Lithium-Zinn-Sauerstoff	27,619(1)	28,526(5)
Lithium-Zinn-Silicium	111,024(2) und 112,784(2)	113,245(6) und 114,002(6)
Sauerstoff-Zinn-Silicium	95,16(7) und 99,34(7)	98,9(2) und 100(2)
Silicium-Zinn-Silicium	109,41(4)	111,51(8)

Die Gegenüberstellung der ausgewählten Abstände und Winkel von **6** und **6a** in Tabelle 29 zeigt, dass sich die Winkel um 1° bis maximal 4° unterscheiden. Bei den Abständen weist nur der zwischen Zinn und Sauerstoff bzw. der zwischen Zinn und Lithium eine etwas größere Differenz von 1,5 Å bzw. 8,4 Å auf. Der verkleinerte Zinn-Lithium-Abstand in **6a** resultiert aus der Koordination des Diethylethers anstelle des Kronenethers, da dieser zum einen das Lithiumkation schwächer koordiniert und somit nicht so stark vom Stannanidanion separiert und zum anderen weniger Raum um das Lithiumkation herum einnimmt als der Kronenether, so dass sich das Kation dem Anion etwas besser annähern kann.

2.7.2 Verwendung von *n*-Pentan als Lösungsmittel

Trotz der Tatsache, dass es sich bei LiTMP um eine nicht-nucleophile Base handelt, wurde dennoch in der Hoffnung, dass möglichst keine Protonierung des LiTMP auftritt, dieselbe Umsetzung von **X** mit LiTMP in *n*-Pentan versucht. Hierfür wurde analog zur vorherigen Umsetzung in Diethylether verfahren (s. Kapitel 2.7.1). Nachdem ein kleiner Teil der Lösung

2. Gang der Untersuchungen

für eine NMR-Probe entnommen wurde, wurde das restliche Lösungsmittel vollständig im dynamischen Vakuum entfernt und der zum Teil kristalline, schwarzgraue Feststoff bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Da rein optisch betrachtet keine Veränderung zu festzustellen war und am Ende erneut ein kristalliner, schwarzgrauer Feststoff, also **X**, zurückgeblieben ist, hat offenbar nicht die erhoffte Additionsreaktion von LiTMP am Stannylen **X** stattgefunden. Stattdessen wurde das LiTMP zum Teil protoniert, was anhand des aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums ersichtlich ist.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Aus dem entnommenen Teil der Reaktionslösung, der zuvor in ein NMR-Röhrchen überführt worden war, wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend der verbliebene braune Feststoff in Hexadeuterobenzol gelöst (braune Lösung).

In Abbildung 97 ist das ^1H -NMR-Spektrum dargestellt. Es zeigt die charakteristischen Resonanzen von LiTMP^[79] bei 1,36 ppm und 1,78 ppm und von TMP bei 1,07 ppm, 1,24 ppm und 1,54 ppm (s.o.). Außerdem sind viele, aber intensitätsschwächere Signale im Bereich von 0,10 ppm bis 0,55 ppm zu sehen, die vermutlich von in Lösung stattgefundenen Nebenreaktionen stammen. Die höchste Resonanz in diesem Bereich ist die von **X** bei 0,43 ppm, was wegen des mehrheitlich zurückgebliebenen schwarzgrauen Feststoffs zu erwarten war.

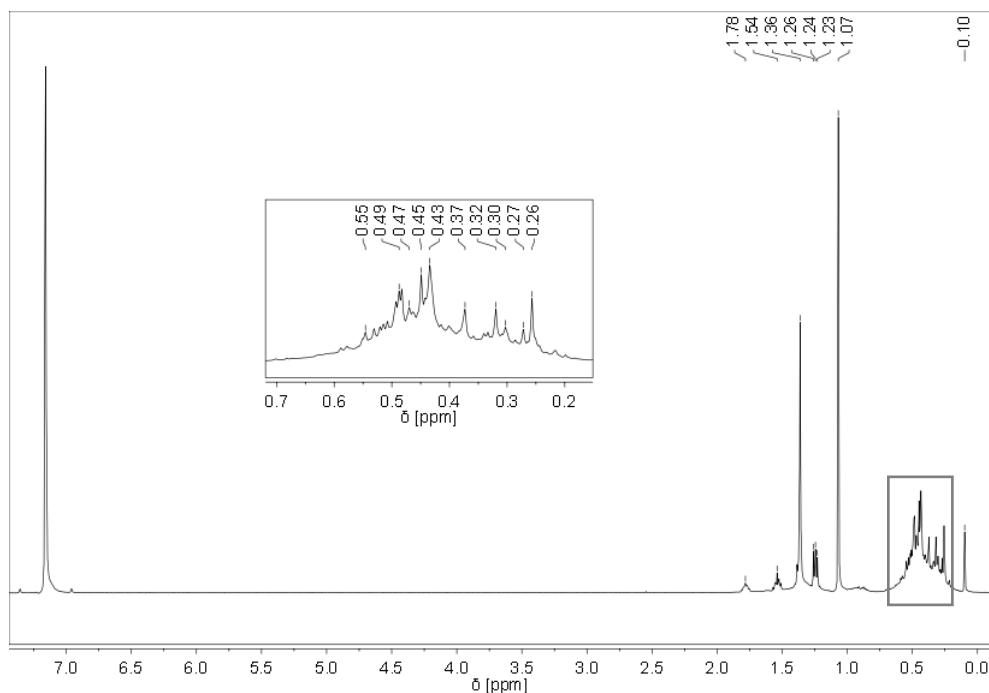


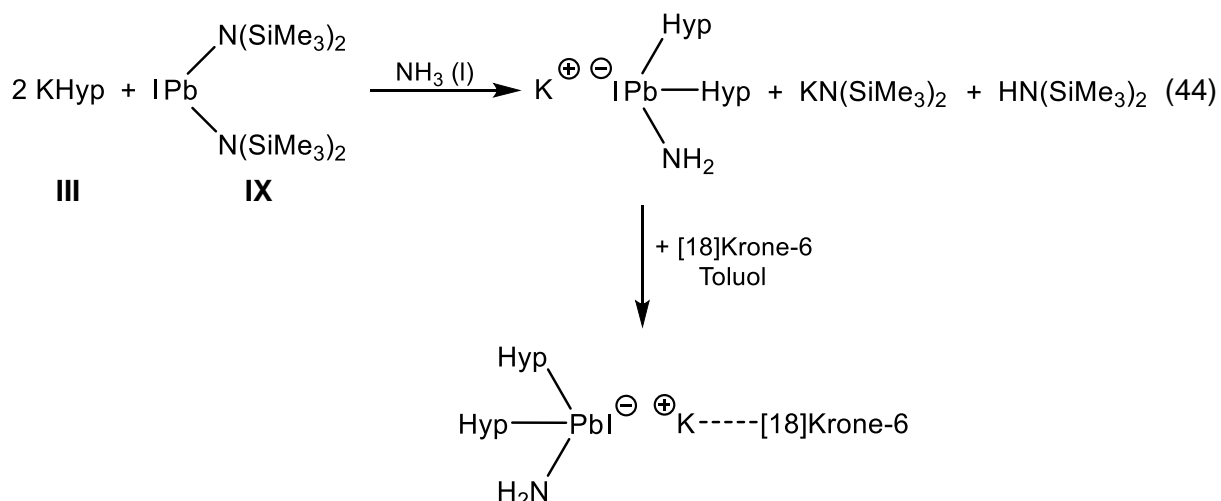
Abbildung 97: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2.8 Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide in MTBE

2.8.1 Allgemeiner Überblick

Die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide stellen aufgrund ihres Aufbaus (s. Kapitel 2.4.2.2, 2.4.2.3 und 2.4.2.4), ihrer Eigenschaften (s. Kapitel 2.9) und ihres Reaktionsverhaltens (s. Kapitel 2.10) eine besonders interessante Verbindungsklasse dar und liefern einen zwar kleinen, aber dennoch wertvollen Beitrag zur Grundlagenforschung von silylhaltigen Zinnverbindungen. Diese Tatsache gab den Anstoß die schwerere homologe Verbindungsklasse der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide zu synthetisieren und zu untersuchen. Hierbei war stets die Fragestellung im Vordergrund, ob und in welchem Maße die schwereren Bleihomologe hinsichtlich des Aufbaus, der Eigenschaften und dem Reaktionsverhalten den leichteren Zinnhomologen ähneln.

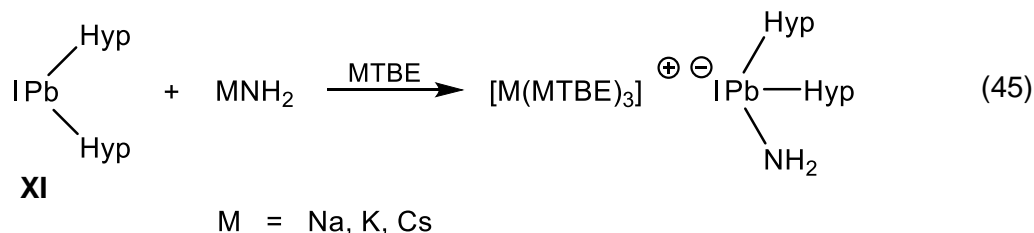
Als Vorbild dieser Verbindungsklasse diente, ähnlich wie bei der Darstellung und Untersuchung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide, das von *Peters*^[46] synthetisierte und in diesem Fall sogar strukturell charakterisierte $[K([18]\text{Krone-6})][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$. *Peters*^[46] erhielt dieses Plumbanid analog zur Methode **A** (s. Kapitel 2.5) aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten **III** mit einem Äquivalent **IX**, gelöst in *n*-Pentan, in flüssigem Ammoniak, der anschließenden Aufarbeitung in Toluol und unter Zugabe des Kronenethers [18]Krone-6 (Gleichung (44)).



Anhand der Gegenüberstellung der drei vorgestellten Methoden zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in Kapitel 2.5 wurde nach Abwägung der Vor- und Nachteile Methode **C** als die bislang beste Syntheseroute festgelegt. Folglich wurde diese Darstellungsmethode für die Synthese der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide bevorzugt gewählt und in der Tat resultierten aus den Umsetzungen von **XI** mit den Amiden

2. Gang der Untersuchungen

des Natriums, Kaliums und Cäsiums (Gleichung (45)) die analogen Bleiderivate Natrium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid \cdot 3 MTBE ($[\text{Na}(\text{MTBE})_3][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$) (**7**), Kalium-bis(hypersilyl)-amidoplumbanid \cdot 3 MTBE ($[\text{K}(\text{MTBE})_3][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$) (**8**) und Cäsium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid \cdot 3 MTBE ($[\text{Cs}(\text{MTBE})_3][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$) (**9**) in ähnlichen Ausbeuten (s.u.) wie die Stannanide, was wieder auf die Schwerlöslichkeit der Alkalimetallamide zurück zu führen ist (s. Kapitel 2.4.2.1). Angesichts der gescheiterten Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids wurde kein Syntheseversuch für das entsprechende Lithium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid unternommen.

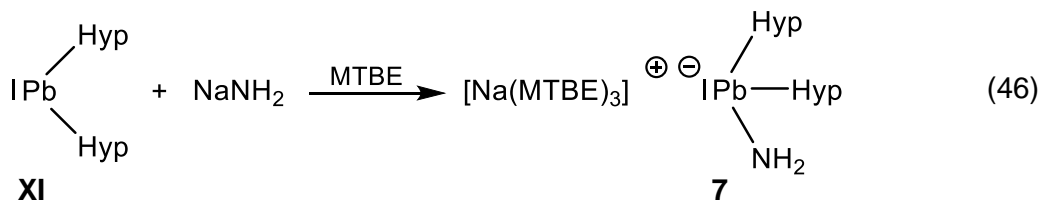


In den folgenden Kapiteln 2.8.2 bis 2.8.4 werden kurz die durchgeführten Synthesen beschrieben und die Ergebnisse der zugehörigen NMR-spektroskopischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen näher erläutert. Aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Licht, geringsten Sauerstoff- und Wassermengen, aber vor allem gegenüber Temperaturen oberhalb von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Kapitel 2.9) wurden anders als bei den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden keine weiteren spektroskopischen Methoden, wie beispielsweise IR- oder UV/VIS-Spektroskopie, zur Untersuchung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide angewendet. Außerdem wurde wegen der enormen Temperaturempfindlichkeit auf NMR-Messungen der ^{207}Pb -Kerne verzichtet, denn eine Langzeitmessung über Nacht bei Raumtemperatur, die aufgrund der nicht allzu hohen Probenkonzentration und der weitaus schwächeren Messempfindlichkeit im Vergleich zur ^1H -NMR-Spektroskopie erforderlich gewesen wäre, hätte bereits nach einem Tag zur teilweisen Zersetzung der Substanz geführt (s. Kapitel 2.9.3). Bei einem teilweisen Zerfall in verschiedene Bleiverbindungen ist es denkbar, dass zum einen die noch vorhandene Konzentration des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanids für eine ausreichend sichtbare Signalintensität zu gering wäre und zum anderen die auftretenden Signale der entstandenen Bleiverbindungen eine eindeutige Interpretation der Messergebnisse erschweren würden. Hinzu kommt, dass die chemischen Verschiebungen der ^{207}Pb -Kerne in einem sehr großen Resonanzbereich von 11000 ppm bis $-6500\text{ ppm}^{[35]}$ auftreten können, so dass ohne einen konkreten Hinweis auf die gesuchte chemische Verschiebung das Auffinden des richtigen Signals im schlimmsten Fall mehrere Langzeitmessungen und somit mehrere Nächte bei Raumtemperatur in Anspruch nehmen könnte. Bis dahin wäre das Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanid allerdings endgültig zerfallen.

2. Gang der Untersuchungen

2.8.2 Natrium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (7)

Die Umsetzung vom Plumblylen **XI** mit Natriumamid in MTBE liefert die zu **1** schwerere homologe Verbindung **7** (Gleichung (46)).



Hierfür werden **XI** und Natriumamid vorgelegt und unter Lichtausschluss wird bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ kalter MTBE zugegeben. Die trübe, dunkelblauschwarze Lösung mit farblosem Feststoff wird acht Stunden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anders als bei der Synthese von **1** sind wegen der im Vergleich zu **X** größeren Temperaturempfindlichkeit von **XI** (s. Kapitel 1.4) Aufwärmphasen im Wasserbad bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ nicht sinnvoll, denn das Risiko einer möglichen Zersetzung von **XI** wäre zu hoch. Diese Aufwärmphasen sind aber auch nicht notwendig, da bereits nach den acht Stunden bei Temperaturen unterhalb von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Farbänderung zu Orangebraun zu beobachten ist. Nach der Lagerung über Nacht bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wird die entstandene orangerote Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen, zum Teil hellgelben Rückstand abgetrennt. Während es sich beim farblosen Rückstand um das überschüssige Natriumamid handelt, ist der hellgelbe Feststoff vermutlich ein minimaler Anteil des Produktes. Die orangerote Lösung wird im dynamischen Vakuum eingeeengt und das Produkt **7** wird über Nacht bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von dunkelgelben, pyrophoren, rechteckigen Kristallen mit einer Ausbeute von 71 % d. Th. erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die gelborangefarbene Lösung von **7** in Hexadeuterobenzol liefert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 98) Signale bei 0,57 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$), bei $-0,36\text{ ppm}$ ($-\text{NH}_2$) und bei 0,97 ppm sowie 2,91 ppm (MTBE). Sämtliche Signale sind minimal verbreitert. Breitere Signale deuten häufig darauf hin, dass möglicherweise geringe Mengen paramagnetischer Verbindungen enthalten sind, da diese die Relaxationszeit verkürzen. Es könnten beispielsweise durch Nebenreaktionen erzeugte Bleiradikale sein. Dies ist jedoch lediglich eine Vermutung. Für einen Beweis müssten noch weitere Untersuchungen, wie z.B. eine Elektronenspinresonanzmessung (ESR) durchgeführt werden. Abgesehen von den denkbar vorhandenen Bleiradikalen, liegt insgesamt ein sehr reines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor, denn es gibt keine weiteren nennenswerten Verunreinigungen. Sogar das immer wieder auftretende Hypersilan ist in diesem Fall aufgrund der kaum vorhandenen Menge vernachlässigbar.

2. Gang der Untersuchungen

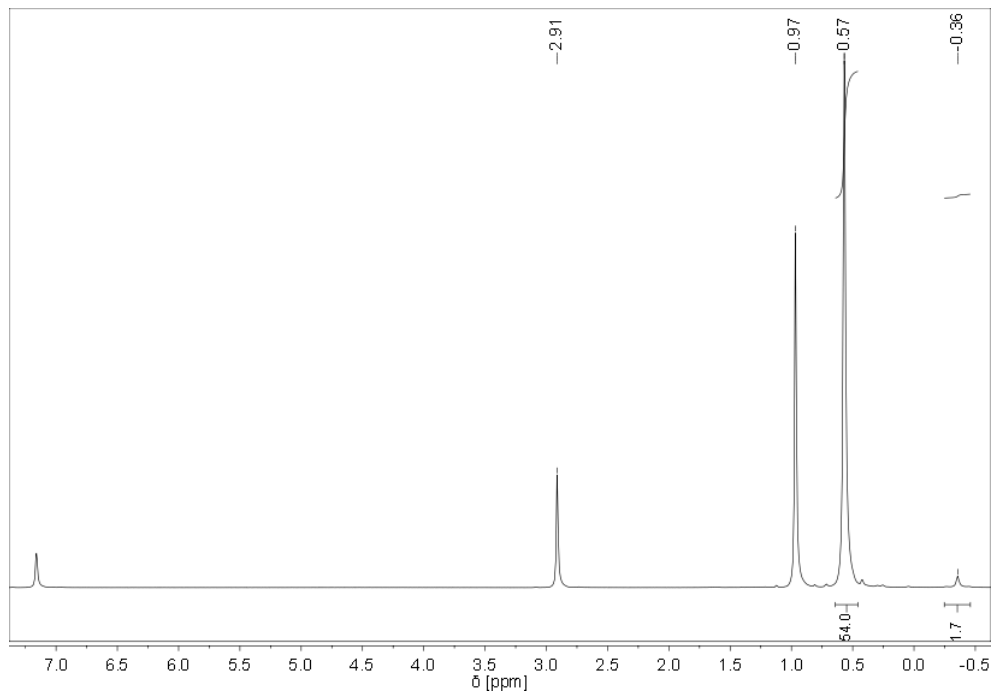


Abbildung 98: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** in C_6D_6

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 99) ist die von den beiden Hypersilylgruppen von **7** erzeugte chemische Verschiebung bei 5,78 ppm sichtbar. Dazu gehören die drei Signale von MTBE bei 26,93 ppm, 49,40 ppm und 73,21 ppm.

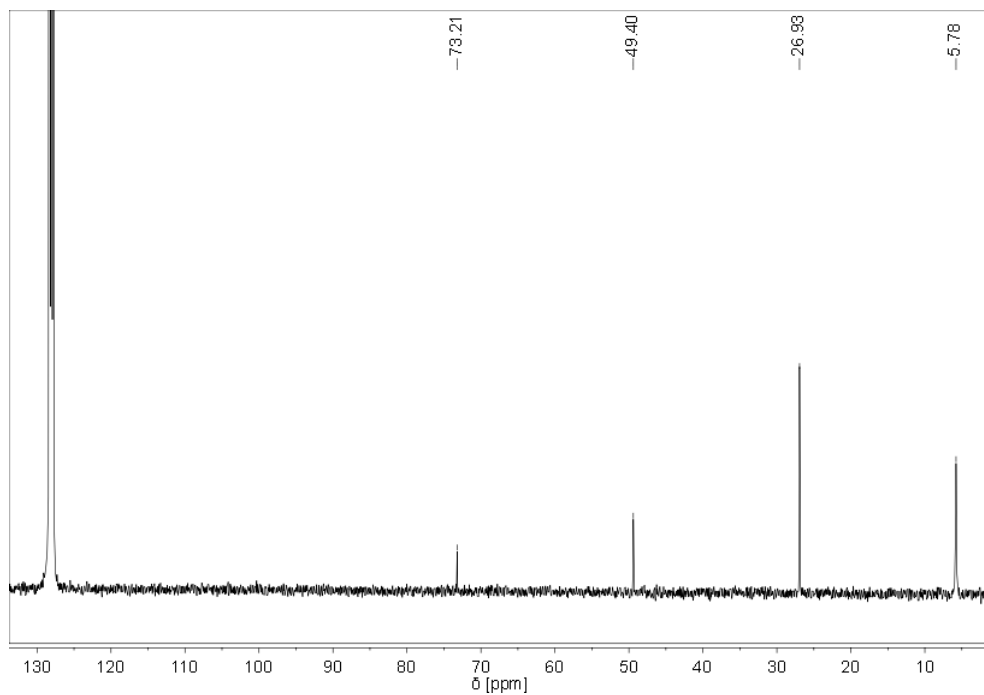


Abbildung 99: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7** in C_6D_6

Die Messung eines einfachen, auswertbaren $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrums von **7** in Hexadeuterobenzol blieb trotz mehrmaliger Versuche leider erfolglos, denn es war in den

2. Gang der Untersuchungen

aufgenommenen Spektren keine einzige Resonanz zu sehen. Dieses Phänomen könnte möglicherweise mit der bereits oben angesprochenen verkürzten Relaxationszeit, bedingt durch die vermuteten paramagnetischen Verbindungen, zusammenhängen.

Alternativ wurde daher ein zweidimensionales [^1H , ^{29}Si]-korreliertes HSQC-NMR-Spektrum (HSQC = Heteronuclear Single Quantum Correlation) (Abbildung 100), in dem die Signale der direkt gebundenen Silicium- und Wasserstoffatome erscheinen, aufgenommen. Dieses zweidimensionale Spektrum liefert über die Korrelation der Silicium- und Wasserstoffatome die Resonanzen der zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen bei $-88,58$ ppm und der peripheren Siliciumatome bei $-3,92$ ppm.

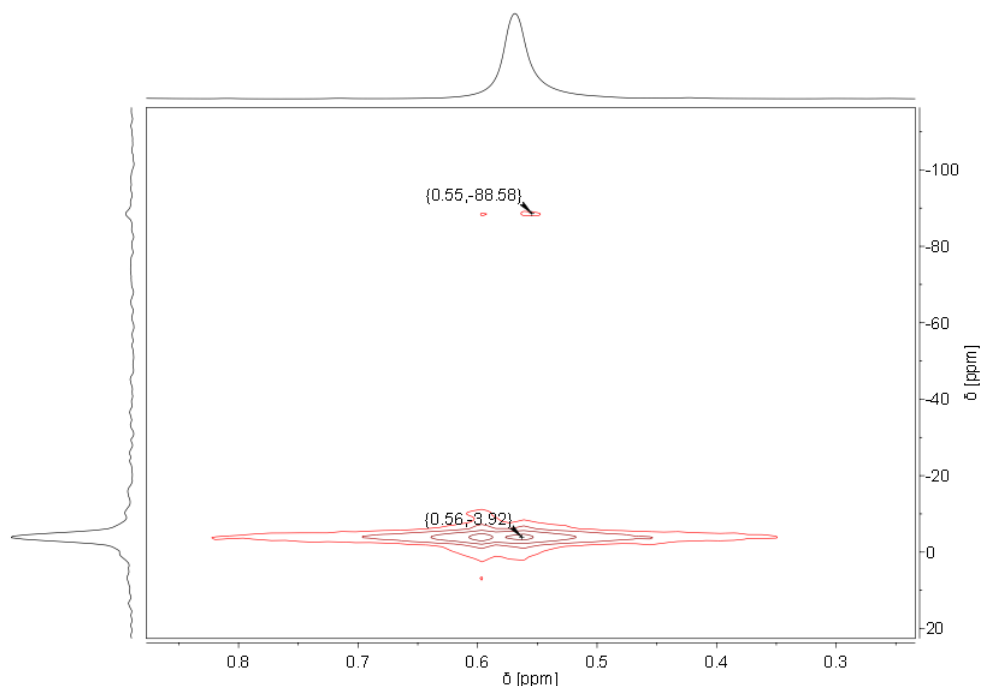


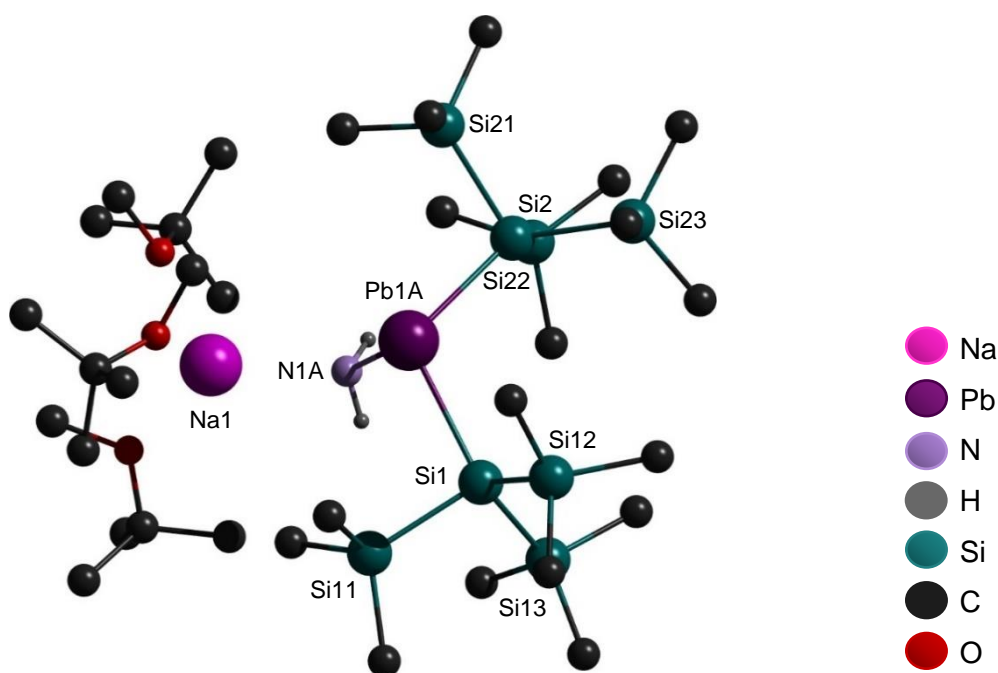
Abbildung 100: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von **7** in C_6D_6

Ein direkter Vergleich zwischen den NMR-spektroskopischen Daten des Stannanids **1** und des Plumbanids **7** offenbart zum Teil erhebliche Unterschiede in den Resonanzen gleicher Substituenten. An dieser Stelle soll jedoch noch nicht auf diese Unterschiede eingegangen werden. Eine vergleichende Betrachtung sowie die allgemeinen Auswirkungen des schwereren Tetrels in dieser Verbindungsklasse auf die NMR-spektroskopischen Daten werden erst nach Darlegung der Untersuchungsergebnisse der beiden anderen Plumbanide **8** und **9** in Kapitel 2.9.5 anhand einer Gegenüberstellung der gesammelten NMR-spektroskopischen Daten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide und -plumbanide näher erläutert.

2. Gang der Untersuchungen

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse eines dunkelgelben, rechteckigen Kristalls belegen die aus der NMR-Spektroskopie erhaltene Information, dass es sich bei Verbindung **7** um das Natriumplumbanid mit drei koordinierten Molekülen MTBE handelt. Die bei dem Bleiatom, der NH_2 -Gruppe bzw. den drei MTBE-Molekülen auftretende Lagefehlordnung äußert sich durch zwei verschiedene Lagen mit Anteilen von 94,4 % und entsprechend 5,6 % bzw. 77,5 % – 82,8 % und 18,2 % – 22,5 %. Bekanntermaßen wird zur Vereinfachung nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet, dessen Molekülstruktur in Abbildung 101 dargestellt ist, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden. In Tabelle 30 ist eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **7** zu finden und in Tabelle 31 sind ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ aufgelistet. Die Tabellen 100 bis 105 im Anhang enthalten eine vollständige Aufstellung aller Daten, also auch die Strukturparameter des Konformers mit dem niedrigeren Anteil.



2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 30: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **7**

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ NaNO ₃ PbSi ₈	
Molekulargewicht	1005,98 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂ /c	
Metrik	a = 21,0443(9) Å	α = 90°
	b = 14,2856(6) Å	β = 93,3600(10)°
	c = 18,8011(9) Å	γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	13565 / 513	
GOF	0,966	
R1	0,0299 / 0,0484	
wR2	0,0696 / 0,0741	

Tabelle 31: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **7**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
N(1A)-Na(1)	2,364(3)	Na(1)-Pb(1A)-N(1A)	28,606(1)
Pb(1A)-Na(1)	4,1307(2)	Na(1)-Pb(1A)-Si(1)	111,202(1)
Pb(1A)-N(1A)	2,331(2)	Na(1)-Pb(1A)-Si(2)	110,963(1)
Pb(1A)-Si(1)	2,7773(8)	Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	109,59(2)
Pb(1A)-Si(2)	2,7862(8)	N(1A)-Pb(1A)-Si(1)	97,62(7)
Si(1)-Si	2,3280(12) bis 2,3574(12)	N(1A)-Pb(1A)-Si(2)	93,95(7)
Si(2)-Si	2,3286(12) bis 2,3449(12)	Si-Si(1)-Si	102,64(4) bis 108,46(5)
		Si-Si(2)-Si	105,54(5) bis 108,00(5)

Die zu Verbindung **1** isotype Verbindung **7** kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe P₂/c und die Elementarzelle weist vier identische Formeleinheiten auf.

Ein konkreter Vergleich der röntgenkristallographischen Daten von **7** mit denen eines ebenfalls hypersilylsubstituierten Natriumplumbanids ist leider nicht möglich, da Nachforschungen mit Hilfe des Programms CCDC ConQuest ergeben haben, dass in der Datenbank CSD bisher keine Molekülstrukturen von Natriumderivaten mit mindestens einem Hypersilylsubstituenten

2. Gang der Untersuchungen

hinterlegt sind. Es ist dennoch möglich einen kleinen Vergleich zwischen den Blei-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen von **7** und anderen hypersilylsubstituierten Plumbaniden, wie beispielsweise $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Pb}^n\text{BuHyp}_2]^{[39]}$, $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{PbHyp}_3]^{[39]}$ und $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]^{[46]}$ zu machen, wenn nur die Hypersilylreste am Blei betrachtet werden. Der Bezug kann hergestellt werden, da diese charakteristischen Bindungslängen kaum durch andere Substituenten oder Kationen beeinflusst werden. Die auftretenden Blei-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen in **7** unterscheiden sich daher mit 2,7773(8) bis 2,7862(8) Å bzw. 2,3280(12) bis 2,3574(12) Å um nur wenige Picometer von denen der genannten hypersilylsubstituierten Plumbanide (z.B. $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{PbHyp}_3]$: Si-Si: 2,782(2) und 2,805(2) Å // Pb-Si: 2,370(3) bis 2,416(3) Å) und liegen erwartungsgemäß im selben Bereich.

Trotz Austausch des Zinnatoms gegen das schwerere Bleiatom zeigen die Molekülstrukturen der MTBE-koodinierten Alkalimetall-bis(hypersilyl)-amidoplumbanide den gleichen, bisher schon so oft beschriebenen, grundlegenden Aufbau der MTBE-koodinierten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide.

Daher besitzt auch die Struktur des Anions von Verbindung **7** eine trigonal pyramidale Geometrie mit einem entlang der Blei-Stickstoff-Achse in Richtung NH_2 -Gruppe verschobenen, negativen Ladungsschwerpunkt aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Blei. Aufgrund der Anziehung ist das Natriumkation mit den drei koodinierten Molekülen MTBE der NH_2 -Gruppe räumlich zugewandt. Die allgemeinen Auswirkungen dieser strukturellen Besonderheit und des sterischen Anspruchs der Hypersilylsubstituenten auf Winkel und Abstände sind prinzipiell immer gleich (s.a. Kapitel 2.4.2.2).

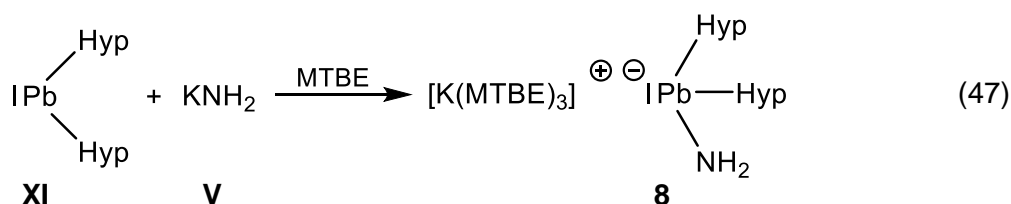
Die ähnlich vorliegende Position sowie die Größe des Natriumkations führen zu vergleichbaren Winkeln und Abständen zwischen **1** und **7**, weshalb eine kurze Gegenüberstellung der beiden Verbindungen an dieser Stelle sinnvoll erscheint. Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten treten kleine Unterschiede auf, da das Bleiatom durch seinen minimal größeren Atomradius einen etwas anderen Einfluss auf die Anordnung der Substituenten hat. Die Differenzen zwischen den entsprechenden Winkeln von **1** und **7** sind zum Teil wirklich sehr klein und betragen $0,3^\circ$ bis 2° . So liegt beispielsweise der Silicium-Blei-Silicium-Bindungswinkel bei einem sehr ähnlichen Wert von $109,59(2)^\circ$, der verringerte Natrium-Blei-Stickstoff-Winkel bei $28,606(1)^\circ$ und die zum Teil verkleinerten Natrium-Blei-Silicium- bzw. Stickstoff-Blei-Silicium-Winkeln bei $110,963(1)^\circ$ und $111,202(1)^\circ$ bzw. bei $93,95(7)^\circ$ und $97,62(7)^\circ$. Ebenso unterscheiden sich die für die Molekülstruktur noch ausschlaggebenden Natrium-Stickstoff- bzw. Blei-Natrium-Abstände mit $2,364(3)$ Å bzw. $4,1307(2)$ Å um 3 pm bzw. 11 pm von den gleichartigen in Verbindung **1**.

2. Gang der Untersuchungen

Diese Ergebnisse, verglichen mit denen aus den vorherigen Kapiteln 2.4.2.2, 2.4.2.3 und 2.4.2.4, deuten bereits an, dass die in der Molekülstruktur auftretenden Abstände und Winkel weitaus stärker durch den Austausch des Alkalimetallkations beeinflusst werden als durch den Austausch des Tetrelatoms. Eine Gegenüberstellung aller röntgenkristallographischer Daten mit zugehörigen Erläuterungen ist in Kapitel 2.9.6 zu finden.

2.8.3 Kalium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (**8**)

Zur Darstellung von **8** wird **XI** mit **V** in MTBE umgesetzt (Gleichung (47)).



Unter Lichtausschluss werden **XI** und **V** vorgelegt, auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE zugegeben. Die trübe, dunkelblauschwarze Lösung mit hellgrauem Feststoff wird fünf Stunden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zur Verdünnung der zunächst orangebraunen und schließlich orangefarbenen Suspension wird kalter MTBE hinzugefügt. Die orangerote Lösung wird schließlich mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil schwarzen Rückstand abgetrennt. Beim hellgrauen Rückstand handelt es sich um das überschüssige **V** und beim schwarzen möglicherweise um einen kleinen Anteil an noch nicht vollständig umgesetztem **XI**. Die orangerote Lösung wird im dynamischen Vakuum eingeeengt und das Produkt **8** wird über Nacht bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von dunkelgelben, pyrophoren, lattenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 63 % d. Th. erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 102) der gelborangefarbenen Lösung von **8** in Hexadeuterobenzol zeigt im Gegensatz zu **7** scharfe Singulets bei 0,57 ppm für die beiden Hypersilylgruppen sowie bei 1,04 ppm und 2,99 ppm für MTBE. Die NH_2 -Gruppe erzeugt gleichermaßen zu den bislang synthetisierten und charakterisierten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden erwartungsgemäß eine negative Resonanzfrequenz bei $-0,42\text{ ppm}$. Da in diesem Spektrum noch ein weiteres, kleines Signal bei 0,52 ppm auftritt, ist vermutlich bei der Entnahme einiger Kristalle für die Präparation der NMR-Probe eine bereits zuvor in der Lösung enthaltene Verunreinigung aus Versehen mitgenommen worden. Andere Verunreinigungen, wie beispielsweise Hypersilan, sind wegen der geringen Mengen erneut vernachlässigbar.

2. Gang der Untersuchungen

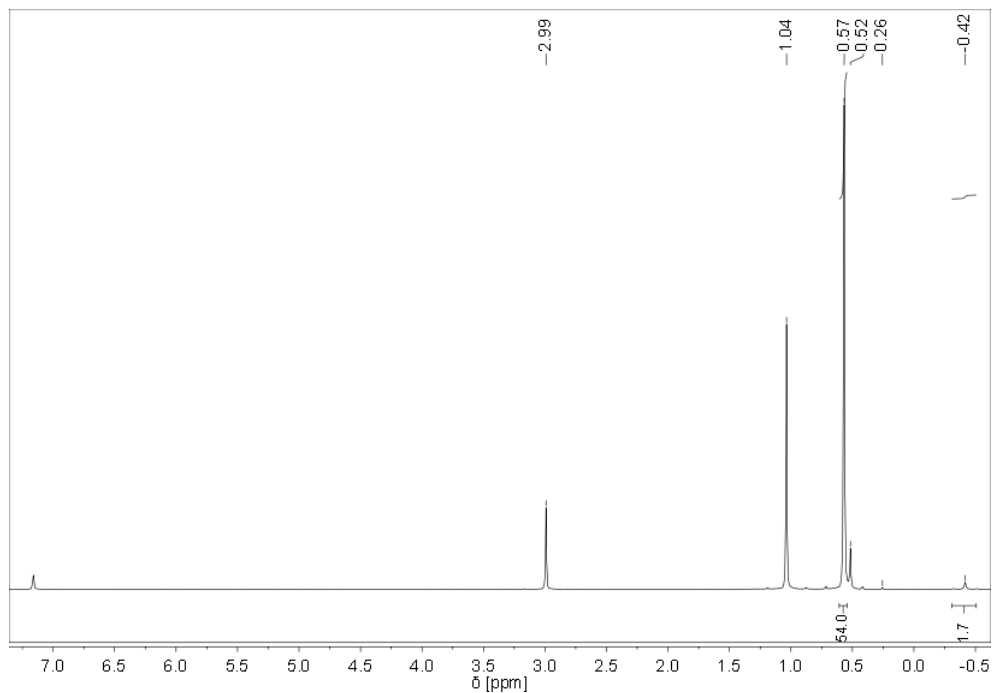


Abbildung 102: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** in C_6D_6

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 103) tritt neben den erwarteten Resonanzen von **8** bei 5,80 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$) sowie bei 27,11 ppm, 49,23 ppm und 72,48 ppm (MTBE) noch ein kleines Signal bei 5,93 ppm auf. Dieses korreliert offenbar mit dem Signal aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 0,52 ppm und lässt sich auf die bereits erwähnte Verunreinigung zurückführen.

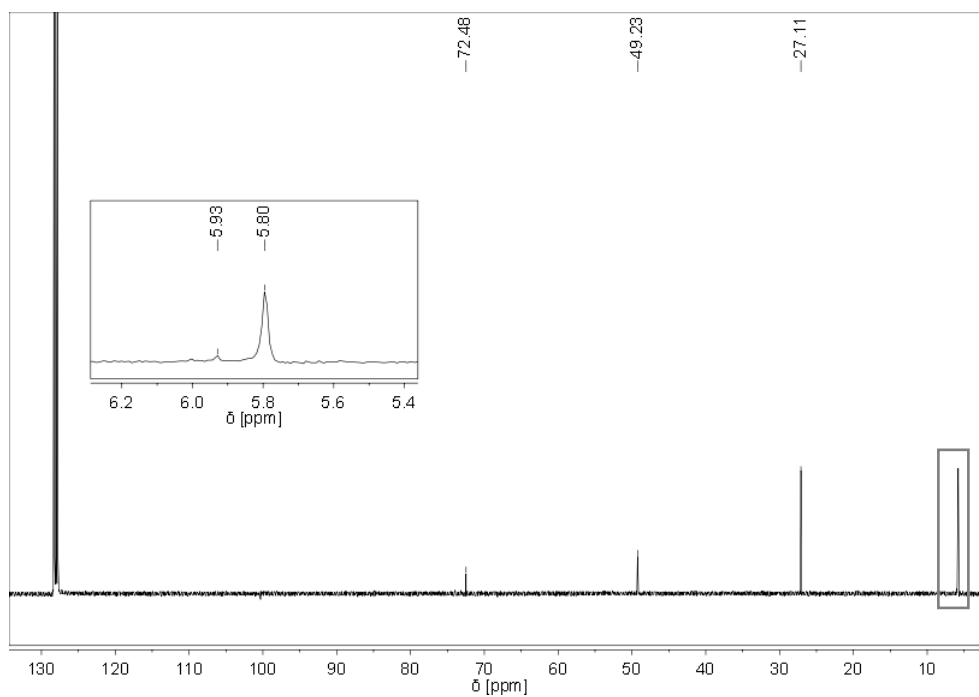


Abbildung 103: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **8** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Anders als bei **7** konnte für **8** ein einfaches, auswertbares ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 104) erhalten werden. Die zentralen Siliciumatome und die peripheren Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen von **8** erzeugen chemische Verschiebungen bei $-93,00$ ppm und $-3,11$ ppm. Darüber hinaus treten noch zwei weitere Signale bei $-2,85$ ppm und $-2,46$ ppm auf, die höchstwahrscheinlich zur unbekanntem Verbindung gehören, die als Verunreinigung mitgeschleppt wurde.

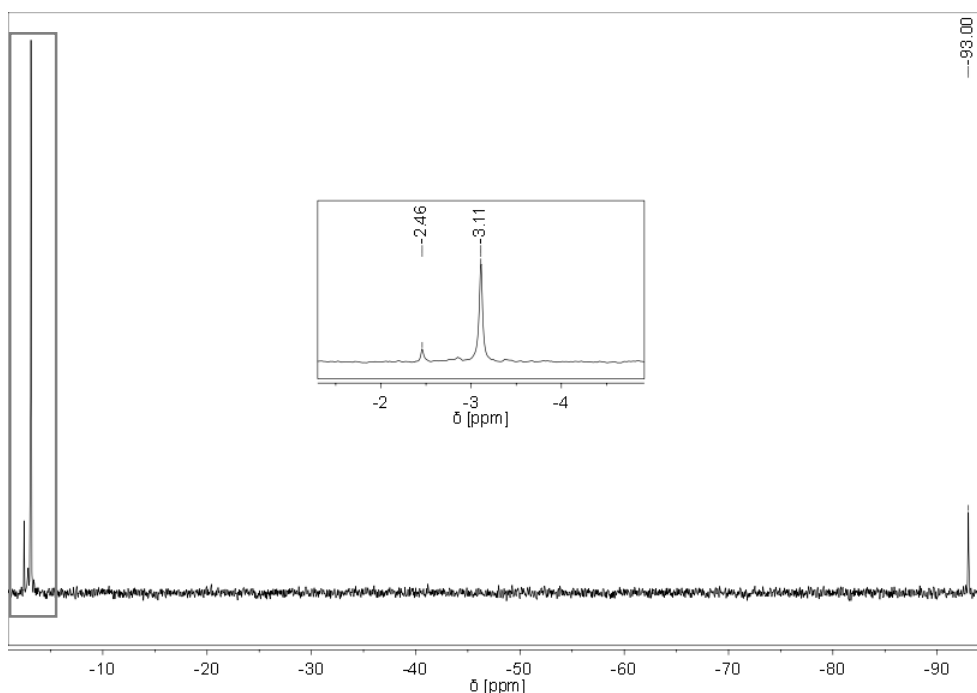


Abbildung 104: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **8** in C_6D_6

Um welche Verbindung es sich bei der Verunreinigung genau handelt, ist unklar. Aufgrund der nur geringen Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der unbekanntem Substanz und denen von **8** in allen gemessenen NMR-Spektren, lässt sich lediglich die Annahme machen, dass die Verunreinigung womöglich einen ähnlichen Aufbau zu **8** besitzt, also eine etwas abgewandelte Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanidstruktur aufweist. Diese könnte beispielsweise durch eine minimale strukturelle Änderung eines Substituenten, bedingt durch eine bei der Umsetzung auftretende Nebenreaktion, hervorgerufen werden. Für eine genaue Ermittlung der Struktur wären weitere Untersuchungen notwendig, welche jedoch wegen der geringen Menge an Verunreinigung möglicherweise keine ausreichenden Ergebnisse liefern würden.

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die Molekülstruktur eines dunkelgelben, lattenförmigen Kristalls wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt und beweist übereinstimmend mit den NMR-

2. Gang der Untersuchungen

spektroskopischen Daten die Existenz von Verbindung **8**. Die immer wiederkehrende Lagefehlordnung des Zinnatoms, der NH₂-Gruppe bzw. der drei MTBE-Moleküle tritt auch in der Einkristallstrukturanalyse von **8** auf. Diese führt zu zwei verschiedenen Lagen mit Anteilen von 94,0 % und entsprechend 6,0 % bzw. 59,2 % – 66,7 % und 33,3 % – 40,8 %. Die Molekülstruktur des Konformers mit dem höheren Anteil ist in Abbildung 105 dargestellt, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden, und wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **8** sind Tabelle 32 zu entnehmen. Tabelle 33 enthält ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³. Alle Daten, also auch die des Konformers mit dem niedrigeren Anteil, sind im Anhang in den Tabellen 106 bis 111 vollständig aufgelistet.

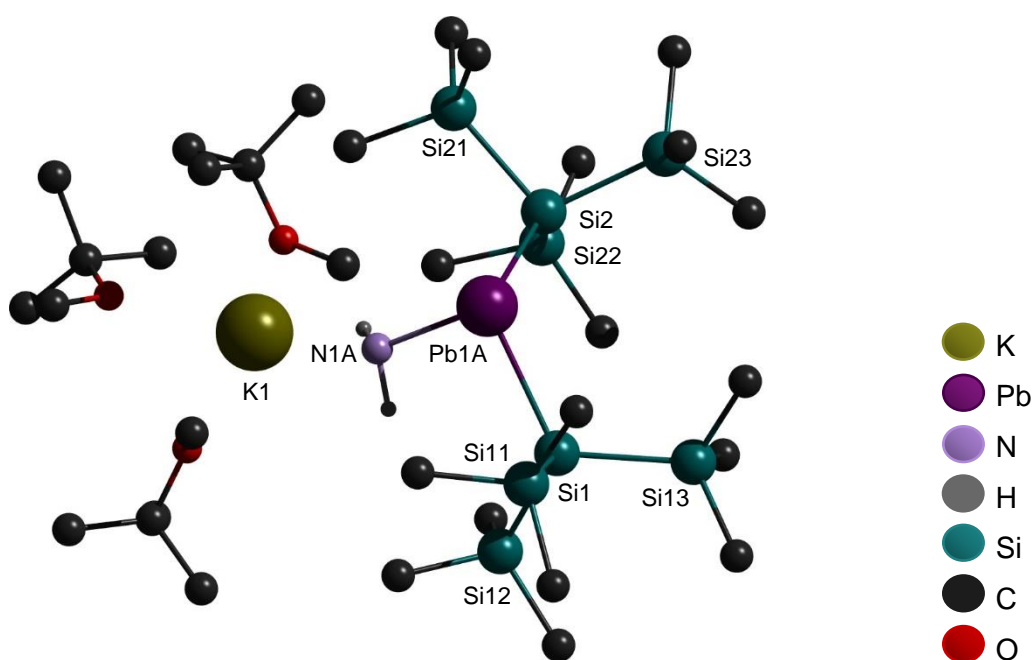


Abbildung 101: Molekülstruktur von Verbindung **8**

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 32: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **8**

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ KNO ₃ PbSi ₈	
Molekulargewicht	1022,09 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Metrik	a = 21,1241(10) Å	α = 90°
	b = 14,4952(7) Å	β = 94,2300(19)°
	c = 18,8260(10) Å	γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	13566 / 598	
GOF	0,865	
R1	0,0328 / 0,0735	
wR2	0,0570 / 0,0627	

Tabelle 33: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **8**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
N(1A)-K(1)	2,671(3)	K(1)-Pb(1A)-N(1A)	39,53(7)
Pb(1A)-K(1)	4,0134(8)	K(1)-Pb(1A)-Si(1)	108,85(2)
Pb(1A)-N(1A)	2,314(3)	K(1)-Pb(1A)-Si(2)	119,90(2)
Pb(1A)-Si(1)	2,7733(9)	Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	111,37(3)
Pb(1A)-Si(2)	2,7625(9)	N(1A)-Pb(1A)-Si(1)	93,16(7)
Si(1)-Si	2,335(1) bis 2,349(1)	N(1A)-Pb(1A)-Si(2)	95,58(7)
Si(2)-Si	2,366(2) bis 2,353(1)	Si-Si(1)-Si	106,55(5) bis 108,46(5)
		Si-Si(2)-Si	103,51(5) bis 108,48(6)

Verbindung **8** ist isotyp zu Verbindung **2** und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Die Elementarzelle enthält erneut vier identische Moleküle.

In der Molekülstruktur von Verbindung **8** ist die charakteristische Position des Kaliumkations mit den drei koordinierten Molekülen MTBE in unmittelbarer Nähe der NH₂-Gruppe zu finden, die sich bekanntermaßen im trigonal pyramidalen Anion aus der Verschiebung des negativen Ladungsschwerpunkts entlang der Blei-Stickstoff-Achse in Richtung dieses Substituenten

2. Gang der Untersuchungen

ergibt. Hieraus resultieren ein kurzer Stickstoff-Kalium-Abstand mit 2,671(3) Å, ein stark verringerter Winkel von 39,53(7)° zwischen Kalium, Blei und Stickstoff sowie aufgeweitete Kalium-Blei-Silicium-Winkel mit 108,85(2)° und 119,90(2)°, die verglichen mit den Werten von Verbindung **2** (s. Kapitel 2.4.2.2) etwas kleiner sind. Der Platzbedarf der Hypersilylgruppen sowie die Abstoßung der freien Elektronenpaare am Blei und Stickstoff verursachen einen großen Silicium-Blei-Silicium-Bindungswinkel mit 111,37(3)° und kleinere Stickstoff-Blei-Silicium-Winkel sind mit 93,16(7)° und 95,58(7)°, die aber ebenfalls minimal kleiner als die von Verbindung **2** sind. Der Blei-Kalium-Abstand ist mit 4,0134(8) Å hingegen größer als der Zinn-Kalium-Abstand in **2**, der Unterschied liegt bei 16 pm, was auf den größeren Atomradius des Bleis zurück zu führen ist.

Die Differenz zwischen den Blei-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Abständen in Verbindung **8** mit 2,7625(9) bis 2,7733(9) Å bzw. 2,335(1) bis 2,366(2) Å und denen in Verbindung **7** (s. Kapitel 2.8.2) beträgt höchstens 2 pm bzw. 4 pm, weshalb diese charakteristischen Bindungslängen wieder im selben Bereich wie die anderer hypersilylsubstituierter Plumbanide liegen. Die Gegenüberstellung weiterer Abstände und Winkel von den Verbindungen **7** und **8** zeigt im Grunde genommen die gleichen Trends wie der Vergleich von den Verbindungen **1** und **2** (s. Kapitel 2.4.2.3). Daher erfolgen an dieser Stelle keine weiteren Erläuterungen mehr, sondern es wird auf das Kapitel 2.9.6 verwiesen, dass Ähnlichkeiten und Unterschiede in den Molekülstrukturen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide zusammenfasst.

Anders als bei Verbindung **7** sind Molekülstrukturen anderer hypersilylsubstituierter Kaliumplumbanide literaturbekannt, wie beispielsweise die des bereits in Kapitel 2.8.2 erwähnten $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{PbHyp}_3]$ von *Becker et al.*^[39], die für einen Vergleich mit **8** herangezogen wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden Kaliumderivaten ist zum einen der weitere Hypersilylrest statt der NH_2 -Gruppe am Blei und zum anderen die zwei am Kaliumkation koordinierten Moleküle Diethylether statt den drei Molekülen MTBE. Die Blei-Silicium-bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen in *Beckers et al.*^[39] Plumbanid liegen mit 2,809(2) bis 2,851(2) Å bzw. 2,370(3) bis 2,416(3) Å erwartungsgemäß bei ähnlichen Werten und unterscheiden sich um höchstens 9 pm bzw. 6 pm. In der Molekülstruktur von $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2][\text{PbHyp}_3]$ liegt der negative Ladungsschwerpunkt wegen den drei gleichen, sterisch anspruchsvollen Hypersilylresten am Bleiatom, wodurch sich das Kaliumkation am nächsten zum Bleiatom befindet. Daraus ergeben sich größere Kalium-Blei-Silicium- bzw. Silicium-Blei-Silicium-Winkel von 103,35(6)° bis 116,37(6)° bzw. 106,02(7)° bis 109,34(7)° und ebenfalls ein längerer Blei-Kalium-Abstand von 3,694(2) Å.

2. Gang der Untersuchungen

Gegenüberstellung von Verbindung **8** mit sehr ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen:

Die Recherche mit Hilfe des Programms CCDC ConQuest nach Molekülstrukturen literaturbekannter Plumbanide, die einen vergleichbaren Aufbau zu dem der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide besitzen, war erfolglos, da offenbar keine Plumbanide mit zwei Hypersilyl- oder zumindest hypersilylähnlichen Resten und einer Amidogruppe in Form von $-NH_2$ oder $-NR_2$ in der Datenbank CSD hinterlegt sind. Aus diesem Grund wird die einzig bekannte Molekülstruktur des nahezu identischen Plumbanids $[K([18]Krone-6)][PbHyp_2NH_2]$ von *Peters*^[46] für einen Vergleich herangezogen.

Wie bereits in Kapitel 2.8.1 näher erläutert, galt *Peters*^[46] nicht nur NMR-spektroskopisch, sondern auch röntgenkristallographisch untersuchte Plumbanid als Vorreiter der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide. Verbindung **8** und *Peters*^[46] Plumbanid unterscheiden sich nur in der Art des koordinierten Lösungsmittels. Während in Verbindung **8** drei Moleküle MTBE am Kaliumkation koordinieren, hat der Kronenether [18]Krone-6 das Kaliumkation in *Peters*^[46] Plumbanid als Coronat komplexiert. Fraglich ist, inwiefern sich dies auf die NMR-spektroskopischen und vor allem röntgenkristallographischen Daten auswirkt.

Im Folgenden wird zunächst ein Vergleich zwischen den NMR-spektroskopischen Daten gemacht, die allesamt aus Messungen in Hexadeuterobenzol stammen. Bei der Gegenüberstellung dieser Daten sind die Resonanzen des koordinierten MTBE in **8** sowie die Resonanzen des koordinierten Kronenethers in *Peters*^[46] Plumbanid nicht relevant und werden daher zur besseren Übersicht weggelassen. Im Anschluss daran erfolgt eine genauere Betrachtung der röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnisse. In den vorherigen Abschnitten dieses Kapitels wurde die Einkristallstrukturanalyse von **8** bereits näher erläutert und die erhaltene Molekülstruktur mit der eines ebenfalls Kaliumplumbanids $[K(OEt_2)_2][PbHyp_3]$ von *Becker et al.*^[39] verglichen. Es ist jedoch auch sehr interessant zu sehen, welche Auswirkungen lediglich verschiedene, koordinierte Lösungsmittel auf die Abstände und Winkel in der Molekülstruktur des Kalium-bis(hypersilyl)amidoplumbanids haben.

Die aus den 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren erhaltenen Resonanzen sowohl von **8** als auch von *Peters*^[46] $[K([18]Krone-6)][PbHyp_2NH_2]$ sind ohne die Angaben des koordinierten Lösungsmittels (s.o.) in Tabelle 34 aufgeführt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 34: NMR-spektroskopische Daten von **8** und *Peters*^[46] Plumbanid

	8	<i>Peters</i> ^[46] [K([18]Krone-6)][PbHyp₂NH₂]
¹H-NMR-Spektrum:	-0,42 (-NH ₂)	-0,58 (-NH ₂)
δ (ppm)	0,57 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,53 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
¹³C-NMR-Spektrum:	5,80 (-Si[Si(C _H 3) ₃] ₃)	5,9 (-Si[Si(C _H 3) ₃] ₃)
δ (ppm)		
²⁹Si-NMR-Spektrum:	-93,00 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-88,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)	-3,11 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-3,0 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)

Bei Betrachtung der auftretenden chemischen Verschiebungen aller gemessenen Kerne ist erkennbar, dass sich diese minimal voneinander unterscheiden. Die einzigen größeren Unterschiede machen sich zum einen bei der von den beiden Wasserstoffatomen der NH₂-Gruppe erzeugten Resonanz im ¹H-NMR-Spektrum und zum anderen bei der Resonanz der beiden zentralen Siliciumatome der Hypersilylgruppen im ²⁹Si-NMR-Spektrum bemerkbar. Allerdings ist kein prinzipieller Einfluss durch die Art des koordinierten Lösungsmittels zu entweder höheren oder niedrigeren Frequenzen erkennbar. Wegen der insgesamt geringen Differenz in den vergleichbaren Resonanzen beider Plumbanide sind im Grunde genommen die NMR-spektroskopischen Daten als gleichwertig zu betrachten.

Offenbar hat also ein anderes koordiniertes Lösungsmittel keine ausschlaggebenden Auswirkungen auf die Untersuchungsergebnisse der NMR-Spektroskopie. Anders ist es hingegen bei den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalysen, hier ist der Einfluss auf Winkel und Abstände in den Molekülstrukturen zum Teil weitaus größer. Für einen direkten Vergleich sind ausgewählte röntgenkristallographische Daten von Verbindung **8** und *Peters*^[46] Plumbanid in Tabelle 35 zusammengefasst.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 35: Röntgenkristallographische Daten von **8** und *Peters*^[46] Plumbanid

	8	<i>Peters</i> ^[46] [K([18]Krone-6)][PbHyp₂NH₂]
Abstände in Å		
Stickstoff-Kalium	2,671(3)	2,816(7)
Blei-Kalium	4,0134(8)	4,6488(4)
Blei-Stickstoff	2,314(3)	2,276(7)
Blei-Silicium	2,7625(9) und 2,7733(9)	2,782(2) und 2,805(2)
Silicium-Silicium	2,335(1) bis 2,366(2)	2,335(3) bis 2,348(3)
Winkel in °		
Kalium-Blei-Stickstoff	39,53(7)	27,139(3)
Kalium-Blei-Silicium	108,85(2) und 119,90(2)	97,293(3) und 119,385(3)
Silicium-Blei-Silicium	111,37(3)	109,20(6)
Stickstoff-Blei-Silicium	93,16(7) und 95,58(7)	91,75(18) und 97,2(2)

Während sich die jeweiligen Blei-Stickstoff-, Blei-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Abstände beider Molekülstrukturen kaum voneinander unterscheiden, ist die Differenz bei den Stickstoff-Kalium- bzw. Blei-Kalium-Abständen doch zum Teil erheblich größer. Die Stickstoff-Kalium-Abstände liegen in **8** bei 2,671(3) Å und in *Peters*^[46] Plumbanid bei 2,816(7) Å, so dass noch eine moderate, aber erhöhte Differenz von 15 pm festzustellen ist. Die Blei-Kalium-Abstände unterscheiden sich hingegen mit 4,0134(8) Å (**8**) und 4,6488(4) Å (*Peters*^[46] Plumbanid) um 64 pm.

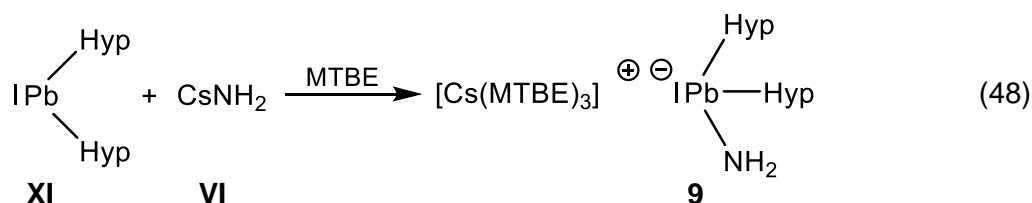
Die größeren Abstände korrelieren mit dem in *Peters*^[46] Plumbanid 12° kleineren Kalium-Blei-Stickstoff-Winkel, der einen Wert von 27,139(3)° statt 39,53(7)° (**8**) aufweist. Dies deutet ähnlich wie in *Arps et al.*^[73] kronenetherhaltigem Stannanid (s. Kapitel 2.4.2.3) darauf hin, dass weitestgehend solvensgetrennte Ionen vorliegen (s. Kapitel 1.5). Grund für die etwas abgelegene Position des Kaliumatoms ist also wieder die Koordination des Kronenethers [18]Krone-6, der durch seine Sterik eine räumliche Abstoßung gegenüber den Hypersilylgruppen bewirkt, wodurch das Kaliumkation weiter in Richtung der NH₂-Gruppe gedrängt wird, und so viel Raum einnimmt, dass es kaum noch Platz für das koordinierte Kaliumkation in der unmittelbaren Umgebung des Bleiatoms gibt.

2. Gang der Untersuchungen

Einer der beiden Kalium-Blei-Silicium-Winkel in *Peters*^[46] Plumbanid, dessen Wert 97,293(3)° statt 108,85(2)° (**8**) beträgt, ist ebenfalls 12° kleiner, obwohl dieser wegen der vermuteten Abstoßung gegenüber den Hypersilylgruppen größer sein sollte. Eine denkbare Erklärung hierfür ist, dass durch die Neigung des Kronenethers in Richtung der weiter entfernten Hypersilylgruppe, dass man sich wie das Kippen einer Scheibe vorstellen kann, die gegenüberliegende Seite des Kronenethers etwas mehr weggedreht wird, so dass der Abstand zur näher gelegenen Hypersilylgruppe größer und somit die Abstoßung geringer wird.

2.8.4 Cäsium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (**9**)

Das schwerste (nicht radioaktive) homologe Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanid, **9**, kann analog zu **7** und **8** durch die Umsetzung von **XI** mit **VI** in MTBE erfolgreich dargestellt werden (Gleichung (48)).



XI und **VI** werden unter Lichtausschluss vorgelegt, auf -60 °C gekühlt und kalter MTBE zugegeben. Die trübe, dunkelblauschwarze Lösung mit hellgrauem Feststoff wird achteinhalb Stunden bei -50 °C bis -35 °C gerührt. In dieser Zeit wird die Suspension zunächst rotbraun, dann rot und schließlich orangerot. Nach einer Nacht bei -60 °C wird die orangerote Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil schwarzen Rückstand abgetrennt. Der hellgraue Rückstand ist das überschüssige **VI** und beim schwarzen Rückstand handelt es sich möglicherweise um einen kleinen Anteil an noch nicht vollständig umgesetztem **XI**. Die orangerote Lösung wird im dynamischen Vakuum eingeeengt und das Produkt **9** wird über Nacht bei -60 °C in Form von dunkelgelben, pyrophoren, rautenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 51 % d. Th. erhalten, die isoliert bei -80 °C gelagert werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Durch das Lösen der erhaltenen Kristalle von **9** in Hexadeuterobenzol wird eine gelborangefarbene Lösung erhalten, die das in Abbildung 106 dargestellte ¹H-NMR-Spektrum liefert. Die Resonanzen von **9** sind deutlich zu erkennen. Da wäre zum einen die chemische Verschiebung bei 0,61 ppm, erzeugt von den beiden Hypersilylgruppen und zum anderen die Resonanz der NH₂-Gruppe bei -0,10 ppm. Hinzu kommen die Signale von MTBE bei 1,07 ppm und 3,04 ppm. Es handelt sich um ein sehr reines ¹H-NMR-Spektrum, da die Menge

2. Gang der Untersuchungen

an Hypersilan erneut vernachlässigbar gering ist und keine weiteren nennenswerten Verunreinigungen vorhanden sind.

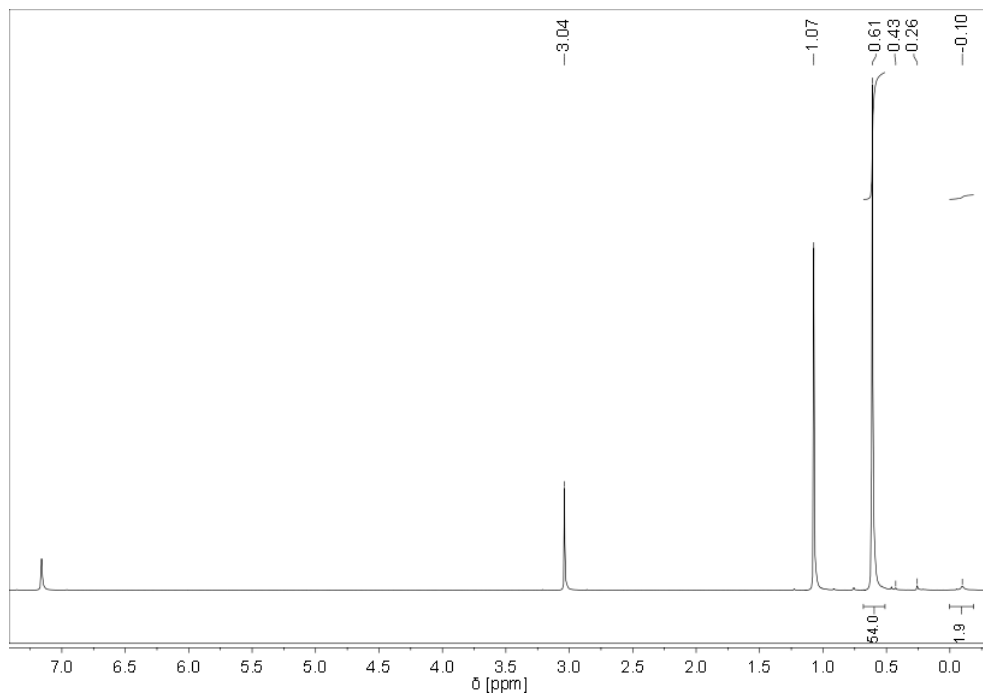


Abbildung 106: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** in C_6D_6

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 107) zeigt die Resonanzen von **9** bei 5,80 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) und bei 27,11 ppm, 49,23 ppm und 72,48 ppm (MTBE). Das sehr kleine Signal bei 100,31 ppm ist vermutlich das aus den Kapiteln 2.4.2.1 und 2.4.2.2 geläufige Artefakt.

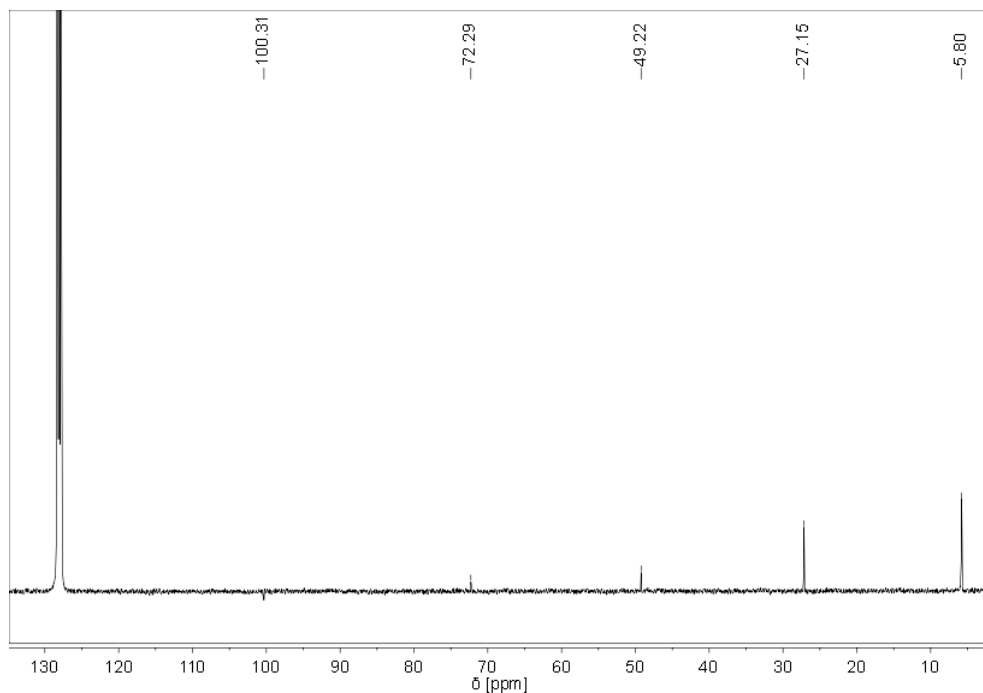


Abbildung 107: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **9** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 108) von **9** liefert neben den erwarteten chemischen Verschiebungen bei $-99,63$ ppm für die zentralen Siliciumatome und bei $-3,20$ ppm für die peripheren Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen noch ein weiteres kleines Signal bei $-2,67$ ppm. Dieses kann jedoch nicht identifiziert werden, insbesondere deshalb nicht, weil in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine deutlich zugehörigen Resonanzen zu sehen sind. Es wäre möglich, dass im ^1H -NMR-Spektrum unterhalb des Signals bei $0,61$ ppm noch eine zusätzliche, zu dem unbekanntem Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum zugehörige Resonanz vorhanden ist, aber offensichtlich gibt es kein passendes Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum. Erklärbar wäre die Abwesenheit eines eigentlich vorhandenen Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum nur bei einer zu geringen Konzentration, weil aufgrund der schwächeren Messempfindlichkeit im Vergleich zur ^1H -NMR-Spektroskopie und der geringeren natürlichen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops die Intensität nicht ausreichend wäre. Da die vorstellbare Existenz der Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum jedoch nicht belegbar ist und ohnehin keine genaue Werte für die chemischen Verschiebungen bekannt sind, kann keine Aussage getroffen werden und somit bleibt es ungeklärt, um welches silylhaltige Nebenprodukt es sich handeln könnte.

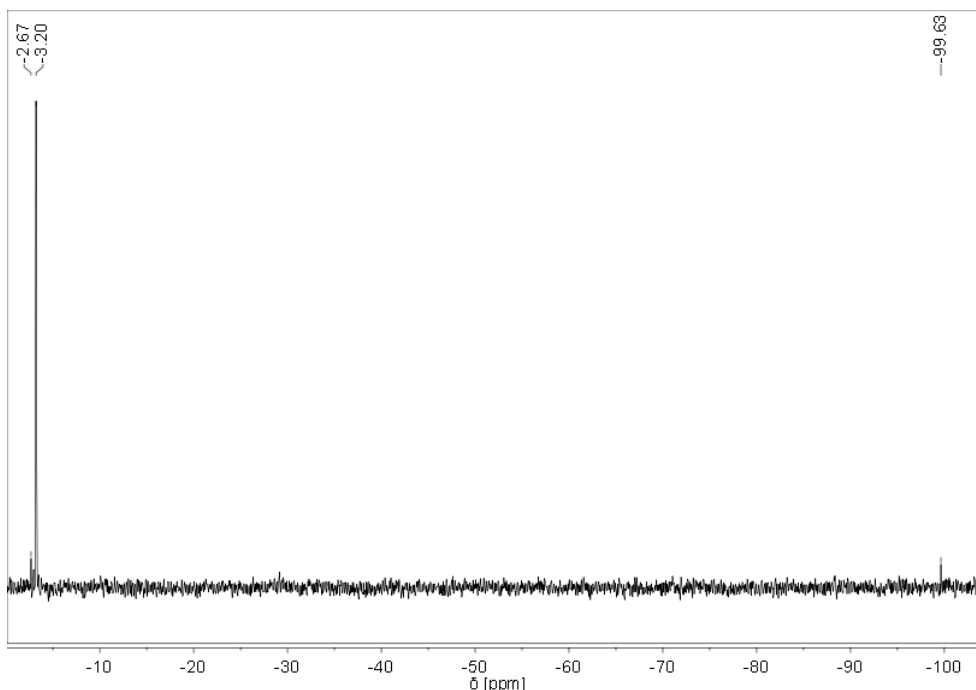


Abbildung 108: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **9** in C_6D_6

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Daten erbringt die Einkristallstrukturanalyse eines dunkelgelben, rautenförmigen Kristalls den Nachweis, dass es sich bei Verbindung **9** um das Cäsiumderivat mit drei koordinierten Molekülen MTBE handelt. Gleichermäßen zu allen in

2. Gang der Untersuchungen

dieser Arbeit hergestellten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide weisen wieder das Tetrelatom, in diesem Fall Blei, die NH_2 -Gruppe bzw. die drei MTBE-Molekülen eine Lagefehlordnung auf, die sich durch zwei verschiedene Lagen mit Anteilen von 79,1 % und entsprechend 20,9 % bzw. 68,3 % – 76,0 % und 24,0 % – 31,7 % beschreiben lässt. Zur Vereinfachung wird erneut nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. Die Molekülstruktur dieses Konformers ist in Abbildung 109 zu sehen, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden, und eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **9** kann Tabelle 36 entnommen werden. Ausgewählte (Bindungs)Abstände³ und (Bindungs)Winkel³ sind in Tabelle 37 aufgelistet und in den Tabellen 112 bis 117 im Anhang ist noch einmal die vollständige Aufstellung aller Daten gegeben, also auch die Strukturparameter des Konformers mit dem niedrigeren Anteil.

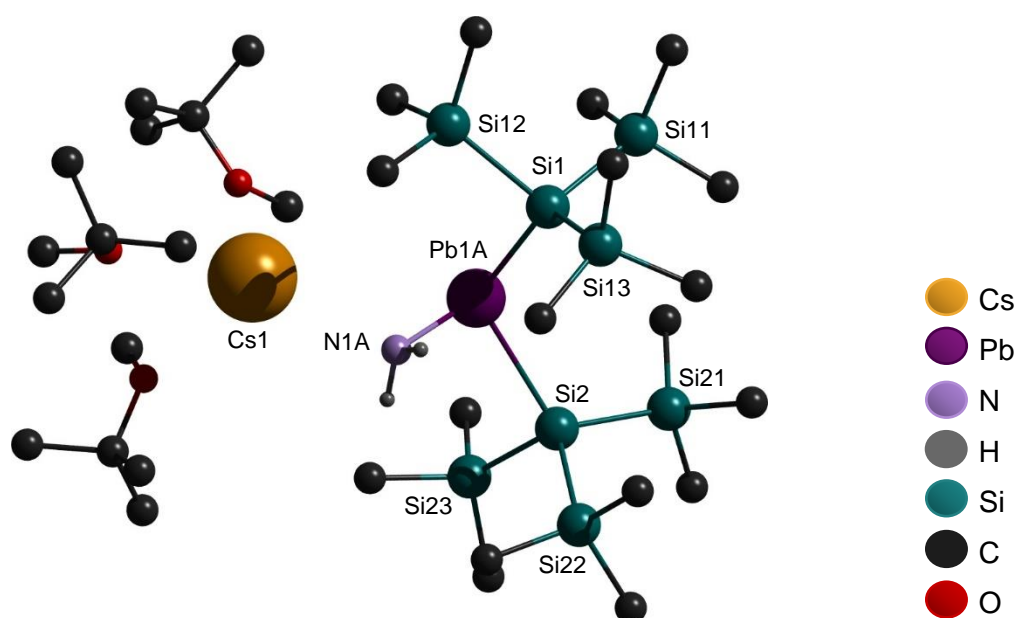


Abbildung 109: Molekülstruktur von Verbindung **9**

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 36: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **9**

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ CsNO ₃ PbSi ₈	
Molekulargewicht	1115,89 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Metrik	a = 15,0482(8) Å	α = 90°
	b = 18,7407(10) Å	β = 90°
	c = 20,7923(9) Å	γ = 90°
Formeleinheit	4	
Daten / Parameter	13867 / 508	
GOF	0,856	
R1	0,0456 / 0,0885	
wR2	0,0740 / 0,0816	

Tabelle 37: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **9**

(Bindungs)Abstände in Å		(Bindungs)Winkel in °	
N(1A)-Cs(1)	3,010(8)	Cs(1)-Pb(1A)-N(1A)	47,8(2)
Pb(1A)-Cs(1)	4,0283(2)	Cs(1)-Pb(1A)-Si(1)	107,21(5)
Pb(1A)-N(1A)	2,315(8)	Cs(1)-Pb(1A)-Si(2)	127,80(5)
Pb(1A)-Si(1)	2,758(2)	Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	111,84(7)
Pb(1A)-Si(2)	2,762(2)	N(1A)-Pb(1A)-Si(1)	93,2(3)
Si(1)-Si	2,328(4) bis 2,347(3)	N(1A)-Pb(1A)-Si(2)	96,2(2)
Si(2)-Si	2,338(4) bis 2,343(3)	Si-Si(1)-Si	106(2) bis 108,7(1)
		Si-Si(2)-Si	106,3(1) bis 107,7(1)

Verbindung **9** ist isotyp zu Verbindung **3**, kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ und in der Elementarzelle befinden sich wieder vier identische Formeleinheiten.

Ähnlich zu Verbindung **7** ist eine konkrete Gegenüberstellung der röntgenkristallographischen Daten von **9** mit denen eines ebenfalls hypersilylsubstituierten Cäsiumplumbanids leider nicht möglich, da Nachforschungen mit Hilfe des Programms CCDC ConQuest ergeben haben,

2. Gang der Untersuchungen

dass in der Datenbank CSD bisher keine Molekülstrukturen von Cäsiumplumbaniden mit mindestens einem Hypersilylsubstituenten hinterlegt sind. Die einzige Möglichkeit ist daher ein Vergleich mit den erhaltenen Molekülstrukturen der anderen hergestellten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide.

So kann beispielsweise ein Bezug zwischen den charakteristischen Blei-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Bindungslängen von **9** und denen der anderen Plumbanide **7** und **8** hergestellt werden, um diese einzusortieren. Die Werte unterscheiden sich mit 2,758(2) bis 2,762(2) Å bzw. 2,328(4) bis 2,347(3) Å für **9** gegenüber denen von **7** (s. Kapitel 2.8.2) und **8** (s. Kapitel 2.8.3) um nur wenige Picometer und liegen daher im selben Bereich.

Ganz allgemein kann die Molekülstruktur wie zuvor auch durch ein trigonal pyramidales Anion mit einem entlang der Blei-Stickstoff-Achse in Richtung NH₂-Gruppe verschobenen, negativen Ladungsschwerpunkt und einem dieser NH₂-Gruppe räumlich zugewandten dreifach MTBE-koordinierten Cäsiumkation beschrieben werden.

Wegen der Gegenüberstellung in Kapitel 2.9.6 werden an dieser Stelle nur noch einige wichtige Abstände und Winkel von Verbindung **3** genannt und in Relation gesetzt.

Das Bleiatom beeinflusst durch seinen etwas größeren Atomradius auch in diesem Fall die Anordnung der Substituenten ein wenig, so dass trotz struktureller Ähnlichkeiten von **3** und **9** kleine Unterschiede auftreten. Die Differenzen zwischen den entsprechenden Winkeln von **3** und **9** betragen 1° bis 2°. Dabei ist stets eine Verkleinerung der Winkel zu beobachten. Der Silicium-Blei-Silicium-Bindungswinkel liegt bei 111,84(7)°, der Cäsium-Blei-Stickstoff-Winkel bei 47,8(2)° und die Cäsium-Blei-Silicium- bzw. Stickstoff-Blei-Silicium-Winkeln bei 107,21(5)° und 127,80(5)° bzw. bei 93,2(3)° und 96,2(2)°. Die für die Molekülstruktur noch ausschlaggebenden Stickstoff-Cäsium- bzw. Blei-Cäsium-Abstände unterscheiden sich mit 3,010(8) Å bzw. 4,0283(2) Å um noch nicht einmal 1 pm von den gleichartigen in Verbindung **3**.

2.9 Eigenschaften der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die Darstellungsmethoden, die NMR- und zum Teil auch UV/VIS-spektroskopischen Daten sowie die röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnisse für jedes hergestellte Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranid [M(MTBE)₃][EHyp₂NH₂] (M = Na, K, Cs // E = Sn, Pb) ausführlich besprochen worden sind, sollen in diesem Kapitel sowohl Übereinstimmungen als auch wesentliche Unterschiede zwischen den NMR-spektroskopischen und den röntgenkristallographischen Daten

2. Gang der Untersuchungen

herausgearbeitet und zusammenfassend dargelegt werden. Dies erfolgt durch die Gegenüberstellung repräsentativer Werte der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide.

Noch bevor dieser Vergleich und die darausfolgende Übersicht allerdings erläutert werden, wird auf die allgemeinen Charakteristika dieser Verbindungsklasse, wie beispielsweise bestimmte Stoffeigenschaften, die Löslichkeit oder auch die Stabilität eingegangen. Außerdem werden noch die erhaltenen IR-spektroskopischen Daten der Stannanide vorgestellt.

2.9.1 Allgemeines

Die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide **2a** und **3a** werden in reiner Form, also ohne koordiniertes Lösungsmittel, als dunkelgelbe, pulverige Feststoffe erhalten, während die MTBE-koordinierten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide **1**, **2** und **3** bzw. **7**, **8** und **9** als gelbe bzw. dunkelgelbe, kristalline Feststoffe auftreten.

Im Allgemeinen gilt, dass eine für das menschliche Auge farbige Verbindung Licht innerhalb des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums (400 nm bis 800 nm)^[72] absorbiert, wobei die wahrgenommene Farbe die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts ist, also der nicht absorbierte, gestreute und reflektierte Anteil.^[80] Da die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide optisch eine gelbe Farbe aufweisen, absorbieren sie demzufolge den blauen Lichtanteil im Wellenlängenbereich von 430 nm bis 480 nm^[80] des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums. Im Vergleich zum absorbierbaren, purpurfarbenen Anteil (750 nm bis 770 nm) am anderen Ende des Bereichs des elektromagnetischen Spektrums handelt es sich um kurzwelligeres, hochfrequenteres und energiereicheres Licht.

Die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide weisen ein pyrophores Verhalten auf. Dabei resultiert die Selbstentzündlichkeit an der Luft aus der Labilität gegenüber elementarem Sauerstoff. Dieser liegt in der Luft regulär als Triplett-Sauerstoff $^3\text{O}_2$ vor, in dessen Grundzustand sich zwei Elektronen mit parallelem Spin im antibindenden π^* -Molekülorbital befinden.^[40] Der diradikalische Charakter von $^3\text{O}_2$ wiederum ermöglicht die Reaktion mit dem nichtbindenden, freien Elektronenpaar am Tetrelatom.^[2], welches ein Valenzorbital bildet, das dem eines energetisch hochliegenden besetzten Orbitals (HOMO) mit hohem s-Charakter entspricht (s. Kapitel 1.4).

Gleichermaßen sind die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide hydrolyseempfindlich, da ebenso am nichtbindenden, freien Elektronenpaar des Tetrelatoms ein elektrophiler Angriff durch Oxoniumionen erfolgen kann.

2. Gang der Untersuchungen

2.9.2 Löslichkeit in qualitativer Hinsicht

Die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide wurden bei -40 °C mit verschiedenen, gängigen Lösungsmitteln versetzt, um ihre Löslichkeit in qualitativer Hinsicht zu untersuchen. Die tiefe Temperatur wurde zunächst gewählt, um eine Zersetzung dieser Verbindungsklasse in Lösung zu vermeiden. Zu den am häufigsten verwendeten Solventien im Arbeitskreis Klinkhammer zählen einfache Kohlenwasserstoffe, wie *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, und Ether, wie MTBE und Diethylether. Wie aus Kapitel 2.3.4 bereits bekannt ist, kommt es zu einer sofortigen Zersetzung in THF, weshalb bei diesen Untersuchungen auf dieses Solvens verzichtet wurde.

Bedingt durch die hohe Polarität dieser Verbindungsklasse ist die Löslichkeit in den unpolaren, einfachen Kohlenwasserstoffen sehr schlecht. Es löste sich nur ein sehr kleiner Teil, wie anhand der überstehenden leicht gelb gefärbten Lösung zu erkennen war. Die Löslichkeit in den beiden verwendeten Ethern war besser, aber dennoch nicht sehr gut. Dahingegen löste sich eine weitaus größere Menge in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei die Studie in Benzol aufgrund seines hohen Schmelzpunktes ($5,49\text{ °C}^{[59]}$) bei Temperaturen oberhalb von 6 °C startete.

Grundlegend konnte in allen Lösungsmitteln eine Verbesserung der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur beobachtet werden, was erwartungsgemäß^[40] ist. Allerdings bedingen höhere Temperaturen, wie bereits Raumtemperatur, eine allmähliche Zersetzung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide in Lösung. Dies war z.B. in Hexadeuterobenzol der Fall, wie im folgenden Kapitel 2.9.3 näher erläutert wird.

2.9.3 Stabilität bei Raumtemperatur

a) In reiner Form als Feststoff

Die Lagerung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide bei Raumtemperatur führt nach kurzer Zeit zu ihrer Zersetzung, was zunächst optisch anhand einer Farbänderung des Feststoffes erkennbar ist. Während die Plumbanide bereits nach einigen Minuten ihre Farbe von dunkelgelb über rot zu dunkelbraun verändern, ist bei den Stannaniden erst nach einem Tag ein sichtbarer Farbwechsel zu einem dunklen Braunton zu beobachten. Um herauszufinden, was mit den Tetraniden bei Raumtemperatur geschieht, wurde exemplarisch ein kleiner Teil von **3a**, welches aus der Umsetzung von **X** mit **VI** in flüssigem Ammoniak erhalten wurde (s. Kapitel 2.4.1.3), bei Raumtemperatur stehen gelassen, nach einem Tag mit Hexdeuterobenzol versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Von der braunen Lösung

2. Gang der Untersuchungen

mit wenig grauschwarzem Feststoff am Boden des NMR-Röhrchens wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 110, 111 und 112) aufgenommen.

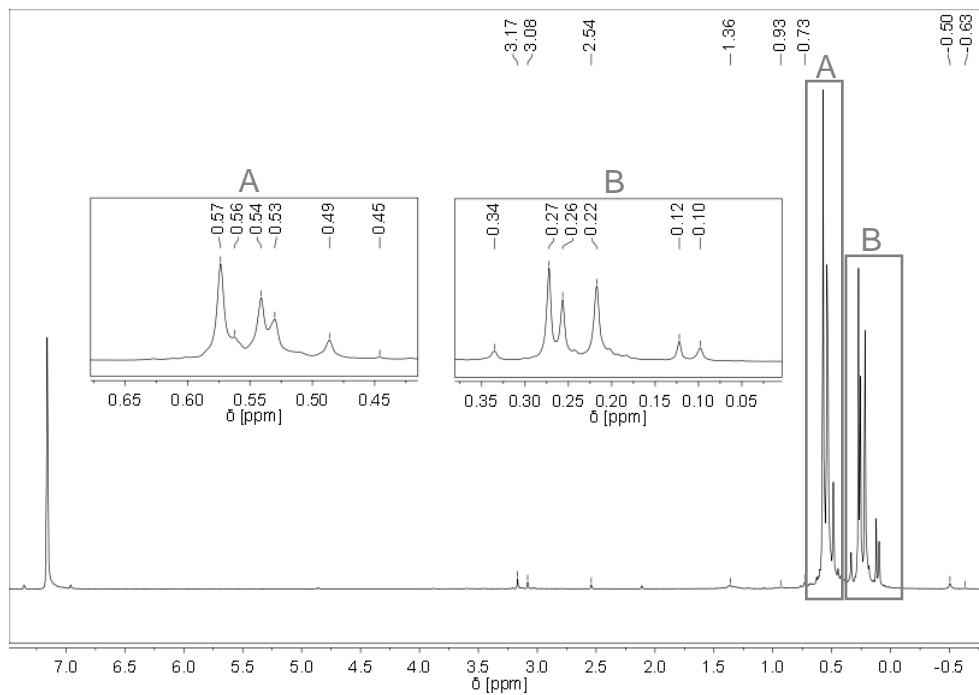


Abbildung 110: ^1H -NMR-Spektrum (in C_6D_6) von **3a** nach einem Tag Lagerung als Feststoff bei RT

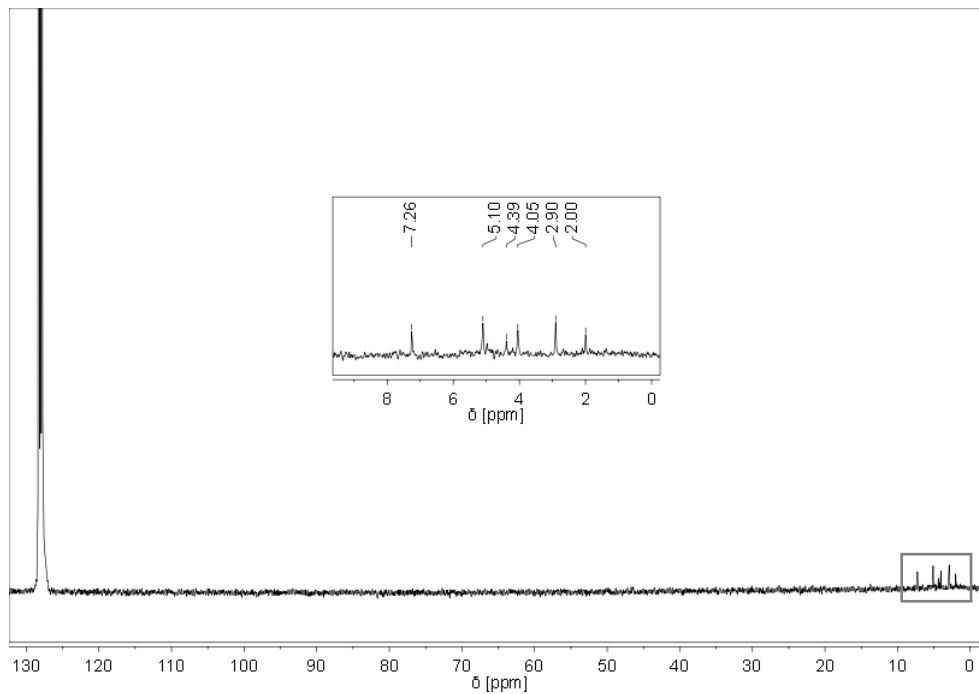


Abbildung 111: ^{13}C -NMR-Spektrum (in C_6D_6) von **3a** nach einem Tag Lagerung als Feststoff bei RT

2. Gang der Untersuchungen

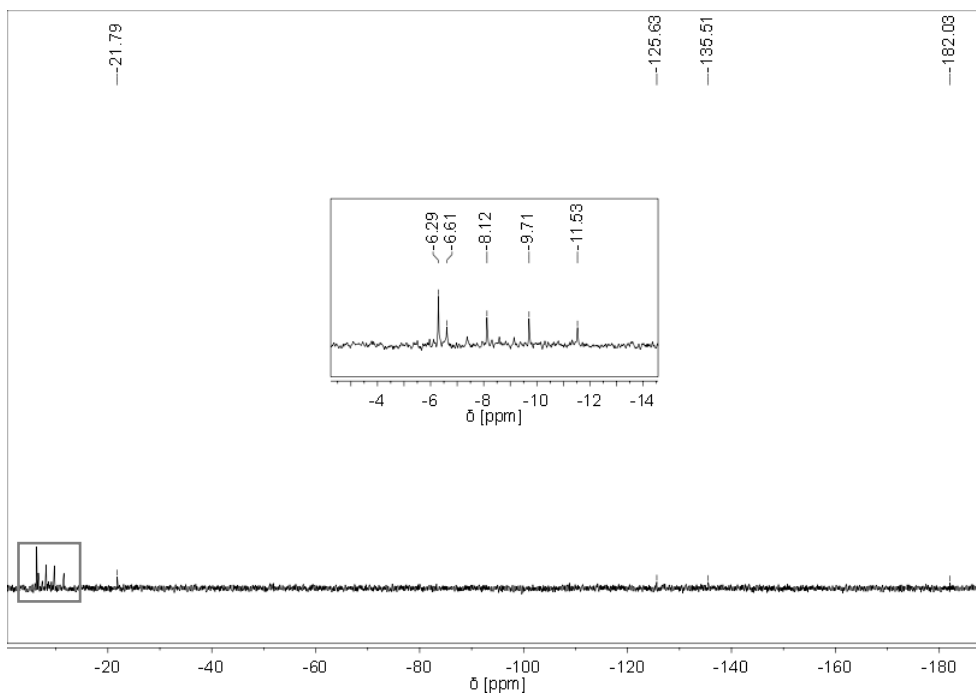


Abbildung 112: ^{29}Si -NMR-Spektrum (in C_6D_6) von **3a** nach einem Tag Lagerung als Feststoff bei RT

Im Vergleich zu den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren in den Abbildungen 34, 35 und 36, die vor der Lagerung bei Raumtemperatur erhalten wurden, sind massive Veränderungen erkennbar. Es ist zwar noch ein Teil von Verbindung **3a** vorhanden, jedoch sind auch einige Zerfallsprodukte entstanden, was anhand der zusätzlichen Resonanzen neben denen von **3a** feststellbar ist. Zur besseren Übersicht, um welche Verbindungen es sich bei den auftretenden Resonanzen handelt, werden diese in Tabelle 38 zusammengefasst. Allerdings werden nur die Substanzen dargestellt, deren chemische Verschiebungen aus der Literatur oder den bislang erhaltenen Untersuchungsergebnissen bekannt sind. Die nicht in dieser Tabelle aufgeführten Signale sind nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen interpretierbar und können daher nicht zugeordnet werden. Es wird aber vermutet, dass es sich bei den unbekanntenen Resonanzen aufgrund der ähnlichen Werte ebenfalls um verschiedene silylhaltige (evtl. Zinn-)Verbindungen handelt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 38: NMR-spektroskopische Daten der entstandenen Verbindungen nach einem Tag Lagerung von **3a** als Feststoff bei RT

Substanz	¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)		²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	
	Hyp	andere	Hyp	andere	Hyp	andere
CsN(SiMe ₃) ₂	-	0,22	-	7,26	-	-21,79
HHyp	0,26	2,54	2,00	-	nicht sichtbar -11,53	-
I	0,27	-	2,90	-	-135,51 -9,71	-
3a	0,57	-0,50	5,10	-	nicht sichtbar -6,29	-

Das immer wieder kehrende Nebenprodukt Hypersilan trat bereits vor der Lagerung bei Raumtemperatur auf (s. Kapitel 2.4.1.3), ist aber nun im Verhältnis zu **3a** in etwas höheren Mengen zu beobachten. Die Bildung der beiden anderen Zerfallsprodukte Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid und **I** muss durch die Abspaltung eines Trimethylsilylrestes aus der Hypersilylgruppe erfolgt sein. Durch diese Abspaltung ist Verbindung **3a** mit großer Wahrscheinlichkeit vollständig zerfallen. Diese These wird durch den beobachteten schwarzen Feststoff am Boden des NMR-Röhrchens, bei dem es sich vermutlich um ausgefallenes, elementares Zinn handelt, bestärkt. Ohne weitere Kenntnisse über die anderen Zerfallsprodukte können jedoch keinerlei Vermutungen über den möglichen Reaktionsmechanismus gemacht werden.

b) In Lösung

Neben der soeben beschriebenen Stabilitätsuntersuchung des Cäsiumstannanids in reiner Form als Feststoff bei Raumtemperatur wurden noch Stabilitätsuntersuchungen in Lösung, ebenfalls bei Raumtemperatur, durchgeführt. Hierfür wurden die bereits vermessenen Lösungen von **3** bzw. **9** in Hexadeuterobenzol bei Raumtemperatur stehen gelassen und jegliche Veränderung nach einem Tag, nach einer Woche und nach drei Wochen erneut NMR-spektroskopisch festgehalten. Dieses Lösungsmittel wurde zum einen gewählt, weil die Tetranide hierin mitunter am besten löslich sind und zum anderen sind bereits minimale Veränderungen in den NMR-Spektren im direkten Vergleich vor der Lagerung bei Raumtemperatur aufgrund der gleichbleibenden Intensität der Referenzverbindung sofort sichtbar.

2. Gang der Untersuchungen

Zu Beginn wird die Zersetzung von Verbindung **3** in Hexadeuterobenzol diskutiert. Rein optisch gesehen, wird die anfänglich gelbe Lösung mit der Zeit dunkler, eher orangebraun und schließlich braun. Zudem macht sich die Bildung eines grauschwarzen Feststoffs am Boden des NMR-Röhrchens bemerkbar. Die optischen Veränderungen sprechen dafür, dass auch in Lösung eine Zersetzung von Verbindung **3** bei Raumtemperatur stattfindet. Für eine genauere Interpretation werden zunächst die aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren betrachtet, wobei die Unterschiede am besten hervortreten, wenn diese übereinander abgebildet werden (Abbildung 113). Die Signale im relevanten Bereich werden durch die Vergrößerung besser sichtbar.

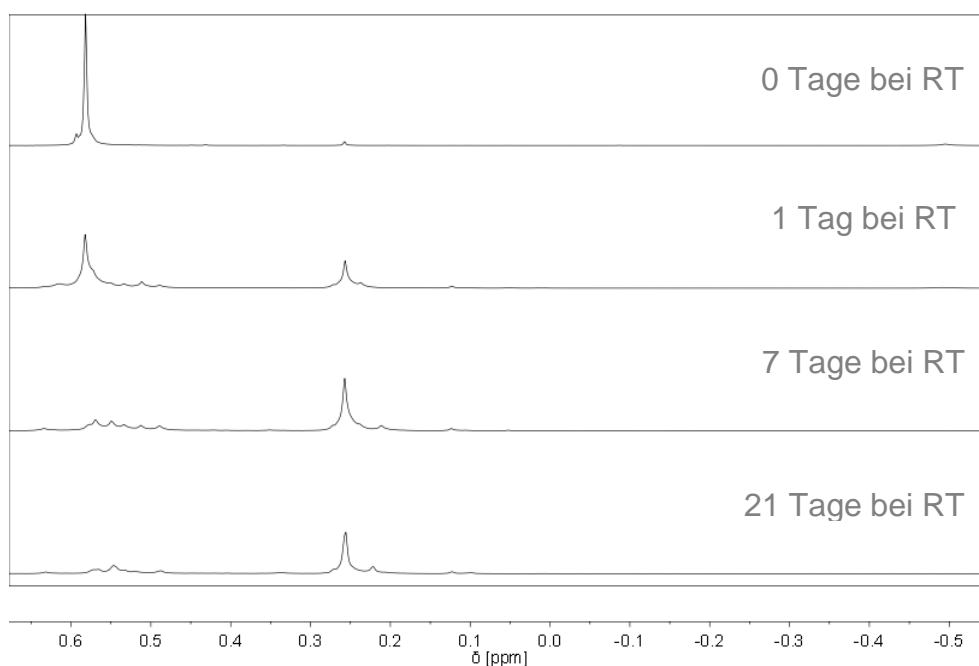


Abbildung 113: ^1H -NMR-Spektren der Lösung von **3** in C_6D_6 nach 0, 1, 7 und 21 Tagen Lagerung bei RT

Mit zunehmender Aufbewahrung der Lösung bei Raumtemperatur sinken die Intensitäten der von Verbindung **3** erzeugten Resonanzen bei 0,58 ppm und -0,50 ppm, während die Signalintensität bei 0,26 ppm, welche vom Hypersilan herrührt, ansteigt. Außerdem treten weitere Signale insbesondere im Resonanzbereich von 0,49 ppm bis 0,74 ppm auf. Zwischen den Messungen nach einer bzw. drei Wochen treten kaum noch Unterschiede auf, d.h. der vollständige Zerfall ist offenbar spätestens nach sieben Tagen beendet. Um genauere Aussagen über die zusätzlichen Resonanzen, die von den gebildeten Zerfallsprodukten stammen, machen zu können, wurden nach einer Woche bei Raumtemperatur zusätzlich noch ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen, die zusammen mit dem zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum in den Abbildungen 114, 115 und 116 dargestellt sind.

2. Gang der Untersuchungen

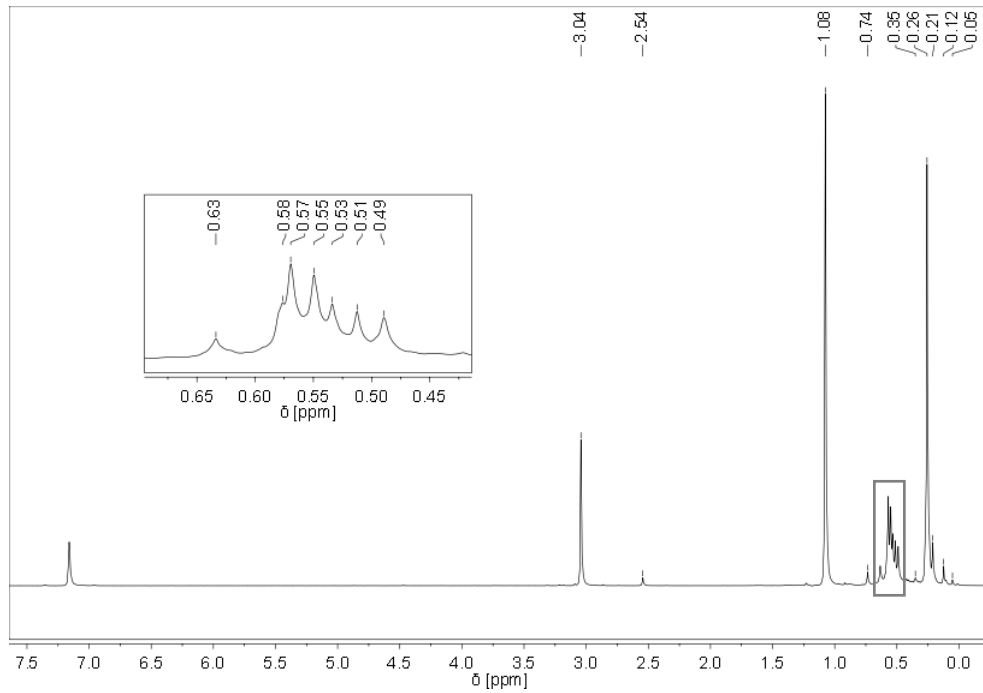


Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum der Lösung von **3** in C_6D_6 nach 7 Tagen Lagerung bei RT

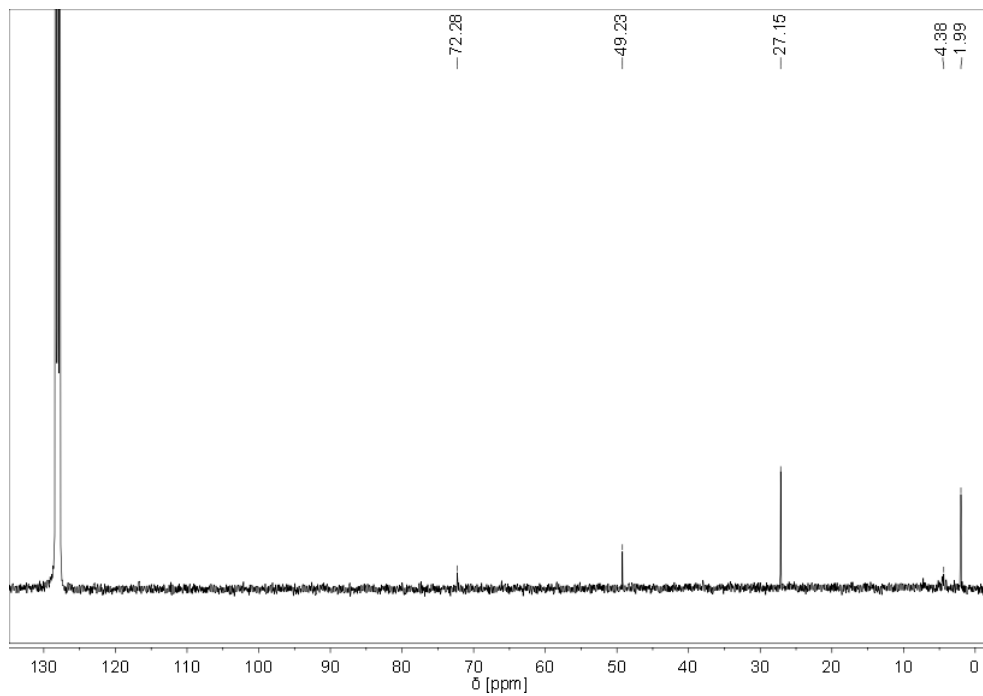


Abbildung 115: ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von **3** in C_6D_6 nach 7 Tagen Lagerung bei RT

2. Gang der Untersuchungen

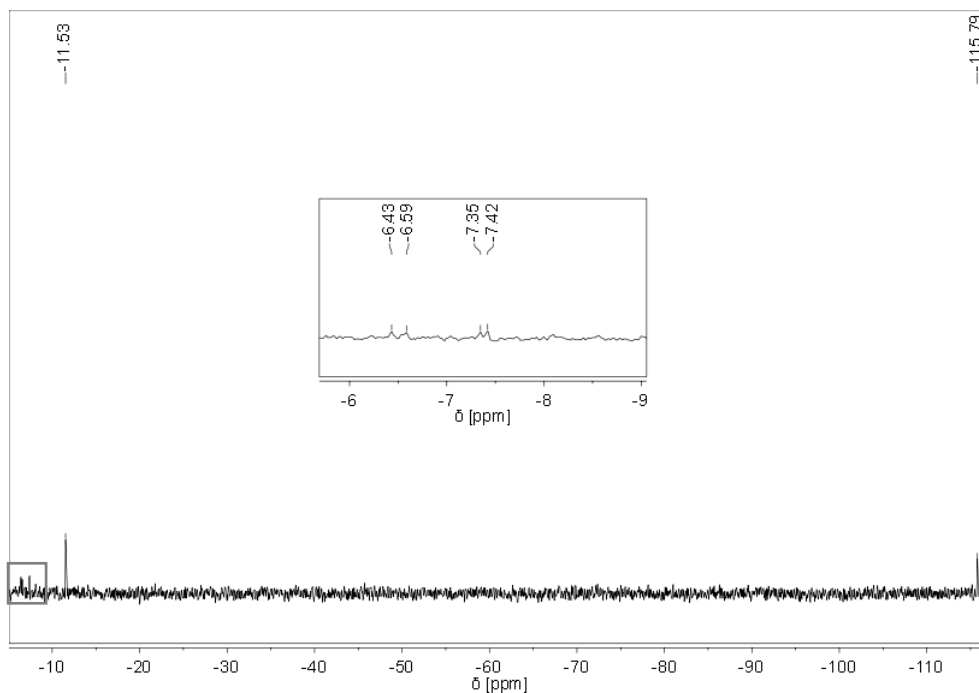


Abbildung 116: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Lösung von **3** in C_6D_6 nach 7 Tagen Lagerung bei RT

Die höchsten Signalintensitäten im ^1H -NMR-Spektrum stammen vom koordinierten MTBE (1,08 ppm und 3,04 ppm) und vom Hypersilan (0,26 ppm und 2,54 ppm). Alle anderen Signale weisen weitaus geringere Intensitäten auf. Dies hat zur Folge, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund der weitaus schwächeren Messempfindlichkeit im Vergleich zur ^1H -NMR-Spektroskopie außer den Signalen von MTBE (27,15 ppm, 49,23 ppm und 72,28 ppm) und Hypersilan (1,99 ppm) nur noch ein schwaches Signal bei 4,38 ppm zu sehen ist. Gleichermäßen verhält es sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum, in dem neben den beiden Resonanzen des Hypersilans bei $-115,79$ ppm und $-11,53$ ppm noch vier intensitätsschwache Signale im Resonanzbereich von $-7,42$ ppm bis $-6,43$ ppm auftreten. Diese korrelieren höchstwahrscheinlich mit den Signalen des ^1H -NMR-Spektrums im Resonanzbereich von 0,49 ppm bis 0,74 ppm und weisen vermutlich erneut auf silylhaltige (evtl. Zinn-)Verbindungen hin. Außerdem ist der ausgefallene, grauschwarze Feststoff wieder ein Indiz für die Bildung von elementarem Zinn. Leider sind auch diesem Fall die Signale nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen interpretierbar und können daher nicht zugeordnet werden.

Die Zersetzung von Verbindung **9** in Hexadeuterobenzol bei Raumtemperatur ist ähnlich zu der von **3** direkt an den optischen Veränderungen der anfänglich gelborangefarbenen Lösung festzustellen. Diese wurde mit der Zeit dunkler, eher orangebraun, schließlich rotbraun und es wurde ein grauschwarzer Feststoff am Boden des NMR-Röhrchens beobachtet. Dieser spricht für die Bildung von elementarem Blei. Um die Unterschiede in den zeitlich versetzt

2. Gang der Untersuchungen

aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren zu verdeutlichen, wurden diese erneut übereinander abgebildet (Abbildung 117) und der relevante Resonanzbereich vergrößert.

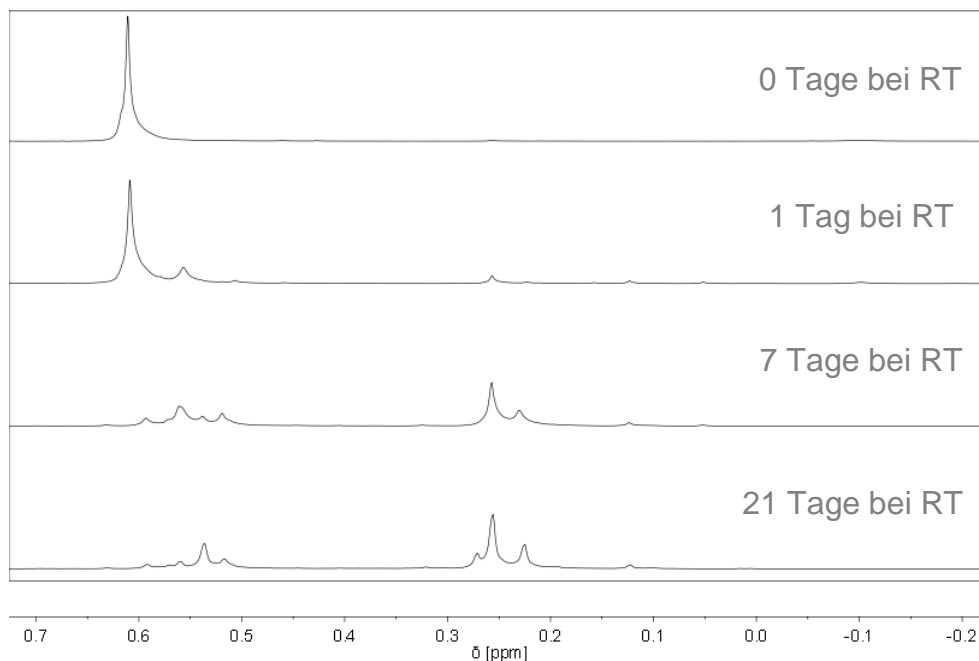


Abbildung 117: ^1H -NMR-Spektren der Lösung von **9** in C_6D_6 nach 0, 1, 7 und 21 Tagen Lagerung bei RT

Bereits nach einem Tag bei Raumtemperatur nehmen die Intensitäten der von Verbindung **9** erzeugten Resonanzen bei 0,61 ppm und $-0,10$ ppm ab und es treten deutliche Signale bei 0,26 ppm und 0,56 ppm auf. Nach einer Woche sind die Resonanzen von Verbindung **9** verschwunden, wohingegen die Intensität der Resonanzen von Hypersilan bei 0,26 ppm und 2,54 ppm enorm angestiegen ist. Außerdem treten weitere Signale auf (s.u.). Da zwischen den Messungen nach einer bzw. drei Wochen erneut kaum noch Unterschiede auftreten, ist auch in diesem Fall der vollständige Zerfall offenbar spätestens nach sieben Tagen beendet. Für weitere Informationen wurden nach einer Woche bei Raumtemperatur neben dem ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 118) noch ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 119 und 120) aufgenommen.

2. Gang der Untersuchungen

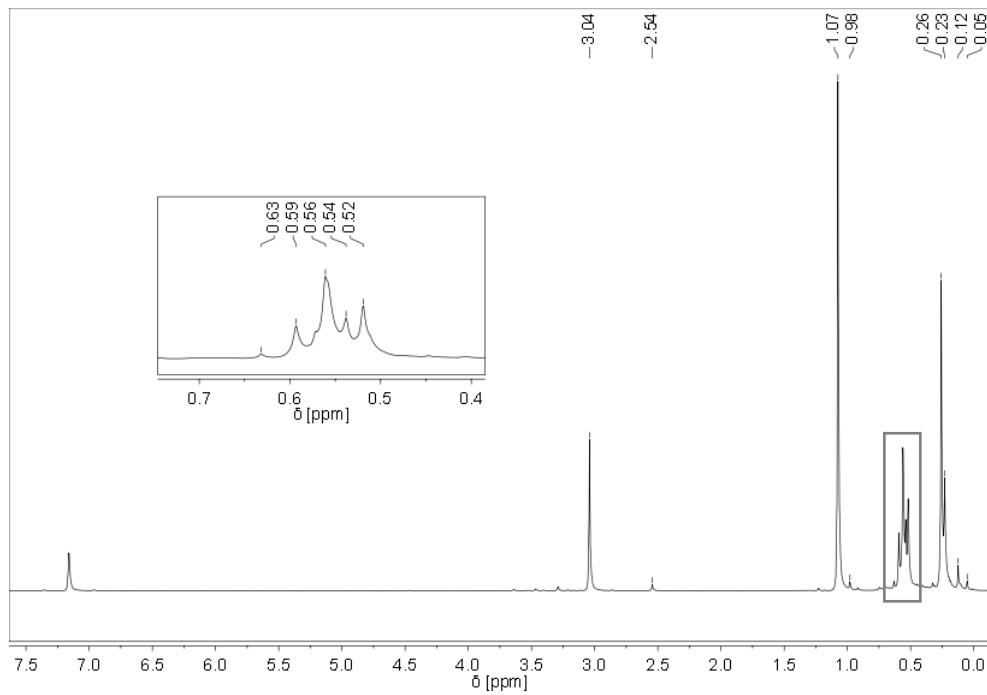


Abbildung 118: ^1H -NMR-Spektrum der Lösung von **9** in C_6D_6 nach 7 Tagen Lagerung bei RT

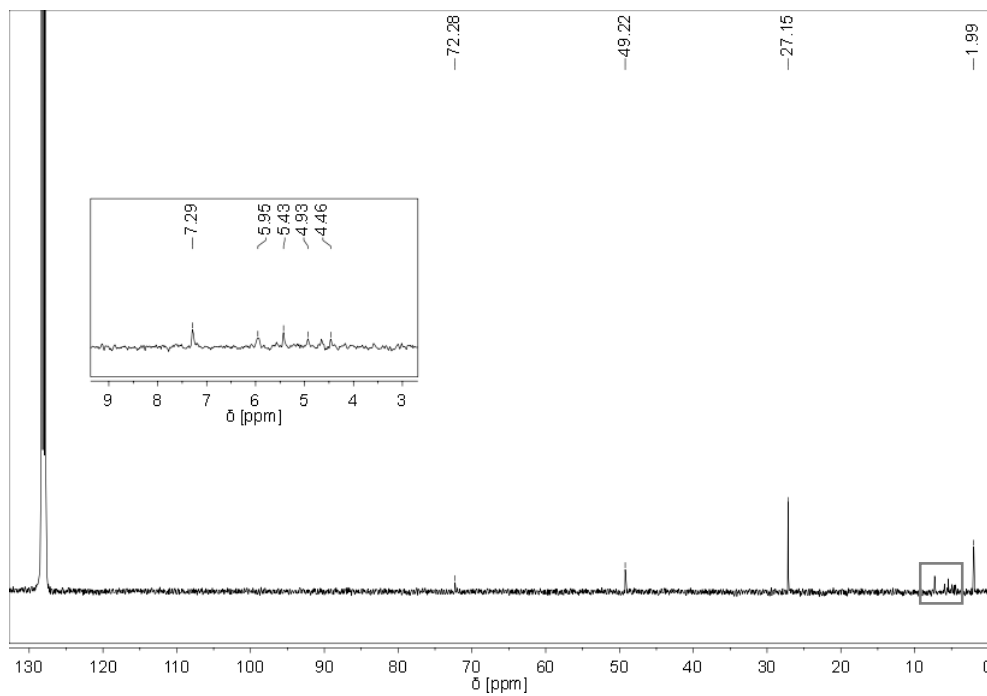


Abbildung 119: ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von **9** in C_6D_6 nach 7 Tagen Lagerung bei RT

2. Gang der Untersuchungen

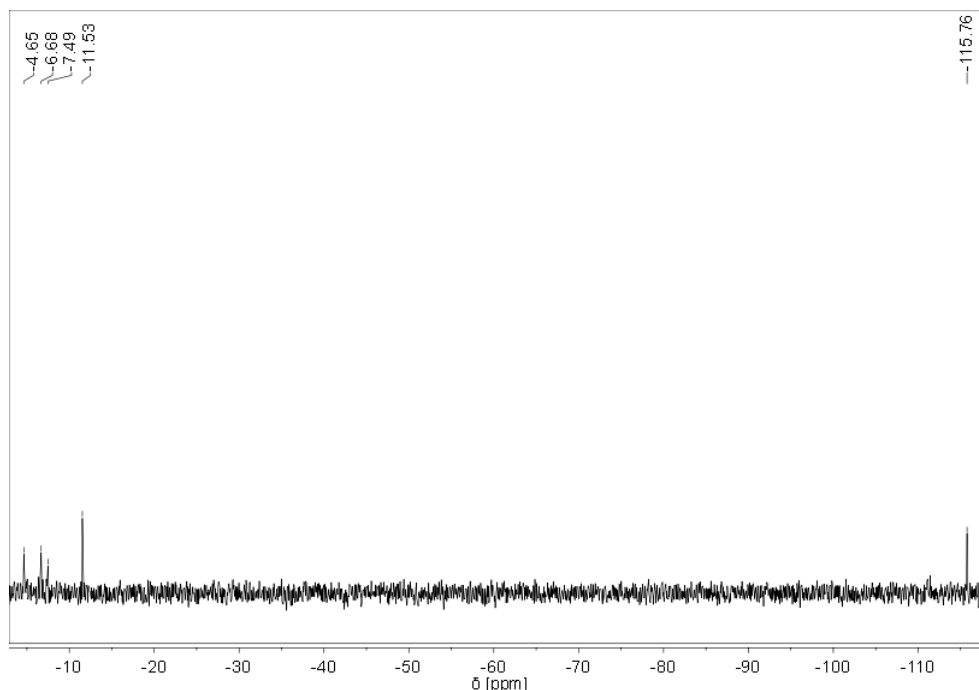


Abbildung 120: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Lösung von **9** in C_6D_6 nach 7 Tagen Lagerung bei RT

Im ^1H -NMR-Spektrum sind deutlich die intensitätsstarken Resonanzen vom koordinierten MTBE (1,07 ppm und 3,04 ppm) und vom Hypersilan (0,26 ppm und 2,54 ppm) zu sehen. Weitaus schwächer sind dagegen die aus dem Zerfall resultierenden Signale im Resonanzbereich von 0,05 ppm bis 0,23 ppm und von 0,52 ppm bis 0,63 ppm. Die Konzentration der Zerfallsprodukte ist aber noch ausreichend hoch, um einige Signale sowohl im ^{13}C - als auch ^{29}Si -NMR-Spektrum erkennen zu können. Neben den Resonanzen von MTBE (27,15 ppm, 49,22 ppm und 72,28 ppm) und Hypersilan (1,99 ppm) treten im ^{13}C -NMR-Spektrum noch fünf weitere Signale im Resonanzbereich von 4,46 ppm bis 7,29 ppm auf. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind neben den beiden Resonanzen des Hypersilans bei $-115,76$ ppm und $-11,53$ ppm nur drei weitere Signale im Resonanzbereich von $-7,49$ ppm bis $-4,65$ ppm sichtbar. Es ist naheliegend, dass silylhaltige (evtl. Blei-)Verbindungen entstanden sind, allerdings können die Signale erneut nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen interpretiert und zugeordnet werden.

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht nicht hervor, in wie viele und in welche Produkte genau die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide zerfallen. Es lässt sich nur feststellen, dass die Stabilität dieser Verbindungsklasse bei Raumtemperatur sowohl in reiner Form als Feststoff, als auch in Lösung (Hexadeuterobenzol) nur von kurzer Dauer ist. Daher empfiehlt sich eine langfristige Lagerung nur bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von -30 °C. Diese Temperaturgrenze ergibt sich aus der Tatsache, dass die Tetranide erst unterhalb dieser Temperatur auskristallisieren.

2. Gang der Untersuchungen

2.9.4 IR-spektroskopische Untersuchungen

Während die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide IR-spektroskopisch vermessen wurden, wurde bei den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbaniden, wie in Kapitel 2.8.1 bereits erläutert, aufgrund ihrer enormen Empfindlichkeit gegenüber Licht, geringsten Sauerstoff- und Wassermengen, aber vor allem gegenüber Temperaturen oberhalb von -30 °C darauf verzichtet.

Von den nicht ganz so empfindlichen Stannaniden **1**, **2** und **3** (s.o.) wurde in der Glovebox je ein Teil der Kristalle entnommen und zwischen zwei Cäsiumbromid-Platten in Nujol zu einer homogenen, gelben Emulsion verrieben. Die aufgenommenen IR-Spektren der drei Verbindungen weisen die gleichen Schwingungsbanden auf, weshalb im Folgenden nur eines exemplarisch besprochen wird, wobei das von Verbindung **2** weniger geeignet ist, da die eingesetzte Menge an Nujol bei der Messung relativ groß war, so dass einige Absorptionsbanden von Nujol minimal die Transmissionsgrenze bei null berührten oder überschritten. Es wurde als repräsentatives IR-Spektrum das von Verbindung **3** (Abbildung 121) herangezogen. Die IR-Spektren von **1** und **2** sind dennoch der Vollständigkeit wegen in den Abbildungen 180 und 181 im Anhang dargestellt. Zur Charakterisierung der Intensität der auftretenden Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter. Die auftretenden Schwingungsarten werden mit ν_x = Valenzschwingung ($x = s$ oder as : symmetrisch oder antisymmetrisch) und δ_{def} = Deformationsschwingung abgekürzt.

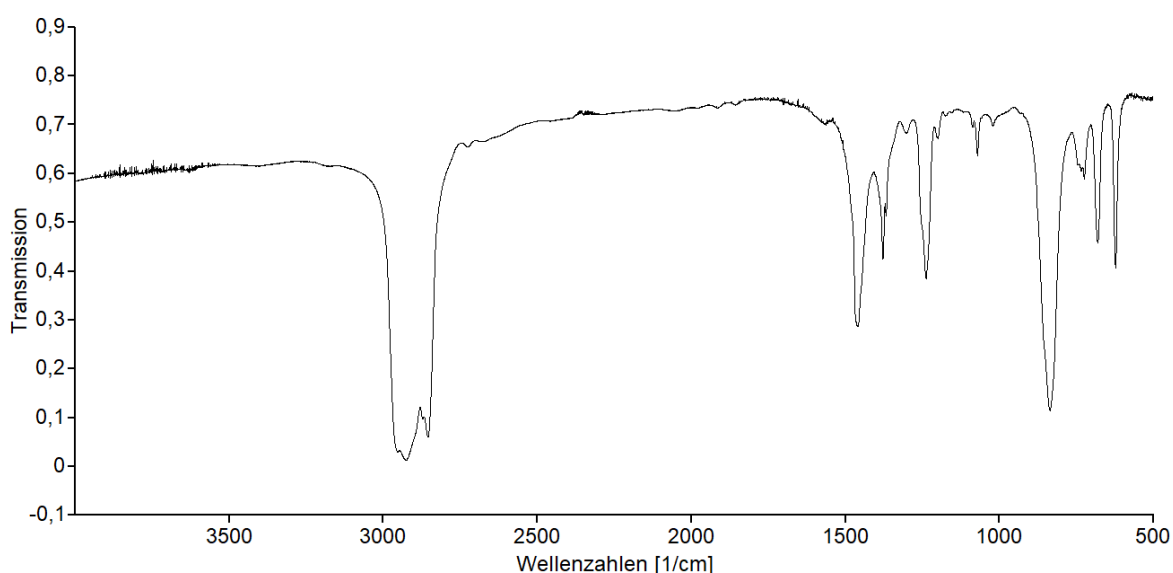


Abbildung 121: IR-Spektrum von Verbindung **3** in Nujol

Aus dem erhaltenen IR-Spektrum von **3** konnten zunächst folgende Absorptionsbanden dem Nujol zugeordnet werden:

2. Gang der Untersuchungen

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3407 (vw), 3189 (vw), 2953 (vs), 2928 (vs), 2872 (vs), 2855 (vs), 2729 (vw), 2680 (vw), 1915 (vw), 1856 (vw), 1563 (vw), 1545 (vw), 1457 (s), 1378 (m), 1302 (vw), 1237 (s), 622 (m).

Die Zuordnung der restlichen Absorptionsbanden zu charakteristischen Schwingungen war nur zum Teil möglich, weil nicht alle Banden identifiziert werden konnten:

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2895 (sh), 2457 (vw), 2349 (vw), 2057 (vw), 1982 (vw), 1367 (w), 1253 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), [1199 (w), 1175 (vw), 1153 (vw), 1021 (vw), 930 (vw): $\nu_{\text{s/as}}(\text{C-C})$ (MTBE)], 1087 (vw, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 1071 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ (MTBE)), 835 (vs, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 745 (w), 733 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 724 (w), 679 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 429 (w), 400 (w).

Da einige Schwingungsbanden der Stannanide, insbesondere die der NH_2 -Schwingungen mit denen des Nujols überlagern, wurde zusätzlich noch eine Messung in Perfluordecalin (PFD) durchgeführt. Hierfür wurde erneut in der Glovebox je ein Teil der Kristalle entnommen und zwischen zwei Cäsiumbromid-Platten in PFD zu einer homogenen, gelben Emulsion verrieben. Die aufgenommenen IR-Spektren enthalten wie erwartet die gleichen Schwingungsbanden, so dass wieder nur eines davon als repräsentatives IR-Spektrum verwendet wird. Leider waren die Mengen an PFD bei den Messungen aller drei Stannanide etwas zu hoch, so dass in den IR-Spektren wieder bei einigen Absorptionsbanden Überschreitungen der Transmissionsgrenze bei null zu beobachten sind. Das IR-Spektrum mit den geringsten Überschreitungen war das von Verbindung **3**, weshalb dieses im Folgenden zur Interpretation herangezogen wird (Abbildung 122). Im Anhang sind dennoch die IR-Spektren von **1** (Abbildung 182) und **2** (Abbildung 183) zu finden.

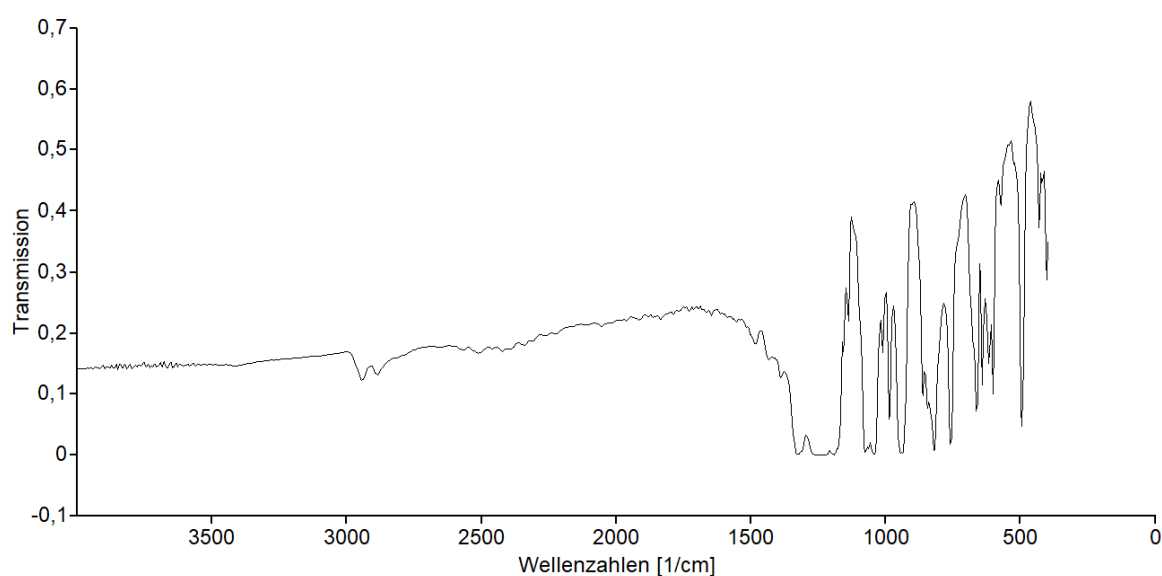


Abbildung 122: IR-Spektrum von Verbindung **3** in PFD

2. Gang der Untersuchungen

Die Absorptionsbanden von PFD weisen folgende Werte auf:

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414 (vw), 2511 (vw), 2423 (vw), 2110 (vw), 2052 (vw), 1917 (vw), 1832 (vw), 1647 (vw), 1389 (w), 1327 (vs), 1246 (vs), 1196 (vs), 1157 (w), 1138 (m), 1119 (vw), 1076 (vs), 1065 (vs), 1045 (vs), 1011 (m), 988 (s), 937 (vs), 860 (s), 845 (s), 822 (vs), 760 (vs), 664 (s), 640 (m), 571 (w), 525 (vw), 494 (s), 432 (m), 401 (m).

Durch die Verwendung von PFD konnten noch weitere Schwingungen zugeordnet werden:

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2943 (w, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$), 2886 (w, $\nu_s(\text{NH}_2)$), 1485 (w, $\delta_{def}(\text{NH}_2)$), 1435 (w), 733 (sh, $\delta_{def}(\text{NH}_2)$), 675 (sh, $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$), 617 (m, $\nu_s(\text{SiC}_3)$), 602 (m), 540 (vw), 420 (w).

2.9.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen im Überblick

Die NMR-spektroskopischen Daten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide wurden in den jeweiligen Kapiteln ihrer Darstellung bereits ausführlich besprochen, weshalb dieses Kapitel lediglich eine zusammenfassende Übersicht enthält, die Auskünfte über allgemeine Trends geben soll.

Miteinander vergleichbar sind die erhaltenen chemischen Verschiebungen aus den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren für die am Tetrelatom gebundenen, chemisch äquivalenten Hypersilylgruppen bzw. die NH₂-Gruppe (nur ¹H-NMR). Diese sind in Tabelle 39 dargestellt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 39: NMR-spektroskopische Daten der hergestellten Stannanide und Plumbanide

		¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)	²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	
		-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃	-NH ₂	-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃	-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃	-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃
Stannanide	2a	0,54	-0,69	5,02	-132,92	-6,32
	3a	0,58	-0,49	5,07	-134,42	-6,28
	1	0,51	-0,56	5,22	-130,69	-6,52
	2	0,53	-0,67	5,10	-133,04	-6,34
	3	0,58	-0,50	5,08	-134,55	-6,28
Plumbanide	7	0,57	-0,36	5,78	-88,58	-3,92
	8	0,57	-0,42	5,80	-93,00	-3,11
	9	0,61	-0,10	5,80	-99,63	-3,20

Zunächst macht es Sinn, die chemischen Verschiebungen der solvensfreien (**2a** und **3a**) und der MTBE-kordinierten Stannanide (**2** und **3**) miteinander zu vergleichen, um zu untersuchen, inwiefern das koordinierte MTBE die NMR-spektroskopischen Daten beeinflusst. Da der Unterschied in den Resonanzen jedoch verschwindend gering ist, hat diese Koordination offenbar keinerlei Auswirkungen.

Im Gegensatz dazu haben die verschiedenen Alkalimetallkationen in den Stannaniden scheinbar Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Hypersilyl- und NH₂-Gruppe. Allerdings ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Während die Resonanzen der 54 Wasserstoffatome und der sechs peripheren Siliciumatome innerhalb dieser Hauptgruppe mit zunehmender Ordnungszahl eine Verschiebung zu höheren Frequenzen aufweisen, zeigen die Resonanzen der 18 Kohlenstoffatome und der beiden zentralen Siliciumatome eine Hochfeldverschiebung, wobei die der Kohlenstoffatome marginal ist. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der beiden Wasserstoffatome der NH₂-Gruppe zeigen keinen eindeutigen Trend, sondern weisen Unregelmäßigkeiten auf. So besitzt die Resonanz der NH₂-Gruppe im Kaliumstannanid **2** beispielsweise den kleinsten Wert, danach kommt das Natriumstannanid **1** und das Cäsiumstannanid **3** weist schließlich den größten Wert auf.

In den Plumbaniden beeinflussen die Alkalimetallkationen die chemischen Verschiebungen der Hypersilyl- und NH₂-Gruppe weitaus weniger als in den Stannaniden. So ist beispielsweise

2. Gang der Untersuchungen

kein nennenswerter Unterschied in den von den Kohlenstoffatomen erzeugten Resonanzen vorhanden und die der Wasserstoffatome der Hypersilylgruppen weisen im Natrium- und Kaliumplumbanid den gleichen Wert auf. Es liegt lediglich eine kleine Abweichung um 0,04 ppm zum Cäsiumderivat vor. Größere Auswirkungen und einen eindeutigen Trend zu niedrigeren Frequenzen mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle sind hingegen bei den Resonanzen der zentralen Siliciumatome zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen der NH₂-Gruppe in den Plumbaniden weisen wie die in den Stannaniden dieselben Unregelmäßigkeiten auf, also der kleinste Wert tritt im Kaliumplumbanid **8** auf, danach kommt wieder das Natriumderivat **7** und der größte Wert liegt beim Cäsiumderivat **9**. Die Resonanzen der peripheren Siliciumatome zeigen ebenfalls keinen Trend, sondern sind unregelmäßig. Den größten Wert weist in diesem Fall Verbindung **8** und den kleinsten Wert Verbindung **7** auf.

Die Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen der jeweiligen homologen Tetranide, also der direkte Vergleich zwischen **1** und **7**, zwischen **2** und **8** bzw. zwischen **3** und **9** zeigt, dass die Resonanzen der Plumbanide stets bei höheren Frequenzen liegen, wobei diese zum Teil sehr viel größer sind.

2.9.6 Röntgenkristallographische Untersuchungen im Überblick

Gleichermaßen zu den NMR-spektroskopischen Daten wurden die röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnisse der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide in den jeweiligen Kapiteln ihrer Darstellung bereits detailliert beschrieben. In diesem Kapitel werden daher nur die wichtigsten Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse zusammengefasst.

Bei den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden handelt es sich um salzartige Verbindungen, die aus einem Alkalimetallkation M⁺ (M = Na, K, Cs) und einem Bis(hypersilyl)amidotetrelanion [EHyp₂NH₂]⁻ (E = Sn, Pb) aufgebaut sind. Jede der erhaltenen Molekülstrukturen weist die Koordination von drei Molekülen MTBE am Alkalimetallkation auf.

Tabelle 40 zeigt ausgewählte Winkel der erhaltenen Tetranide.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 40: Ausgewählte Winkel aus den Molekülstrukturen der hergestellten Stannanide und Plumbanide

		Winkel / °			
		Si-E-Si	N-E-Si	M-E-N	M-E-Si
Stannanide	1	109,85(4)	95,00(9) / 98,38(10)	30,670(7)	112,448(8) / 113,252(8)
	2	112,19(2)	94,45(5) / 96,77(5)	43,057(2)	109,830(2) / 122,948(2)
	3	112,77(4)	94,5(2) / 97,8(2)	49,9(1)	108,45(3) / 129,16(3)
Plumbanide	7	109,59(2)	93,95(7) / 97,62(7)	28,606(1)	110,963(1) / 111,202(1)
	8	111,37(3)	93,16(7) / 95,58(7)	39,53(7)	108,85(2) / 119,90(2)
	9	111,84(7)	93,2(3) / 96,2(2)	47,8(2)	107,21(5) / 127,80(5)

Die Verbindungen **1** und **7**, **2** und **8** sowie **3** und **9** sind isotyp zueinander, d.h. sie besitzen jeweils das gleiche Kristallsystem und die gleiche Punktgruppe, gehören also zum gleichen Strukturtyp. Dies wird auch anhand der oben dargestellten Winkel deutlich, denn die jeweils zueinander isotypen Verbindungen weisen sehr ähnliche Werte auf. Die Differenzen zwischen den auftretenden Winkeln betragen höchstens 3,5°, wobei in den Plumbaniden stets die kleineren Winkel vorliegen. Eine denkbare Erklärung hierfür ist, dass mit zunehmendem Atomradius der Abstand zwischen den bindenden Elektronenpaaren größer wird, so dass die Pauli-Abstoßung verringert wird. Entsprechend können sich die Substituenten etwas stärker annähern, wodurch die Winkel kleiner werden.

Aufgrund des freien Elektronenpaars am Tetrelatom besitzt das Anion eine trigonal pyramidale Geometrie (s. Kapitel 1.5). Die N-E-Si-Winkel werden durch den räumlichen Anspruch des freien Elektronenpaars und vermutlich durch eine zusätzliche Abstoßung zwischen den am Tetrelatom und am Stickstoffatom befindlichen freien Elektronenpaaren verringert (~93° bis ~98°). Die Si-E-Si-Winkel sind hingegen durch den räumlichen Anspruch der Hypersilylgruppen etwas aufgeweitet (~110° bis ~113°).

Wegen der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Tetrel wird die Elektronendichte, also der negative Ladungsschwerpunkt beim Anion entlang der Tetrel-Stickstoff-Achse etwas in Richtung der NH₂-Gruppe verschoben. Dadurch ist das Alkalimetallkation diesem Substituenten räumlich zugewandt, woraus sich außergewöhnlich stark verringerte M-E-N-Winkel (~29° bis ~50°) und gleichzeitig teils stark aufgeweitete M-E-Si-Winkel (~107° bis ~129°) ergeben. Es fällt auf, dass mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalimetalls der M-E-N-Winkel ansteigt. Dies ist erwartungsgemäß, denn aufgrund des

2. Gang der Untersuchungen

entsprechend größer werdenden Kationenradius, wird mehr Platz benötigt und die räumliche Abstoßung nimmt zu. Durch den vergrößerten Winkel werden die sterischen Spannungen verringert.

Wie aus den ausführlichen Beschreibungen der röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnisse in den einzelnen Kapiteln bekannt ist, weisen die Tetrel-Silicium- bzw. Silicium-Silicium-Abstände keine Unregelmäßigkeiten auf, sondern liegen in der Größenordnung anderer hypersilylsubstituierter Tetranide. Aus diesem Grund werden diese Werte im Folgenden nicht mehr betrachtet. Es wird lediglich Bezug auf die M-N-, E-M- und E-N-Abstände der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide genommen, die in Tabelle 41 aufgeführt sind.

Tabelle 41: Ausgewählte Abstände aus den Molekülstrukturen der hergestellten Stannanide und Plumbanide

Abstände / Å				
		M-N	E-M	E-N
Stannanide	1	2,393(4)	4,0217(9)	2,215(3)
	2	2,7053(1)	3,8525(2)	2,182(2)
	3	3,047(5)	3,9553(2)	2,189(5)
Plumbanide	7	2,364(3)	4,1307(2)	2,331(2)
	8	2,671(3)	4,0134(8)	2,314(3)
	9	3,010(8)	4,0283(2)	2,315(8)

Die recht kurzen M-N-Abstände korrelieren mit den stark verringerten M-E-N-Winkeln und resultieren genauso wie die relativ großen E-M-Abstände mit ~ 4 Å aus der räumlichen Zuwendung des Alkalimetallkations zur NH_2 -Gruppe aufgrund des verschobenen negativen Ladungsschwerpunktes (s.o.). Sowohl bei den Stannaniden als auch bei den Plumbaniden nehmen die M-N-Abstände mit steigender Ordnungszahl des Alkalimetalls zu und stehen wieder im Zusammenhang mit den ansteigenden M-E-N-Winkeln, was sich wie oben erläutert aus dem zunehmenden sterischen Anspruch des größer werdenden Alkalimetallkations ergibt (s.o.).

Unter Berücksichtigung der Kovalenzradien^[81] von Zinn (140 pm), Blei (144 pm) und Stickstoff (71 pm) sind die E-N-Abstände etwas länger (max. 18 pm) als es für die jeweilige kovalente

2. Gang der Untersuchungen

Bindung erwartet werden würde. Grund hierfür könnte die oben erläuterte Abstoßung durch die freien Elektronenpaare sein, die die NH₂-Gruppe weiter in Richtung der Hypersilylreste drängt.

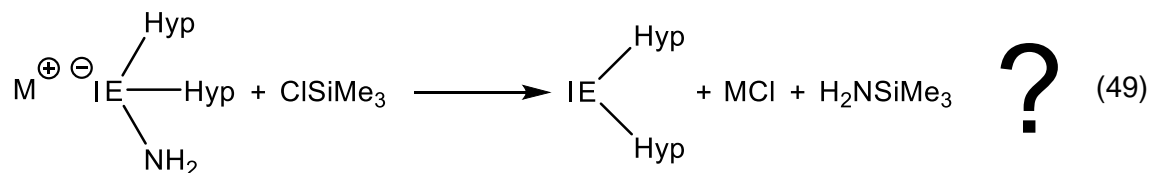
2.10 Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide

Nach der Entwicklung verschiedener Syntheserouten zur Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide wurden mit Hilfe der optimierten Methode (Umsetzung von **X** mit einem Alkalimetallamid in MTBE) die kristallinen Verbindungen $[M(\text{MTBE})_3][\text{EHyp}_2\text{NH}_2]$ (M = Na, K, Cs // E = Sn, Pb) erhalten und in Hinblick auf ihre allgemeinen und strukturellen Eigenschaften untersucht und charakterisiert. Im Folgenden soll nun das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse dokumentiert und analysiert werden. Hierbei liegt der Fokus auf den Reaktionen mit verschiedenen Chlorsilanen und mit Iodmethan.

2.10.1 Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit Chlorsilanen

Die Idee zur Umsetzung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit verschiedenen Chlorsilanen stammte aus der ursprünglichen Zielsetzung, eine alternative Syntheseroute zur Darstellung vom Stannylen **X** mit größerer Ausbeute und höherer Reinheit zu entwickeln (s. Kapitel 2.1.1). Es war ein zweistufiger Syntheseweg geplant, bei dem das Cäsiumstannanid **3a** in der ersten Stufe über die 2:1-Umsetzung vom Silanid **IV** mit dem Amid **VIII** in flüssigem Ammoniak hergestellt und anschließend in der zweiten Stufe mit zwei Äquivalenten Trimethylchlorsilan u.a. zu **X** reagieren sollte. Es wurde erwartet, dass die theoretisch, bei Verwendung des aus der ersten Stufe stammenden Gemisches aus **3a** und Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid, entstehenden Nebenprodukte danach problemlos entfernt werden können. Dies war allerdings nicht der Fall. Wie mehrere Versuche mit dem leichteren homologen Amidostannanid **2a**, von denen einer exemplarisch im kommenden Kapitel 2.10.1.1 beschrieben wird, gezeigt haben, entstehen weder eindeutig **X** noch die anderen erwarteten Nebenprodukte, sondern ein Gemisch aus zum Großteil nicht identifizierbaren Produkten. Um dennoch herauszufinden, ob die erwartete Umsetzung zu **X** bzw. **XI** stattfindet, wurden anschließend die reinen Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit Trimethylchlorsilan umgesetzt (Gleichung (49)).

2. Gang der Untersuchungen



M = Na, K, Cs

E = Sn, Pb

Darüber hinaus kam die Frage auf, ob der Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Chlorsilanen Einfluss auf die Reaktion und damit die Ergebnisse haben würde. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Umsetzungen mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan durchgeführt.

2.10.1.1 Reaktion des Gemisches aus 2a und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit Trimethylchlorsilan

Wie bereits zuvor mehrmals angedeutet, liefert die Umsetzung eines Gemisches aus **2a** und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit Trimethylchlorsilan keine brauchbaren Ergebnisse, da laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen viele verschiedene, nicht identifizierbaren Produkten entstehen (s.u.). Dennoch sollen im Folgenden die Versuchsdurchführung näher erläutert und die NMR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse soweit wie möglich interpretiert werden.

Für die Umsetzung wurde das orangebraune Feststoffgemisch, das aus der 2:1-Umsetzung von **III** mit **VIII** in flüssigem Ammoniak erhalten wurde, auf $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit kaltem *n*-Pentan versetzt und ein Überschuss an Trimethylchlorsilan hinzugefügt. Die trübe, braune Lösung wurde eine Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie zweieinhalb Stunden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die dunkelbraune Lösung über eine G4-Schutzgasfritte vom graubraunen Feststoff abgetrennt und im dynamischen Vakuum eingeeengt bis ein dunkelbrauner, öliger Rückstand zurückblieb.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die Vielzahl an auftretenden Resonanzen in den aufgenommenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildung 123, 124 und 125) zeigen, dass viele verschiedene Produkte entstanden sind. Die meisten Signale können nicht ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen durch andere spektroskopische Methoden interpretiert werden. Fraglich ist allerdings, wie mühselig, zeitintensiv und erfolgreich diese Messungen wirklich sind. Um den zeitlichen Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht zu sprengen, wurde daher auf weitere Analysen verzichtet. Die wenigen chemischen Verschiebungen, die aus der Literatur oder den bislang erhaltenen

2. Gang der Untersuchungen

Untersuchungsergebnissen bekannt sind, lassen sich den entsprechenden Verbindungen zuordnen, so dass die Hoffnung besteht, zumindest Vermutungen über den möglichen Verlauf dieser Reaktion äußern zu können.

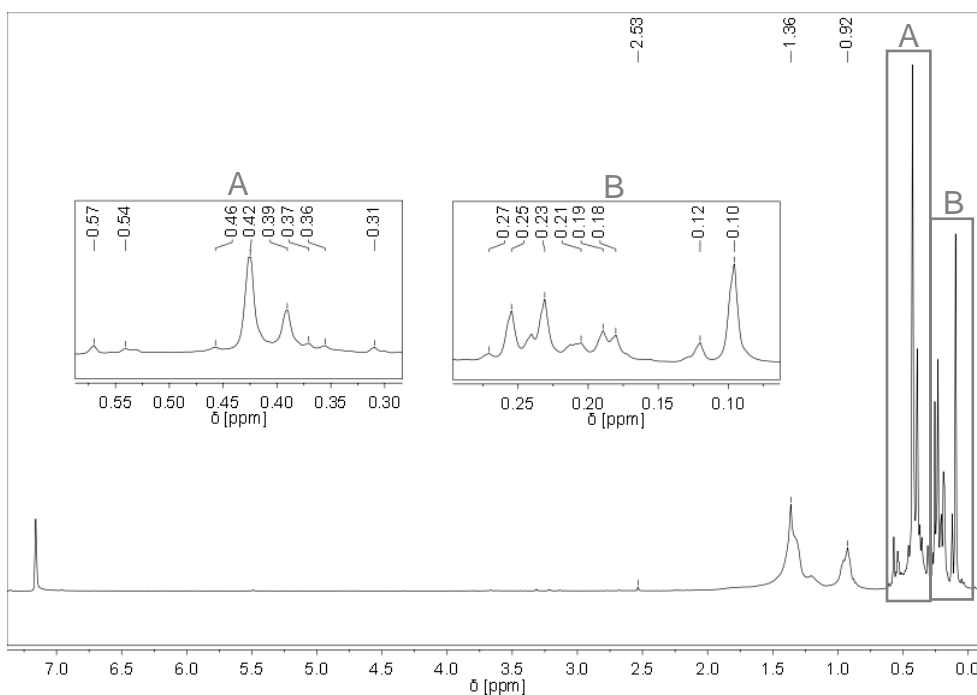


Abbildung 123: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Rückstand in C_6D_6 nach der Umsetzung des Gemisches aus **2a** und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit Trimethylchlorsilan

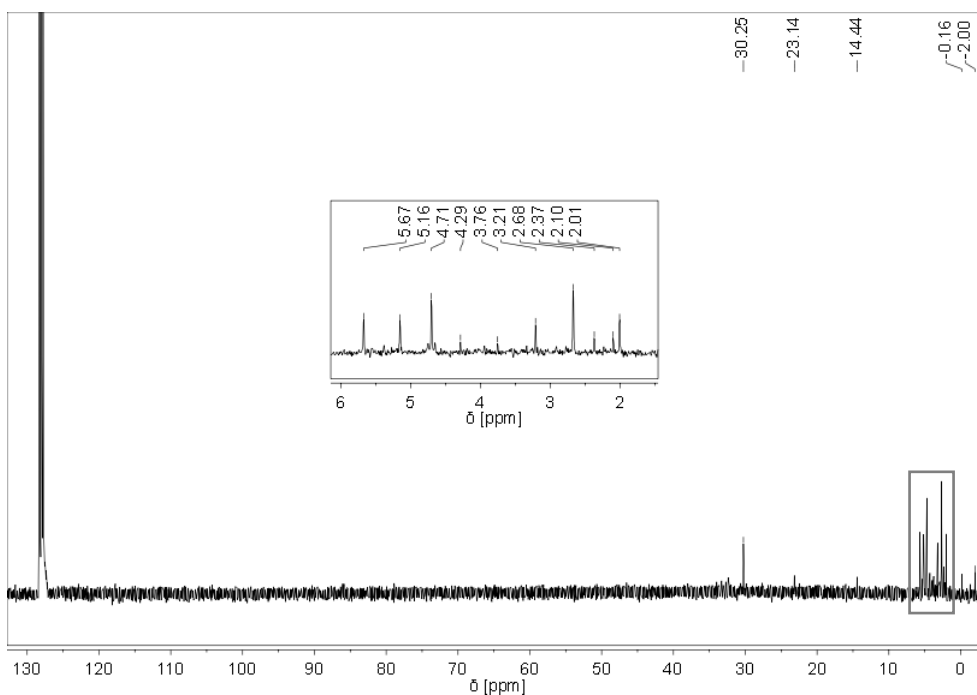


Abbildung 124: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom Rückstand in C_6D_6 nach der Umsetzung des Gemisches aus **2a** und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit Trimethylchlorsilan

2. Gang der Untersuchungen

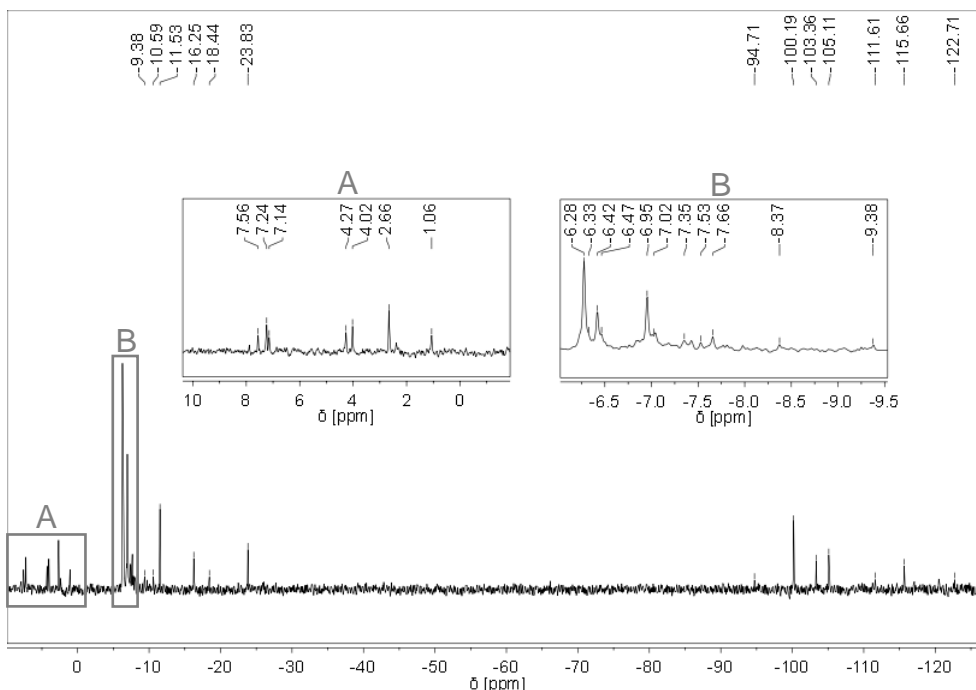


Abbildung 125: ^{29}Si -NMR-Spektrum vom Rückstand in C_6D_6 nach der Umsetzung des Gemisches aus **2a** und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit Trimethylchlorsilan

Die Tatsache, dass im ^1H -NMR-Spektrum die meisten chemischen Verschiebungen im Resonanzbereich von 0,10 ppm bis 0,57 ppm liegen, lässt auf eine Vielzahl silylhaltiger Verbindungen schließen, was wiederum durch die zahlreichen Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt wird.

Die Zuordnung der bekannten chemischen Verschiebungen aus allen Spektren wird zur Vereinfachung in Tabelle 42 übersichtlich dargestellt.

Tabelle 42: NMR-spektroskopische Daten der in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen

Substanz	^1H -NMR-Spektrum: δ (ppm)		^{13}C -NMR-Spektrum: δ (ppm)		^{29}Si -NMR-Spektrum: δ (ppm)	
	Hyp	andere	Hyp	andere	Hyp	andere
$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	-	0,10	-	2,67	-	-7,35
ClSiMe_3	-	0,22	-	3,21	-	7,56
HHyp	0,27	2,53	2,00	-	-115,66 -11,53	-
10	0,39	7,45	3,21	-	-103,36 -6,42	-
2a	0,57	nicht sichtbar	5,16	-	nicht sichtbar -6,28	-
Schliffett	-	0,92 1,36	-	30,25	-	-

2. Gang der Untersuchungen

Alle in Tabelle 42 aufgeführten Substanzen außer Verbindung **10** sind als eingesetzte Edukte, also ein Teil der bereits im Gemisch enthaltenen Verbindungen und das Trimethylchlorsilan, längst bekannt. Aufgrund der vielen Signale mit unterschiedlichen Intensitäten, ist es schwer nachzuvollziehen, inwiefern die Mengen der Edukte gesunken oder beispielsweise durch Protonierung eventuell sogar angestiegen sind (Bildung von Bis(trimethylsilyl)amid und Hypersilan). Bei der als **10** gekennzeichneten Substanz handelt es sich um das Chlorobis(hypersilyl)stannan(IV) ($\text{Hyp}_2\text{Sn}(\text{H})\text{Cl}$), das, wie im anschließenden Kapitel 2.10.1.2 beschrieben wird, als reines Produkt aus der Umsetzung von **3a** mit Trimethylchlorsilan erhalten wird. Dies macht deutlich, dass **10** eigentlich das zentrale Produkt bei der Reaktion von **2a** mit Trimethylchlorsilan sein sollte, es jedoch aufgrund der zu geringen Menge im Verhältnis zu den anderen auftretenden Verbindungen nicht ist. Die vielen chemischen Verschiebungen, die nicht zugeordnet werden können, repräsentieren Verbindungen, die vermutlich durch Nebenreaktionen von Trimethylchlorsilan mit den im Eduktgemisch vorhandenen Substanzen Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, Bis(trimethylsilyl)amid und Hypersilan entstanden sind. Diese könnten wiederum mit **2a** zu verschiedenen Zinnverbindungen weiterreagiert haben.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen aufgrund der vielen unbekanntenen Verbindungen keine konkreten Vermutungen bezüglich eines möglichen Reaktionsverlaufs bzw. ablaufender Nebenreaktionen zu. Einzige Ausnahme ist die Umsetzung von der im Gemisch enthaltenen Verbindung **2a** mit Trimethylchlorsilan zu **10**. Die Identifikation von **10** erfolgte erst nachdem die Umsetzung von reinem **3a** mit Trimethylchlorsilan zum einzigen und sauberen Produkt **10** geführt hat. Daher konnte der mögliche, hierbei stattfindende Reaktionsverlauf auch erst danach aufgeklärt werden, weshalb dieser genauer im kommenden Kapitel 2.10.1.2 beschrieben wird.

Die Tatsache, dass bei der Umsetzung des Gemisches aus der ersten Stufe des alternativen Synthesewegs kein eindeutiges Produkt, sondern eine Vielzahl an nicht identifizierbaren Produkten auftritt, sowie die Erkenntnis, dass bei der Reaktion eines Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids mit Trimethylchlorsilan nicht das Stannylene **X**, sondern das Stannan **10** entsteht, machen unmissverständlich klar, dass die angedachte zweistufige Darstellungsmethode definitiv keine Alternative zur bisherigen darstellt.

2. Gang der Untersuchungen

2.10.1.2 Reaktion von **3a** mit Trimethylchlorsilan

Darstellung von Chloro-bis(hypersilyl)stannan(IV) (**10**)

Wie bereits im vorherigen Kapitel angesprochen, änderte sich der Blickwinkel bezüglich des angedachten alternativen Synthesewegs als verständlich wurde, dass die Reaktion von einem Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid mit Trimethylchlorsilan nicht **X**, sondern Verbindung **10** lieferte. Fraglich ist, wieso die erwartete Reaktion nicht eintraf und ob dasselbe Reaktionsverhalten ebenso bei der Umsetzung eines Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanids mit Trimethylchlorsilan auftritt. Im Folgenden soll die Darstellung, der mögliche Reaktionsverlauf und die Charakterisierung von **10** näher erläutert werden. Die Beantwortung, welches Reaktionsverhalten hingegen die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide aufweisen, erfolgt erst im darauffolgenden Kapitel 2.10.1.3.

Die Umsetzung von **3a** zu **10** erfolgte mit einem größeren Überschuss an Trimethylchlorsilan, wobei für die Reaktion scheinbar nur zwei Äquivalente von Nöten sind (Gleichung (50)). Es entstehen außerdem Cäsiumchlorid und Bis(trimethylsilyl)amid. Der vermutete Mechanismus dieser Reaktion wird in Abbildung 126 dargestellt.

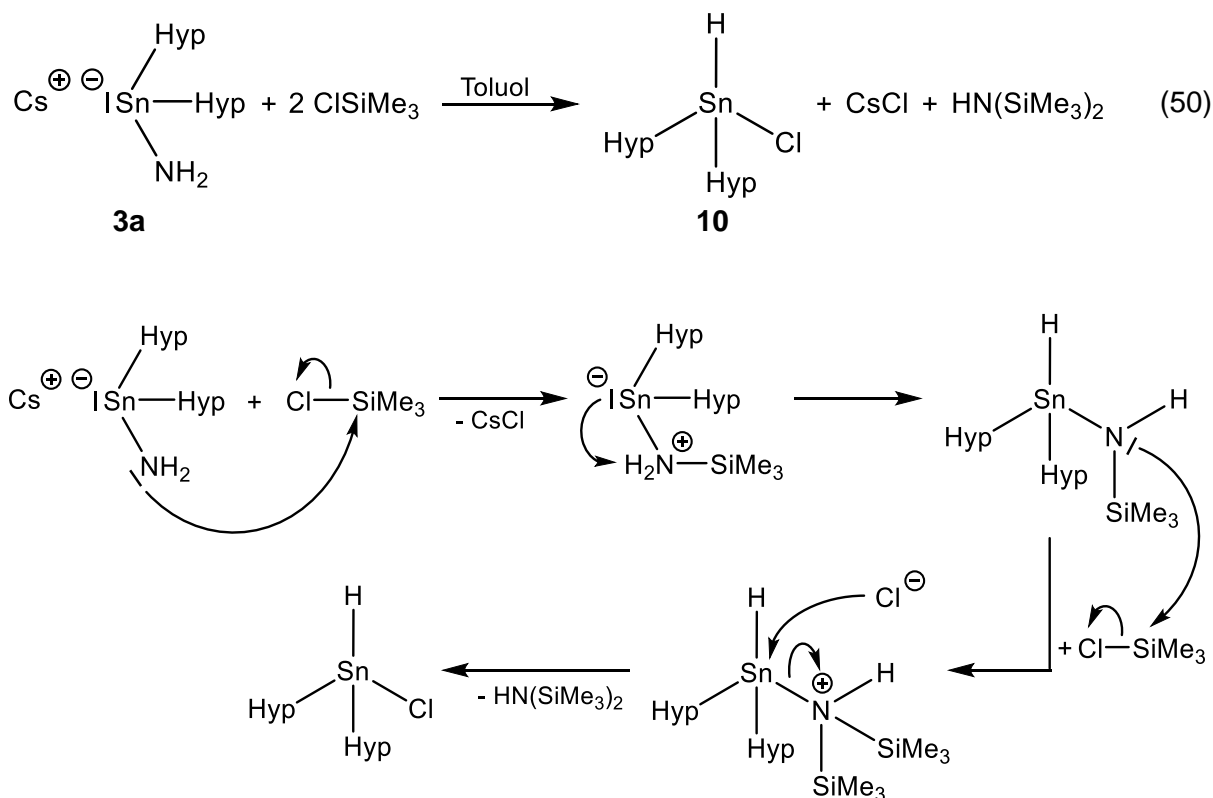


Abbildung 126: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **10** aus **3a** und Trimethylchlorsilan in Toluol

2. Gang der Untersuchungen

Die NH_2 -Gruppe in Verbindung **3a** greift mit ihrem am Stickstoff befindlichen, freien Elektronenpaar als Lewis-Base am Siliciumatom an und verdrängt in einer nucleophilen Substitutionsreaktion das Chloridanion aus dem Trimethylchlorsilan. Der Bindungsbruch und die Bindungsbildung erfolgen unter Erhöhung der Koordinationszahl konzertiert, d.h. die Reaktion läuft nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ab. Hierfür spricht zum einen, dass Silicium im Vergleich zum Kohlenstoff größer und elektropositiver ist, was eine höhere Koordinationstendenz durch Hyperkoordination ermöglicht (Stabilisierung durch Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen und Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen)^[1] und zum anderen, spielen Substituenteneffekte eine große Rolle. Zu diesen Effekten zählen der sterische Einfluss der Substituenten, aber auch die Eigenschaften der Abgangsgruppe am Siliciumatom. Da die drei Methylgruppen nur wenig Platz benötigen, ist der sterische Anspruch so gering, dass keinerlei Spannungen vorhanden sein sollten. Dies bedeutet wiederum, dass kein Anreiz für ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -typisches, trigonal-planares, carbeniumionanalogenes Siliciumintermediat besteht, in dem mögliche Spannungen abgebaut werden würden, und dass ein Übergangszustand mit formal fünf Substituenten bedenkenlos auftreten kann. Der Einfluss der Abgangsgruppe auf den Mechanismus wird bei Betrachtung des Chloridanions als mittelstarke Abgangsgruppe^[82] verständlich, denn dieses wird schwerer aus dem Trimethylchlorsilan verdrängt, weshalb dieses vorher nicht vom Siliciumatom abgespalten wird, so dass der fünfgliedrige Übergangszustand bevorzugt auftritt.

Triebkraft dieser Reaktion ist zum einen die Bildung der stärkeren Silicium-Stickstoff-Bindung im Vergleich zur Silicium-Chlor-Bindung (Bindungsenergien: Si-N: 400 kJ/mol^[83] und Si-Cl: 380 kJ/mol^[80]) und zum anderen die Bildung des Cäsiumchlorids, welches als farbloser Feststoff ausfällt. Im intermediär entstandenen Zwitterion, in dem sich formal eine negative Ladung am Zinnatom und eine positive Ladung am Stickstoffatom befindet, sind die Protonen am Stickstoff nun weitaus acider als vorher, so dass es zu einer Umlagerung eines Protons zum Zinnatom kommt. Dieses stellt das freie Elektronenpaar für die Bindung zur Verfügung. Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Zinns gegenüber dem Wasserstoff erhöht sich dessen Oxidationsstufe formal von +II auf +IV und aus dem Stannanid wird ein Stannan.

Im kommenden Schritt erfolgt ein erneuter nucleophiler Angriff der $\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ -Gruppe am Siliciumatom eines zweiten Moleküls Trimethylchlorsilan, bei dem wieder gleichzeitig das Chloridanion verdrängt wird. Dieses geht anschließend gezielt an das Zinnatom und in einer ebenfalls nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufende Reaktion wird das Bis(trimethylsilyl)amid abgespalten. Zurück bleibt schließlich das Stannan **10**.

Für diese Umsetzung wird **3a** vorgelegt, auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol zugegeben. Unter Lichtausschluss werden zur trüben, gelborangefarbenen Lösung drei Äquivalente Trimethylchlorsilan hinzugefügt und die entstehende orangebraune Lösung eineinhalb

2. Gang der Untersuchungen

Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Von der schließlich braunen Lösung wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum vollständig entfernt, wobei dadurch auch überschüssiges Trimethylchlorsilan sowie das entstandene Bis(trimethylsilyl)amid aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte direkt entfernt werden. Zum teilweise dunkelbraunen und teilweise farblosen Feststoff wird erneut kaltes Toluol zugegeben. Es fällt ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das angesprochene Cäsiumchlorid handelt. Die Suspension wird kurz stehen gelassen, so dass der Feststoff sedimentiert und die überstehende Lösung abpipettiert werden kann. Die überstehende braune Lösung wird im dynamischen Vakuum eingeeengt und das Produkt **10** wird über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 77 % d. Th. erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die farblose Lösung von **10** in Hexdeuterobenzol liefert ein ziemlich reines ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 127), in dem vor allem das scharfe Singulett bei 0,39 ppm hervortritt, das von den beiden Hypersilylgruppen erzeugt wird. Im Vergleich zum vorherigen Stannanid **3a** sind die Resonanzen der Hypersilylgruppen weiter ins Hochfeld, also zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Das am Zinn befindliche Wasserstoffatom weist hingegen eine hohe Resonanzfrequenz bei 7,47 ppm im Tieffeld auf. Grund hierfür ist die stark verringerte Abschirmung durch die enorme Minderung der Elektronendichte am Zinnatom, verursacht von den elektronenziehenden Hypersilylgruppen und dem sogar noch stärker elektronenziehenden Chloratom (bedingt durch seine hohe Elektronegativität). Die auftretenden direkten Kopplungen zwischen dem ^1H -Kern und den ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kernen liefern auf beiden Seiten des Signals jeweils zwei Zinnsatelliten (s. Vergrößerung). Die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 1166,8\text{ Hz}$ und $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 1222,3\text{ Hz}$ und liegen damit in der Größenordnung der Kopplungskonstanten anderer Sn(IV)-H-Verbindungen, wie beispielsweise dem in dieser Arbeit charakterisierten Bis(hypersilyl)stannan(IV) oder einigen bereits aus der Literatur bekannten Verbindungen (s. Kapitel 2.6.1).

Da sich Kristalle unter Schutzgas nicht ohne Weiteres vollständig isolieren lassen, verbleiben stets minimale Verunreinigungen, die sich zuvor in der umgebenden Lösung befanden. Daher sind in diesem Spektrum noch weitere, aber nur sehr intensitätsschwache Signale zu finden, die sich auf geringe Mengen des eingesetzten Edukts Trimethylchlorsilan (0,22 ppm) und des verwendeten Lösungsmittels Toluol (2,11 ppm und 7,02 ppm), welche offenbar nicht vollständig im dynamischen Vakuum entfernt worden sind, zurückführen lassen. Darüber hinaus sind die ebenfalls schwachen Resonanzen vom eingesetzten Schliiffett (0,89 ppm und 1,30 ppm) und Hypersilan (0,26 ppm) erkennbar.

2. Gang der Untersuchungen

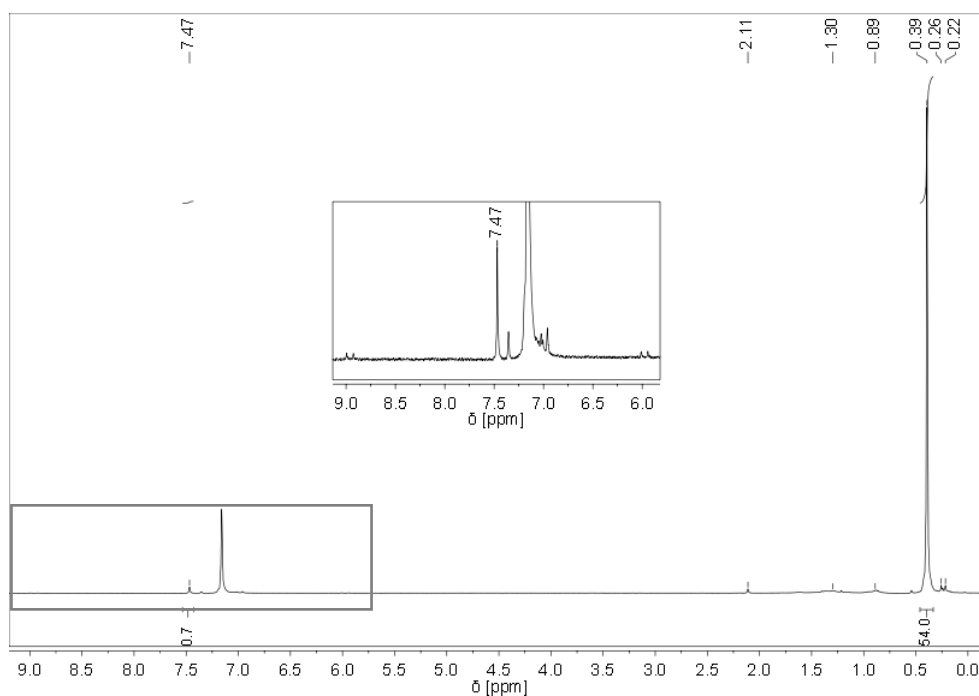


Abbildung 127: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** in C_6D_6

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 128) ist nur das Signal der beiden Hypersilylgruppen bei 3,19 ppm sichtbar, da die Konzentrationen der Verunreinigungen zu gering sind.

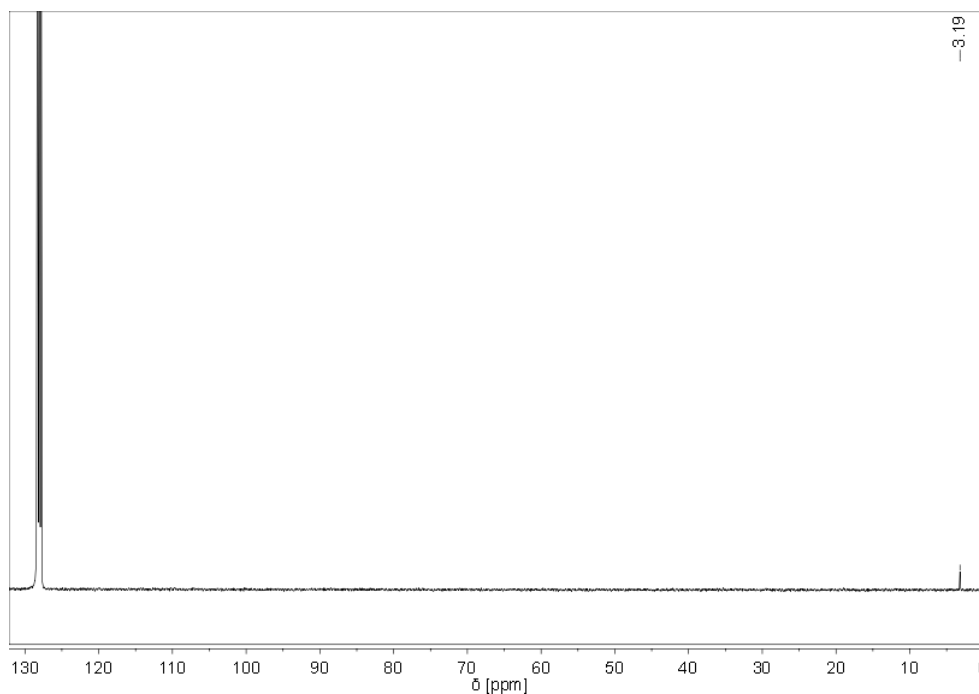


Abbildung 128: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **10** in C_6D_6

Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 129) weist hingegen neben den zwei Resonanzen von Verbindung **10** bei $-103,51$ ppm für die zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen und bei $-6,42$ ppm für die peripheren Siliciumatome noch sehr kleine Signale bei $-99,63$ ppm, $-95,13$ ppm und $-67,37$ ppm auf. Allerdings sind diese sehr intensitätsschwach und können

2. Gang der Untersuchungen

keinem entsprechenden Signal im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Da sich das Signal bei $-99,63$ ppm exakt mittig vom gesamten ^{29}Si -NMR-Spektrum befindet, ist es vermutlich ein Artefakt.

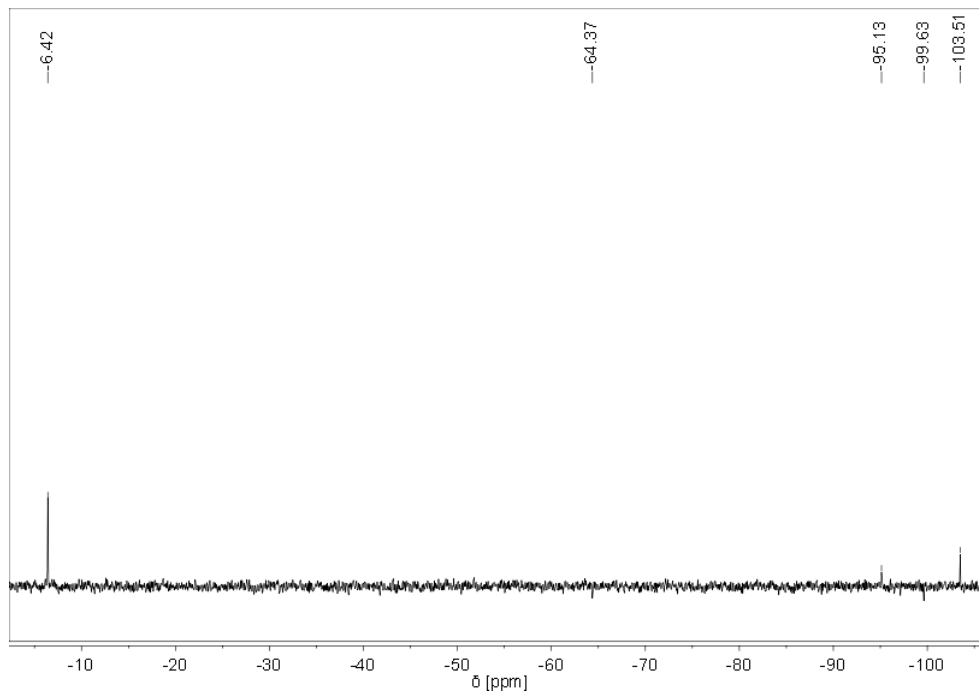


Abbildung 129: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **10** in C_6D_6

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 130) ist ein scharfes Signal bei $-7,64$ ppm zu sehen.

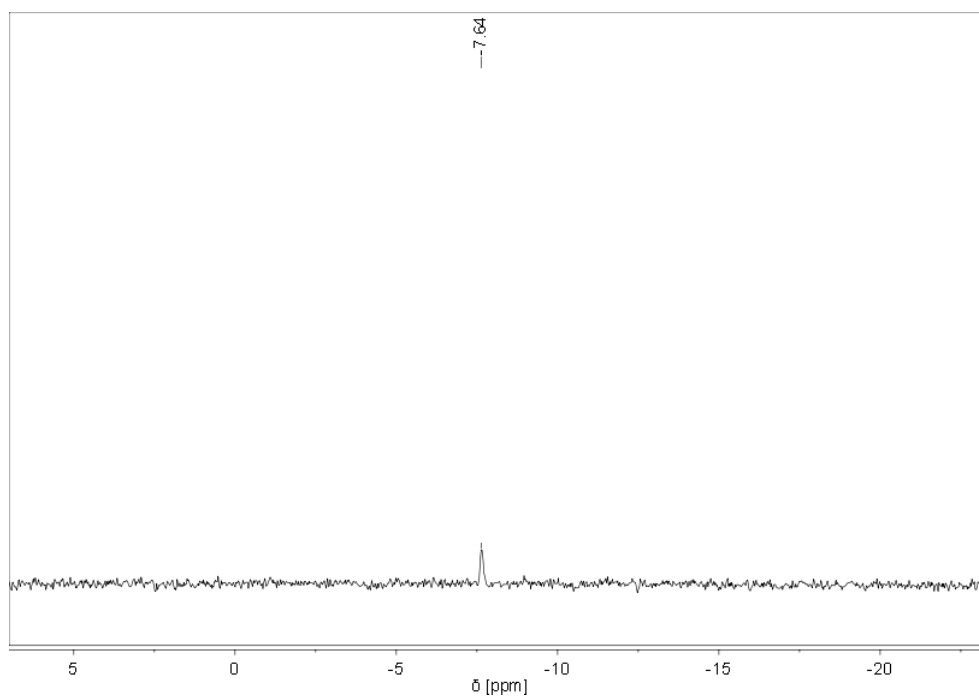


Abbildung 130: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **10** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Werden diese NMR-spektroskopischen Daten denen von H_2SnHyp_2 , welches als Nebenprodukt beim gescheiterten Syntheseversuch von Lithium-bis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid erhalten wurde (s. Kapitel 2.6.1), gegenübergestellt (Tabelle 43), fällt auf, dass der Austausch von Wasserstoff gegen Chlor als Substituent in allen NMR-Spektren eine Verschiebung der Resonanzen zu höheren Frequenzen bewirkt.

Tabelle 43: NMR-spektroskopische Daten von **10** und H_2SnHyp_2

	10	H_2SnHyp_2
$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$	0,39 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,36 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)	7,47 (-SnH)	3,15 (-SnH ₂)
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum:}$	3,19 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	2,76 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)		
$^{29}\text{Si-NMR-Spektrum:}$	-103,51 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-127,06 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)	-6,42 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-7,42 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)

Dies ist erwartungsgemäß, da aufgrund der im Vergleich zum Wasserstoff höheren Elektronegativität des Chlors die Elektronendichte verringert ist und folglich die Abschirmung schwächer ist. Besonders stark wirkt sich dieser Effekt auf die direkt am Zinn gebundenen Wasserstoffatome aus. Während das Wasserstoffatom in Verbindung **10** eine hohe Resonanz im Tieffeld bei 7,47 ppm aufweist, liegt die chemische Verschiebung der beiden chemisch äquivalenten Wasserstoffatome von H_2SnHyp_2 weiter in Richtung Hochfeld bei 3,15 ppm.

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde die Molekülstruktur von einem der farblosen, plättchenförmigen Kristalle bestimmt. Die Einkristallstrukturanalyse lieferte den entscheidenden Beweis, dass es sich um ein Stannan mit zwei Hypersilylresten, einem Chlor- und einem Wasserstoffatom handelt, denn die genaue Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung war nach der reinen NMR-spektroskopischen Messung noch nicht exakt geklärt. Es war zwar eindeutig, dass ein Stannan mit einem gebundenen Wasserstoffatom und zwei Hypersilylgruppen vorliegen musste, da repräsentative $^1\text{J}_{\text{H-Sn}}$ -Kopplungen mit charakteristischen Sn(IV)-H-Kopplungskonstanten in Form von Zinnsatelliten im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ auftraten und das aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ erhaltene Protonenverhältnis 54:1 (2xHyp : Sn-H) betrug, aber es war zunächst nicht so offensichtlich, dass noch ein Chloratom gebunden ist. Aufgrund der starken Tieffeldverschiebung des am Zinn befindlichen Wasserstoffatoms wurde ein stark elektronenziehender Rest erwartet, aber dass es sich um ein Chloratom handelte, zeigte, wie gesagt, erst die ermittelte Molekülstruktur.

2. Gang der Untersuchungen

Bei der Einkristallstrukturanalyse von **10** macht sich eine Lagefehlordnung bemerkbar, die sich auf das Zinn-, das Chlor- und das am Zinn gebundene Wasserstoffatom beschränkt. Die unterschiedlichen Lagen können zum einen mit einem Anteil von 54,7 % und zum anderen mit einem entsprechenden Anteil von 45,3 % beschrieben werden. Zur Vereinfachung wird wie immer im Folgenden nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet, dessen Molekülstruktur in Abbildung 131 dargestellt ist, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden. In Tabelle 44 ist eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **10** zu finden und Tabelle 45 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel. Eine vollständige Auflistung aller Daten ist im Anhang in den Tabellen 118 bis 123 enthalten. Hierzu gehören auch die Strukturparameter des Konformers mit dem niedrigeren Anteil.

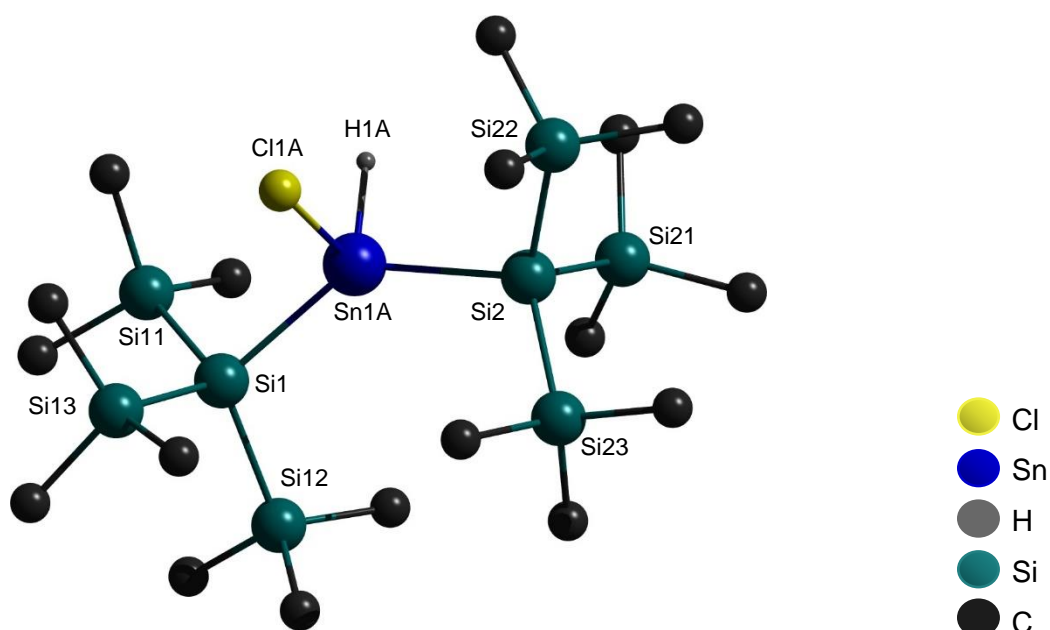


Abbildung 131: Molekülstruktur von Verbindung **10**

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 44: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **10**

Summenformel	C ₁₈ H ₅₅ ClSi ₈ Sn	
Molekulargewicht	650,48 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Metrik	a = 15,8477(10) Å	α = 90°
	b = 9,9525(6) Å	β = 93,217(2)°
	c = 46,709(3) Å	γ = 90°
Formeleinheit	8	
Daten / Parameter	10274 / 297	
GOF	1,251	
R1	0,0443 / 0,0520	
wR2	0,0833 / 0,0849	

Tabelle 45: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **10**

Bindungsabstände in Å		Bindungswinkel in °	
Sn(1A)-H(1A)	1,72(7)	H(1A)-Sn(1A)-Cl(1A)	95(3)
Sn(1A)-Cl(1A)	2,395(5)	H(1A)-Sn(1A)-Si(1)	117(3)
Sn(1A)-Si(1)	2,602(7)	H(1A)-Sn(1A)-Si(2)	97(3)
Sn(1A)-Si(2)	2,572(7)	Cl(1A)-Sn(1A)-Si(1)	100,1(2)
Si(1)-Si	2,3555(11) bis 2,3619(11)	Cl(1A)-Sn(1A)-Si(2)	103,3(2)
Si(2)-Si	2,3505(11) bis 2,3654(11)	Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	136,6(2)
		Si-Si(1)-Si	109,34(4) bis 110,77(4)
		Si-Si(2)-Si	108,96(4) bis 113,05(4)

Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und in der zugehörigen Elementarzelle befinden sich acht Moleküle, die alle identisch sind.

Anders als bei einem Stannanid, dessen Struktur ionisch ist, besitzt ein Stannan vier kovalent gebundene Reste am Zinnatom, welches in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. Aus diesem Grund wird eine Tetraedergeometrie erwartet. Bei genauerer Betrachtung der erhaltenen Winkel von Verbindung **10** fällt allerdings auf, dass die Koordination am Zinnatom nur

2. Gang der Untersuchungen

annähernd tetraedrisch ist. Ursache hierfür ist der enorme Platzbedarf der sterisch anspruchsvollen Hypersilylreste. Durch die räumliche Abstoßung dieser beiden Substituenten untereinander ergibt sich der im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ sehr viel größere Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $136,6(2)^\circ$ und der entsprechend kleinere Winkel zwischen Wasserstoff, Zinn und Chlor mit $95(3)^\circ$. Außerdem rücken die Hypersilylreste näher an das Chloratom, wodurch die Chlor-Zinn-Silicium-Bindungswinkel kleinere Werte bei $100,1(2)^\circ$ und $103,3(2)^\circ$ aufweisen. Interessant ist, dass die Wasserstoff-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $97(3)^\circ$ und $117(3)^\circ$ sowohl einen kleineren als auch einen größeren Wert aufweisen. Das bedeutet wiederum, dass das Wasserstoffatom eine stärkere räumliche Neigung zu einem der beiden Hypersilylsubstituenten hat, was vermutlich auf eine Abstoßung zwischen dem Wasserstoffatom und der gegenüberliegenden Trimethylsilylgruppe ($-\text{Si}(11)\text{Me}_3$) des Hypersilylrestes zurück zu führen ist.

Unter Berücksichtigung der Kovalenzradien^[81] von Zinn (140 pm), Silicium (116 pm), Chlor (99 pm) und Wasserstoff (32 pm) liegen die Bindungslängen zwischen Zinn und Wasserstoff mit $1,72(7) \text{ \AA}$ bzw. zwischen Zinn und Chlor mit $2,395(5) \text{ \AA}$ exakt in der Größenordnung der jeweils erwarteten kovalenten Bindung. Die Abstände zwischen Zinn und Silicium mit $2,572(7) \text{ \AA}$ und $2,602(7) \text{ \AA}$ bzw. Silicium und Silicium mit $2,3505(11)$ bis $2,3654(11) \text{ \AA}$ unterscheiden sich hingegen um wenige Picometer von der Summe der Kovalenzradien. Da die Differenz von maximal 4 pm jedoch sehr gering ist, liegen auch diese Bindungslängen noch in einem vergleichbaren Bereich und weisen demnach keine Unregelmäßigkeiten auf.

Gegenüberstellung von Verbindung **10** mit sehr ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen:

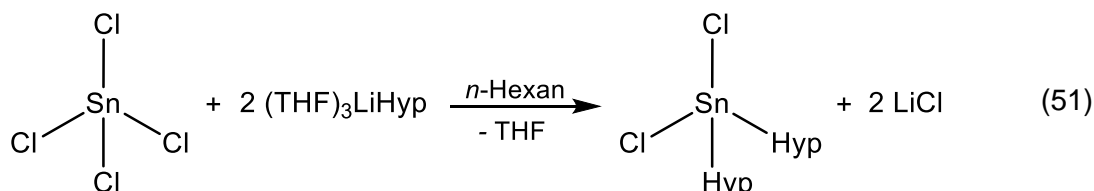
Aus der Literatur ist eine zu **10** leichtere homologe Verbindung bekannt. Es handelt sich hierbei um das Chloro-bis(hypersilyl)silan(IV) ($\text{ClSi}(\text{H})\text{Hyp}_2$) von *Apeloig et al.*^[84]. Es wäre spannend zu untersuchen, inwiefern sich der alleinige Austausch des Tetrelatoms auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse auswirkt. Allerdings ist ein direkter Vergleich zwischen dem Silan und dem Stannan nicht möglich, da von $\text{ClSi}(\text{H})\text{Hyp}_2$ bisher keine Molekülstruktur existiert und die von *Apeloig et al.*^[84] aufgenommenen NMR-spektroskopischen Daten aus deuteriertem Chloroform als Referenzverbindung erhalten wurden.

Stattdessen wird Verbindung **10** hinsichtlich der NMR-spektroskopischen und röntgenkristallographischen Daten mit anderen aus der Literatur bekannten Stannanen verglichen, die ebenfalls zwei Hypersilylgruppen und ein Chloratom, jedoch einen anderen vierten Substituenten aufweisen. Von diesen Verbindungen sind Molekülstrukturen bekannt und die Daten der NMR-Spektroskopie stammen aus Messungen in Hexadeuterobenzol.

2. Gang der Untersuchungen

a) Vergleich mit *Mallelas et al.*^[52] Cl₂SnHyp₂

Eine der literaturbekannten Verbindungen, die **10** mitunter am ähnlichsten ist, ist das von *Mallela et al.*^[52] erstmals synthetisierte Dichloro-bis(hypersilyl)stannan(IV) (Cl₂SnHyp₂), welches aus der 1:1-Umsetzung von Zinntetrachlorid mit THF-haltigem Lithiumhypersilanid in *n*-Hexan erhalten wurde (Gleichung (51)). Es handelt sich hierbei um das analoge Stannan, an dem statt des Wasserstoffatoms noch ein Chloratom gebunden ist.



In Tabelle 46 sind die aus den ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren erhaltenen Resonanzen für die Hypersilylgruppen sowohl von Verbindung **10** als auch von Cl₂SnHyp₂ aufgeführt.

Tabelle 46: NMR-spektroskopische Daten von **10** und *Mallelas et al.*^[52] Stannan

	10	<i>Mallelas et al.</i> ^[52] Cl ₂ SnHyp ₂
¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)	0,39 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,42 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)	3,19 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	3,45 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-103,51 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -6,42 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-55 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -5,5 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
¹¹⁹ Sn-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-7,64	648,1

Der direkte Vergleich zwischen den NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **10** und *Mallelas et al.*^[52] Stannan zeigt, dass die Resonanzen von **10** in allen Spektren zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Insbesondere in den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren ist der Unterschied in den chemischen Verschiebungen sehr groß. Dies war zu erwarten, da die Elektronendichte am Zinn durch den gebundenen Wasserstoff anstelle des Chlors erhöht ist. Grund hierfür ist die weitaus geringere Elektronegativität im Vergleich zum Chlor, wodurch die Elektronen nicht so stark an den Wasserstoff rangezogen werden.

Charakteristische Abstände und Winkel von **10** und Cl₂SnHyp₂ können miteinander verglichen werden. Bei Betrachtung dieser ausgewählten röntgenkristallographischen Daten in Tabelle 47 sind viele Übereinstimmungen zwischen den vorliegenden Abständen und Winkeln und somit in der Anordnung der Substituenten in beiden Molekülstrukturen feststellbar.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 47: Röntgenkristallographische Daten von **10** und *Mallelas et al.*^[52] Stannan

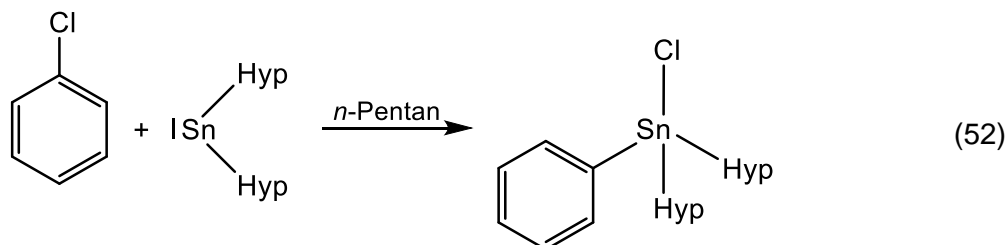
	10	<i>Mallelas et al.</i> ^[52] Cl₂SnHyp₂
Abstände in Å		
Zinn-Wasserstoff	1,72(7)	-
Zinn-Chlor	2,395(5)	2,431(3) und 2,435(2)
Zinn-Silicium	2,572(7) und 2,602(7)	2,597(3) und 2,604(3)
Silicium-Silicium	2,3505(11) bis 2,3654(11)	2,350(4) bis 2,365(4)
Winkel in °		
Wasserstoff-Zinn-Silicium	97(3) und 117(3)	-
Chlor(1)-Zinn-Silicium	100,1(2) und 103,3(2)	100,2(1) und 104,0(1)
Chlor(2)-Zinn-Silicium	-	98,6(1) und 105,5(1)
Wasserstoff-Zinn-Chlor	95(3)	-
Chlor-Zinn-Chlor	-	99,1(1)
Silicium-Zinn-Silicium	136,6(2)	142,5(1)

Mallelas et al.^[52] Stannan weist wegen seiner ähnlichen, gegenüber dem idealen Tetraederwinkel verkleinerten Chlor(1)-Zinn-Silicium-Bindungswinkel von 100,2(1)° und 104,0(1)° sowie dem ebenfalls stark aufgeweiteten Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkeln von 142,5(1)° eine vergleichbare Geometrie auf. Diese ist ebenso wie die von Verbindung **10** nur annähernd tetraedrisch. Ursache hierfür ist wieder die räumliche Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Hypersilylreste (s.o.). Der Bindungswinkel zwischen Chlor, Zinn und Chlor verglichen mit dem zwischen Wasserstoff, Zinn und Chlor ist mit 99,1(1)° etwas größer, was am erhöhten Platzbedarf des zweiten Chloratoms liegt. Interessant ist, dass das zweite Chloratom ähnlich wie das Wasserstoffatom eine stärkere räumliche Neigung zu einem der beiden Hypersilylsubstituenten hat, was an den beiden Chlor(2)-Zinn-Silicium-Bindungswinkel von 98,6(1)° und 105,5(1)° erkennbar ist. Allerdings ist der Unterschied nicht ganz so groß. Vermutlich liegt auch hier wieder eine Trimethylsilylgruppe des Hypersilylrestes dem Chloratom gegenüber, was zur Abstoßung und somit zu einem größeren Winkel führt. Die Zinn-Chlor- bzw. Zinn-Silicium-Bindungslängen der beiden Stannane unterscheiden sich um höchstens 4 pm bzw. 3 pm und die zwischen Silicium und Silicium weisen sogar keinen Unterschied auf. Eine Beeinflussung der Bindungsabstände durch das zweite Chloratom liegt demnach nicht vor.

2. Gang der Untersuchungen

b) Vergleich mit *Hartraths*^[13] ClSnHyp₂Ph

Hartrath^[13] erhielt über die oxidative Addition von Chlorbenzol an **X** in *n*-Pentan das Chlorobis(hypersilyl)-phenylstannan(IV) (ClSnHyp₂Ph) (Gleichung (52)), welches gleichermaßen zu Verbindung **10** zwei Hypersilylgruppen und ein Chloratom, aber anstelle des Wasserstoffatoms einen Phenylrest am Zinnatom aufweist.



Für einen unmittelbaren Vergleich sind nur die aus den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren erhaltenen Resonanzen für die Hypersilylgruppen von **10** und von ClSnHyp₂Ph relevant. Aus diesem Grund sind diese ohne die chemischen Verschiebungen des Phenylrestes aus *Hartraths*^[13] Stannan in Tabelle 48 zusammengefasst.

Tabelle 48: NMR-spektroskopische Daten von **10** und *Hartraths*^[13] Stannan

	10	<i>Hartraths</i> ^[13] ClSnHyp ₂ Ph
¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)	0,39 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,33 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)	3,19 (-Si[Si(C _u H ₃) ₃] ₃)	3,5 (-Si[Si(C _u H ₃) ₃] ₃)
²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)	-103,51 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -6,42 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-89,1 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃) -6,3 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)

Der im Vergleich zum Wasserstoffatom stärker elektronenziehende Phenylrest verringert die Elektronendichte am Zinn, weshalb im Allgemeinen eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen in allen NMR-Spektren beobachtet werden sollte. Diese tritt allerdings nur bei den chemischen Verschiebungen in den ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren auf, denn im ¹H-NMR-Spektrum ist die von den Hypersilylgruppen erzeugte Resonanz zu leicht niedrigeren Frequenzen verschoben. Eine denkbare Erklärung hierfür ist, dass durch die räumliche Nähe geringe Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring und den Protonen auftreten, wodurch die Elektronendichte lokal etwas erhöht wird.

In Tabelle 49 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von Verbindung **10** und ClSnHyp₂Ph aufgeführt. Diese zeigen trotz des stärker raumbeanspruchenden Phenylrestes im Vergleich zum Wasserstoffatom wieder große Ähnlichkeiten zueinander.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 49: Röntgenkristallographische Daten von **10** und *Hartraths*^[13] Stannan

	10	<i>Hartraths</i> ^[13] CISnHyp₂Ph
Abstände in Å		
Zinn-Wasserstoff	1,72(7)	-
Zinn-Kohlenstoff	-	2,166(5)
Zinn-Chlor	2,395(5)	2,3970(14)
Zinn-Silicium	2,572(7) und 2,602(7)	2,5959(16) und 2,6031(15)
Silicium-Silicium	2,3505(11) bis 2,3654(11)	2,343(2) bis 2,366(2)
Winkel in °		
Wasserstoff-Zinn-Silicium	97(3) und 117(3)	-
Chlor-Zinn-Silicium	100,1(2) und 103,3(2)	100,41(5) und 103,55(5)
Kohlenstoff-Zinn-Silicium	-	103,05(15) und 110,12(15)
Wasserstoff-Zinn-Chlor	95(3)	-
Kohlenstoff-Zinn-Chlor	-	100,28(16)
Silicium-Zinn-Silicium	136,6(2)	134,38(5)

Bei genauerer Betrachtung der Chlor-Zinn-Silicium- und Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel beider Stannane wird deutlich, dass sich diese kaum voneinander unterscheiden. Gleichmaßen zu **10** und *Mallelas et al.*^[52] Stannan sind die erstgenannten Winkel in *Hartraths*^[13] Stannan mit 100,41(5)° und 103,55(5)° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel verkleinert und der zuletzt genannte mit 134,38(5)° stark aufgeweitet, was bekanntermaßen von der räumlichen Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Hypersilylreste herrührt. Der Bindungswinkel zwischen Kohlenstoff, Zinn und Chlor ist mit 100,28(16)° im Vergleich zu dem zwischen Wasserstoff, Zinn und Chlor 5° größer, was durch den erhöhten Platzbedarf des Phenylrestes verursacht wird. Der Phenylrest zeigt erneut eine leicht stärkere räumliche Neigung zu einem der beiden Hypersilylgruppen, was an den unterschiedlichen Kohlenstoff-Zinn-Silicium-Winkel mit 103,05(15)° und 110,12(15)° erkennbar ist und vermutlich ebenfalls auf die Abstoßung zu einer Trimethylsilylgruppe des Hypersilylrestes zurück zu führen ist. Aufgrund der auftretenden Bindungswinkel liegt auch in CISnHyp₂Ph wieder nur eine annähernde Tetraedergeometrie vor.

Der Phenylrest hat offensichtlich keine Auswirkungen auf die Bindungsabstände, denn die Zinn-Chlor- bzw. Zinn-Silicium-Bindungslängen unterschieden sich in beiden Stannanen um höchstens 3 pm.

2. Gang der Untersuchungen

2.10.1.3 Reaktion von 7 mit Trimethylchlorsilan

Darstellung von Bis(hypersilyl)blei (XI)

Nachdem festgestellt wurde, dass bei der Umsetzung von einem Äquivalent Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid mit zwei Äquivalenten Trimethylchlorsilan nicht das Stannylen **X**, sondern das Stannan **10** erhalten wird, kam die Fragestellung auf, ob bei der Reaktion eines Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanids mit Trimethylchlorsilan das vergleichbare Plumban oder das eigentlich erwartete Plumblyen **XI** entsteht. In der Tat wurde die Bildung von **XI** beobachtet, welches sowohl mit Hilfe der NMR- als auch der UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Offenbar gibt es klare Unterschiede im Reaktionsverhalten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide und -plumbanide gegenüber Trimethylchlorsilan. Warum dies der Fall ist, soll im Folgenden anhand des vermuteten Reaktionsmechanismus erörtert werden, der sich von dem der ersten Umsetzung (**3a** mit ClSiMe_3) aufgrund der etwas anderen Atomeigenschaften des Bleis unterscheidet.

Bei der Reaktion von **7** mit Trimethylchlorsilan wurde das Chlorsilan wieder im Überschuss eingesetzt, obwohl in diesem Fall sogar ein Äquivalent bereits ausreichend ist. Weitere Produkte, die bei der Synthese entstehen, sind Natriumchlorid und Trimethylsilylamid (Gleichung (53)). In Abbildung 132 wird der angenommene Mechanismus dieser Reaktion dargestellt.

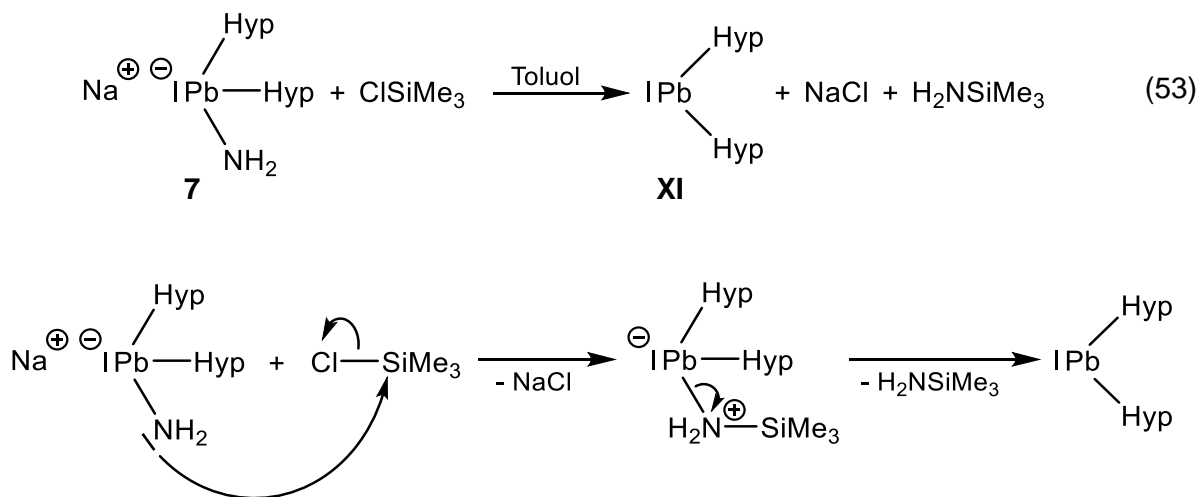


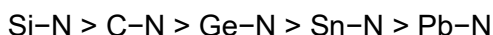
Abbildung 132: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **XI** aus **7** und Trimethylchlorsilan in Toluol

Der erste Reaktionsschritt ist identisch zu dem, der bei der Umsetzung von **3a** mit Trimethylchlorsilan stattfindet, d.h. in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion verdrängt die NH_2 -Gruppe in Verbindung **7** durch den Angriff am Siliciumatom das Chloridanion aus dem Trimethylchlorsilan. Das Chloridanion wird vom Natriumkation abgefangen und es bildet sich

2. Gang der Untersuchungen

Natriumchlorid, welches als farbloser Feststoff ausfällt. Die Bildung der stärkeren Silicium-Stickstoff-Bindung im Vergleich zur Silicium-Chlor-Bindung wie auch die Bildung des Natriumchlorids stellen erneut die Triebkraft dieser Reaktion dar.

Das intermediär entstandene bleihaltige Zwitterion ist isoelektronisch zum zinnhaltigen Zwitterion. Allerdings ist die Bindung zwischen Blei und Stickstoff schwächer als die zwischen Zinn und Stickstoff, denn im Allgemeinen nimmt die Bindungsstärke der Tetrele (E) mit Stickstoff in dieser Reihenfolge ab^[85]:



Grund für die sinkenden E-N-Bindungsstärken mit steigender Ordnungszahl innerhalb der vierten Hauptgruppe (außer Si-N) ist die abnehmende Überlappung der Atomorbitale wegen der zunehmenden Größe des Tetrelatoms. Einzige Ausnahme bei diesem Trend ist die Bindungsstärke von Silicium mit Stickstoff, die größer ist als die von Kohlenstoff mit Stickstoff. Zwar ist Silicium etwas größer als Kohlenstoff, so dass die Orbitalüberlappung etwas vermindert sein sollte, aber durch den enormen Unterschied in den Elektronegativitäten (EN: C: 2,5; Si: 1,7; N: 3,1)^[36] liegt eine verstärkte Polarität der Si-N-Bindung vor, die zu einem verkürzten Bindungsabstand führt. Dadurch kommt es zu einer besseren Orbitalüberlappung und somit zu einer höheren Bindungsstärke. Es könnte angenommen werden, dass die schwereren Tetrele Zinn und Blei aufgrund ihrer vergleichbaren Elektronegativitäten (EN: Sn: 1,7; Pb: 1,6)^[36] ein ähnliches Verhalten aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da eine Annäherung der Atome und somit eine bessere Orbitalüberlappung wegen der enormen Größe dieser beiden Tetrele nicht möglich ist.

Im zweiten Schritt des vermuteten Reaktionsmechanismus findet anders als bei der Reaktion mit der zinnanalogen Verbindung keine Umlagerung eines am Stickstoff befindlichen Protons zum Bleiatom statt, sondern es kommt zu einer Abspaltung des Trimethylsilylamids und somit zur Bildung von **XI**. Für dieses Reaktionsverhalten können mehrere Gründe angeführt werden. Auf der einen Seite liegt eine abgeschwächte Acidität der Protonen vor, die von der erhöhten Elektronendichte am Stickstoff aufgrund der geringeren Elektronegativität von Blei im Vergleich zu Zinn (s.o.) verursacht wird. Dies bedingt, dass das Proton nicht so einfach umgelagert wird. Auf der anderen Seite ist die Bindung zwischen Blei und Stickstoff, wie oben erklärt, schwächer als die zwischen Zinn und Stickstoff, weshalb diese leichter gespalten werden kann und dementsprechend das Trimethylsilylamid entsteht. Zu guter Letzt wäre da noch die etwas größere Stabilität vom Plumbylen **XI** im Gegensatz zum Stannylen **X** gegenüber oxidativer Addition (s. Kapitel 1.4), die beim Blei mit der Präferenz der niedrigeren Oxidationsstufe +II gegenüber der höheren Oxidationsstufe +IV einhergeht. Bei allen anderen Tetrelen wird hingegen die Oxidationsstufe +IV bevorzugt. Dieses Phänomen rührt von der

2. Gang der Untersuchungen

zunehmenden relativistischen Anziehung der beiden äußeren s-Elektronen zum Atomkern mit steigender Ordnungszahl der Tetrele her. Wie in Kapitel 1.4 erläutert ist beim Blei ist die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals sogar so groß, dass die beiden äußeren s-Elektronen quasi inert gegenüber Ionisierung sind (inert pair effect).

Die oben beschriebenen strukturellen Effekte resultieren aus den verschiedenen Atomeigenschaften (Größenverhältnisse, Elektronegativitäten und elektronische Strukturen) der beiden Tetrele Zinn und Blei, die demnach dafür verantwortlich sind, dass bei der Reaktion der Sn(II)-Verbindung **3a** mit Trimethylchlorsilan bevorzugt die Sn(IV)-Verbindung **10** gebildet wird, während bei der gleichen Umsetzung mit der Pb(II)-Verbindung **7** hingegen die Oxidationsstufe +II durch die Bildung von **XI** erhalten bleibt.

Für die Umsetzung von **7** mit Trimethylchlorsilan wird das Plumbanid vorgelegt, auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol zugegeben. Unter Lichtausschluss werden zur klaren, roten Lösung drei Äquivalente Trimethylchlorsilan hinzugefügt, wobei die Lösung direkt dunkelviolett wird. Diese wird 45 Minuten bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. Es wird *n*-Pentan zugegeben, die dunkelblauviolette Lösung eingeengt und mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Rückstand abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum vollständig entfernt und das Produkt **XI** wird als dunkelblauschwarzer, pyrophorer Feststoff mit einer Ausbeute von 83 % d. Th. erhalten, der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Rein äußerlich betrachtet waren die auftretende dunkelblauschwarze Färbung und das pyrophore Verhalten bereits Hinweise dafür, dass es sich bei dem erhaltenen Feststoff um **XI** handeln musste. Die genaue Analyse erfolgte anschließend u.a. mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Hierfür wurden Messungen der NMR-aktiven ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Kerne durchgeführt, indem das Produkt in Hexadeuterobenzol gelöst wurde, wobei die Aufnahme eines ^{29}Si -NMR-Spektrums erfolglos war (s.u.). Zudem wurde die dunkelblaue Lösung im NMR-Röhrchen drei Tage und 15 Stunden bei Raumtemperatur sowie unter Lichteinwirkung stehen gelassen und erneut vermessen, um die erwartete Zersetzung von **XI** in elementares Blei und Hexakis(trimethylsilyl)disilan ($\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6 = \text{Hyp}_2$)^[15] zu belegen. Dies diente als zusätzlicher Nachweis für die vorherige Bildung von **XI**.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 133) der dunkelblauen Lösung zeigt die charakteristische chemische Verschiebung der beiden Hypersilylgruppen in **XI** bei 0,52 ppm. Da das Produkt nach der Filtration nur trocken gezogen wurde statt in Lösung auskristallisieren zu lassen, sind

2. Gang der Untersuchungen

noch einige, aber lediglich in geringen Mengen vorhandene Verunreinigungen im Feststoff enthalten. Diese sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand u.a. der Signale im Resonanzbereich von 0,17 ppm bis 0,26 ppm sichtbar. Hiervon lassen sich die Resonanzen bei 0,22 ppm bzw. 0,26 ppm eindeutig dem nicht vollständig abgezogenen Trimethylchlorsilan bzw. dem Hypersilan zuordnen. Die restlichen intensitätsschwachen Signale könnten von silylhaltigen Nebenprodukten herrühren, die durch Nebenreaktionen mit Trimethylchlorsilan entstanden sind. Außerdem sind bei etwas höheren Resonanzen noch Schliff fett (0,88 ppm und 1,29 ppm) und Toluol (2,11 ppm) in einem vernachlässigbaren Ausmaß vorhanden. Das winzige Signal bei $-0,40$ ppm deutet auf die NH_2 -Gruppe des eingesetzten Edukts **7** hin und gehört daher vermutlich zu einer unter dem Signal bei 0,52 ppm liegenden Resonanz, die von den beiden Hypersilylgruppen in **7** erzeugt wird.

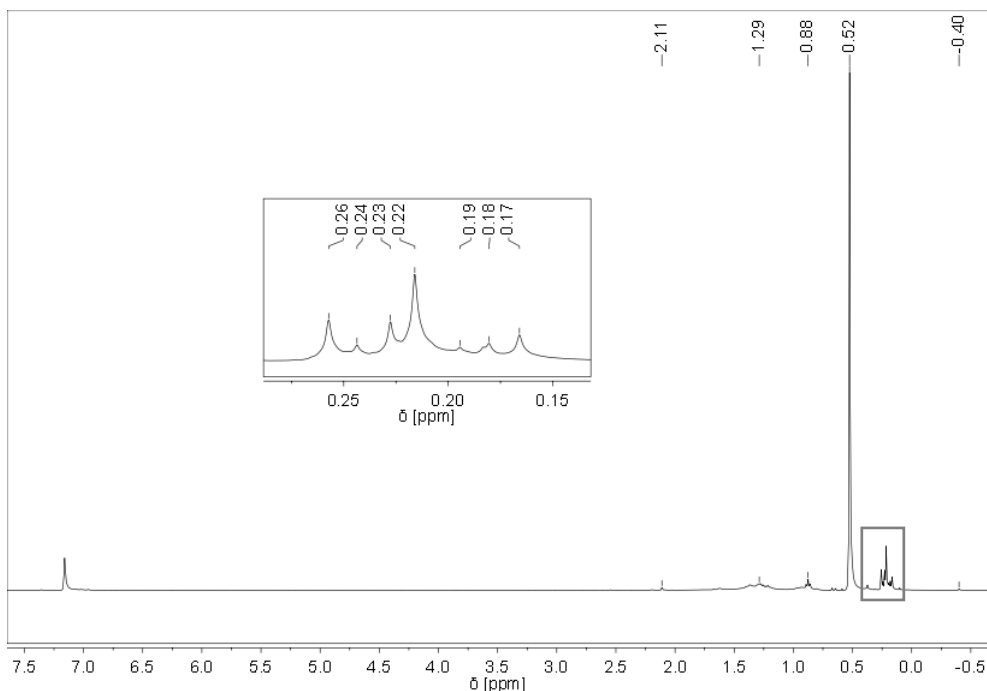


Abbildung 133: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **XI** in C_6D_6

Nach drei Tagen und 15 Stunden bei Raumtemperatur und unter Lichteinwirkung wird die dunkelblaue Lösung farblos und am Boden des NMR-Röhrchens sind ein schwarzer Feststoff sowie ein leichter Metallspiegel zu beobachten. Hierbei handelt es sich um das erwartete ausgefallene elementare Blei. Die erneut vermessene farblose Probenlösung zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 134) eindeutig das andere erwartete Zerfallsprodukt von **XI**, Hexakis(trimethylsilyl)disilan bei 0,36 ppm (s.a. *Becker*^[38]), das von den Trimethylsilylgruppen erzeugt wird. Außerdem treten erneut dieselben Signale der bereits zuvor beschriebenen Verunreinigungen (s.o.) auf.

2. Gang der Untersuchungen

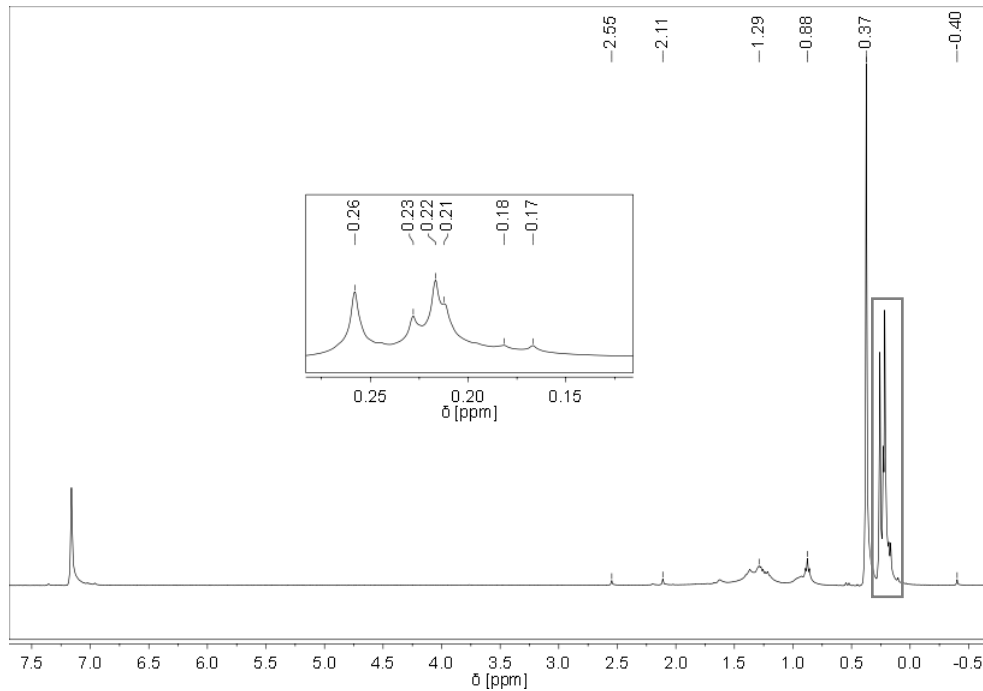


Abbildung 134: ^1H -NMR-Spektrum von **XI** in C_6D_6 nach 3 Tagen und 15 Stunden bei RT und Licht

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als ob die Konzentrationen der Verunreinigungen angestiegen sind, da deren Intensitäten im Verhältnis zum Hexakis(trimethylsilyl)disilan, verglichen zum vorherigen **XI**, höher sind. Dies ist jedoch nur teilweise der Fall, was zum einen beim Vergleich mit der unveränderten Intensität des Signals von Hexadeuterobenzol und zum anderen beim Übereinanderlegen beider ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 135) deutlich wird.

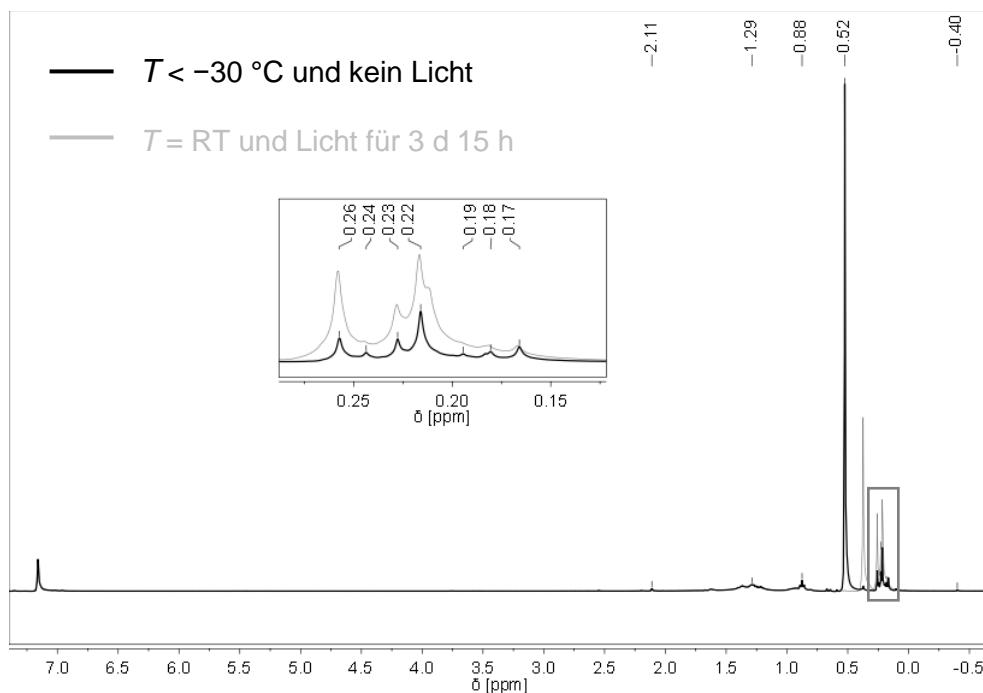


Abbildung 135: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren von **XI** in C_6D_6 vor (schwarze Linie) und nach (graue Linie) 3 Tagen und 15 Stunden bei RT und Licht

2. Gang der Untersuchungen

Aus dieser Überlagerung ist erkennbar, dass die Signale bei 0,52 ppm (schwarze Linie) und bei 0,36 ppm (graue Linie) offensichtlich nicht die gleichen Intensitäten aufweisen, obwohl dies angenommen wurde, da ein Äquivalent **XI** in ein Äquivalent Hexakis(trimethylsilyl)disilan zerfallen sollte. Stattdessen wird eine um 66 % verringerte Intensität des Signals bei 0,36 ppm beobachtet. Es ist also scheinbar sehr viel weniger Hexakis(trimethylsilyl)disilan entstanden als erwartet. Gleichzeitig ist außerdem die Intensität von Hypersilan bei 0,26 ppm doppelt so hoch und die von Trimethylchlorsilan bei 0,22 ppm weist sogar einen 3,8-fachen Anstieg auf. Es wird vermutet, dass der Anstieg jedoch nicht auf die Bildung von Trimethylchlorsilan, sondern auf die von Hypersilylchlorid (HypCl) zurück zu führen ist, welches dieselbe chemische Verschiebung von 0,22 ppm^[86] aufweist. Zusammen mit der erhöhten Menge an Hypersilan erklärt dies möglicherweise die beobachtete verringerte Intensität des Hexakis(trimethylsilyl)disilans, denn aus einem Molekül Hexakis(trimethylsilyl)disilan können zusammen mit einem Proton und einem Chloridanion (aus Trimethylchlorsilan) jeweils ein Molekül Hypersilan und ein Molekül Hypersilylchlorid entstehen. Die zurückbleibenden silylhaltigen Reste fördern wiederum die Bildung der oben erwähnten, jedoch nicht genauer definierbaren silylhaltigen Nebenprodukte, was sich durch den Intensitätsanstieg der übrigen Signale im Resonanzbereich von 0,17 ppm bis 0,26 ppm bemerkbar macht. Die einzigen Intensitäten, die in beiden Spektren unverändert geblieben sind, sind die von Toluol, Schliff fett und Verbindung **7**.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 136) der dunkelblauen Lösung ist die bei 8,30 ppm auftretende Resonanz den beiden Hypersilylgruppen von **XI** zuzuordnen. Die erwähnten Verunreinigungen sind aufgrund der geringen Konzentrationen nicht sichtbar.

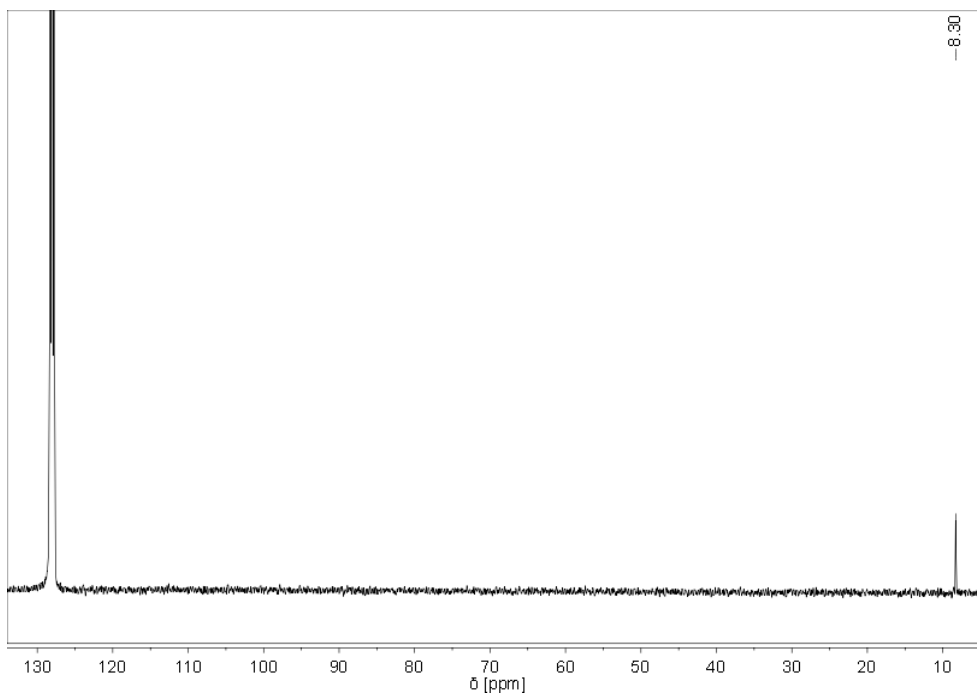


Abbildung 136: ¹³C-NMR-Spektrum von **XI** in C₆D₆

2. Gang der Untersuchungen

Im Gegensatz dazu ist im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 137) der farblosen Lösung neben dem deutlichen Signal des Hexakis(trimethylsilyl)disilans bei 4,63 ppm, welches ebenso von den Trimethylsilylgruppen herrührt, die chemische Verschiebung des Hypersilans bei 2,00 ppm wegen der nun mehr erhöhten Konzentration gut zu sehen und es ist sogar noch die Resonanz des Hypersilylchlorids bei $-0,39$ ppm minimal erkennbar.

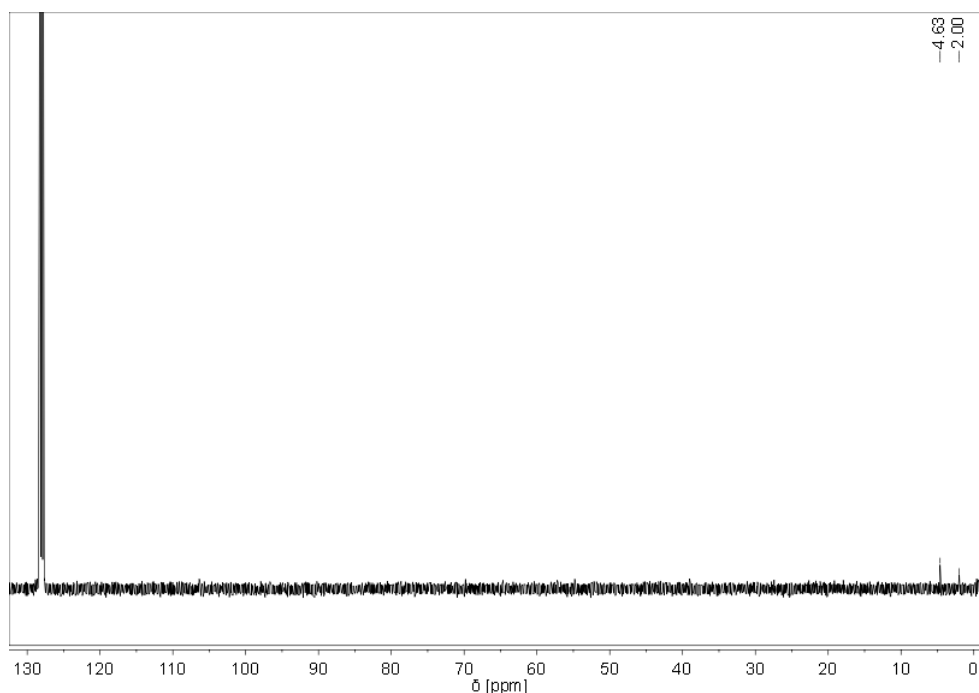


Abbildung 137: ^{13}C -NMR-Spektrum von **XI** in C_6D_6 nach 3 Tagen und 15 Stunden bei RT und Licht

Von der dunkelblauen Lösung konnte, wie bereits oben erwähnt, kein auswertbares ^{29}Si -NMR-Spektrum erhalten werden, was vermutlich damit zusammenhängt, dass schon zuvor vom eingesetzten Plumbanid **7** die Aufnahme des ^{29}Si -NMR-Spektrums erfolglos war (s. Kapitel 2.8.2). Dies stellt jedoch keine Schwierigkeit dar, da zum einen bereits die Daten aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Existenz von **XI** beweisen und zum anderen das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 138) der farblosen Lösung wieder das erwartete Zersetzungsprodukt Hexakis(trimethylsilyl)disilan bei $-129,98$ ppm für die zentralen Siliciumatome und bei $-9,39$ ppm für die peripheren Siliciumatome zeigt. Von den zwei Resonanzen des Hypersilans ist lediglich die bei $-11,55$ ppm sichtbar, die andere hingegen nicht. Die chemischen Verschiebungen des Hypersilylchlorids liegen sehr dicht beieinander, wobei eine davon mit der des Hypersilans bei $-11,55$ ppm überlagert und die andere bei $-13,21$ ppm nur schwach sichtbar ist. Die übrigen im Spektrum auftretenden Resonanzen bei $-15,80$ ppm, $-15,38$ ppm und $-99,64$ ppm können nicht eindeutig zugeordnet werden. Es wird vermutet, dass die beiden erstgenannten Signale zu den oben angesprochenen, nicht näher definierbaren silylhaltigen

2. Gang der Untersuchungen

Nebenprodukten gehören und dass das bekannte Signal bei $-99,64$ ppm wieder ein Artefakt ist.

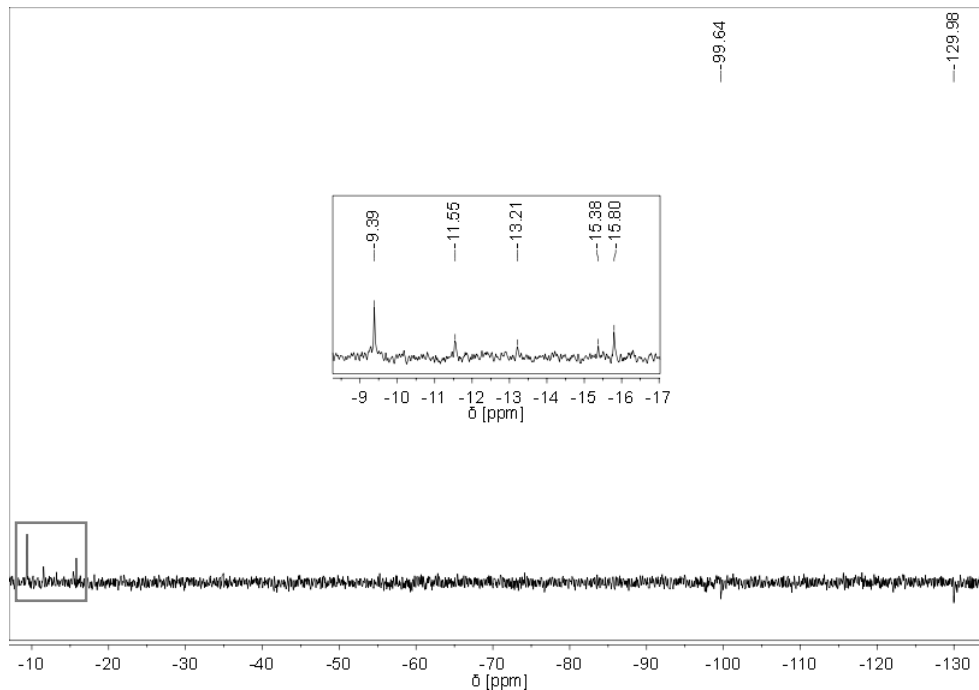


Abbildung 138: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **XI** in C_6D_6 nach 3 Tagen und 15 Stunden bei RT und Licht

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen:

Neben der NMR-Spektroskopie wurde noch die UV/VIS-Spektroskopie zur eindeutigen Identifizierung des dunkelblauschwarzen, pyrophoren Feststoffs als **XI** herangezogen. Hierfür wurde eine verdünnte Lösung des dunkelblauschwarzen Feststoffs in *n*-Pentan (klare, schwach blaue Lösung) vermessen. Die Notwendigkeit, die genaue Konzentration der Lösung zu kennen, besteht nicht, da aus dem aufgenommenen UV/VIS-Spektrum eine rein qualitative und keine quantitative Aussage benötigt wird. Zur Identifizierung von **XI** sind nur die Anzahl sowie Positionen der auftretenden Banden relevant. Aus diesem Grund erfolgt keine Berechnung der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{ν} aus den erhaltenen Werten der Extinktion A_{ν} , der Konzentration der Lösung c und der Schichtdicke der Quarzglasküvette d nach Gleichung (29). Das in Abbildung 139 dargestellte UV/VIS-Spektrum ergibt sich in diesem Fall aus der direkten Auftragung der gemessenen Extinktion A_{ν} gegen die Wellenlänge λ .

2. Gang der Untersuchungen

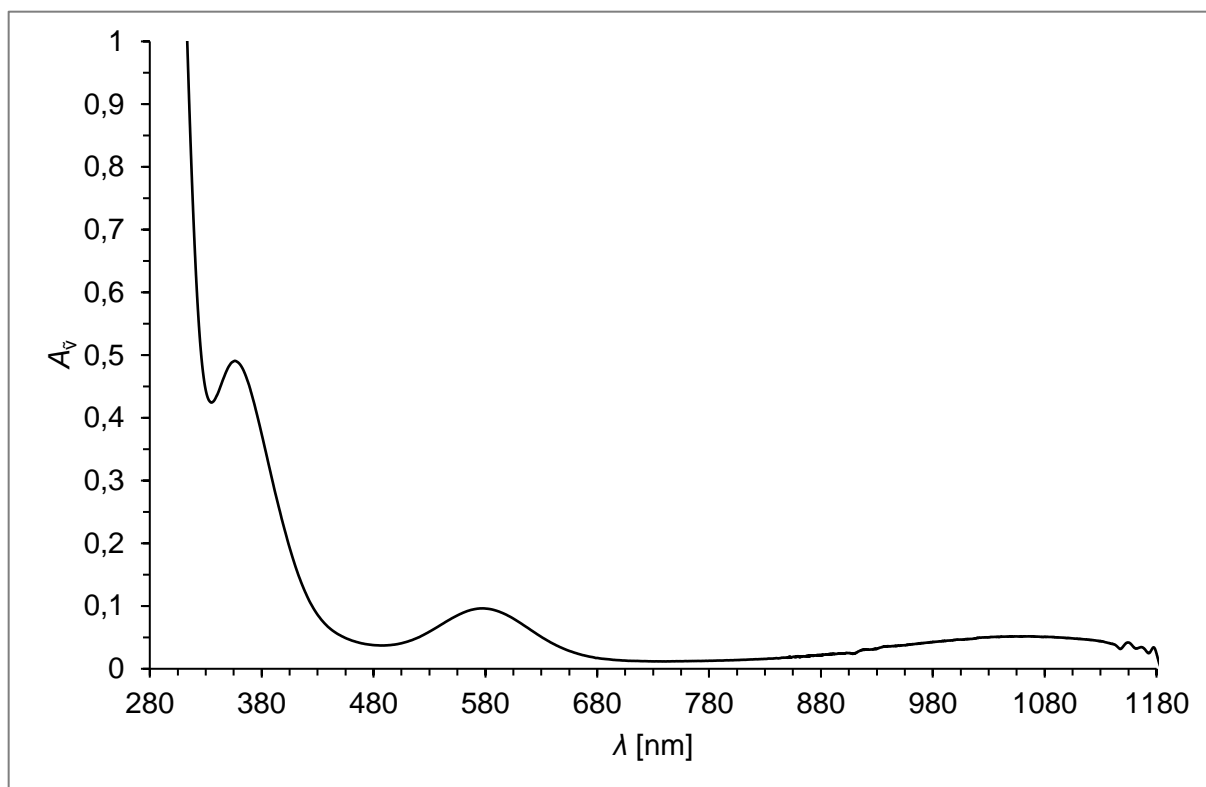
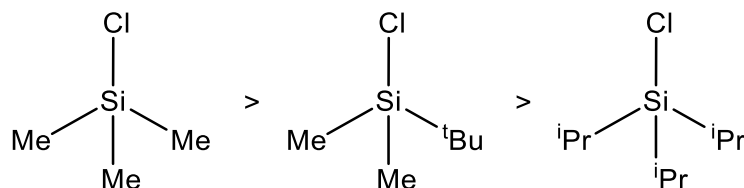


Abbildung 139: UV/VIS-Spektrum von **XI** in *n*-Pentan

Das UV/VIS-Spektrum zeigt drei Banden, eine starke Absorption im nahen UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 356 nm, eine mittelstarke Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei 578 nm und eine schwache Absorption im nahen IR-Bereich bei 1056 nm. Diese Werte stimmen mit denen von Förster^[12] überein und belegen somit, dass es sich beim dunkelblauschwarzen, pyrophoren Feststoff um **XI** handelt.

2.10.1.4 Reaktion von **3a** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan

Zunehmend sperrigere Chlorsilane weisen wegen des sterischen Anspruchs ihrer Reste sinkende Reaktivitäten auf. Entsprechend nimmt die Reaktivität einiger Chlorsilane in dieser Reihenfolge ab:



Grund hierfür ist, dass die großen, raumerfüllenden Substituenten den Zugang zum nucleophilen Zentrum (Siliciumatom) erschweren und somit den nucleophilen Angriff

2. Gang der Untersuchungen

verlangsamen. Abnehmende Reaktivitäten bewirken meist längere Reaktionszeiten, können aber dafür die Selektivität erhöhen. Demzufolge ist damit zu rechnen, dass die Umsetzung von **3a** mit dem sperrigeren und weniger reaktivem *tert*-Butyldimethylchlorsilan mehr Zeit benötigt als die vergleichbare mit Trimethylchlorsilan (s. Kapitel 2.10.1.2). Alternativ kann eine Temperaturerhöhung zur Verbesserung der Reaktionskinetik beitragen, wobei diese nicht zu lange andauern darf, da es sonst zu einer Zersetzung von **3a** kommen kann. Bezüglich der Selektivität ist es fraglich, inwiefern diese wirklich höher sein kann als bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan, da bereits hierbei das bevorzugte Produkt **10** ohne bedeutende Nebenprodukte mit einer Ausbeute von 77 % d. Th. erhalten wurde. Es ist also davon auszugehen, dass trotz der Verwendung des weitaus reaktiveren Trimethylchlorsilans diese Reaktion offenbar selektiv abgelaufen ist. Dies ist nur schwer zu übertreffen.

Für die Umsetzung von **3a** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan wurde **3a** vorgelegt, auf $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol zugegeben. Unter Lichtausschluss wurden zur trüben, orangefarbenen Lösung 1,3 Äquivalente *tert*-Butyldimethylchlorsilan hinzugefügt. Anschließend wurde vier Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und drei Stunden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die unverändert trübe, orangefarbene Lösung wurde über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei eine Farbänderung zu Braun und ein beigefarbener Feststoff zu beobachten waren. Mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte wurde die dunkelbraune Lösung vom beigefarbenen Rückstand abgetrennt und eingengt bis kleine Partikel am Kolbenrand zu sehen waren. Nach einer zehntägigen Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden dunkelgelbe, quaderförmige Kristalle erhalten.

Die Identifizierung der dunkelgelben, quaderförmigen Kristalle erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Röntgendiffraktometrie, wobei in diesem Fall die zuletzt genannte Analysemethode durch die Bestimmung der Molekülstruktur den entscheidenden Nachweis darüber brachte, welche Verbindung wirklich vorlag. Aus diesem Grund werden anders als bisher die röntgenkristallographischen Untersuchungsergebnisse vorab diskutiert und erst danach die Resultate der NMR-Spektroskopie in Hinblick auf das aus der Einkristallstrukturanalyse erlangte Wissen interpretiert. Zusätzlich wurde eine NMR-Probe der abpipettierten Lösung gemacht, um beurteilen zu können, inwieweit die Umsetzung stattgefunden hat und ob noch andere Produkte entstanden sind. Diese Ergebnisse werden unmittelbar im Anschluss an die Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten der Kristalle vorgestellt.

2. Gang der Untersuchungen

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die Einkristallstrukturanalyse eines dunkelgelben, quaderförmigen Kristalls brachte hervor, dass die kristalline Substanz anders als erwartet keine neue Verbindung darstellt, sondern ein dimeres Toluolsolvat von **3a** ist. Wegen der mangelnden Qualität der erhaltenen Kristalle, konnte dessen Molekülstruktur allerdings nicht mit der sonst üblichen Genauigkeit bestimmt werden. Aus diesem Grund können nicht wie sonst zuvor Tabellen mit den genauen röntgenkristallographischen Daten aufgeführt werden. Es werden lediglich einige, bekannte Strukturparameter in Tabelle 50 angegeben.

Tabelle 50: Bekannte Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse des dimeren Toluolsolvats von **3a**

Summenformel	$\text{Cs}_4\text{Sn}_4\text{N}_4\text{Si}_{32}\text{C}_{100}\text{H}_{256}$	
Molekulargewicht	3420,38 g/mol	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Metrik	$a = 14,417(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 28,9721(17) \text{ \AA}$	$\beta = 90,0000^\circ$
	$c = 21,2520(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$

Bei der erhaltenen Molekülstruktur handelt es sich um einen pseudomeroedriscen Zwilling, also um zwei miteinander verwachsene Kristalle, die die gleiche chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur besitzen und deren Reflexe überlagern. Die Metrik dieser Struktur täuscht vor, dass eine scheinbar höhere Kristallklasse, das orthorhombische Kristallsystem, vorliegt, denn der β -Winkel liegt sehr nahe bei 90° (dieser konnte nicht exakt bestimmt werden). Da er jedoch nicht genau 90° beträgt, ist die wahre Symmetrie monoklin und es liegt die Raumgruppe $P2_1$ vor. Jeder Zwilling besteht aus dem dimeren Toluolsolvat von **3a**, allerdings weist eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle eine außergewöhnlich starke Fehlordnung in seiner Molekülstruktur auf, weshalb in Abbildung 140 nur die Molekülstruktur dargestellt ist, die keine Fehlordnung besitzt.

2. Gang der Untersuchungen

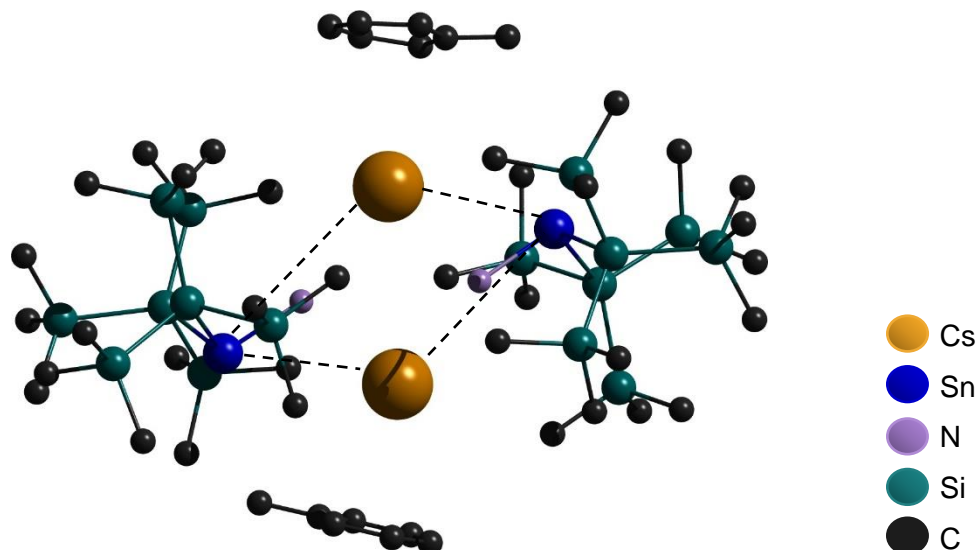


Abbildung 140: Molekülstruktur des dimeren Toluolsolvats von **3a**

Aufgrund der ungenügenden Qualität, kann die erhaltene Molekülstruktur nicht im Detail durch Bindungsabstände und -winkel beschrieben werden. Daher wird lediglich die grobe Struktur des dimeren Toluolsolvats von **3a** kurz erläutert. Wie in Abbildung 140 zu sehen ist, liegt ein Ionenquadrupel mit einem Cs_2Sn_2 -Ring vor, wobei sich die Cäsiumkationen jeweils näher am zugehörigen Stannanidanion aufhalten, wodurch der Cs_2Sn_2 -Ring verzerrt ist. Die starke Anziehung zwischen Cäsium und Stickstoff bewirkt, dass die beiden NH_2 -Gruppen in die Mitte der beiden Cäsiumkationen ragen. Entsprechend ist das Stannanidanion so geneigt, dass das Zinnatom eher nach oben bzw. unten gerichtet ist, was dem freien Elektronenpaar am Zinn mehr Platz einräumt, und die Hypersilylreste demzufolge in die entgegengesetzte Richtung, also nach unten bzw. oben zeigen. Oberhalb und unterhalb des dimeren Stannanids, direkt über und unter dem jeweiligen Cäsiumkation ist je ein Molekül Toluol, welches eine leichte Neigung aufweist, so dass die CH_3 -Gruppe in Richtung des Zinnatoms ragt und das in para-Stellung befindliche Kohlenstoffatom des aromatischen Rings eine minimal größere Entfernung zum Cäsiumkation einnimmt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Die erhaltenen Kristalle wurden in Hexadeuterobenzol gelöst, wobei das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 141) der gelben Lösung neben den Resonanzen für das dimere Toluolsolvat von **3a** noch weitere Signale liefert, die auf Verunreinigungen zurück zu führen sind. Grund hierfür ist, dass die Kristalle unter Schutzgas wieder nicht ohne Weiteres vollständig isoliert werden konnten und ein geringer Anteil der umgebenden, verunreinigten Lösung mitgenommen wurde. Zu den chemischen Verschiebungen des dimeren Toluolsolvats von **3a** gehören die bei 0,60 ppm, erzeugt von den vier Hypersilylgruppen, bei -0,08 ppm für die NH_2 -Gruppen und bei 2,11 ppm, verursacht von den Methylgruppen der beiden koordinierten Moleküle Toluol

2. Gang der Untersuchungen

(die Wasserstoffatome am Ring ergeben Multipletts neben dem Signal von Hexadeuterobenzol bei 7,03 ppm und 7,13 ppm). Die Integration der Flächen unterhalb der Signale zeigt jedoch ein anderes Protonenverhältnis als es soeben theoretisch beschrieben wurde. Statt dem erwarteten Verhältnis von 108:4:6 (4xHyp : 2xNH₂ : 2xCH₃) liegt ein verändertes von 108:2:7 vor. Demnach liegen anstelle von sechs, sieben Wasserstoffatome an zwei Molekülen Toluol vor und für die beiden NH₂-Gruppen treten nur zwei statt eigentlich vier Wasserstoffatome auf, so dass theoretisch jeweils nur ein Wasserstoffatom pro Stickstoffatom zu finden ist. Die offensichtlich höhere Menge an Toluol ist nicht ungewöhnlich, da Lösungsmittelreste aufgrund einer unvollständigen Entfernung noch vorhanden sein können. Die verringerte Anzahl der Wasserstoffatome der vorhandenen NH₂-Gruppen ist jedoch nicht so einfach zu erklären. Ein denkbarer Grund könnte sein, dass unterhalb des Signals noch andere Verbindungen liegen, die den Wert des Integrals erhöhen und somit verfälschen. Hierfür spricht, dass sich beispielsweise ein Signal direkt daneben bei 0,58 ppm befindet, dessen Fläche sich mit der des Signals bei 0,60 ppm überschneidet. Die gerätebedingte Auflösung schafft eine solche Auftrennung der Signale gerade noch so, kann aber möglicherweise andere versteckte Resonanzen nahe bei 0,60 ppm nicht mehr auftrennen und sichtbar machen. Um welche Verbindungen es sich bei 0,58 ppm und in der unmittelbaren Umgebung von 0,60 ppm handelt, ist nicht bekannt, könnte aber wahrscheinlich durch eine erneute Messung mit einem anderen Messgerät, das eine bessere Auflösung besitzt, ermittelt werden. Die Verunreinigungen im Resonanzbereich von 0,26 ppm bis 0,38 ppm sind wieder auf geringe Mengen silylhaltiger Verbindungen zurück zu führen. Bei 0,26 ppm tritt bekanntermaßen das Hypersilan auf (Signal bei 2,54 ppm ist wegen der geringen Menge nicht ohne Vergrößerung sichtbar) und bei 0,38 ppm könnte das gleiche Produkt wie bei der Umsetzung von **3a** mit Trimethylchlorsilan (s. Kapitel 2.10.1.2), das Stannan **10** erhalten worden sein. Dies ist naheliegend, da prinzipiell derselbe Reaktionsmechanismus auftreten kann (s.u.). Die Resonanz bei 0,33 ppm lässt sich nicht explizit zuordnen, während für 0,36 ppm die Vermutung besteht, dass es sich um das in Kapitel 2.6.1 erläuterte Bis(hypersilyl)stannan(IV) (H₂SnHyp₂) handelt, denn bei Vergrößerung des Spektrums (A) ist die zugehörige chemische Verschiebung bei 3,15 ppm ablesbar.

2. Gang der Untersuchungen

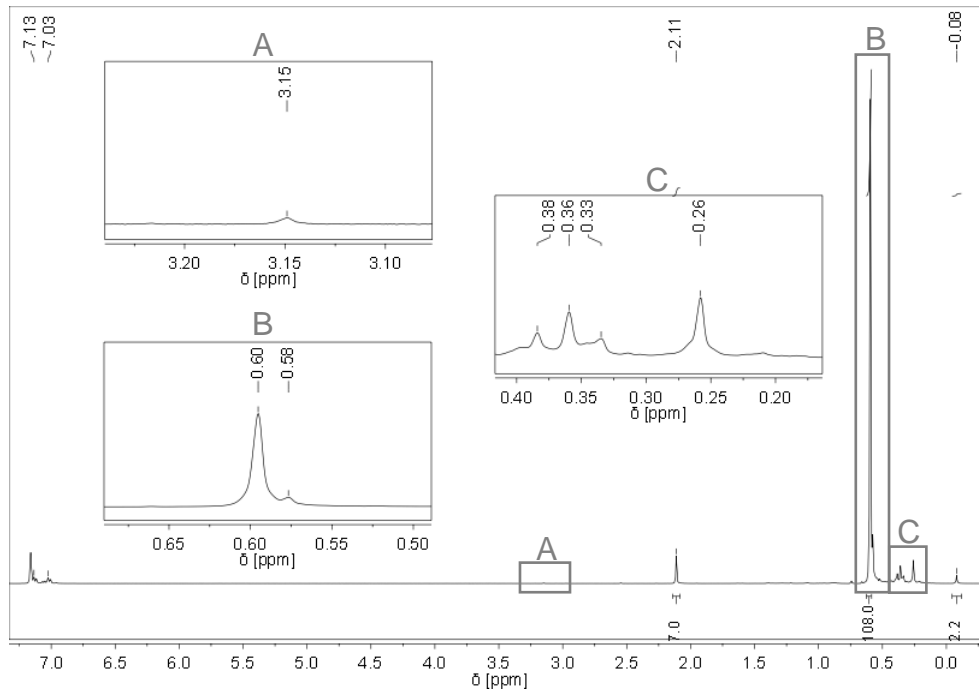


Abbildung 141: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des dimeren Toluolsolvats von **3a**

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 142) zeigt die von den vier Hypersilylgruppen erzeugte chemische Verschiebung bei 5,05 ppm und die Signale von Toluol bei 21,45 ppm, 125,70 ppm, 128,57 ppm und 129,34 ppm. Die Resonanz bei 1,99 ppm gehört zum Hypersilan. Das bei 4,37 ppm auftretende Signal ist hingegen unbekannt und kann möglicherweise dem ebenfalls unbekanntem Signal bei 0,58 ppm aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zugeordnet werden.

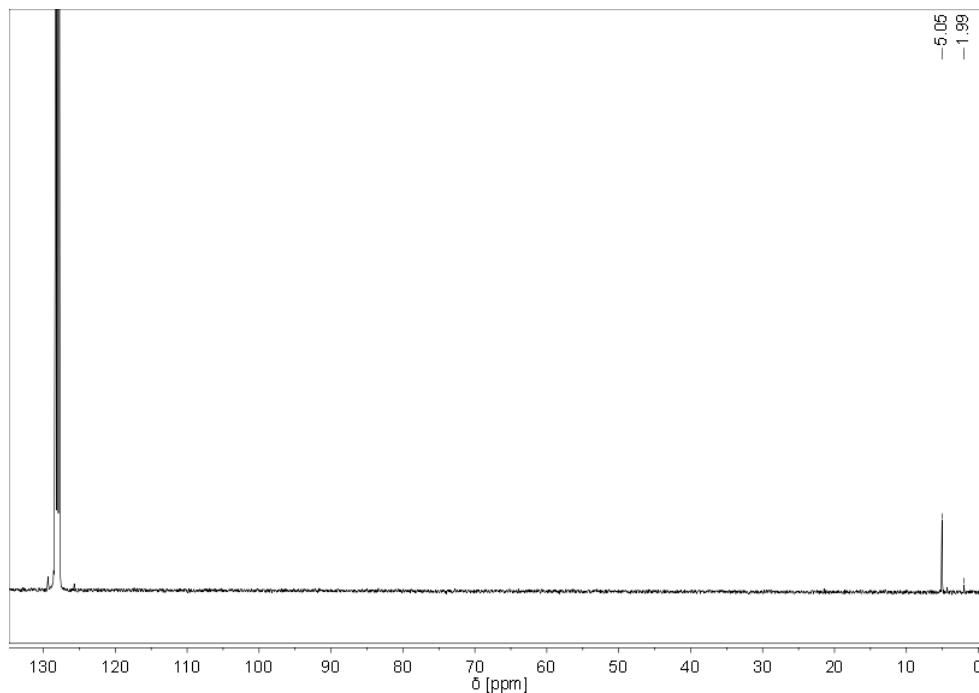


Abbildung 142: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des dimeren Toluolsolvats von **3a**

2. Gang der Untersuchungen

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 143) sind deutlich die beiden chemischen Verschiebungen des Dimers bei $-125,81$ ppm und $-6,17$ ppm zu sehen, die von den zentralen Siliciumatomen und den peripheren Siliciumatomen der vier Hypersilylgruppen verursacht werden. Außerdem treten zwei weitere Signale bei $-7,43$ ppm und $-7,34$ ppm auf, von denen nur das erste dem vermuteten Bis(hypersilyl)stannan(IV) zugeordnet werden kann (s. Kapitel 2.6.1). Die andere Resonanz ist unbekannt, gehört aber wahrscheinlich zu den beiden unbekanntem Signalen bei $0,58$ ppm bzw. $4,37$ ppm im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum.

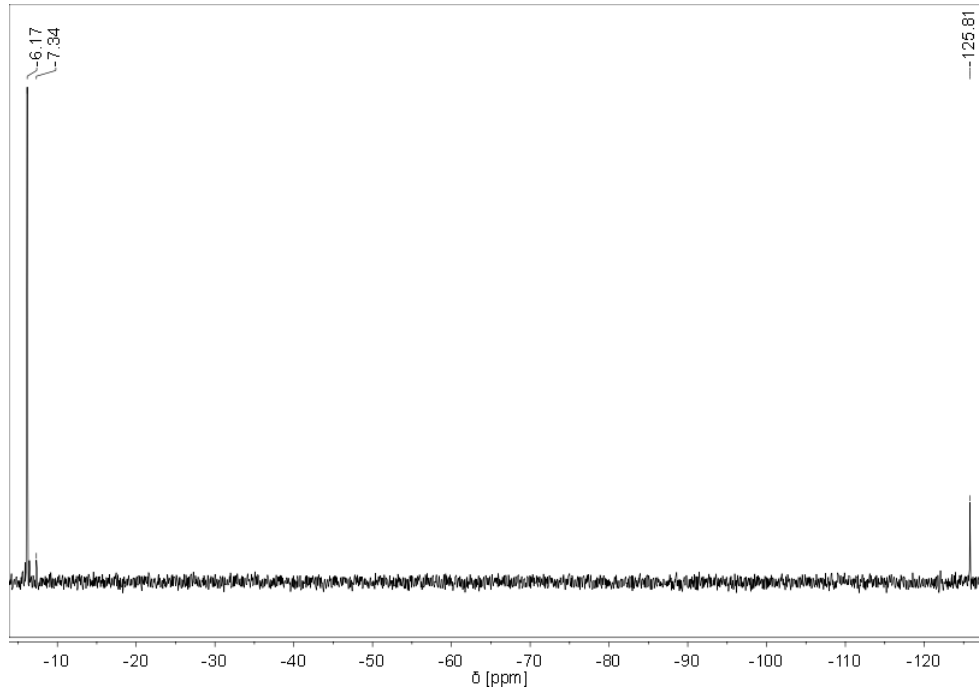


Abbildung 143: ^{29}Si -NMR-Spektrum des dimeren Toluolsolvats von **3a**

Ein Vergleich zwischen den Resonanzen von **3a** und vom Dimer zeigt, dass die chemischen Verschiebungen von **3a** durch die dimere Struktur und die zwei koordinierten Moleküle Toluol zum Teil stark beeinflusst werden. Während sich in den ^1H -NMR-Spektren die Resonanzen der Hypersilylgruppen um gerade einmal $0,02$ ppm unterscheiden, weil die von **3a** bei $0,58$ ppm und die des Dimers bei $0,60$ ppm liegt, beträgt die Differenz der NH_2 -Signale $0,41$ ppm, denn in diesem Fall weisen die chemischen Verschiebungen sehr unterschiedliche Werte bei $-0,49$ ppm (**3a**) und $-0,08$ ppm (Dimer) auf. In den ^{13}C -NMR-Spektren liegen die Signale bei kaum unterschiedlichen Werten von $5,07$ ppm (**3a**) und $5,05$ ppm (Dimer). Im Gegensatz dazu macht sich in den ^{29}Si -NMR-Spektren wieder ein größerer Abstand bemerkbar, weil hier die Werte $-134,42$ ppm sowie $-6,28$ ppm für **3a** und $-125,81$ ppm sowie $-6,17$ ppm für das Dimer betragen. Tendenziell wird demnach eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen beobachtet, was nur anhand einer verminderten Elektronendichte in der näheren Umgebung dieser Kerne zu erklären ist. Möglich ist dies aufgrund der dimeren

2. Gang der Untersuchungen

Struktur, weil die zunächst mehrheitlich am Zinnatom lokalisierte Elektronendichte im gebildeten Cs_2Sn_2 -Ring großzügiger in Richtung der Cäsiumkationen verteilt werden kann und somit am Zinnatom sowie in seiner näheren Umgebung verringert wird.

Nach der Erkenntnis, dass im Grunde genommen nur das Edukt **3a** als dimeres Toluolsolvat auskristallisiert ist, kam die Frage auf, ob überhaupt eine Reaktion mit dem eingesetzten *tert*-Butyldimethylchlorsilan stattgefunden hat. Daher wurde das Lösungsmittel aus der abpipettierten Lösung vollständig im dynamischen Vakuum entfernt und vom zurück gebliebenen, braunen Feststoff wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 144, 145 und 146) aufgenommen.

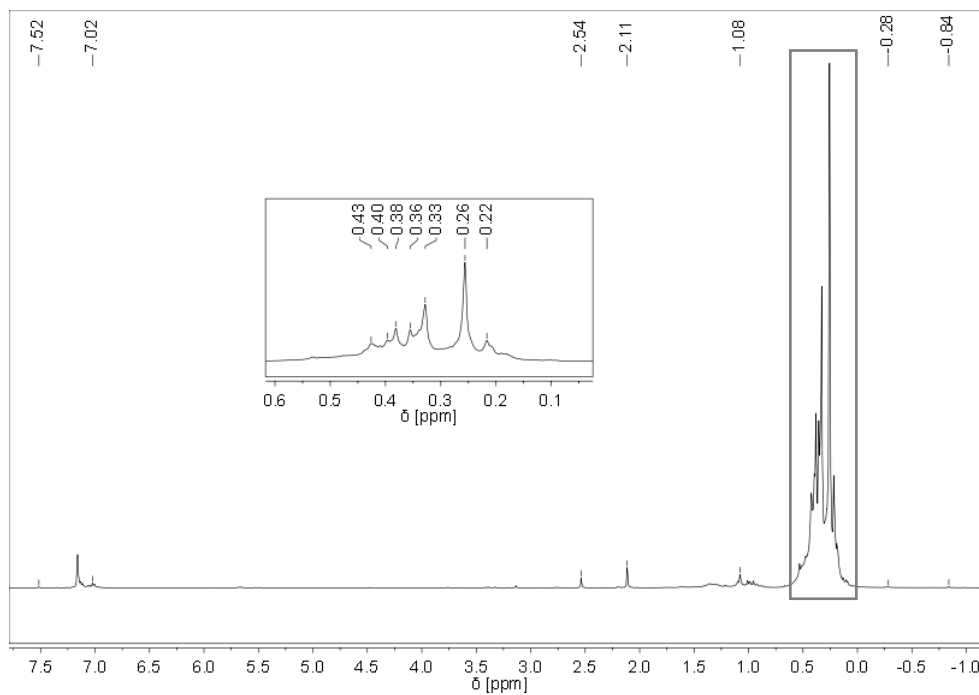


Abbildung 144: ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

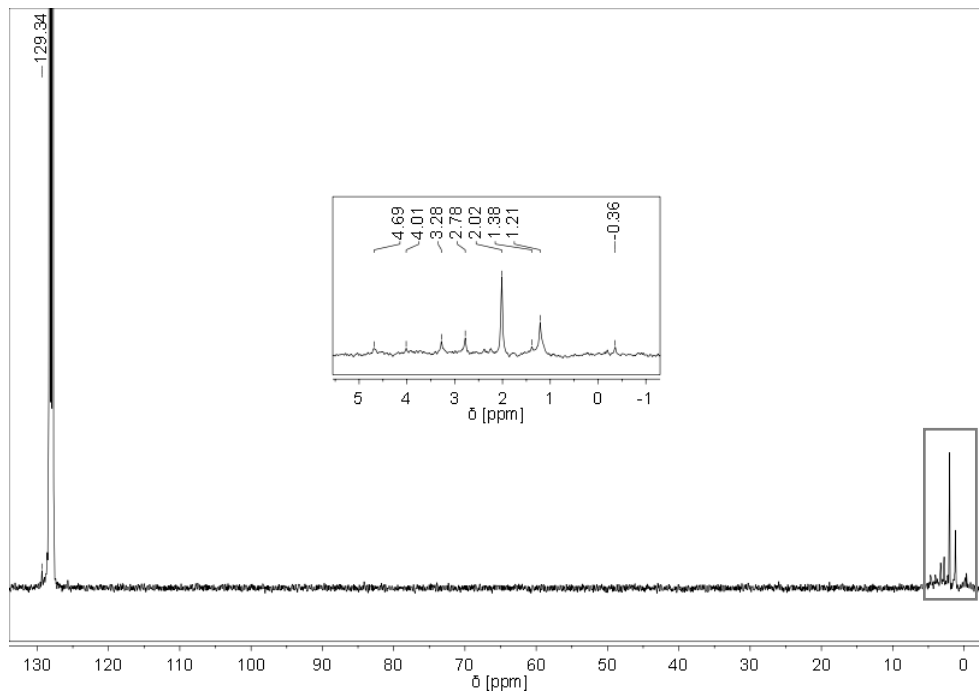


Abbildung 145: ^{13}C -NMR-Spektrum des Rückstands in C_6D_6

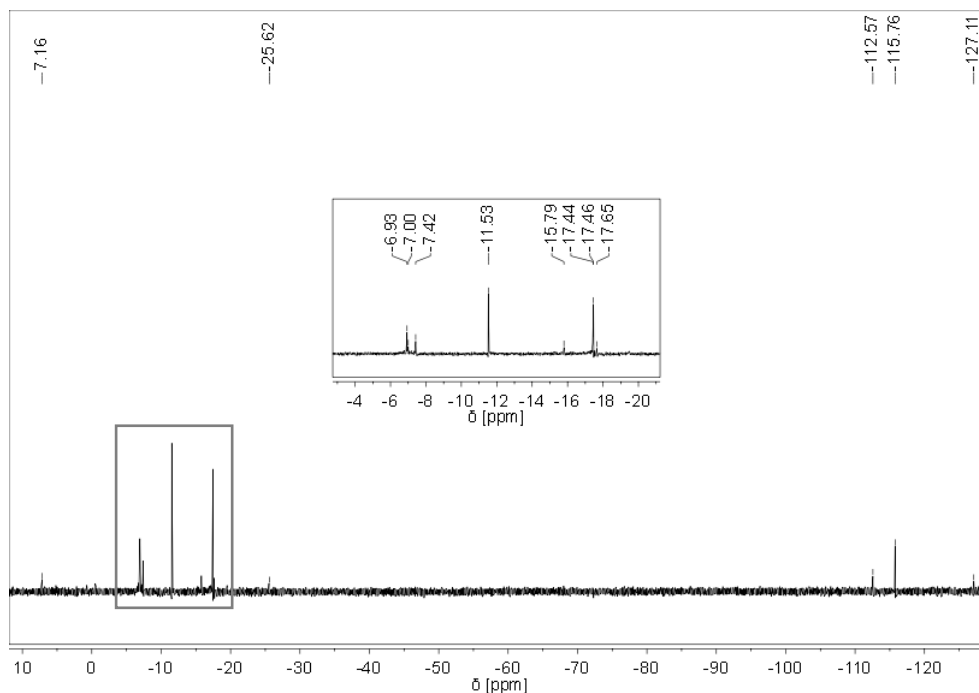


Abbildung 146: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Rückstands in C_6D_6

In allen Spektren deutet die Vielzahl an auftretenden Resonanzen auf die Bildung vieler verschiedener, vor allem silylhaltiger Produkte hin. Es hat demnach trotz der mehrheitlichen Kristallisation des Edukts **3a** als dimeres Toluolsolvat eine Reaktion von **3a** mit dem sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyldimethylchlorsilan stattgefunden. Die Anzahl der Resonanzen ist vermutlich noch größer als es auf den ersten Blick scheint, da die Signale so dicht beieinanderliegen, dass sie im unteren Bereich zu einem breiten Signal überlagern und

2. Gang der Untersuchungen

oberhalb die Spitzen der Resonanzen erkennbar sind. Darunter sind wahrscheinlich noch andere Resonanzen verborgen. Ähnlich zu den Resultaten aus der Umsetzung des Gemisches aus **2a** und Kalium-bis(trimethylsilyl)amid mit Trimethylchlorsilan (s. Kapitel 2.10.1.1) können auch in diesem Fall nicht alle Signale ohne weitere Untersuchungsmaßnahmen interpretiert werden. Aus Zeitgründen wurde jedoch erneut auf weitere Analysen verzichtet. Die aus der Literatur oder den bislang erhaltenen Untersuchungsergebnissen bekannten chemischen Verschiebungen können den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden und sind zur Vereinfachung in Tabelle 51 übersichtlich dargestellt.

Tabelle 51: NMR-spektroskopische Daten der im Rückstand vorhandenen Verbindungen

Substanz	¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)		²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)
	Hyp	andere	Hyp	andere	Hyp
evtl. HypNH ₂	0,22	nicht sichtbar	-0,20	-	-15,79
HHyp	0,26	2,54	2,02	-	-115,76 -11,53
H ₂ SnHyp ₂	0,36	3,14	2,78	-	-127,11 -7,42
10	0,38	7,52	3,28	-	-6,93
Schliff fett	-	0,92 1,36	-	nicht sichtbar	-
Toluol	-	2,11 7,02 7,13	-	nicht sichtbar 129,34	-

Die Bildung von **10** zeigt, dass beim Einsatz des sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyldimethylchlorsilans prinzipiell derselbe Reaktionsmechanismus wie bei der Verwendung von Trimethylchlorsilan auftritt (s. Kapitel 2.10.1.2). Allerdings läuft die Reaktion sehr viel langsamer ab, wodurch die Selektivität der Reaktion höher sein sollte (s.o.). Dies ist aber nicht der Fall, wie die Bildung der vielen Produkte in unbestimmten Mengen deutlich macht. Die Reaktionskinetik ist wegen der abgeschwächten Reaktivität offensichtlich so stark beeinträchtigt, dass Nebenreaktionen stattfinden können, die zu diversen Verbindungen, wie beispielsweise Hypersilan, evtl. Hypersilylamid (HypNH₂) (s. Kapitel 2.10.2.2) und Bis(hypersilyl)stannan(IV) führen. Letzteres benötigt zur Bildung ein hydridisches

2. Gang der Untersuchungen

Wasserstoffatom, das nicht ohne Weiteres erhalten werden kann. Fraglich ist daher, welche Reaktionen bei dieser Umsetzung wirklich ablaufen. Da zu viele Produkte entstanden sind, von denen die meisten auch noch unbekannt sind, ist es nicht möglich einen genauen Reaktionsverlauf abzuschätzen und somit zu rekonstruieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das sterisch anspruchsvollere *tert*-Butyldimethylchlorsilan gleichermaßen zu Trimethylchlorsilan zwar mit **3a** zu **10** reagiert, aber die Umsetzung, bedingt durch die geringere Reaktivität, sehr viel langsamer abläuft und dadurch die Bildung von Nebenprodukten zugelassen wird. Möglicherweise könnten durch Variation der Reaktionsbedingungen die optimalen Voraussetzungen für die Reaktion von **3a** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan zu **10** geschaffen werden. Da das erhaltene Produkt jedoch dasselbe ist wie bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ist, besteht kein Anreiz hierfür und würde auch den zeitlichen Rahmen dieser Forschungsarbeit sprengen.

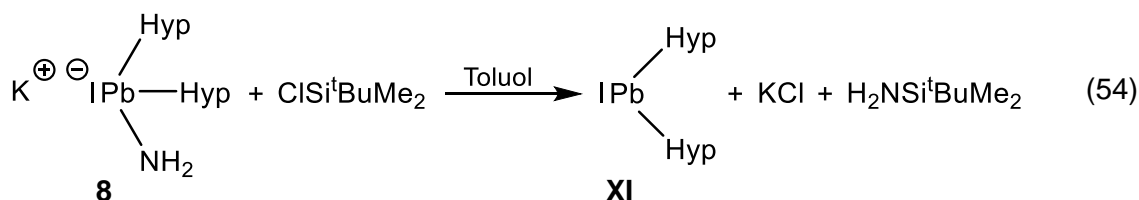
2.10.1.5 Reaktion von **8** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan

Darstellung von Bis(hypersilyl)blei (**XI**)

Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von **3a** sowohl mit Trimethylchlorsilan als auch mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan dasselbe Stannan **10** entstanden ist, ließ vermuten, dass die Umsetzung von **8** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan wieder das Plumbylen **XI** wie bei der Reaktion von **7** mit Trimethylchlorsilan liefern sollte. Tatsächlich wurde die erwartete Bildung von **XI** erneut beobachtet und mit Hilfe NMR- und UV/VIS-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Da aufgrund desselben erhaltenen Produktes die Ergebnisse dieser Untersuchungen identisch zu denen der Umsetzung von **7** mit Trimethylchlorsilan sind, wird auf eine ausführliche Beschreibung dieser Daten verzichtet. Der Vollständigkeit wegen werden jedoch die erhaltenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie das UV/VIS-Spektrum in den Abbildungen 177, 178 und 179 im Anhang aufgeführt.

Für die Reaktion von **8** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan wird derselbe, prinzipielle Reaktionsmechanismus (s. Abbildung 132) angenommen, weshalb nur ein Äquivalent des sperrigeren Chlorsilans notwendig ist. Dennoch wurde es erneut im Überschuss verwendet. Zu den weiteren Produkten gehören Kaliumchlorid und *tert*-Butyl-dimethylsilylamid (Gleichung (54)).

2. Gang der Untersuchungen



Ähnlich wie bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan wird **8** vorgelegt, auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol zugegeben. Unter Lichtausschluss werden zur klaren, rötlich pinkfarbenen Lösung mit orangefarbenem Feststoff 1,8 Äquivalente *tert*-Butyldimethylchlorsilan hinzugefügt, wobei die Lösung raucht und direkt dunkler sowie trüb wird. Nach fünfstündigem Rühren bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ tritt keine Farbänderung auf und die Lösung wird über Nacht bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Da nach wie vor rein optisch keine Veränderung zu beobachten ist, wird die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. In dieser Zeit wird die Lösung dunkelblauviolett und schließlich bleibt ein blauschwarzer Feststoff zurück, der mit *n*-Pentan aufgeschlämmt wird. Die dunkelblaue Lösung wird mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Rückstand abgetrennt, das Lösungsmittel wird vollständig im dynamischen Vakuum entfernt und das Produkt **XI** wird als dunkelblauschwarzer, pyrophorer Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % d. Th. erhalten, der bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wird.

Anders als die Reaktion mit Trimethylchlorsilan, die bereits nach 45 Minuten trotz tiefer Temperaturen ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$) vollständig beendet ist, benötigt die Umsetzung mit dem sperrigeren *tert*-Butyldimethylchlorsilan aufgrund der geringeren Reaktivität die in Kapitel 2.10.1.4 angesprochene Temperaturerhöhung zur Verbesserung der Reaktionskinetik. Dies wird anhand der Farbänderung bei der Durchführung deutlich. Die Zugabe des Chlorsilans bewirkt sofort eine geringe Farbänderung (die Lösung wird etwas dunkler), d.h. einige Moleküle reagieren unmittelbar zu Beginn miteinander, danach passiert bei den tiefen Temperaturen ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$) allerdings stundenlang nichts mehr (keine Farbänderung). Erst das Rühren bei Raumtemperatur erzielt in einem wesentlich kürzeren Zeitraum von einer Stunde die vollständige Umsetzung, die anhand der Farbänderung von Rotpink nach Dunkelblauviolett festzustellen ist. Unter Beachtung dieser kurzen Dauer bis zur vollendeten Reaktion erhöht die gesteigerte Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit demnach enorm.

2.10.2 Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit Iodmethan

Die zunächst unerwarteten, aber im Nachhinein erklärbaren Ergebnisse aus den Umsetzungen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit verschiedenen Chlorsilanen

2. Gang der Untersuchungen

gaben den Anstoß für weitere Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide. Dabei schien die Verwendung des Halogenalkans Iodmethan, das im Allgemeinen als Methylierungsreagenz – insbesondere für Amine – bekannt ist, äußerst interessant zu sein. Der Anreiz lag auch hier wieder bei der Fragestellung, ob die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide in gleicher oder wegen der verschiedenen Atomeigenschaften von Zinn und Blei in unterschiedlicher Weise mit Iodmethan reagieren würden. In der Tat konnte mit diesem Reagenz gleichermaßen zu den Umsetzungen mit den Chlorsilanen die Bildung unterschiedlicher Produkte beobachtet werden. Der Einsatz des Stannanids **3a** lieferte das Amido-bis(hypersilyl)methylstannan(IV) ($\text{MeSnHyp}_2\text{NH}_2$) (**11**) und aus der Umsetzung von **7** konnte das bereits 2010 von *Becker*^[38] synthetisierte Bis(hypersilyl)iodomethylplumban(IV) (IPbHyp_2Me) (**12**) erhalten werden.

Im Folgenden werden von den genannten Reaktionen die Durchführungen sowie die Ergebnisse der eingesetzten Analysemethoden – NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie – genauer beschrieben. Ausgehend vom vermuteten Mechanismus, der auf Basis der bekannten Atomeigenschaften beider Tetrele hergeleitet wurde, soll das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide gegenüber Iodmethan erklärt werden.

2.10.2.1 Reaktion von **3a** mit Iodmethan

Darstellung von Amido-bis(hypersilyl)methylstannan(IV) (**11**)

Wird **3a** mit Iodmethan umgesetzt (Abbildung 147), greift das Stannanid mit seinem am Zinn befindlichen, freien Elektronenpaar als Lewis-Base am Kohlenstoffatom der Methylgruppe an und verdrängt in einer nucleophilen Substitutionsreaktion ($\text{S}_{\text{N}}2$) das Iodidanion aus dem Iodmethan. Somit wird das freie Elektronenpaar für die Bindung zur Verfügung gestellt. Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Zinns gegenüber dem Kohlenstoff erhöht sich dessen Oxidationsstufe formal von +II auf +IV und aus dem Stannanid wird das Stannan **11**. Das Iodidanion wird vom Cäsiumkation abgefangen und es bildet sich Cäsiumiodid, welches als farbloser Feststoff ausfällt. Die Bildung des Cäsiumiodids ist auch in diesem Fall wieder die Triebkraft dieser Reaktion.

2. Gang der Untersuchungen

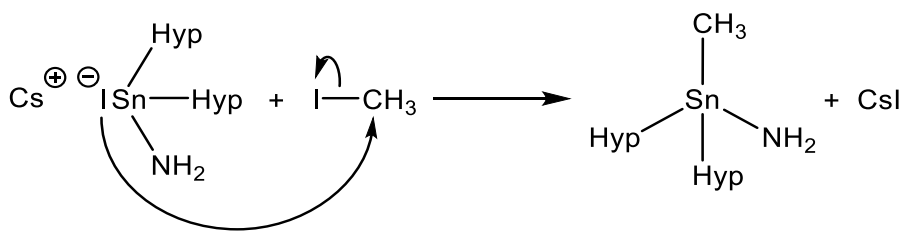


Abbildung 147: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **11** aus **3a** und Iodmethan in Toluol

Für die Umsetzung wird das Stannanid vorgelegt, auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol zugegeben. Zur klaren, dunkelgelben Lösung wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ Iodmethan hinzugefügt, wobei die Lösung hellgelb und trüb wird. Nach 10 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden im dynamischen Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt. Anschließend wird die hellgelbe Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Rückstand abgetrennt und das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt. Der blassgelbe Feststoff wird mit Hexadeuterobenzol versetzt, ein Teil der Lösung für eine NMR-Probe entnommen und schließlich bei $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach drei Tagen wird das Produkt **11** in Form von farblosen, lattenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 35 % d. Th. erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden. Die Ausbeute ist so gering, weil ein Teil der Lösung für die NMR-Probe verwendet wurde.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Der entnommene Teil der Lösung ergibt eine stark konzentrierte NMR-Probe. Von den gemessenen ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren sind in den ersten drei Aufnahmen neben den chemischen Verschiebungen von Verbindung **11** noch Resonanzen von minimalen Verunreinigungen zu sehen. Da im Anschluss jedoch Kristalle aus der restlichen Lösung erhalten wurden, von denen reinere ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren aufgenommen werden konnten, werden im Folgenden nur diese betrachtet. Aufgrund der geringen Konzentration dieser NMR-Probe war die Messung des ^{119}Sn -Kerns leider nicht möglich, weshalb das ^{119}Sn -Signal für **11** aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum der konzentrierteren, minimal verunreinigten Probe übernommen wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 148) der erhaltenen Kristalle gelöst in Hexadeuterobenzol (farblose Lösung) ist ziemlich rein und weist neben den chemischen Verschiebungen von **11** nur sehr intensitätsschwache und somit vernachlässigbare Signale bei 0,93 ppm und 1,30 ppm auf, die auf eine minimale Verunreinigung durch Schliff fett zurück zu führen ist. Verbindung **11** besitzt ein scharfes Singulett bei 0,38 ppm, das von den beiden Hypersilylgruppen herrührt,

2. Gang der Untersuchungen

und bei 0,84 ppm ist die von den drei Wasserstoffatomen der am Zinn gebundenen Methylgruppe erzeugte chemische Verschiebung zu sehen. Das Signal der NH₂-Gruppe ist bei -0,65 ppm zu finden, allerdings zeigt die Integration der Flächen unterhalb der Signale, dass nicht das theoretisch erwartete Protonenverhältnis von 54:3:2 (2xHyp : CH₃ : NH₂) vorliegt, sondern sich ein Proton weniger an der NH₂-Gruppe befindet, also ein Verhältnis von 54:3:1 gegeben ist. Mögliche Verunreinigungen unterhalb der beiden anderen Signale sind auszuschließen, da diese anteilig betrachtet in zu großen Mengen vorhanden sein müssten. Denkbar wäre noch der Austausch von einem Proton gegen ein Deuterium, welches aus dem Hexadeuterobenzol stammt. Dies ist allerdings nur eine Vermutung. Eine exakt nachweisbare Erklärung hierfür konnte leider nicht gefunden werden.

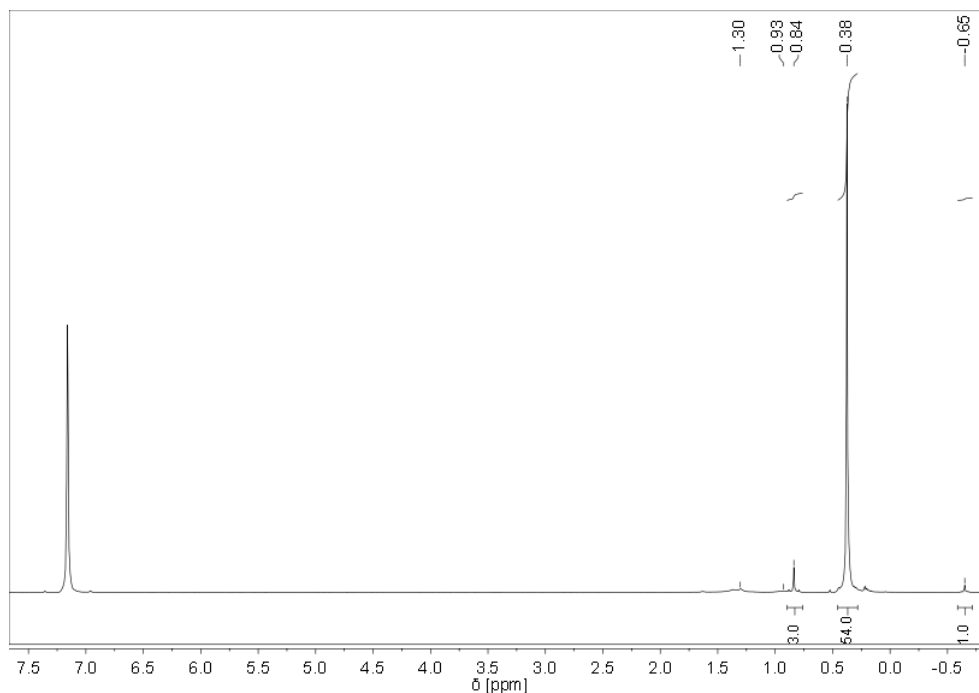


Abbildung 148: ¹H-NMR-Spektrum von **11** in C₆D₆

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 149) ist nur das Signal für die beiden Hypersilylgruppen zu sehen. Dieses tritt bei 3,75 ppm auf. Die Resonanz der Methylgruppe ist hingegen nicht sichtbar, was vermutlich mit der geringen Probenkonzentration, der weitaus schwächeren Messempfindlichkeit im Vergleich zur ¹H-NMR-Spektroskopie, aber auch der kleineren Anzahl an Kohlenstoffatomen (18:1) zusammenhängen kann.

2. Gang der Untersuchungen

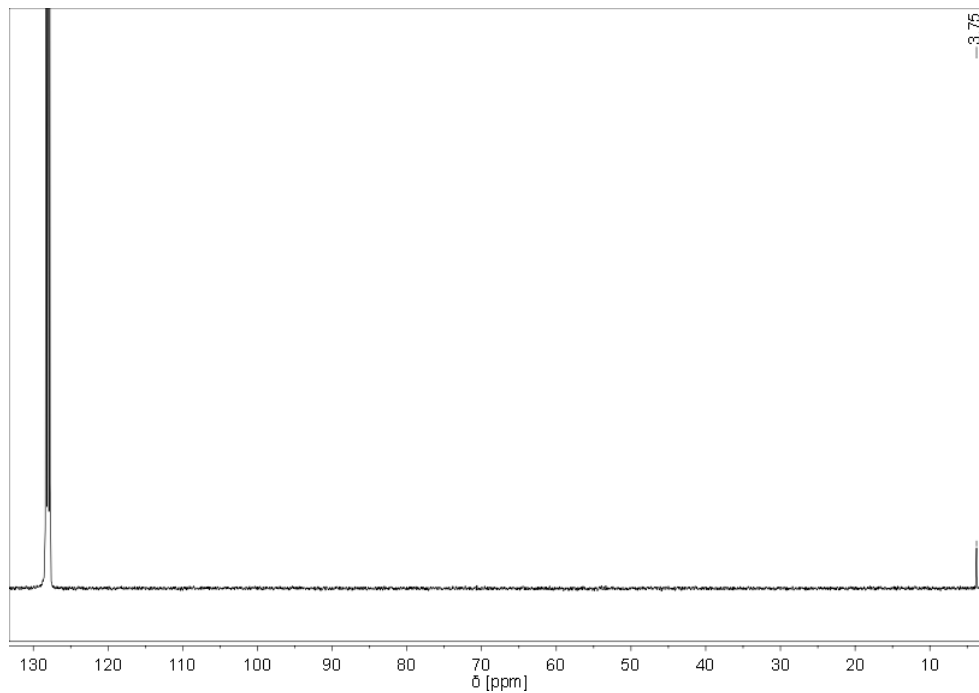


Abbildung 149: ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** in C_6D_6

Die chemische Verschiebung der zentralen Siliciumatome der beiden Hypersilylgruppen liegt im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 150) bei einer stark negativen Resonanzfrequenz von $-110,87$ ppm und die peripheren Siliciumatome zeigen bei $-7,23$ ppm zwar eine höhere, aber dennoch negative Resonanzfrequenz.

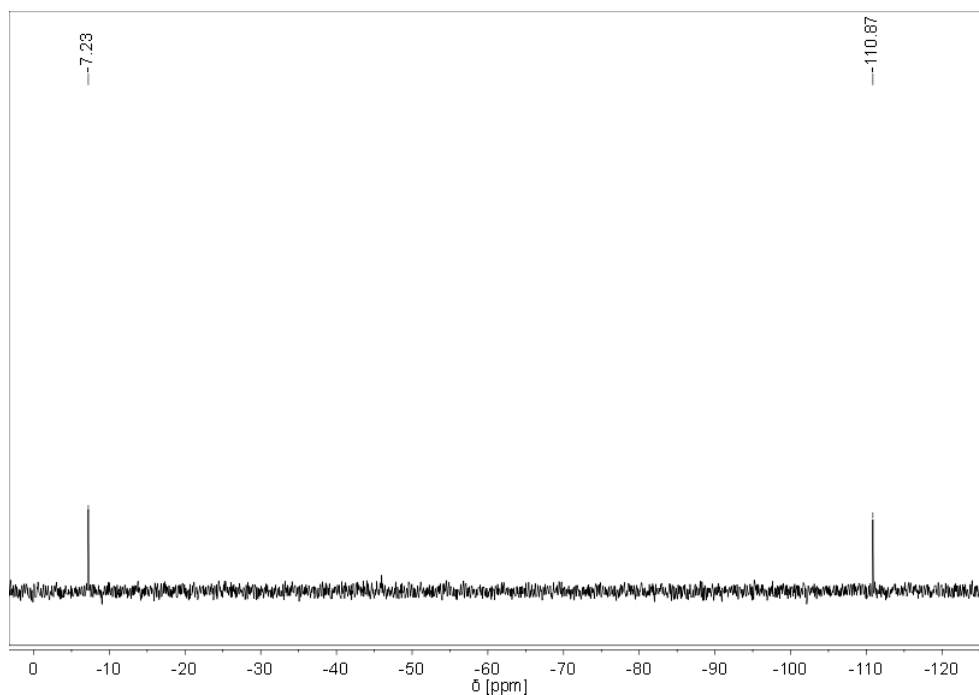


Abbildung 150: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **11** in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 151) der konzentrierteren, minimal verunreinigten Probe (s.o.) zeigt ein schwaches Signal bei 104,54 ppm.

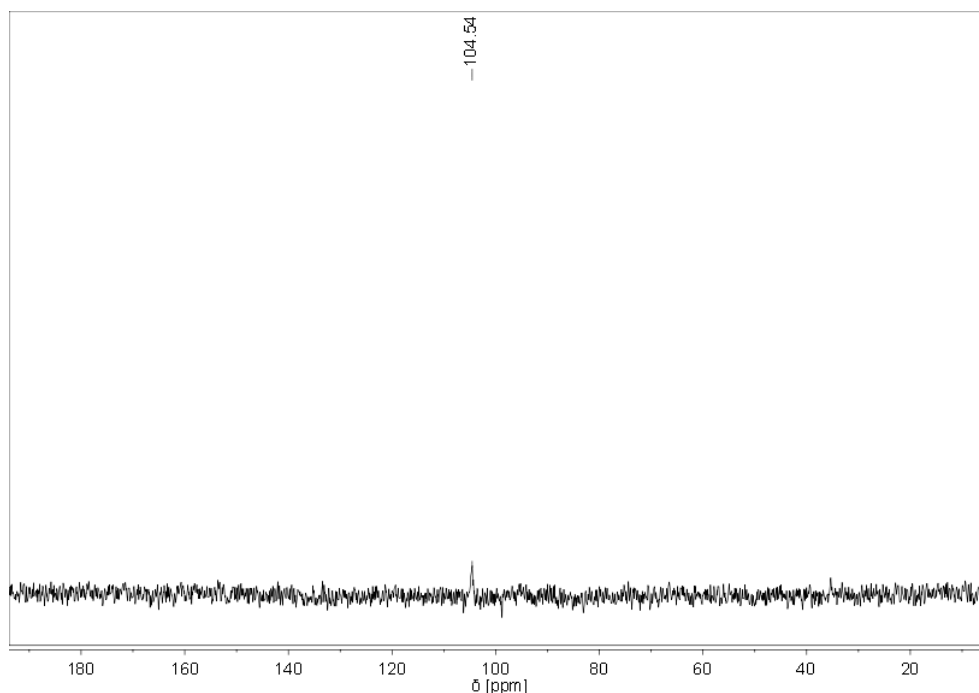


Abbildung 151: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **11** in C_6D_6

Aus der Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten vom erhaltenen Stannan **11** und vom eingesetzten Stannanid **3a** (s. Kapitel 2.4.1.3), wird deutlich, dass die Resonanzen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Hypersilylgruppen sowie die der Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe in Verbindung **11** bei niedrigeren Frequenzen zu finden sind. Die Signale der Silicumatome und des Zinnatoms sind hingegen ins Tieffeld verschoben. Diese beiden Trends sind gegenläufig zueinander. Wird davon ausgegangen, dass durch die formale Oxidation des Zinnatoms von +II zu +IV die Elektronendichte am Zinn verringert wird, sollte eine Verschiebung aller Resonanzen zu höheren Frequenzen auftreten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der positive induktive Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe die Elektronendichte am Zinn theoretisch etwas erhöhen sollte, was wiederum zu einer Verschiebung ins Hochfeld führen müsste. Es ist davon auszugehen, dass der +I-Effekt allerdings nicht so stark ausgeprägt ist, weshalb eher der Trend zu höheren Frequenzen dominieren sollte. Eine Erklärung für dieses gegensätzliche Phänomen konnte bisher leider noch nicht gefunden werden.

2. Gang der Untersuchungen

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Die farblosen, lattenförmigen Kristalle konnten röntgenkristallographisch als Verbindung **11** identifiziert werden. Anders als das oben angesprochene Protonenverhältnis von 54:3:1 aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst vermuten ließ, sind in der Molekülstruktur wie erwartet beide Wasserstoffatome der gebundenen NH_2 -Gruppe vorhanden. Wegen der auftretenden Lagefehlordnung der Methyl- und der NH_2 -Gruppe, die durch ein Besetzungsverhältnis von 51,1 : 48,9 beschrieben werden kann, wird zur Vereinfachung nur das Konformer mit dem höheren Anteil betrachtet. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 152 dargestellt, wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppen zur besseren Übersicht weggelassen wurden. Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **11** sind in Tabelle 52 zusammengefasst und ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 53 zu finden. Eine vollständige Auflistung aller Daten, auch die des Konformers mit dem niedrigeren Anteil, befindet sich im Anhang in den Tabellen 124 bis 129.

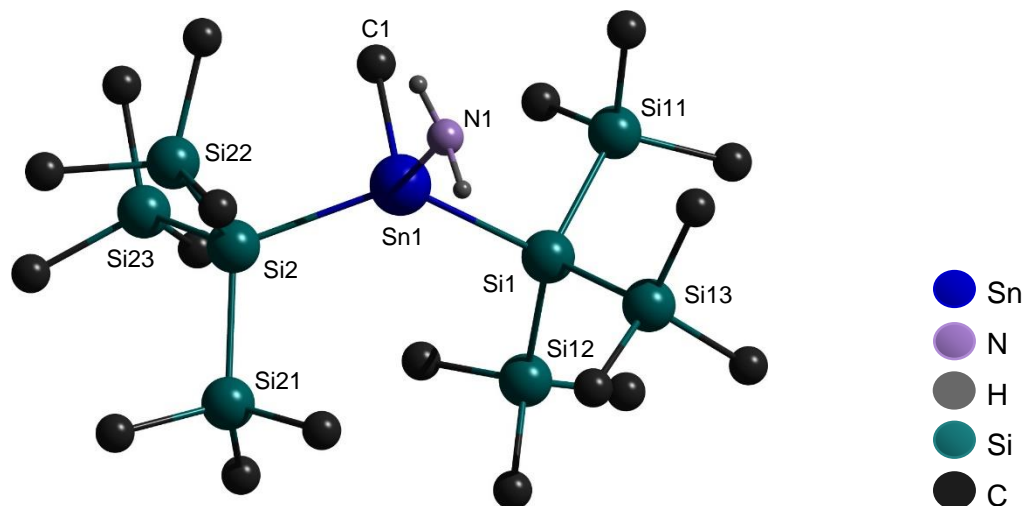


Abbildung 152: Molekülstruktur von Verbindung **11**

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 52: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11**

Summenformel	C ₁₉ H ₅₉ NSi ₈ Sn	
Molekulargewicht	645,08 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Metrik	a = 15,7685(6) Å	α = 90°
	b = 10,0070(4) Å	β = 90,6831(14)°
	c = 47,0754(19) Å	γ = 90°
Formeleinheit	8	
Daten / Parameter	8882 / 299	
GOF	1,245	
R1	0,0417 / 0,0489	
wR2	0,0841 / 0,0859	

Tabelle 53: Ausgewählte (Bindungs)Abstände und (Bindungs)Winkel von Verbindung **11**

Bindungsabstände in Å		Bindungswinkel in °	
Sn(1)-N(1)	2,086(4)	N(1)-Sn(1)-C(1)	103,7(2)
Sn(1)-C(1)	2,103(6)	N(1)-Sn(1)-Si(1)	102,95(12)
Sn(1)-Si(1)	2,6081(6)	N(1)-Sn(1)-Si(2)	109,78(12)
Sn(1)-Si(2)	2,6028(6)	C(1)-Sn(1)-Si(1)	105,6(2)
Si(1)-Si	2,3511(8) bis 2,3597(8)	C(1)-Sn(1)-Si(2)	99,9(2)
Si(2)-Si	2,3475(8) bis 2,3652(8)	Si(1)-Sn(1)-Si(2)	131,84(2)
		Si-Si(1)-Si	108,09(3) bis 109,67(3)
		Si-Si(2)-Si	107,62(3) bis 111,34(3)

Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und in der zugehörigen Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten, die alle identisch sind.

Ähnlich zu Verbindung **10** zeigen die aus der Molekülstruktur von **11** erhaltenen Bindungswinkel, dass die Koordination am Zinnatom wieder nur annähernd tetraedisch ist, was auf die räumliche Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Hypersilylreste zurück zu führen ist. So ergibt sich im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel der sehr viel größere

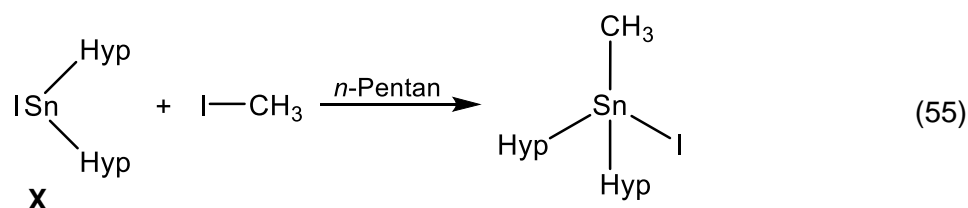
2. Gang der Untersuchungen

Silicium-Zinn-Silicium-Bindungswinkel mit $131,84(2)^\circ$ und der entsprechend kleinere Winkel zwischen Kohlenstoff, Zinn und Stickstoff mit $103,7(2)^\circ$. Einer der beiden Stickstoff-Zinn-Silicium-Bindungswinkel kommt mit $109,78(12)^\circ$ dem idealen Tetraederwinkel schon sehr nahe, aber der andere ist mit $102,95(12)^\circ$ doch noch um einiges kleiner. Diese Winkel unterscheiden sich voneinander genauso wie die zwischen Kohlenstoff, Zinn und Silicium, die Werte von $99,9(2)^\circ$ und $105,6(2)^\circ$ aufweisen. Dies zeigt die stärkere räumliche Neigung sowohl der Methyl- als auch der NH_2 -Gruppe zu je einem der beiden Hypersilylsubstituenten, die aus der Abstoßung zwischen dem Substituenten und der gegenüberliegenden Trimethylsilylgruppe des jeweiligen Hypersilylrestes resultiert.

Die Bindungslängen zwischen Zinn und Stickstoff mit $2,086(4) \text{ \AA}$, Zinn und Kohlenstoff mit $2,103(6) \text{ \AA}$, Zinn und Silicium mit $2,6028(6)$ und $2,6081(6) \text{ \AA}$ sowie Silicium und Slicium mit $2,3475(8)$ bis $2,3652(8) \text{ \AA}$ unterscheiden sich von der Summe der Kovalenzradien^[81] ($r_{\text{kov}}(\text{Sn}) = 140 \text{ pm}$, $r_{\text{kov}}(\text{Si}) = 116 \text{ pm}$, $r_{\text{kov}}(\text{C}) = 75 \text{ pm}$, $r_{\text{kov}}(\text{N}) = 71 \text{ pm}$) um höchstens 5 pm und liegen damit in der Größenordnung der jeweils erwarteten kovalenten Bindung.

Gegenüberstellung von Verbindung **11** mit sehr ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen:

Das einzige aus der Literatur bekannte Stannan, das für einen direkten Vergleich mit **11** sinnvoll erscheint, ist das von *Becker*^[38] synthetisierte Iodo-bis(hypersilyl)-methylstannan(IV) (ISnHyp_2Me), welches er über die oxidative Addition von Iodmethan an **X** in *n*-Pentan (Gleichung (55)) erhalten hat. Es unterscheidet sich von Verbindung **11** in nur einem Substituenten – anstelle der NH_2 -Gruppe ist ein Iodatombunden.



Von den erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **11** sind für eine Gegenüberstellung nur die Resonanzen der Hypersilylreste und der Methylgruppe von Bedeutung, weshalb nur diese wie auch die analogen von ISnHyp_2Me in Tabelle 54 zu finden sind.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 54: NMR-spektroskopische Daten von **11** und *Beckers*^[38] Stannan

	11	<i>Beckers</i>^[38] ISnHyp₂Me
¹H-NMR-Spektrum:	0,38 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	0,39 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)	0,84 (-CH ₃)	1,28 (-CH ₃)
¹³C-NMR-Spektrum:	3,75 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	3,7 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)	(-CH ₃) nicht gefunden	(-CH ₃) nicht gefunden
²⁹Si-NMR-Spektrum:	-110,87 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-102,6 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)
δ (ppm)	-7,23 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)	-5,9 (-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃)

Das gebundene Iodatome anstelle der NH₂-Gruppe hat auf die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Hypersilylgruppen offenbar keinen direkten Einfluss, da die Werte sich kaum unterscheiden. Die Resonanz der Wasserstoffatome der Methylgruppe und die der Siliciumatome der Hypersilylgruppen sind hingegen zu höheren Frequenzen verschoben, was wiederum bedeutet, dass die Elektronendichte in der Umgebung dieser Atome verringert worden sein muss. Ausgehend von der höheren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Iod, müsste eigentlich in Verbindung **11** die Elektronendichte etwas geringer sein. Da die Elektronen der gebundenen Wasserstoffatome (NH₂-Gruppe) jedoch weitestgehend zum Stickstoff gezogen werden, ist die Elektronendichte am Stickstoff bereits erhöht, so dass der Elektronenzug im Vergleich zum Iod weniger stark ausgeprägt ist.

Um festzustellen, wie sich der Austausch der NH₂-Gruppe gegen das Iodatome auf die Molekülstruktur auswirkt, sind die röntgenkristallographischen Daten beider Verbindungen in Tabelle 55 aufgeführt.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 55: Röntgenkristallographische Daten von **11** und *Beckers*^[38] Stannan

	11	<i>Beckers</i> ^[38] ISnHyp₂Me
Abstände in Å		
Zinn-Stickstoff	2,086(4)	-
Zinn-Kohlenstoff	2,103(6)	2,356(8)
Zinn-Iod	-	2,751(2)
Zinn-Silicium	2,6028(6) und 2,6081(6)	2,560(4) und 2,641(3)
Silicium-Silicium	2,3475(8) bis 2,3652(8)	2,349(4) bis 2,376(5)
Winkel in °		
Kohlenstoff-Zinn-Stickstoff	103,7(2)	-
Kohlenstoff-Zinn-Iod	-	107,4(3)
Stickstoff-Zinn-Silicium	102,95(12) und 109,78(12)	-
Kohlenstoff-Zinn-Silicium	99,9(2) und 105,6(2)	99,7(3) und 110,4(3)
Iod-Zinn-Silicium	-	99,71(10) und 104,68(11)
Silicium-Zinn-Silicium	131,84(2)	133,04(10)

Die ähnlichen Werte für die Bindungswinkel zeigen, dass sich die geometrischen Anordnungen in beiden Strukturen kaum unterscheiden. In *ISnHyp₂Me* ist die Koordination am Zinnatom grundsätzlich wieder nur annähernd tetraedrisch, was durch den ähnlichen Silicium-Zinn-Silicium-Winkel mit 133,04(10)° verdeutlicht wird. Der Bindungswinkel zwischen Kohlenstoff, Zinn und Iod ist mit 107,4(3)° etwas weiter als der zwischen Kohlenstoff, Zinn und Stickstoff in **11**, was auf den erhöhten Platzbedarf des im Vergleich zur NH₂-Gruppe größeren Iodatoms zurück zu führen ist. Die Kohlenstoff-Zinn-Silicium- bzw. Iod-Zinn-Silicium-Winkel differieren mit 99,7(3)° und 110,4(3)° bzw. 99,71(10)° und 104,68(11)° um 11° bzw. 4°, was die so häufig auftretende räumliche Neigung der Substituenten zu je einem der beiden Hypersilylreste zeigt (s.o.).

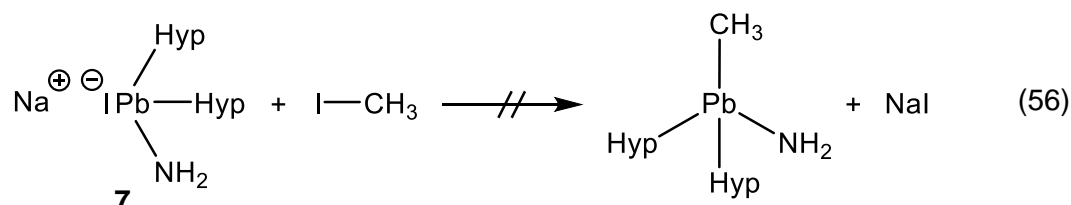
Beim Vergleich der Bindungslängen fällt auf, dass die zwischen Zinn und Kohlenstoff in *Beckers*^[38] Stannan 25 pm länger ist als die entsprechende in Verbindung **11**. Grund hierfür könnte wieder der Platzmangel durch das größere Iodatom sein. Durch die Verlängerung der Bindung werden vermutlich sterische Spannungen etwas abgebaut.

2. Gang der Untersuchungen

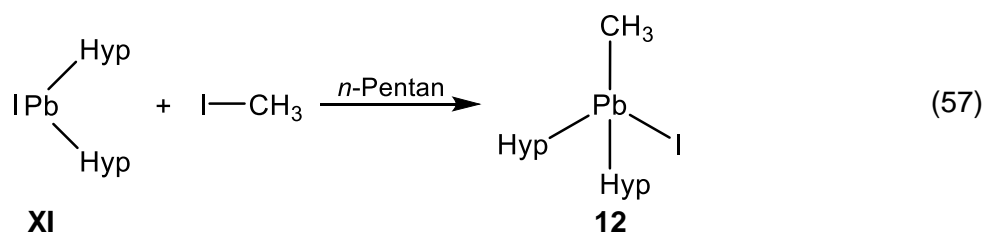
2.10.2.2 Reaktion von 7 mit Iodmethan

Darstellung von Bis(hypersilyl)iodomethylplumban(IV) (12)

Ausgehend vom Ergebnis der Reaktion des Stannanids **3a** mit Iodmethan wurde zunächst erwartet, dass bei der analogen Umsetzung mit **7** ein vergleichbares Amido-bis(hypersilyl)methylplumban(IV) entsteht (Gleichung (56)). Dies war allerdings nicht zu beobachten.



Stattdessen wurde die Bildung des Plumbans **12** sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenkristallographisch nachgewiesen. Abgesehen von den beiden verschiedenen Tetrelen unterscheidet sich diese Verbindung vom Stannan **11** in nur einem Substituenten – anstelle der NH₂-Gruppe ist ein Iodatome am Bleiatom gebunden. Verbindung **12** ist bereits literaturbekannt und wurde erstmals 2010 von *Becker*^[38] durch die Reaktion von **XI** mit Iodmethan synthetisiert (Gleichung (57)).



Die Bildung von **12** aus der Umsetzung von **7** mit Iodmethan ist nicht auf Anhieb nachvollziehbar. Erst die Identifizierung der in den NMR-Spektren auftretenden Nebenprodukte zusammen mit den Beobachtungen während der Reaktionsdurchführung lassen einen möglichen Reaktionsmechanismus vermuten. Aus diesem Grund sollen im Folgenden zunächst die Reaktionsdurchführung und die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie vorgestellt werden und erst danach der vermutete Reaktionsmechanismus erläutert werden.

Für die Umsetzung wird **7** vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und kaltes Toluol zugegeben. Unter Lichtausschluss wird zur trüben, rotbraunen Lösung Iodmethan hinzugefügt, wobei die Lösung hellrot und klar wird. Nach 30 min wird die Lösung wieder trüb und rotbraun. Diese wird noch zweieinhalb Stunden bei -55 °C bis -40 °C gerührt. Ein kleiner Teil der Lösung wird für eine NMR-Probe entnommen und anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im dynamischen Vakuum entfernt. Der orangebraune Rückstand wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die rotbraune Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom dunkelgrauen

2. Gang der Untersuchungen

Rückstand abgetrennt, zum Teil eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach ca. vier Wochen wird das Produkt **12** neben schwarzem Feststoff in Form von blassgelben, plättchenförmigen Kristallen erhalten. Diese können durch Lösen in *n*-Pentan, Filtrieren über eine G4-Schutzgasfritte sowie Einengen erneut auskristallisieren und somit vom schwarzen Feststoff isoliert werden. Die Ausbeute beträgt lediglich 32 % d. Th., was mitunter auf die Isolierung vom schwarzen Feststoff zurück zu führen ist, da durch Filtration und erneute Kristallisation ein Teil des Produktes verloren geht.

NMR-spektroskopische Untersuchungen:

Aus der Lösung für die NMR-Probe wurde das Lösungsmittel vollständig im dynamischen Vakuum entfernt und der orangebraune Rückstand in Hexadeuterobenzol gelöst. Von der hellbraunen Lösung wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (Abbildungen 153, 154 und 155) aufgenommen. Hierin treten neben den chemischen Verschiebungen von **12**, die mit denen von *Becker*^[38] erwartungsgemäß übereinstimmen, noch die Resonanzen von einigen Nebenprodukten sowie vom eingesetzten Lösungsmittel Toluol (^1H -Signale bei 2,11 ppm und 7,03 ppm), welches zuvor offenbar nicht vollständig abgezogen wurde, auf.

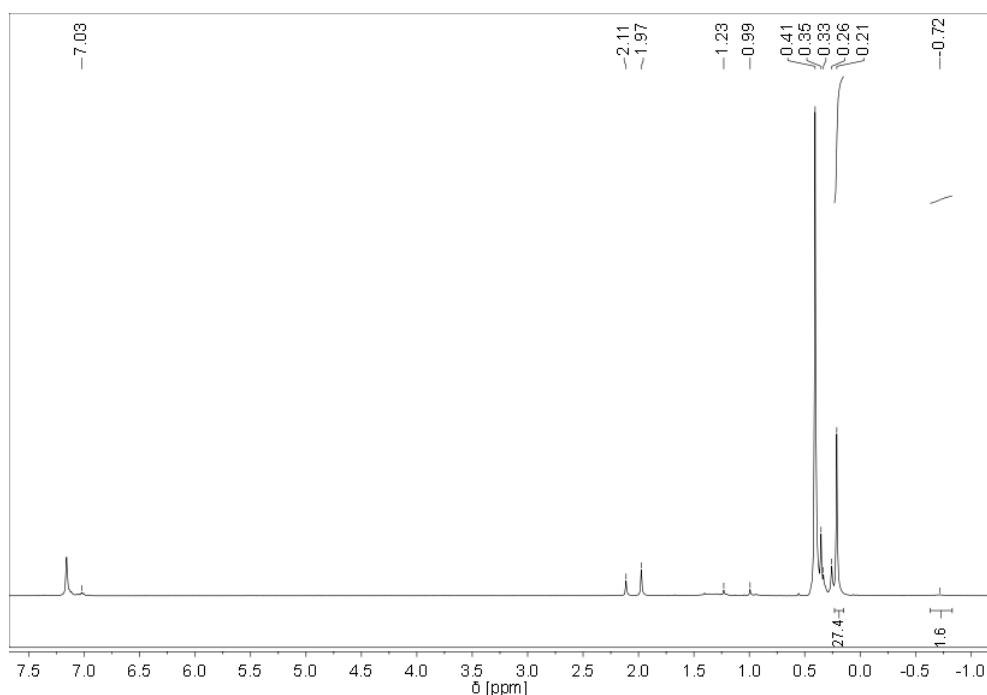


Abbildung 153: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

2. Gang der Untersuchungen

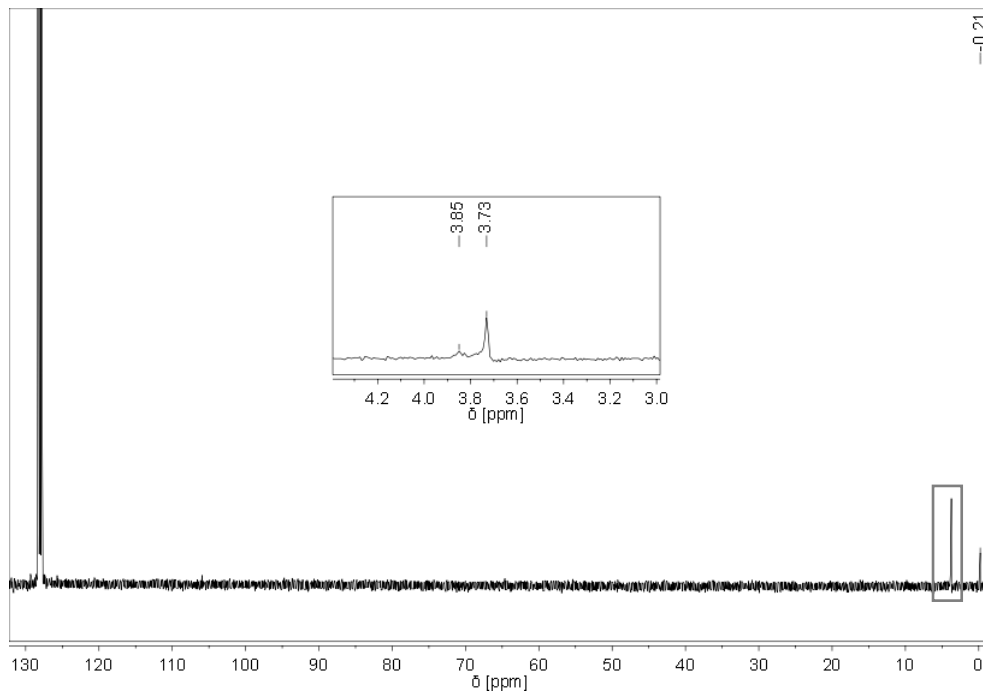


Abbildung 154: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

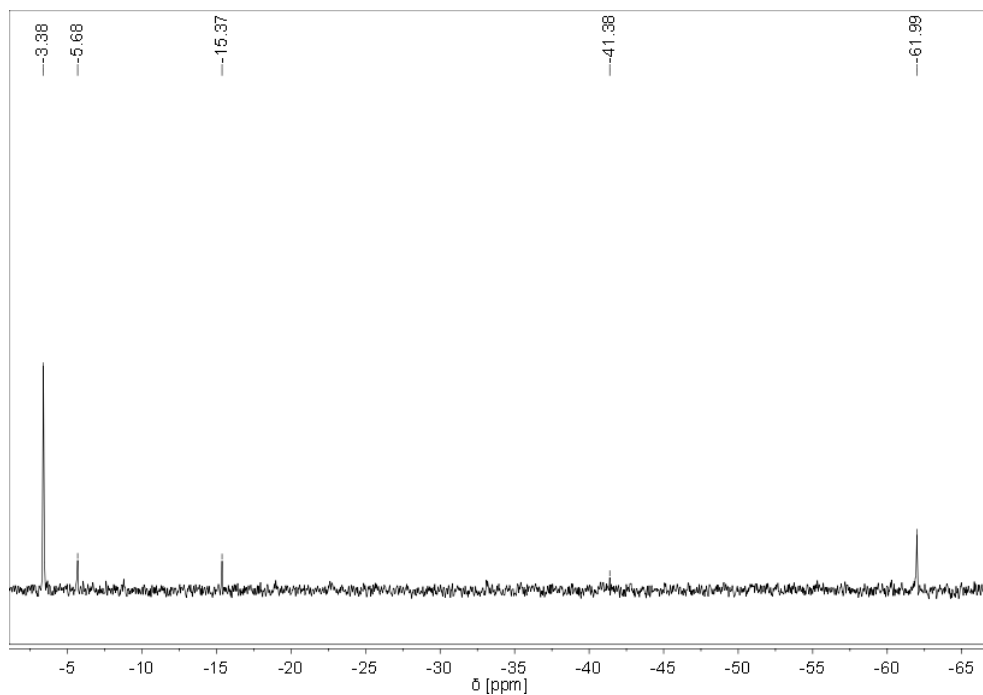


Abbildung 155: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C_6D_6

Zur Vereinfachung und besseren Übersicht sind alle in den Spektren auftretenden Resonanzen in Tabelle 56 zusammengefasst. Die aus der Literatur oder den bislang erhaltenen Untersuchungsergebnissen bekannten chemischen Verschiebungen können den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

2. Gang der Untersuchungen

Tabelle 56: NMR-spektroskopische Daten der in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen

Substanz	¹ H-NMR-Spektrum: δ (ppm)		¹³ C-NMR-Spektrum: δ (ppm)		²⁹ Si-NMR-Spektrum: δ (ppm)
	Hyp	andere	Hyp	andere	Hyp
evtl. HypNH ₂	0,21	-0,72	-0,21	-	-41,38 -15,37
evtl. IHyp	0,26	-	nicht sichtbar	-	nicht sichtbar
Me ₂ PbHyp ₂	0,35	1,23	3,85	nicht sichtbar	-5,68
12	0,41	1,97	3,73	nicht sichtbar	-61,99 -3,38
Toluol	-	2,11 7,03	-	nicht sichtbar	-

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen chemischen Verschiebungen von **12** bei 0,41 ppm und 1,97 ppm, erzeugt von den beiden Hypersilylgruppen und der am Zinn gebundenen Methylgruppe. Im ¹³C-Spektrum ist aufgrund der nicht allzu hohen Probenkonzentration und der weitaus schwächeren Messempfindlichkeit im Vergleich zur ¹H-NMR-Spektroskopie nur das Signal der beiden Hypersilylgruppen bei 3,73 ppm, jedoch nicht das der Methylgruppe sichtbar. Von den beiden Hypersilylgruppen treten die zentralen Siliciumatome bei -61,99 ppm und die Siliciumatome bei -3,38 ppm im ²⁹Si-NMR-Spektrum auf.

Ähnlich wie bei Verbindung **11** in Kapitel 2.10.2.1 zeigt die Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten vom erhaltenen Plumban **12** und vom eingesetzten Plumbanid **7** (s. Kapitel 2.8.2), dass die Resonanzen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Hypersilylgruppen in Verbindung **12** bei niedrigeren Frequenzen zu finden sind. Die Signale der Siliciumatome sind hingegen ins Tieffeld verschoben. Diese beiden Trends sind gleichermaßen zu denen im vorherigen Kapitel gegenläufig zueinander. Wird erneut davon ausgegangen, dass durch die formale Oxidation des Bleiatoms von +II zu +IV die Elektronendichte am Blei verringert wird, sollte eine Verschiebung aller Resonanzen zu höheren Frequenzen auftreten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der positive induktive Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe die Elektronendichte am Blei theoretisch etwas erhöhen sollte, was wiederum zu einer Verschiebung ins Hochfeld führen müsste. Vermutlich wird der +I-Effekt aber durch den -I-Effekt vom Iod kompensiert, weshalb eher der Trend zu höheren Frequenzen dominieren sollte. Eine Erklärung für dieses gegensätzliche Phänomen ist auch in diesem Fall nicht gegeben.

Zu den Nebenprodukten gehört das ebenfalls von *Becker*^[38] synthetisierte Bis(hypersilyl)-dimethylplumban (Me₂PbHyp₂), welches er aus der Thermolyse von **12** erhalten hat. Dieses

2. Gang der Untersuchungen

ist anhand der typischen chemischen Verschiebungen bei 0,35 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) und 1,23 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) im ^1H -NMR-Spektrum, bei 3,85 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) im ^{13}C -NMR-Spektrum und bei $-5,68$ ppm ($-\text{Si}[\underline{\text{S}}\text{i}(\text{C}\text{H}_3)_3]_3$) im ^{29}Si -NMR-Spektrum identifizierbar. Wegen der geringen Probenkonzentration sind das ^{13}C -Signal der Methylgruppe und das ^{29}Si -Signal der zentralen Siliciumatome nicht zu sehen.

Die Resonanz bei 0,26 ppm im ^1H -NMR-Spektrum war bisher typischerweise ein Indiz für die Bildung von Hypersilan, allerdings ist bei starker Vergrößerung des Spektrums das zugehörige Signal bei 2,54 ppm nicht zu finden. Alternativ könnte es sich hierbei um das Hypersilyliodid (HypI) handeln, das dieselbe chemische Verschiebung aufweist, von dem jedoch keine weiteren Resonanzen in den anderen Spektren zu beobachten sind. Für das Vorhandensein dieser Verbindung spricht außerdem der von *Becker*^[38] beobachtete Zerfall von **12** u.a. zu dieser Substanz. Weitere Erklärungen hierzu erfolgen im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

Ein weiteres vermutetes Nebenprodukt ist das Hypersilylamid (HypNH_2), dessen Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $-0,21$ ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) und im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $-41,38$ ppm ($-\underline{\text{S}}\text{i}[\text{Si}(\text{C}\text{H}_3)_3]_3$) und $-15,37$ ppm ($-\text{Si}[\underline{\text{S}}\text{i}(\text{C}\text{H}_3)_3]_3$) denen von *Westerhausen et al.*^[87] entsprechen. Die von *Westerhausen et al.*^[87] publizierten ^1H -NMR-Signale bei 0,18 ppm ($-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$) und bei 0,21 ppm ($-\underline{\text{N}}\text{H}_2$) stimmen allerdings nicht mit den gefundenen chemischen Verschiebungen überein. Aufgrund des grob passenden Protonenverhältnis von $\sim 27:2$ im oben abgebildeten ^1H -NMR-Spektrum, das sich aus der Integration der Flächen unterhalb der Signale ergibt (die Integration unterhalb des sehr kleinen, etwas verbreiteten NH_2 -Signal ist nicht sehr genau), werden der Hypersilylrest und die NH_2 -Gruppe eher den Resonanzen bei 0,21 ppm und $-0,72$ ppm zugeordnet. Ein zusätzlich aufgenommenes zweidimensionales [$^1\text{H},^{29}\text{Si}$]-korreliertes HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 156) zeigt, dass das ^1H -NMR-Signal bei 0,21 ppm mit den ^{29}Si -NMR-Signalen bei $-41,38$ ppm und $-15,37$ ppm korreliert und somit höchstwahrscheinlich einem Hypersilylrest zugeordnet werden kann. Ob die Zuordnung der Wasserstoffatome zur NH_2 -Gruppe und damit die Existenz von Hypersilylamid korrekt eingeschätzt wurden, lässt sich allerdings erst nach weiteren Untersuchungen feststellen. Ein zweidimensionales [$^1\text{H},^{15}\text{N}$]-korreliertes HSQC-NMR-Spektrum könnte beispielsweise den entscheidenden Hinweis geben, ob eine NH_2 -Gruppe vorliegt und welches ^1H -NMR-Signal dieser zugewiesen werden kann.

2. Gang der Untersuchungen

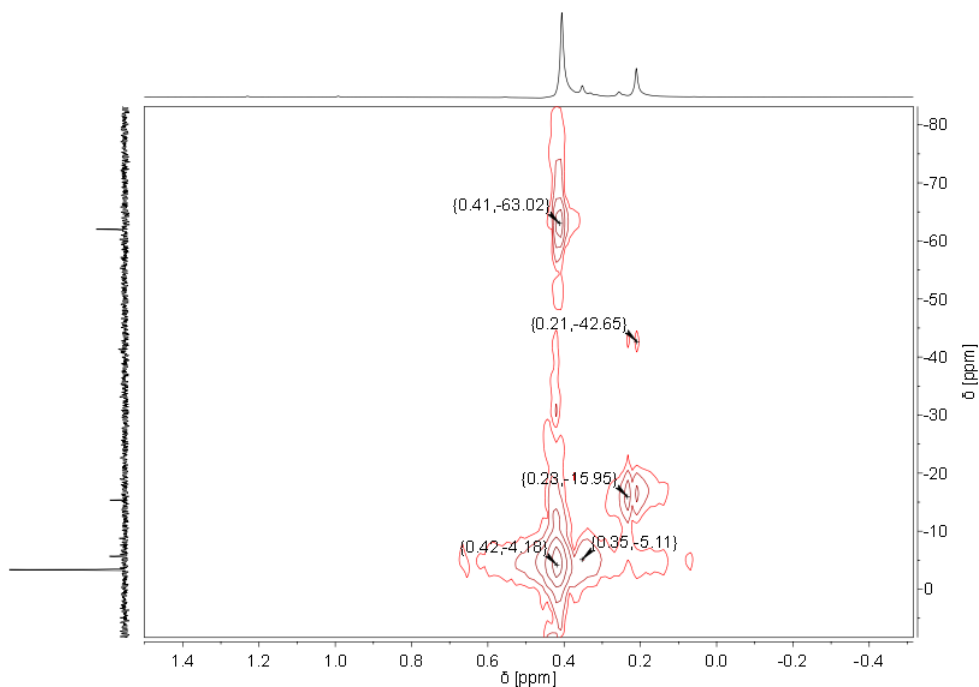


Abbildung 156: $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum der Reaktionlösung in C_6D_6

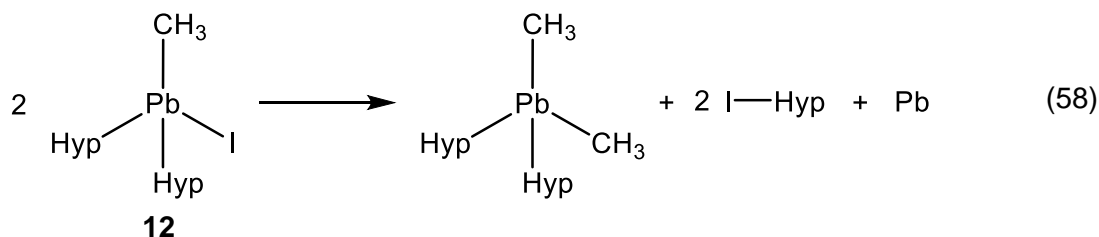
Die beiden verbliebenen chemischen Verschiebungen bei 0,33 ppm und 0,99 ppm können leider keinen bekannten Verbindungen zuordnet werden.

Die erhaltenen Kristalle wurden nicht NMR-spektroskopisch vermessen, da die chemischen Verschiebungen der reinen Verbindung **12** bereits durch *Becker*^[38] literaturbekannt sind. Zur Identifizierung von Verbindung **12** reichten daher die oben erläuterten NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionlösung sowie die Ergebnisse der Röntgenkristallographie aus.

Unter Berücksichtigung des beobachteten dunkelgrauen Rückstands auf dem Fritteneinsatz und des neben den Kristallen vorliegenden schwarzen Feststoffs ist scheinbar sowohl bei der Reaktion als auch bei der Lagerung bei -30 °C noch elementares Blei entstanden, welches als feiner Niederschlag ausgefallen ist.

Die Bildung von Bis(hypersilyl)-dimethylplumban, Hypersilyliodid sowie von elementarem Blei deuten auf den von *Becker*^[38] nachgewiesenen Zerfall von Verbindung **12** bei der Thermolyse hin (Gleichung (58)). In diesem Fall wurde die Reaktionlösung zwar nicht wie bei *Beckers*^[38] Untersuchungen gezielt erhitzt, aber eine gewisse Zeit bei einer Temperatur von -30 °C reicht scheinbar auch aus, um diese (thermische) Zersetzung zu bewirken. Das bedeutet, die oben genannten Nebenprodukte – außer Hypersilylamid (s.u.) – resultieren aus der teilweisen Zerstörung von Verbindung **12**.

2. Gang der Untersuchungen



Fraglich ist, wieso überhaupt Verbindung **12** entstanden ist und nicht das erwartete Amido-bis(hypersilyl)methylplumban(IV). Diese beiden Plumbane unterscheiden sich in nur einem Substituenten – anstelle der NH₂-Gruppe ist ein Iodatombunden. Die Bindung zwischen Blei und Iod muss demnach stärker sein als die zwischen Blei und Stickstoff. Bestätigt wird diese Hypothese durch die Betrachtung der Kovalenzradien (Pb: 144 pm, N: 71 pm und I: 133 pm) ^[81], denn die Orbitalüberlappung zwischen Blei und Iod ist aufgrund der ähnlichen Radien wesentlich besser als die zwischen den doch arg unterschiedlich großen Atomen Blei und Stickstoff. Aus der besseren Orbitalüberlappung resultiert wiederum eine größere Bindungsstärke. Der vermutete Reaktionsmechanismus für die Bildung von **12** ist in Abbildung 157 dargestellt.

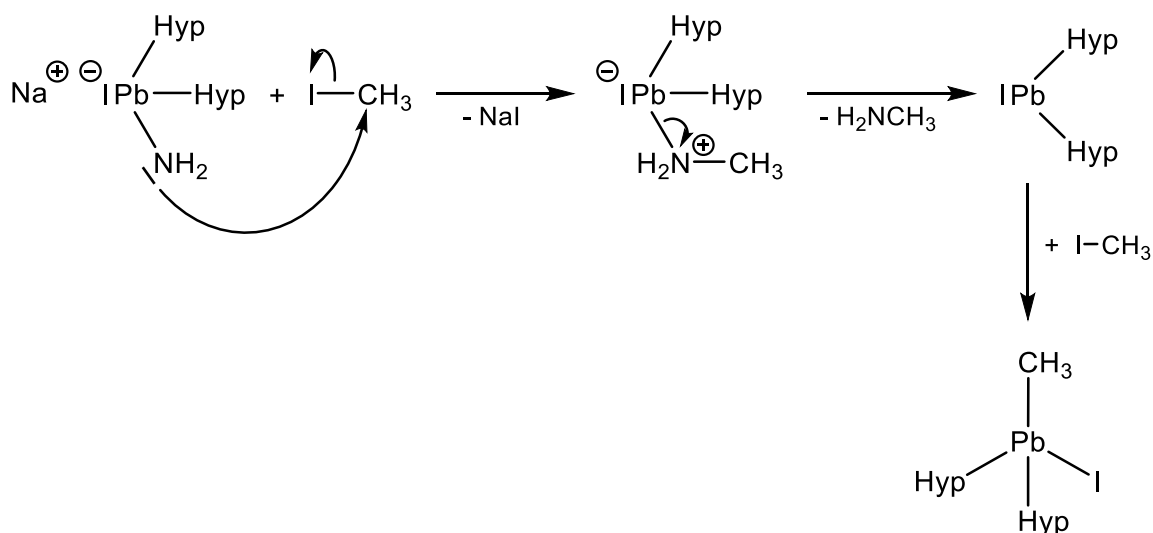


Abbildung 157: Vermuteter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **12** aus **7** und Iodmethan in Toluol

Bei der Umsetzung von **7** mit Iodmethan greift ähnlich zu der mit Trimethylchlorosilan zunächst die NH₂-Gruppe, die mit ihrem am Stickstoff befindlichen, freien Elektronenpaar als Lewis-Base fungiert, am Kohlenstoffatom an und verdrängt in einer nucleophilen Substitutionsreaktion (S_N2) das Iodidanion aus dem Iodmethan. Dieses bildet zusammen mit dem Natriumkation das als farblosere Feststoff ausfallende Natriumiodid (im Gemisch mit dem feinen schwarzen Niederschlag des elementaren Bleis ergibt sich daher der beobachtete dunkelgraue Rückstand auf dem Fritteneinsatz). Triebkraft dieser Reaktion ist zum einen die Bildung des Natriumiodids und zum anderen die Bildung der stärkeren Kohlenstoff-Stickstoff-

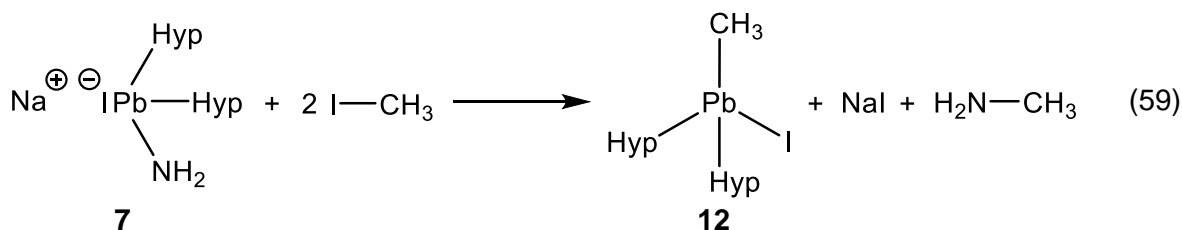
2. Gang der Untersuchungen

Bindung im Vergleich zur Kohlenstoff-Iod-Bindung (Bindungsenergien: C-N: 285 kJ/mol und C-I: 213 kJ/mol)^[88].

Das intermediär entstandene bleihaltige Zwitterion weist eine im Vergleich zur Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung schwächere Blei-Stickstoff-Bindung auf (s. Kapitel 2.10.1.3), weshalb es zu einer Abspaltung des Methylamins und somit zur Bildung von **XI** kommt. Als Grund für dieses Reaktionsverhalten können dieselben, bereits in Kapitel 2.10.1.3 beschriebenen strukturellen Effekte genannt werden, die aus den verschiedenen Atomeigenschaften (Größenverhältnisse, Elektronegativitäten und elektronische Strukturen) resultieren.

XI reagiert schließlich mit einem weiteren Molekül Iodmethan gemäß *Beckers*^[38] Umsetzung (s. Gleichung (57)) unter Adduktbildung zu Verbindung **12**.

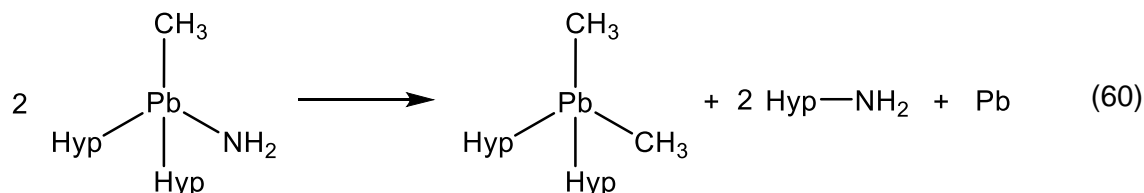
Unter Berücksichtigung des eben erläuterten Reaktionsmechanismus ergibt sich demnach die in Gleichung (59) zusammengefasste Reaktion von einem Äquivalent **7** mit zwei Äquivalenten Iodmethan zu **12**, Natriumiodid und Methylamin.



Ist die aus der Interpretation der NMR-spektroskopischen Daten stammende Schlussfolgerung richtig, dass außer dem Bis(hypersilyl)dimethylplumban, dem Hypersilyliodid und dem elementaren Blei noch Hypersilylamid in relativ hohen Mengen (Verhältnis **12** : HypNH₂ ~ 1 : 0,6) entstanden ist, so stellt sich die Frage, wie es zur Bildung dieser Verbindung kam und ob eventuell ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt als der vermutete.

Eine Möglichkeit zur Bildung von Hypersilylamid wäre der zu Gleichung (58) analoge Zerfall von zwei Molekülen Amido-bis(hypersilyl)methylplumban(IV) zu Bis(hypersilyl)dimethylplumban, Hypersilylamid und elementarem Blei (Gleichung (60)). Voraussetzung hierfür wäre allerdings die vorherige Bildung des Amido-bis(hypersilyl)methylplumbans(IV). Diese würde aber den vermuteten Reaktionsmechanismus und somit die nachvollziehbare Entstehung von **12** ungünstig werden lassen. Sollte sich das Plumban zuvor gebildet haben, würde erwartet außerdem werden, dass dieses nicht komplett zerfällt und daher Rückstände in den NMR-Spektren sichtbar sein müssten. Da dies jedoch nicht beobachtet wird und die vorherige Bildung des Amido-bis(hypersilyl)methylplumbans(IV) eher unwahrscheinlich ist, weil die Existenz von **12** nachgewiesen werden kann, ist diese Möglichkeit zur Bildung von Hypersilylamid nicht im Entferntesten in Erwägung zu ziehen.

2. Gang der Untersuchungen



Eine alternative Erklärung, die möglicherweise etwas plausibler zu sein scheint, ist die Bildung des Hypersilylamids bei der Zersetzung von Verbindung **12** durch den Angriff der NH₂-Gruppe des Methylamins an einem Hypersilylrest, wodurch eine stärkere Silicium-Stickstoff-Bindung (s. Kapitel 2.10.1.3) ausgebildet und dafür die schwächere Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung gebrochen werden würde. Zusammen mit dem Iodidanion würde der Methylrest erneut zu Iodmethan reagieren und ein einfaches Plumblylen würde zurückbleiben (Abbildung 158). Dieses könnte im Anschluss höchstwahrscheinlich aber auch in diverse Produkte, u.a. elementares Blei zerfallen.

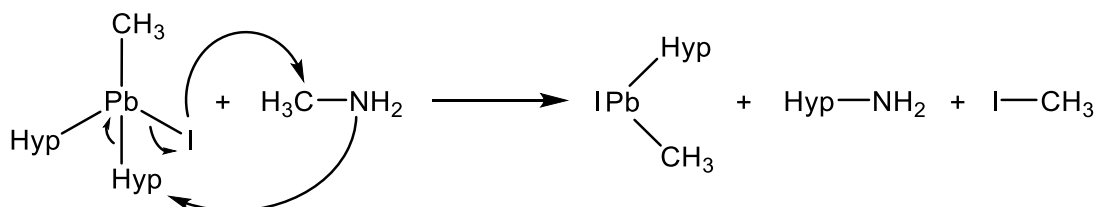


Abbildung 158: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung Hypersilylamid

Dieser Erklärungsversuch bleibt lediglich eine Vermutung. Eine eindeutig nachweisbare Begründung für die Bildung von Hypersilylamid kann leider nicht angegeben werden.

Röntgenkristallographische Untersuchungen:

Von den gebildeten blassgelben, plättchenförmigen Kristallen wurde einer entnommen, um eine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen. Diese lieferte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung die in Abbildung 159 dargestellte Molekülstruktur von Verbindung **12**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

2. Gang der Untersuchungen

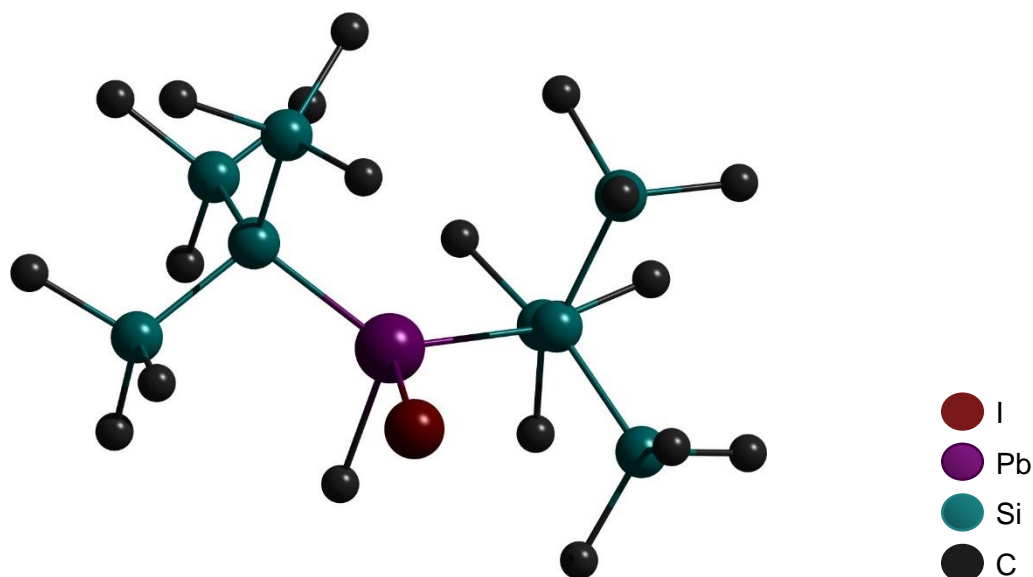


Abbildung 159: Molekülstruktur von Verbindung **12**

Es wurde mehrfach erwähnt, dass dieses Plumban bereits durch die Arbeit von *Becker*^[38] literaturbekannt ist. In dieser hat er die Molekülstruktur ausführlich beschrieben und mit anderen, sehr ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen verglichen, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird. Außerdem werden im Anhang keine ausführlichen Tabellen mit den zugehörigen röntgenkristallographischen Daten aufgeführt, sondern es wird lediglich eine knappe Zusammenfassung wichtiger Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von **12** in der untenstehenden Tabelle 57 ohne jede weitere Erläuterung dargestellt.

Tabelle 57: Wichtige Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11**

Summenformel	C ₁₉ H ₅₇ PbSi ₈ I	
Molekulargewicht	844,45 g/mol	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	C1 (verzwillingt)	
Metrik	a = 16,9481(6) Å b = 9,3731(3) Å c = 25,1651(8) Å	α = 89,12(10)° β = 106,35(10)° γ = 89,28(10)°
Formeleinheit	4	

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden unter Luftausschluss in einer trockenen Argonatmosphäre (Argon 4.8; Reinheit: 99,998%) in Schlenkgefäßen unter Verwendung einer Schlenklinie durchgeführt. Für die IR- und UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Proben in einer Glovebox der Firma MBraun mit Stickstoff (Stickstoff 4.8; Reinheit: 99,998%) als Inertgas präpariert.

Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Ein Teil der eingesetzten Lösungsmittel (*n*-Pentan, Toluol, THF und Diethylether) wurde für die Experimente direkt von der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma MBraun bezogen. Weitere Lösungsmittel bzw. Reagenzien wurden vor der Benutzung unter Luftausschluss in Argonatmosphäre absolutiert. Zum Trocknen wurde für Methyl-*tert*-Butylether (MTBE) und Diethylamin Lithiumaluminiumhydrid, für Triethylamin und Trimethylchlorsilan Calciumhydrid, für *tert*-Butanol und Tetramethylethyldiamin Natrium sowie für Hexadeuterobenzol Kalium verwendet. Alle getrockneten Flüssigkeiten außer Trimethylchlorsilan und *tert*-Butanol wurden über ausgeheiztem Molekularsieb (Porengröße 4 Å) bei -60 °C, -30 °C oder 4 °C unter Argon gelagert. Das zur Verflüssigung verwendete Ammoniakgas war wasserfrei ($\leq 0,01$ %) und besaß eine Reinheit von $\geq 99,95$ %. Die anderen für die Synthesen kommerziell erhältlichen Chemikalien waren ebenfalls wasserfrei und wiesen einen Reinheitsgrad von mindestens 95 % auf.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der synthetisierten Verbindungen, wurden die Messungen der Kernspinresonanzspektroskopie, auch als NMR-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy) bezeichnet, in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt. Vor dem Abschmelzen wurde kurz Vakuum angelegt, um einen leichten Unterdruck zu erzeugen. Dies sollte Verunreinigungen minimieren. Die Messungen erfolgten am Spektrometer DRX 400 der Firma Bruker Biospin mit Hilfe des Programms Bruker Topspin 1.3 nach der Fourier-Transform-Methode bei 25 °C. Hierbei wurden folgende Messfrequenzen für die Aufnahme der jeweiligen NMR-Spektren der verschiedenen Kerne verwendet:

3. Experimenteller Teil

^1H -NMR: 400,31 MHz

^7Li -NMR: 149,21 MHz

^{13}C -NMR: 100,61 MHz

^{29}Si -NMR: 79,46 MHz

^{119}Sn -NMR: 155,51 MHz

Für die chemischen Verschiebungen δ in den ^1H - und ^{13}C -Spektren wurde trockenes, entgastest Hexadeuterobenzol C_6D_6 als externe Referenzverbindung verwendet. Diese wurden relativ zum internen, auf $\delta = 0,00$ ppm definierten Standard Tetramethylsilan (TMS) gemessen. δ -Werte links vom Standard sind positiv und werden als Tieffeldverschiebung bezeichnet, wohingegen die δ -Werte rechts davon negativ und hochfeldverschoben sind. Bezogen auf TMS ergeben sich als Referenzwerte von Hexadeuterobenzol folgende Verschiebungen: ^1H -NMR: Singulett mit $\delta = 7,16$ ppm und ^{13}C -NMR: Triplett mit $\delta = 128,06$ ppm. Da Hexadeuterobenzol keine Silicium- oder Zinnatome besitzt, ist dieses als solches nicht in den ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -Spektren sichtbar. Als Referenz beziehen sich daher die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -Spektren stets auf den externen Standard Tetramethylsilan bzw. Tetramethylstannan. Neben der Aufnahme von eindimensionalen NMR-Spektren wurde zur besseren Strukturaufklärung auch die zweidimensionale Korrelations-Messtechnik angewendet. Für die Multiplizitäten der auftretenden Resonanzsignale werden die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und qi = Quintett verwendet. Nicht eindeutige Multiplizitäten werden mit m = Multiplett bezeichnet. Die Kopplungskonstanten $^nJ_{x-y}$ ($n = 1, 2, 3$; $x, y = \text{NMR-aktives Isotop}$) werden in Hertz (Hz) angegeben. Protonenkoppelte Messungen werden mit einem in geschweiften Klammern befindliches Proton $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet. Die aufgenommenen NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Softwareprogramms MestReNova (Mestrelab Research S. L., 2016, Version 11.0.2-18153) ausgewertet. Für die Zuordnung NMR-spektroskopischer Daten von Lösungsmitteln wurden die Werte aus der Veröffentlichung von *Fulmer et al.*^[89] herangezogen.

Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristallstrukturanalyse der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden diese aus der Argonatmosphäre im Schlenkgefäß entnommen und zügig auf einen mit kaltem Perfluorpolyalkylether (Viskosität 7cStokes, Firma ABCR) bedeckten Objektträger gegeben. Die notwendige Schutzatmosphäre sowie die ausreichende Kühlung der Kristalle wurde durch einen gekühlten Stickstoffstrom direkt oberhalb des Objektträgers erreicht, der mit Hilfe der Tieftemperatureinheit X-Temp 2^[90] erzeugt wurde. Bei der Entnahme von Kristallen aus Benzol wurde kein gekühlter Stickstoffstrom eingesetzt und Parathon-N (637 cStokes, Firma Hampton Research) anstelle von Perfluorpolyalkylether verwendet. Unter dem Mikroskop

3. Experimenteller Teil

wurde ein geeigneter Einkristall über eine Nylonschleife entnommen und in einem Bruker SMART CCD Dreikreisdiffraktometer mit einem Bruker APEX II Detektor und einer Tieftemperatureinheit (-100 °C) unter Verwendung der Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71,07$ pm vermessen. Nach erfolgter Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Molekülstrukturen mit direkten Methoden, Differenz-Fourier-Analyse und Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F_0^2 mit dem Programmpaket SHELXTL (Bruker AXS, 1998, Version 5.1) gelöst.

Die Gütefaktoren lassen sich wie folgt berechnen:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad \text{und} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

mit $w = \frac{1}{\sigma^2 F_0^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P}$ und $P = \frac{1}{3} \max(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$

a und b wurden verfeinert.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_0 - N_P}}$$

GOF steht für Goodness of fit, also die Güte des Fits. N_0 ist dabei die Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe und N_P die Anzahl der Parameter.

Bei den schwereren Atomen erfolgte die Verfeinerung der Auslenkungsparameter anisotrop, frei und bei den Wasserstoffatomen isotrop, reitend. Erfolgte die Verfeinerung der Lagefehlordnungen mit Splitt-Modellen, wurden in der Regel Restriktionen verwendet. Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi(U_{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ und die angegebenen äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} ergeben sich als Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Aufgrund des enormen Platzbedarfs wurde auf die Auflistung der anisotropen Temperaturfaktoren verzichtet.

Zur Visualisierung der erhaltenen Molekülstrukturen wurde das Programm Diamond (Crystal Impact GbR, 1997 – 2014, Version 3.2k) verwendet.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Für die spektroskopischen Untersuchungen im Infrarotbereich (IR) wurden die zu untersuchenden Substanzen in der Glovebox durch eine Verreibung in Nujol (Paraffinöl) bzw. Perfluordecalin (PFD) zwischen zwei Cäsiumbromid-Platten zu homogenen Emulsionen verarbeitet. Die Messungen wurden mit Hilfe des Spektrometers Varian 3100 FT-IR Excalibur

3. Experimenteller Teil

Series durchgeführt und durch das Softwareprogramm Spekwin32 Version 1.71.6.1 ausgewertet. Die Absorptionsbanden des Nujols sowie des PFD (s. Kapitel 2.9.4) werden zur besseren Übersicht bei der Auflistung der IR-spektroskopischen Daten in diesem Kapitel nicht aufgeführt. Zur Charakterisierung der Intensität der auftretenden Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter. Die auftretenden Schwingungsarten werden mit ν_x = Valenzschwingung (x = s oder as: symmetrisch oder antisymmetrisch) und δ_{def} = Deformationsschwingung abgekürzt.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen

Für die Aufnahme von Elektronenabsorptionsspektren im ultravioletten (UV, 200 nm bis 400 nm)^[72] und sichtbaren (VIS, 400 nm bis 800 nm)^[72] Bereich des elektromagnetischen Spektrums, auch UV/VIS-Spektren genannt, wurden die Alkali-bis(hypersilyl)amidostannanide **1**, **2a** bzw. **3a** in der Glovebox eingewogen, in Toluol gelöst, in eine Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 1,0 cm überführt und mit einem Stopfen aus Teflon verschlossen. Im Gegensatz dazu erfolgte die Probenvorbereitung der zunächst unbekanntesten Substanzen aus den Umsetzungen von **7** bzw. **8** mit Trimethylchlorsilan bzw. *tert*-Butyldimethylchlorsilan außerhalb der Glovebox in einem Schlenkgefäß mit breiter Öffnung, in dessen Inneren sich eine Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von ebenfalls 1,0 cm befand. Da bereits vermutet wurde, dass es sich um Verbindung **XI** handeln könnte, reichte ein qualitativer Nachweis über die UV/VIS-Spektroskopie aus. Es musste demnach keine genaue Einwaage vorgenommen werden. Die erhaltene Substanz wurde lediglich in etwas *n*-Pentan gelöst und ein Tropfen dieser Lösung in die Quarzglasküvette überführt. Anschließend wurde diese mit *n*-Pentan aufgefüllt und mit einem Teflonstopfen verschlossen.

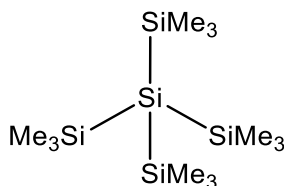
Die Messung erfolgte im UV/VIS-Spektrophotometer V-670 der Firma Jasco bei 22 °C mit Hilfe des Messprogramms Spectra Measurement (Version 2.02.08, Build 2) über den Spectra Manager (Version 2.08.01, Build 1) durch die Aufnahme von Absorptionsspektren. Zur Durchführung einer Basislinienkorrektur wurde zuvor dieselbe Quarzglasküvette mit reinem Toluol bzw. *n*-Pentan in jeweils analoger Weise vorbereitet. Die erhaltenen Messdaten wurden über das Softwareprogramm Spectra Analysis (Version 2.05.02, Build 1) ausgewertet. Maxima werden mit der Abkürzung „max“ und Schultern mit „sh“ gekennzeichnet.

3.2 Synthesen und spektroskopische Daten

3.2.1 Darstellung der Vorstufen

3.2.1.1 Synthese von silylsubstituierten Silanen

Tetrakis(trimethylsilyl)silan (I)



[320,84 g/mol]

Durchführung:

In einem 2 L-Dreihalskolben mit Rückflüsskühler wird Lithium-Granulat (48,60 g; 7,00 mol) in THF (200 mL) vorgelegt und im Eis-Wasserbad gekühlt. Unter Rühren wird eine Mischung aus Trimethylchlorsilan (400 mL; 3,13 mol) und Trichlorsilan (80 mL; 0,79 mol) in THF (100 mL) innerhalb von fünf Stunden zugetropft, wobei sich die Oberfläche des Lithiums schwärzt und ein brauner Niederschlag ausfällt. Die Temperatur des Eis-Wasserbads wird dabei auf 25 °C bis 30 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe wird die braunschwarze Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und der braunschwarze Feststoff schrittweise mit *n*-Pentan (350 mL) aufgeschlämmt. Die Lösung wird mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte mit Kieselgur vom unlöslichen Rückstand abgetrennt, welcher danach mit *n*-Pentan (150 mL) und Toluol (200 mL) gewaschen wird. Das klare, orangefarbene Filtrat wird zunächst eingeeengt, danach das darin enthaltene Tris(trimethylsilyl)silan bei 80 °C durch Destillation abgetrennt und anschließend der zurückbleibende hellbraune Feststoff im Vakuum bei 110 °C erhitzt. Das Produkt **I** wird durch Sublimation als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

83,31 g (0,26 mol; 33 % d. Th.)

Analytik:

¹H-NMR (400,31 MHz, C₆D₆, 25 °C):

δ (ppm) = 0,27 [s, 36 H, Si[Si(CH₃)₃]₄, ¹J_{H-C} = 119,7 Hz]

3. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 2,89 \text{ [12 C, Si[Si(C}\underline{\text{H}}_3)_3]_4, {}^1J_{\text{C-Si}} = 44,8 \text{ Hz}]}$$

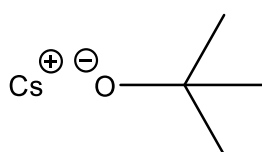
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = -135,5 \text{ [1 Si, Si[Si(CH}_3)_3]_4, {}^1J_{\text{Si-Si}} = 52,2 \text{ Hz];}$$

$$-9,71 \text{ [4 Si, Si[Si(CH}_3)_3]_4, {}^1J_{\text{Si-Si}} = 51,8 \text{ Hz, } {}^1J_{\text{Si-C}} = 44,7 \text{ Hz]}$$

3.2.1.2 Synthese von Alkalimetallalkoholaten

Cäsium-*tert*-Butanolat (II)



[206,02 g/mol]

Durchführung:

In einem Schlenkrohr wird Cäsium (4,39 g; 33,0 mmol) in THF (120 mL) vorgelegt und *tert*-Butanol (3,1 mL; 33,0 mmol) zugetropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung wird die zunächst klare, farblose Lösung schließlich gelblich und milchig-trüb. Nach vollständiger Auflösung des Cäsiums wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. Der verbleibende cremefarbene Feststoff wird im Vakuum bei 195 °C erhitzt. Das Produkt II wird durch Sublimation als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

5,81 g (28,2 mmol; 85 % d. Th.)

Analytik:

^1H -NMR (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 1,30 \text{ [s, 9 H, -C(CH}_3)_3, {}^1J_{\text{H-C}} = 119,7 \text{ Hz}]}$$

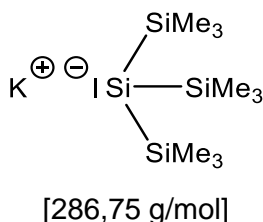
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 36,20 \text{ [3 C, -C(C}\underline{\text{H}}_3)_3]}$$

3. Experimenteller Teil

3.2.1.3 Synthese von basenfreien Alkalimetallhypersilaniden

Kaliumhypersilanid (III)



Durchführung:

In einem 500 mL-Schlenkcolben wird Kalium-*tert*-butanolat (10,61 g; 94,6 mmol) vorgelegt und unter Rühren eine Lösung aus I (30,35 g; 94,6 mmol) in THF (270 mL) hinzugefügt. Die klare, grünlich gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. Der verbleibende hellgraue Feststoff wird 29 h im Vakuum getrocknet. Anschließend wird dieser mit *n*-Pentan (40 mL) aufgeschlämmt und sedimentiert. Die überstehende klare, gelbe Lösung wird abpipettiert und der Feststoff 12 h im Vakuum getrocknet. Dieser Prozess wird ein weiteres Mal durchgeführt und der Feststoff 3 h getrocknet. Das basenfreie Produkt III wird als hellgrauer, pyrophorer, pulveriger Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

24,51 g (85,5 mmol; 90 % d. Th.)

Analytik:

¹H-NMR (400,31 MHz, C₆D₆, 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 0,59 \text{ [s, 27 H, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3, {}^1J_{\text{H-C}} = 117,8 \text{ Hz}]$$

¹³C{¹H}-NMR (100,61 MHz, C₆D₆, 25 °C):

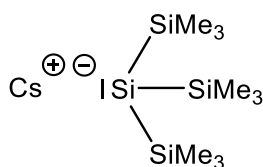
$$\delta \text{ (ppm)} = 7,35 \text{ [9 C, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3, {}^1J_{\text{C-Si}} = 39,1 \text{ Hz}]$$

²⁹Si{¹H}-NMR (79,46 MHz, C₆D₆, 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = -186,57 \text{ [1 Si, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3]; -5,29 \text{ [3 Si, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3, {}^1J_{\text{Si-C}} = 38,8 \text{ Hz}]$$

3. Experimenteller Teil

Cäsiumhypersilanid (IV)



[380,56 g/mol]

Durchführung:

In einem 250 mL-Schlenkcolben wird II (5,90 g; 28,4 mmol) vorgelegt und unter Rühren eine Lösung aus I (9,19 g; 28,4 mmol) in THF (110 mL) hinzugefügt. Die zunächst klare, grünlich gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und aus der schließlich trüben, bräunlich gelben Lösung wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. Der verbleibende beigefarbene Feststoff wird mit *n*-Pentan (40 mL) aufgeschlämmt, im Vakuum getrocknet, erneut mit *n*-Pentan (40 mL) aufgeschlämmt und sedimentiert. Die überstehende klare, braune Lösung wird abpipettiert und der Feststoff 2 h im Vakuum getrocknet. Dieser Prozess wird noch zweimal (mit jeweils 30 mL *n*-Pentan) durchgeführt und der Feststoff 7 h getrocknet. Das basenfreie Produkt IV wird als elfenbeinfarbener, pyrophorer, pulveriger Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

8,09 g (21,6 mmol; 74 % d. Th.)

Analytik:

¹H-NMR (400,31 MHz, C₆D₆, 25 °C):

δ (ppm) = 0,55 [s, 27 H, -Si[Si(CH₃)₃]₃, ¹J_{H-C} = 117,8 Hz]

¹³C{¹H}-NMR (100,61 MHz, C₆D₆, 25 °C):

δ (ppm) = 7,68 [9 C, -Si[Si(CH₃)₃]₃, ¹J_{C-Si} = 38,8 Hz]

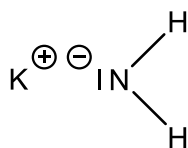
²⁹Si{¹H}-NMR (79,46 MHz, C₆D₆, 25 °C):

δ (ppm) = -179,73 [1 Si, -Si[Si(CH₃)₃]₃]; -5,02 [3 Si, -Si[Si(CH₃)₃]₃, ¹J_{Si-C} = 38,8 Hz]

3. Experimenteller Teil

3.2.1.4 Synthese von Alkalimetallamiden

Kaliumamid (V)



[55,12 g/mol]

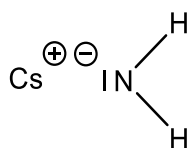
Durchführung:

In einem 50 mL-Schlenkkolben wird Kalium (2,94 g; 75,2 mmol) vorgelegt und Ammoniak (25 mL) einkondensiert. Zur zum Teil blauen und zum Teil trüben, goldbraunen, erstarrten Lösung wird eine rostige Schraube hinzugegeben und die gefrorene Lösung aufgetaut. Unter leichter Gasentwicklung bildet sich eine bronzefarbene, metallisch glänzende Lösung, die 2 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen wird. In dieser Zeit wird die Lösung wieder schrittweise blau und es bildet sich ein hellgrauer Feststoff. Die Blaufärbung verschwindet und die Lösung wird klar, leicht grünlich. Anschließend wird die rostige Schraube herausgenommen, das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der Feststoff 2 h getrocknet. Das Produkt **V** wird als hellgrauer Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

4,01 g (72,8 mmol; 97 % d. Th.)

Cäsiumamid (VI)



[148,93 g/mol]

Durchführung:

In einem 100 mL-Schlenkkolben wird Cäsium (12,27 g; 92,3 mmol) vorgelegt und Ammoniak (25 mL) einkondensiert. Zur blauen Lösung wird eine Spatelspitze Platin(IV)-oxid hinzugegeben. Unter leichter Gasentwicklung bildet sich eine trübe, goldbraune Lösung, die 4,5 h bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen wird. In dieser Zeit wird die Lösung wieder schrittweise blau und es bildet sich ein hellgrauer Feststoff. Die Blaufärbung verschwindet und die Lösung wird klar. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt und der

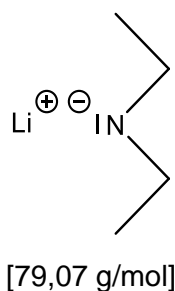
3. Experimenteller Teil

Feststoff 2,5 h getrocknet. Das Produkt **VI** wird als hellgrauer Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

13,70 g (92,0 mmol; 99 % d. Th.)

Lithiumdiethylamid (**VII**)



Durchführung:

In einem 50 mL-Schlenkkolben wird Diethylamin (3 mL; 29,1 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) vorgelegt und auf $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wird schubweise eine eisgekühlte 1,6 M Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (17 mL; 27,2 mmol) hinzugefügt, wobei ein flockiger, farbloser Feststoff ausfällt. Die milchig-weiße Suspension wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der Feststoff 1 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt **VII** wird als farbloser, pyrophorer, pulveriger Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

2,06 g (26,1 mmol; 96 % d. Th.)

Analytik:

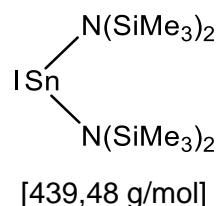
¹H-NMR (400,31 MHz, C₆D₆, 25 °C):

δ (ppm) = 2,48 [q, 4 H, CH₂CH₃, ¹J_{H-C} = 7,1 Hz]; 0,99 [t, 6 H, CH₂CH₃, ¹J_{H-C} = 7,1 Hz]

3. Experimenteller Teil

3.2.1.5 Synthese von Tetrylenen

Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (VIII)



Durchführung:

In einem 500 mL-Schlenkkolben wird Diethylether (230 mL) vorgelegt, auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (32,14 g; 192,1 mmol) darin suspendiert. Unter Rühren und Lichtausschluss wird bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ wasserfreies Zinn(II)-chlorid (18,21 g; 96,0 mmol) schubweise innerhalb von 40 min zugegeben. Die zunächst farblose Suspension weist mit steigender Menge an zugegebenem Zinn(II)-chlorid eine zunehmende Orangefärbung auf. Nach vollständiger Zugabe des Zinn(II)-chlorids wird das Kältebad auftauen gelassen und die orangefarbene Suspension unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende hellgelbe Niederschlag wird über eine G4-Schutzgasfritte abgetrennt und mit Diethylether (40 mL) gewaschen. Aus dem roten Filtrat wird im dynamischen Vakuum das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ destilliert. Das Produkt **VIII** wird als orangefarbener, kristalliner Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute:

38,76 g (88,2 mmol; 92 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$):

δ (ppm) = 0,30 [s, 36 H, $-\text{N}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$, $^1J_{\text{H-C}} = 117,8\text{ Hz}$]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$):

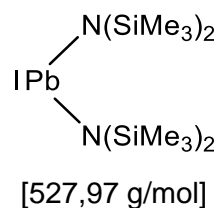
δ (ppm) = 5,80 [12 C, $-\text{N}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$, $^1J_{\text{C-Si}} = 54,4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{C-Sn}} = 24,1\text{ Hz}$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$):

δ (ppm) = $-1,78$ [4 Si, $-\text{N}[\underline{\text{S}}\text{i}(\text{C}\text{H}_3)_3]_2$, $^1J_{\text{Si-C}} = 55,1\text{ Hz}$]

3. Experimenteller Teil

Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (IX)



Durchführung:

In einem 250 mL-Schlenkcolben wird Diethylether (110 mL) vorgelegt, auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (21,75 g; 130,0 mmol) darin suspendiert. Unter Rühren und Lichtausschluss wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wasserfreies Blei(II)-chlorid (18,09 g; 65,0 mmol) schubweise innerhalb von 30 min zugegeben. Die zunächst farblose Suspension weist mit steigender Menge an zugegebenem Blei(II)-chlorid eine zunehmende Gelborangefärbung auf. Nach vollständiger Zugabe des Blei(II)-chlorids wird das Kältebad auftauen gelassen und die gelborangefarbene Suspension unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende hellgelbe Niederschlag wird über eine G4-Schutzgasfritte abgetrennt und mit Diethylether (30 mL) gewaschen. Aus dem Filtrat wird im dynamischen Vakuum das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ destilliert. Das Produkt **IX** wird als gelber, kristalliner Feststoff erhalten, der bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wird.

Ausbeute:

31,90 g (72,8 mmol; 93 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$):

δ (ppm) = 0,24 [s, 36 H, $-\text{N}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$, $^1J_{\text{H-C}} = 116,8\text{ Hz}$]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$):

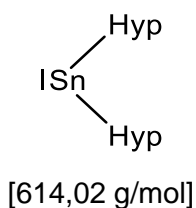
δ (ppm) = 5,63 [12 C, $-\text{N}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$, $^1J_{\text{C-Si}} = 54,5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{C-Pb}} = 23,7\text{ Hz}$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$):

δ (ppm) = $-4,67$ [4 Si, $-\text{N}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$, $^1J_{\text{Si-C}} = 54,5\text{ Hz}$]

3. Experimenteller Teil

Bis(hypersilyl)zinn (X)



Durchführung:

In einem 250 mL-Schlenkkolben wird **III** (5,99 g; 20,9 mmol) in *n*-Pentan (125 mL) vorgelegt und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren und Lichtausschluss wird zur beigefarbenen Suspension eine orangefarbene Lösung aus **VIII** (4,80 g; 10,9 mmol) in kaltem *n*-Pentan (40 mL) zugegeben. Unter Raumentwicklung wird die Suspension blau. Nach 1 h Rühren bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Suspension lindgrün. Danach wird das Kältebad auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen gelassen, die Temperatur auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ herabgesetzt, erneut auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen gelassen sowie auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und schließlich auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen gelassen. In dieser Zeit wird die Suspension grünlich türkis und es bildet sich ein grünlich ockergelber Rand und darüber ein brauner Feststoff. Die Abtrennung der $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung vom unlöslichen hellgrauen Rückstand erfolgt mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte, wobei in dieser die Suspension grünlich schwarz wird. Aus dem braunschwarzen Filtrat wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Großteil des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum entfernt (bis auf 25 mL). Die braunschwarze Lösung mit schwarzem Feststoff wird zum Auskristallisieren über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die überstehende dunkelbraune Lösung abpipettiert und der schwarze Rückstand 3 h im dynamischen Vakuum bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Das Produkt **X** wird als pyrophorer, schwarzgrauer, kristalliner Feststoff erhalten, der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.

Ausbeute:

4,18 g (6,8 mmol; 62 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

$$\delta \text{ (ppm)} = 0,43 \text{ [s, 54 H, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3, ^1J_{\text{H-C}} = 119,7 \text{ Hz}]$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

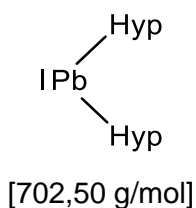
$$\delta \text{ (ppm)} = 4,92 \text{ [18 C, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3]$$

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

$$\delta \text{ (ppm)} = -2,07 \text{ [6 Si, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3; [2 \text{ Si, -Si[Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3 \text{ nicht sichtbar}]$$

3. Experimenteller Teil

Bis(hypersilyl)blei (XI)



Durchführung:

In einem 500 mL-Schlenkkolben wird **III** (9,99 g; 34,8 mmol) in *n*-Pentan (120 mL) vorgelegt und auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren und Lichtausschluss wird zur hellgrauen Suspension eine gelbe Lösung aus **IX** (9,43 g; 17,9 mmol) in kaltem *n*-Pentan (100 mL) zugegeben. Die blaue Suspension wird 1 h bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wird das Kältebad auf $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen gelassen, die Temperatur auf $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ herabgesetzt, erneut auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen gelassen sowie auf $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und schließlich auf $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen gelassen. Die dunkelblaue Lösung wird auf $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom unlöslichen blaugrauen Rückstand abgetrennt. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird der Großteil des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum entfernt (bis auf 40 mL). Die dunkelblaue Lösung mit schwarzem Feststoff wird zum Auskristallisieren über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die überstehende dunkelblaue Lösung abpipettiert und der schwarze Rückstand 5 h im dynamischen Vakuum bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Das Produkt **XI** wird als dunkelblauschwarzer, pyrophorer, kristalliner Feststoff erhalten, der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.

Ausbeute:

9,07 g (12,9 mmol; 72 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = 0,55 [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,7\text{ Hz}$]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = 8,84 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 44,3\text{ Hz}$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

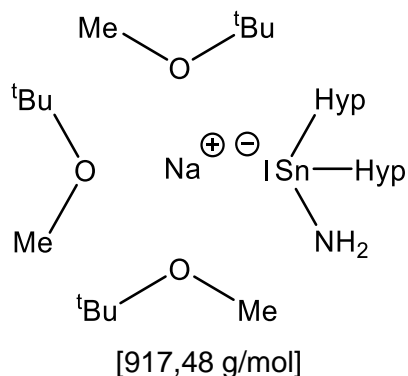
δ (ppm) = 10,08 [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{S}}\text{i}(\text{C}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 48,0\text{ Hz}$]; [2 Si, $-\underline{\text{S}}\text{i}[\text{Si}(\text{C}\text{H}_3)_3]_3$ nicht sichtbar]

3. Experimenteller Teil

3.2.2 Darstellung von Tetraniden

3.2.2.1 Synthese der Alkali-bis(hypersilyl)amidostannanide

Natrium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE (1)



Durchführung:

In einem 50 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **X** (0,573 g; 0,93 mmol) mit Natriumamid (0,099 g; 2,54 mmol) vorgelegt, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE (25 mL) zugegeben. Die trübe, braunschwarze Lösung mit farblosem Feststoff wird 2,5 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min im Wasserbad bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ und schließlich 4 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung wird in dieser Zeit orangebraun. Es wird kalter MTBE (20 mL) hinzugefügt, die Suspension in einen 100 mL-Schlenkkolben überführt und erneut kalter MTBE (25 mL) zugegeben. Die orangerote Lösung wird mit Hilfe einer G4- Schutzgasfritte vom farblosen, zum Teil dunkelbraunen Rückstand abgetrennt und im dynamischen Vakuum auf 3 mL eingengt. Das Produkt **1** wird über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von gelben, pyrophoren, rechteckigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,587 g (0,64 mmol; 69 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-0,56$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; $0,51$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,4$ Hz];
 $1,03$ [s, 27 H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 125,1$ Hz]; $3,00$ [s, 9 H, $-\text{OCH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 140,0$ Hz]

3. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 5,22 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$]; 27,08 [9 C, $-\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]; 49,39 [3 C, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$];
72,94 [3 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -130,69 [2 Si, $-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; -6,52 [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 44,6$ Hz]

IR (CsBr-Platten, FT, 400 – 4000 cm^{-1} , Nujol):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2895 (sh), 2457 (vw), 2349 (vw), 2057 (vw), 1982 (vw), 1367 (w),
1253 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), [1199 (w), 1175 (vw), 1153 (vw), 1021 (vw), 930(vw):
 $\nu_{\text{s/as}}(\text{C-C})$ (MTBE)], 1087 (vw, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 1071 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ (MTBE)), 835 (vs,
 $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 745 (w), 733 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 724 (w), 679 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 429 (w), 400 (w)

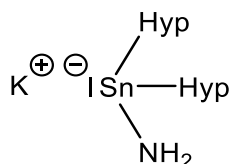
IR (CsBr-Platten, FT, 400 – 5000 cm^{-1} , PFD):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2943 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 2886 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1485 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 1435 (w),
733 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 675 (sh, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 617 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$), 602 (m), 540 (vw),
420 (w)

UV-Vis (Toluol):

λ (nm) = 385 (sh) ($\epsilon_{\tilde{\nu}} = 1690$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)

Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid (2a)



[669,14 g/mol]

Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **X** (0,588 g; 0,96 mmol) mit **V** (0,062 g; 1,11 mmol) vorgelegt und Ammoniak (12 mL) einkondensiert. Die grauschwarze Suspension wird 30 min bei -50 °C bis -40 °C gerührt. In dieser Zeit wird die Suspension orangebraun und schließlich orangefarben. Das Kältebad wird kurz auf -30 °C erwärmt und dann wieder auf -40 °C gekühlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei -40 °C bis -35 °C entfernt und der Feststoff 1,5 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt **2a** wird als dunkelgelber, pyrophorer Feststoff erhalten, der bei -80 °C gelagert wird.

3. Experimenteller Teil

Ausbeute:

0,330 g (0,49 mmol; 51 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -0,69 [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; 0,54 [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,2$ Hz]

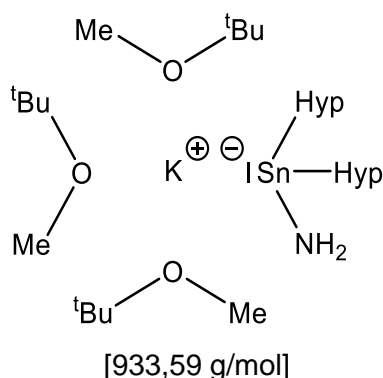
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 5,02 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -132,92 [2 Si, $-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; -6,32 [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$]

Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE (2)



Durchführung:

In einem 50 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **X** (0,582 g; 0,95 mmol) mit **V** (0,112 g; 2,03 mmol) vorgelegt, auf -55 °C gekühlt und kalter MTBE (20 mL) zugegeben. Die trübe, braunschwarze Lösung mit hellgrauem Feststoff wird 3 h bei -50 °C bis -40 °C gerührt. In dieser Zeit wird die Suspension zunächst orangebraun und schließlich orangefarben. Es wird kalter MTBE (20 mL) hinzugefügt, die Suspension in einen 100 mL-Schlenkkolben überführt und erneut kalter MTBE (35 mL) zugegeben. Die orangefarbene Lösung wird mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil gelben Rückstand abgetrennt und im dynamischen Vakuum auf 13 mL eingeeengt. Das Produkt **2** wird über Nacht bei -60 °C in Form von gelben, pyrophoren, lattenförmigen Kristallen erhalten, die isoliert bei -80 °C gelagert werden.

3. Experimenteller Teil

Ausbeute:

0,541 g (0,58 mmol; 61 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -0,67 [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; 0,53 [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,1$ Hz];
1,05 [s, 27 H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 125,2$ Hz]; 3,01 [s, 9 H, $-\text{OCH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 139,9$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 5,10 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 42,6$ Hz]; 27,12 [9 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$];
49,23 [3 C, $-\text{OCH}_3$]; 72,42 [3 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -133,04 [2 Si, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 44,6$ Hz];
-6,34 [6 Si, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 44,0$ Hz]

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149,21 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 57,66 [1 Sn]

IR (CsBr-Platten, FT, 400 – 4000 cm^{-1} , Nujol):

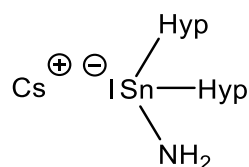
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2895 (sh), 2457 (vw), 2349 (vw), 2057 (vw), 1982 (vw), 1367 (w),
1253 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), [1199 (w), 1175 (vw), 1153 (vw), 1021 (vw), 930(vw):
 $\nu_{\text{s/as}}(\text{C-C})$ (MTBE)], 1087 (vw, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 1071 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ (MTBE)), 835 (vs,
 $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 745 (w), 733 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 724 (w), 679 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 429 (w), 400 (w)

IR (CsBr-Platten, FT, 400 – 5000 cm^{-1} , PFD):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2943 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 2886 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1485 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 1435 (w),
733 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 675 (sh, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 617 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$), 602 (m), 540 (vw),
420 (w)

3. Experimenteller Teil

Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid (3a)



[762,95 g/mol]

Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **X** (0,886 g; 1,44 mmol) mit **VI** (0,239 g; 1,60 mmol) vorgelegt und Ammoniak (15 mL) einkondensiert. Die grauschwarze Suspension wird 25 min bei -50 °C bis -40 °C gerührt. In dieser Zeit wird die Suspension orangebraun und schließlich orangefarben. Das Kältebad wird kurz auf -30 °C erwärmt und dann wieder auf -50 °C gekühlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei -50 °C bis -40 °C entfernt und der Feststoff 1 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt **3a** wird als dunkelgelber, pyrophorer Feststoff erhalten, der bei -80 °C gelagert wird.

Ausbeute:

0,778 g (1,02 mmol; 71 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = $-0,49$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; $0,58$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,3\text{ Hz}$]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = $5,07$ [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{C}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 42,8\text{ Hz}$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

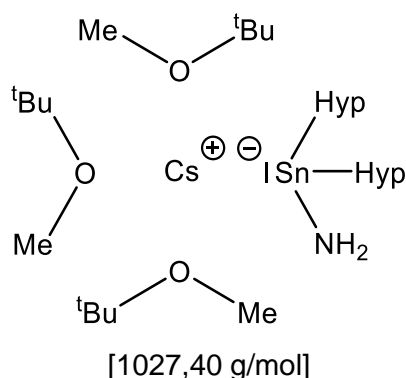
δ (ppm) = $-134,42$ [2 Si, $-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $-6,28$ [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 43,1\text{ Hz}$];

UV-Vis (Toluol):

λ (nm) = 311 (max) ($\epsilon_{\nu} = 5627\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$); 408 (sh) ($\epsilon_{\nu} = 790\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)

3. Experimenteller Teil

Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid · 3 MTBE (3)



Durchführung:

In einem 50 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **X** (0,552 g; 0,90 mmol) mit **VI** (0,139 g; 0,93 mmol) vorgelegt, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE (25 mL) zugegeben. Die trübe, braunschwarze Lösung mit hellgrauem Feststoff wird 7 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10 min im Wasserbad bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. In dieser Zeit wird die Suspension orangebraun. Anschließend wird diese auf 15 mL eingeeengt und über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach 4 h Rühren bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10 min bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird kalter MTBE (25 mL) zugegeben und die orangebraune Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil braunen Rückstand abgetrennt. Im dynamischen Vakuum wird die Lösung auf 8 mL eingeeengt. Das Produkt **3** wird über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von gelben, pyrophoren, rautenförmigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,490 g (0,48 mmol; 53 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-0,50$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; $0,58$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,2$ Hz];
 $1,07$ [s, 27 H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 125,1$ Hz]; $3,04$ [s, 9 H, $-\text{OCH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 139,5$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $5,08$ [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 40,3$ Hz]; $27,15$ [9 C, $-\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$];
 $49,22$ [3 C, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$]; $72,28$ [3 C, $-\text{O}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-134,55$ [2 Si, $-\underline{\text{S}}\text{i}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $-6,28$ [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3]_3$,
 $^1J_{\text{Si-C}} = 43,2$ Hz]

3. Experimenteller Teil

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149,21 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 44,32 [1 \text{ Sn}]$$

IR (CsBr-Platten, FT, 400 – 4000 cm^{-1} , Nujol):

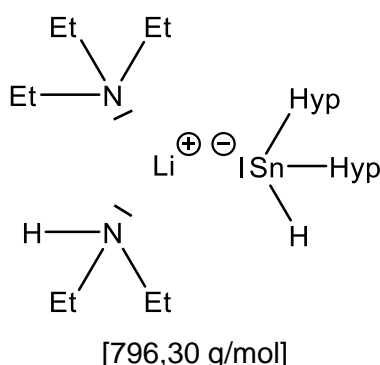
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2895 (sh), 2457 (vw), 2349 (vw), 2057 (vw), 1982 (vw), 1367 (w),
1253 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), [1199 (w), 1175 (vw), 1153 (vw), 1021 (vw), 930(vw):
 $\nu_{\text{s/as}}(\text{C-C})$ (MTBE)], 1087 (vw, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 1071 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ (MTBE)), 835 (vs,
 $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 745 (w), 733 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 724 (w), 679 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 429 (w), 400 (w)

IR (CsBr-Platten, FT, 400 – 5000 cm^{-1} , PFD):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2943 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 2886 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1485 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 1435 (w),
733 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{NH}_2)$), 675 (sh, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 617 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$), 602 (m), 540 (vw),
420 (w)

3.2.2.2 Synthese der Lithium-bis(hypersilyl)stannanide

Lithium-bis(hypersilyl)stannanid · Triethylamin · Diethylamin (4)



Durchführung:

In einem 50 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **X** (0,584 g; 0,95 mmol) mit **VII** (0,106 g; 1,34 mmol) vorgelegt, auf -50 °C gekühlt und kaltes Triethylamin (25 mL) zugegeben. Die braunschwarze Suspension wird 4,5 h bei -50 °C bis -30 °C gerührt, wobei in dieser Zeit eine Farbänderung zu orangebraun auftritt. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt und der verbleibende braungelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan (20 mL) aufgeschlämmt. Die trübe, orangebraune Lösung mit gelbem Feststoff wird bei -60 °C gelagert. Das Produkt **4** wird über Nacht bei -60 °C in Form von hellgelben, rechteckigen Kristallen neben dem gelben Feststoff erhalten. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wird das Gemisch bei -80 °C gelagert.

3. Experimenteller Teil

Ausbeute:

0,374 g (0,47 mmol; 50 % d. Th.) (s. Kapitel 2.6.1)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 0,53 [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,2$ Hz]; 0,76 [t, 9 H, $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 7,2$ Hz]; 0,91 [t, 6 H, $\text{HN}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^1J_{\text{H-C}} = 7,1$ Hz]; 1,31 [s, 1 H, $-\text{Sn}\underline{\text{H}}$, $^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 312,7$ Hz, $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 326,6$ Hz]; 2,23 [qi, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 7,1$ Hz]; 2,34 [q, 4 H, $\text{HN}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^1J_{\text{H-C}} = 7,1$ Hz]

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (155,51 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 1,76 [1 Li]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = 4,17 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$]; 12,16 [3 C, $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]; 14,70 [2 C, $\text{HN}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 46,64 [5 C, $-\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -142,53 [2 Si, $-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; -7,62 [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$]

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149,21 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

δ (ppm) = -501,50 [1 Sn]

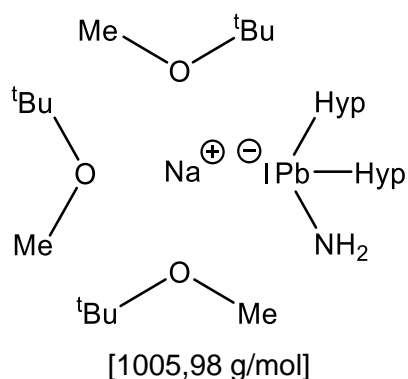
IR (CsBr-Platten, FT, 380 – 4000 cm^{-1} , Nujol):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3273 (vw), 2457 (vw), 2351 (vw), 2286 (vw), 2072 (vw), 1981 (vw), 1773 (s), 1667 (w), 1589 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{Sn-H})$), 1256 (sh, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), [1192 (w), 1150 (vw), 1106 (vw), 1066 (vw), 1046 (vw), 1024 (vw), 1005 (w), 983 (vw), 941 (m), 930 (vw): $\nu_{\text{s/as}}(\text{C-C})$ (Et_2O)], 1131 (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ (Et_2O)), 1088 (w, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 837 (vs, $\delta_{\text{def}}(\text{CH}_3)$), 745 (w), 735 (m), 723 (sh), 681 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$), 577 (m), 548 (m, $\delta_{\text{def}}(\text{Sn-H})$), 490 (vw), 446 (w), 393 (w)

3. Experimenteller Teil

3.2.2.3 Synthese der Alkali-bis(hypersilyl)amidoplumbanide

Natrium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (7)



Durchführung:

In einem 100 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **XI** (0,838 g; 1,19 mmol) mit Natriumamid (0,124 g; 3,18 mmol) vorgelegt, auf $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE (70 mL) zugegeben. Die trübe, dunkelblauschwarze Lösung mit farblosem Feststoff wird 8 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die schließlich orangebraune Suspension wird über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die orangerote Lösung wird mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen, zum Teil hellgelben Rückstand abgetrennt und im dynamischen Vakuum auf 30 mL eingengt. Das Produkt **7** wird über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von dunkelgelben, pyrophoren, rechteckigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,850 g (0,84 mmol; 71 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-0,36$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; $0,57$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 117,8$ Hz];
 $0,97$ [s, 27 H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 125,0$ Hz]; $2,91$ [s, 9 H, $-\text{OCH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 140,1$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

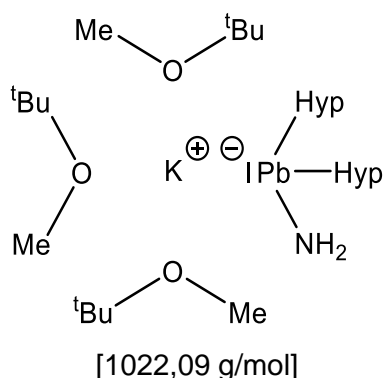
δ (ppm) = $5,78$ [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$]; $26,93$ [9 C, $-\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]; $49,40$ [3 C, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$];
 $73,21$ [3 C, $-\text{O}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-88,58$ [2 Si, $-\underline{\text{S}}\text{i}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $-3,92$ [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3]_3$]

3. Experimenteller Teil

Kalium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (8)



Durchführung:

In einem 100 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **XI** (0,804 g; 1,14 mmol) mit **V** (0,113 g; 2,05 mmol) vorgelegt, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE (60 mL) zugegeben. Die trübe, dunkelblauschwarze Lösung mit hellgrauem Feststoff wird 5 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zur zunächst orangebraunen und schließlich orangefarbenen Suspension wird kalter MTBE (25 mL) hinzugefügt, die orangerote Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil schwarzen Rückstand abgetrennt und im dynamischen Vakuum auf 25 mL eingeeengt. Das Produkt **8** wird über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von dunkelgelben, pyrophoren, lattenförmigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,741 g (0,72 mmol; 63 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-0,42$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 78,1$ Hz]; $0,57$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 118,9$ Hz]; $1,04$ [s, 27 H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 125,0$ Hz]; $2,99$ [s, 9 H, $-\text{OCH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 140,0$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

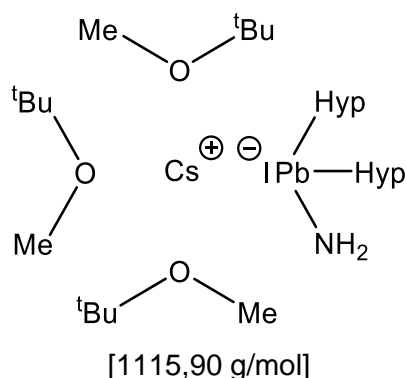
δ (ppm) = $5,80$ [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $27,11$ [9 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]; $49,23$ [3 C, $-\text{OCH}_3$]; $72,48$ [3 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-93,00$ [2 Si, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $-3,11$ [6 Si, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 41,3$ Hz]

3. Experimenteller Teil

Cäsium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid · 3 MTBE (9)



Durchführung:

In einem 100 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **XI** (0,717 g; 1,02 mmol) mit **VI** (0,242 g; 1,62 mmol) vorgelegt, auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kalter MTBE (70 mL) zugegeben. Die trübe, dunkelblauschwarze Lösung mit hellgrauem Feststoff wird 8,5 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. In dieser Zeit wird die Suspension zunächst rotbraun, dann rot und schließlich orangerot. Nach einer Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die orangerote Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom hellgrauen, zum Teil schwarzen Rückstand abgetrennt und im dynamischen Vakuum auf 8 mL eingengt. Das Produkt **9** wird über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von dunkelgelben, pyrophoren, rautenförmigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,579 g (0,52 mmol; 51 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-0,10$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$]; $0,61$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,0$ Hz];
 $1,07$ [s, 27 H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 125,1$ Hz]; $3,04$ [s, 9 H, $-\text{OCH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 139,7$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $5,80$ [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $27,15$ [9 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]; $49,22$ [3 C, $-\text{OCH}_3$];
 $72,29$ [3 C, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]

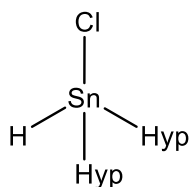
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-99,63$ [2 Si, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $-3,20$ [6 Si, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$,
 $^1J_{\text{Si-C}} = 41,6$ Hz]

3.2.3 Reaktionen von Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden mit Chlorsilanen

3.2.3.1 Reaktion von **3a** mit Trimethylchlorsilan

Chloro-bis(hypersilyl)stannan(IV) (**10**)



[650,48 g/mol]

Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **3a** (0,050 g; 0,07 mmol) vorgelegt, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol (11 mL) zugegeben. Zur trüben, gelborangefarbenen Lösung wird Trimethylchlorsilan (0,03 mL; 0,21 mmol) hinzugefügt und die entstehende orangebraune Lösung 1,5 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Von der schließlich braunen Lösung wird das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum vollständig entfernt. Zum teilweise dunkelbraunen und teilweise farblosen Feststoff wird erneut kaltes Toluol (3 mL) zugegeben und der ausfallende farblose Feststoff sedimentiert. Die überstehende braune Lösung wird abpipettiert und auf 1 mL eingeeengt. Das Produkt **10** wird über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,035 g ($5,4 \cdot 10^{-2}$ mmol; 77 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = 0,39 [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 120,0$ Hz]; 7,47 [s, 1 H, $-\text{Sn}\underline{\text{H}}$, $^1J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 1166,8$ Hz, $^1J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 1222,3$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = 3,19 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-103,51$ [2 Si, $-\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]; $-6,42$ [6 Si, $-\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3$]

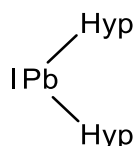
3. Experimenteller Teil

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149,21 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = -7,64 [1 \text{ Sn}]$$

3.2.3.2 Reaktion von 7 mit Trimethylchlorsilan

Bis(hypersilyl)blei (XI)



[702,50 g/mol]

Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkcolben wird unter Lichtausschluss **7** (0,113 g; 0,11 mmol) vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und kaltes Toluol (15 mL) zugegeben. Zur klaren, roten Lösung wird Trimethylchlorsilan (0,04 mL; 0,31 mmol) hinzugefügt, wobei die Lösung direkt dunkelviolet wird. Diese wird 45 min bei -50 °C bis -40 °C gerührt und das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. Es wird *n*-Pentan (10 mL) zugegeben, die dunkelblauviolette Lösung auf 5 mL eingengt und mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Rückstand abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum vollständig entfernt und das Produkt **XI** wird als dunkelblauschwarzer, pyrophorer Feststoff erhalten, der bei -80 °C gelagert wird.

Ausbeute:

0,064 g ($9,1 \cdot 10^{-2}$ mmol; 83 % d. Th.)

Analytik:

^1H -NMR (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 0,52 [s, 54 \text{ H}, -\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3, {}^1J_{\text{H-C}} = 119,7 \text{ Hz}]$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 8,30 [18 \text{ C}, -\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3]$$

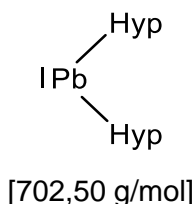
UV-Vis (*n*-Pentan):

$$\lambda \text{ (nm)} = 356 \text{ (max)}; 578 \text{ (max)}; 1056 \text{ (max)}$$

3. Experimenteller Teil

3.2.3.3 Reaktion von **8** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan

Bis(hypersilyl)blei (**XI**)



Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **8** (0,175 g; 0,17 mmol) vorgelegt, auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol (10 mL) zugegeben. Eine Lösung aus *tert*-Butyldimethylchlorsilan (0,047 g; 0,31 mmol) und kaltem Toluol (5 mL) wird hinzugefügt, wobei die rötlich pinkfarbene Lösung raucht und direkt dunkler und trüb wird. Die trübe, dunkelrotpinkfarbene Lösung mit orangefarbenem Feststoff wird 5 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt. In dieser Zeit wird die Lösung dunkelblauviolett und schließlich bleibt ein blauschwarzer Feststoff zurück, der mit *n*-Pentan (10 mL) aufgeschlämmt wird. Die dunkelblaue Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Rückstand abgetrennt. Das Lösungsmittel wird vollständig im dynamischen Vakuum entfernt und das Produkt **XI** wird als dunkelblauschwarzer, pyrophorer Feststoff erhalten, der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.

Ausbeute:

0,083 g ($11,8 \cdot 10^{-2}$ mmol; 70 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = 0,55 [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119,7\text{ Hz}$]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = 8,68 [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_3$]

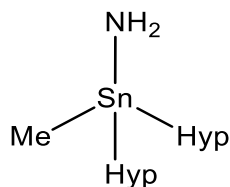
UV-Vis (*n*-Pentan):

λ (nm) = 356 (max); 578 (max); 1056 (max)

3.2.4 Reaktionen von Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden mit Iodmethan

3.2.4.1 Reaktion von 3a mit Iodmethan

Amido-bis(hypersilyl)methylstannan(IV) (11)



[645,08 g/mol]

Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **3a** (0,140 g; 0,18 mmol) vorgelegt, auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und kaltes Toluol (20 mL) zugegeben. Zur klaren, dunkelgelben Lösung wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ Iodmethan (0,015 mL; 0,24 mmol) hinzugefügt, wobei die Lösung hellgelb und trüb wird. Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h im dynamischen Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit *n*-Pentan (15 mL) aufgeschlämmt. Anschließend wird die hellgelbe Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom farblosen Rückstand abgetrennt und das Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt. Der blassgelbe Feststoff wird mit Hexadeuterobenzol (1 mL) versetzt und bei $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach drei Tagen wird das Produkt **11** in Form von farblosen, lattenförmigen Kristallen erhalten, die isoliert bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden.

Ausbeute:

0,040 g ($6,2 \cdot 10^{-2}$ mmol; 35 % d. Th.)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400,31 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $-0,65$ [s, 2 H, $-\text{NH}_2$, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 24$ Hz]; $0,38$ [s, 54 H, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 118,7$ Hz]; $0,84$ [s, 3 H, $-\text{SnCH}_3$, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 34,6$ Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

δ (ppm) = $3,75$ [18 C, $-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$]

3. Experimenteller Teil

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

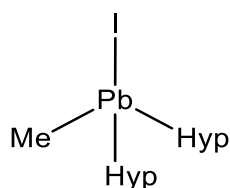
$$\delta \text{ (ppm)} = -110,87 [2 \text{ Si, } -\underline{\text{Si}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3]; -7,23 [6 \text{ Si, } -\text{Si}[\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3]_3]$$

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149,21 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 104,54 [1 \text{ Sn}]$$

3.2.4.2 Reaktion von 7 mit Iodmethan

Bis(hypersilyl)iodomethylplumban(IV) (12)



[844,44 g/mol]

Durchführung:

In einem 25 mL-Schlenkkolben wird unter Lichtausschluss **7** (0,209 g; 0,21 mmol) vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und kaltes Toluol (8 mL) zugegeben. Zur trüben, rotbraunen Lösung wird Iodmethan (0,039 mL; 0,63 mmol) hinzugefügt, wobei die Lösung hellrot und klar wird. Nach 30 min wird die Lösung wieder trüb und rotbraun. Diese wird noch 2,5 h bei -55 °C bis -40 °C gerührt und das Lösungsmittel wird vollständig im dynamischen Vakuum entfernt. Der orangebraune Rückstand wird mit *n*-Pentan (15 mL) aufgeschlämmt. Die rotbraune Lösung mit Hilfe einer G4-Schutzgasfritte vom dunkelgrauen Rückstand abgetrennt, auf 3 mL eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach ca. vier Wochen wird das Produkt **12** neben schwarzem Feststoff in Form von blassgelben, plättchenförmigen Kristallen erhalten. Diese können durch Lösen in *n*-Pentan (5 mL), Filtrieren über eine G4-Schutzgasfritte sowie Einengen auf 3 mL erneut auskristallisieren und somit vom schwarzen Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:

0,056 g ($6,6 \cdot 10^{-2}$ mmol; 32 % d. Th.)

Analytik:

^1H -NMR (400,31 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 0,41 [s, 54 \text{ H, } -\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3, {}^1J_{\text{H-C}} = 118,6 \text{ Hz}]; 1,97 [s, 3 \text{ H, } -\text{PbCH}_3]$$

3. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = 3,73 \text{ [18 C, -Si[Si(\underline{C}H_3)_3]_3]}$$

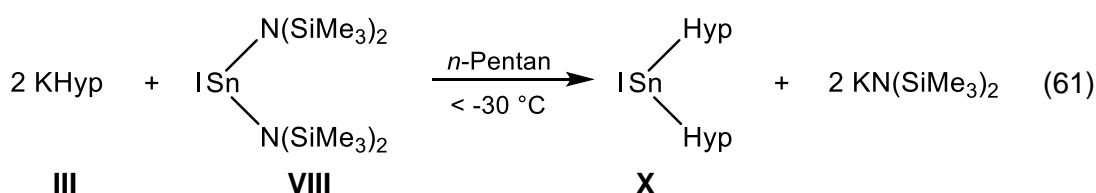
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,46 MHz, C_6D_6 , 25 °C):

$$\delta \text{ (ppm)} = -61,99 \text{ [2 Si, -\underline{S}i[Si(CH_3)_3]_3]; -3,38 [6 Si, -Si[\underline{S}i(CH_3)_3]_3]}$$

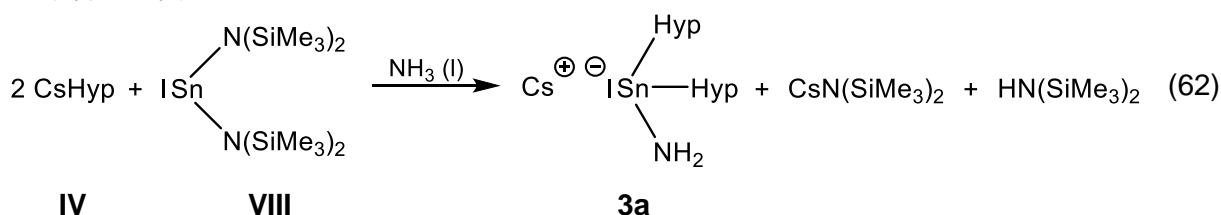
4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war eine alternative, in Hinblick auf die Ausbeute und Reinheit optimierte Methode zur Darstellung von Bis(hypersilyl)zinn (**X**) zu entwickeln. Die bisherige einstufige Synthesevorschrift nach *Klinkhammer et al.*^[3], welche die Umsetzung von basenfreiem Kaliumhypersilanid (**III**) mit Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**VIII**) in *n*-Pentan beschreibt (Gleichung (61)), sollte einem zweistufigen Syntheseweg weichen. Über diese Route sollten Ausbeuten von über 65 % erreicht und die Bildung von schwer abtrennbaren Nebenprodukte vermieden werden.

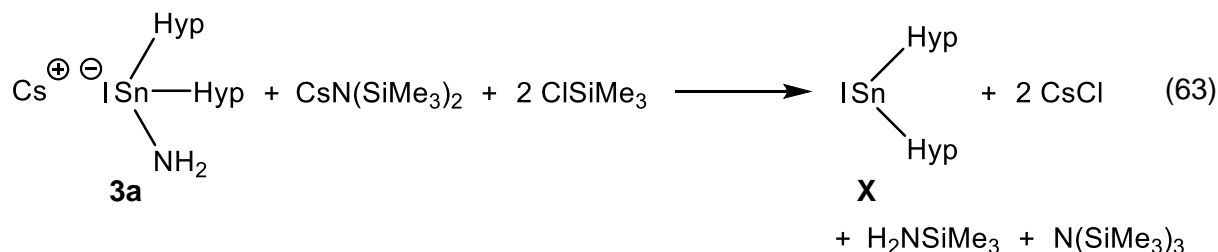


Im ersten Reaktionsschritt der alternativen Darstellungsmethode sollte in einer 2:1-Umsetzung von basenfreiem Cäsiumhypersilanid (**IV**) mit **VIII** in flüssigem Ammoniak zunächst das Ammoniakaddukt **X** · NH₃ und nach anschließender Deprotonierung Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**3a**), Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid und Bis(trimethylsilyl)amin im Verhältnis 1:1:1 entstehen (Gleichung (62)). Letzteres lässt sich unter vermindertem Druck entfernen. Als Prototypen für diesen ersten Reaktionsschritt dienten die nach demselben Reaktionsmechanismus ablaufenden Synthesen von *Gringers*^[70] Kalium-1,1'-bis[bis(trimethylsilyl)silyl]ferrocenyl-amidostannanid und *Peters*^[46] Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid.



Im zweiten Reaktionsschritt sollte das verbliebene Gemisch aus **3a** und Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid mit zwei Äquivalenten Trimethylchlorsilan zum Stannylen **X**, Tris(trimethylsilyl)amid, Trimethylsilylamid und zwei Äquivalenten Cäsiumchlorid reagieren (Gleichung (63)). Zur Isolierung von **X** sollte Cäsiumchlorid durch Filtration und die beiden Amide unter vermindertem Druck entfernt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick



Bereits die erste Stufe der neuartigen Syntheseroute wies entgegen der Erwartung ein etwas anderes Ergebnis auf. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten zum einen die erhöhte Bildung von Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid im Verhältnis zum Stannanid **3a** (1,4 : 1) und zum anderen die unerwartete Entstehung von Hypersilan in einer nicht vernachlässigbaren Menge (**3a** : Hypersilan = 1 : 0,6). Insgesamt ergab sich ein verringerter Anteil an **3a**, was den ersten Reaktionsschritt der alternativen, zweistufigen Syntheseroute bereits ineffizient erscheinen ließ.

Der Versuch, über die Verwendung von Kaliumhypersilanid (**III**) in der analogen Reaktion das homologe Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid (**2a**) im erwarteten 1:1-Verhältnis zu erhalten, scheiterte ebenfalls und lieferte ein ähnliches Ergebnis mit erhöhten Verhältnissen von **2a** zu Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (1 : 1,2) und von **2a** zu Hypersilan (1 : 0,8) auf. Unter vermindertem Druck lässt sich das Hypersilan ebenso wie das Bis(trimethylsilyl)amin weitestgehend entfernen.

Bei beiden Umsetzungen ist auf die Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Temperaturen unterhalb von -30 °C und die Beendigung der Reaktion nach einer bestimmten Zeit zu achten, um die Bildung noch größerer Mengen an Kalium-bis(trimethylsilyl)amid und Hypersilan zu verhindern.

Der direkte Vergleich zwischen den beiden Umsetzungen zeigt, dass bezogen auf das jeweilige Amidostannanid weniger Kalium-bis(trimethylsilyl)amid als Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid entstanden ist (1 : 1,2 vs. 1 : 1,4). Aus diesem Grund wurde für die Reaktion mit Trimethylchlorsilan das kaliumhaltige Gemisch verwendet.

NMR-spektroskopische Untersuchungen des daraus erhaltenen Rückstands zeigten jedoch, dass eine große Anzahl verschiedener, weitestgehend nicht identifizierter Produkte entstanden ist. Außer nicht vollständig umgesetzten Verbindungen aus dem eingesetzten Gemisch und überschüssigem Trimethylchlorsilan konnte nur eine weitere Verbindung eindeutig identifiziert werden: Chloro-bis(hypersilyl)stannan(IV) (**10**).

Dieses Ergebnis macht deutlich, dass auch die zweite Stufe der neuartigen Syntheseroute nicht wie zuvor angenommen abläuft. Die eigentlich erwarteten Produkte, darunter vor allem das Stannan **X** (s.o.), werden nicht erhalten. Stattdessen ist die Bildung einer völlig anderen Verbindung zu beobachten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die von der Erwartung abweichenden Resultate sowohl im ersten als auch im zweiten Reaktionsschritt machen unmissverständlich klar, dass die angedachte zweistufige Methode zur Darstellung von **X** definitiv keine Alternative zur bisherigen darstellt. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen hierzu eingestellt.

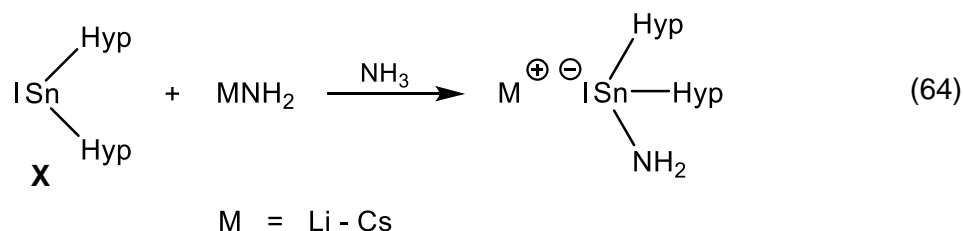
Aufgrund der Vermutung, dass die noch im Gemisch vorhandenen Verbindungen Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid, Hypersilan und Bis(trimethylsilyl)amid Nebenreaktionen eingegangen sind, die zu den zahlreichen, nicht identifizierbaren Produkten geführt haben könnten, kam der Gedanke auf, dass die Umsetzung des reinen Amidostannanids mit Trimethylchlorsilan womöglich nur eine einzige, eindeutig identifizierbare Verbindung liefern könnte. Hierfür wurde die Isolierung des Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanids angestrebt. Es wurden verschiedene Ansätze durchgeführt, um eine möglichst gute Abtrennung der vorhandenen Nebenprodukte vom Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanid zu erzielen. Während die Versuche, die Isolierung durch Zentrifugation oder Filtration mit und ohne Kieselgur in verschiedenen Lösungsmitteln zu erreichen, scheiterten, war die fraktionierte Kristallisation in MTBE mit vorheriger Filtration über Kieselgur erfolgreich. Die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide wurden erstmals als isolierte, kristalline Verbindungen mit drei koordinierten Molekülen MTBE erhalten: $[K(MTBE)_3][SnHyp_2NH_2]$ (**2**) und $[Cs(MTBE)_3][SnHyp_2NH_2]$ (**3**).

Der enorme Aufwand durch die vielen Schritte in der Aufarbeitung und der massive Ausbeuteverlust durch die hohen Mengen an entstehenden Nebenprodukten sowie durch den Aufreinigungsprozess machen diese Darstellung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide (Methode **A**) zu einer sehr ineffizienten Methode. Als Vertreter für eine kaum erforschte Verbindungsklasse erschienen weitere Untersuchungen dieser Verbindungen als wichtiger Beitrag zur Grundlagenforschung jedoch besonders interessant. Aus diesem Grund war das erste der neu gesteckten Ziele dieser Arbeit eine optimierte Darstellungsmethode der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide zu entwickeln.

Mit der Vorstellung, dass keine schwer abtrennbaren Nebenprodukte in hohen Mengen bei der Synthese entstehen dürfen, welche die Ausbeute verringern und nur mit großem Aufwand vom Produkt entfernbar sind, kam die Idee, die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in einer einfachen Additionsreaktion durch die Umsetzung von **X** mit einem Alkalimetallamid (MNH_2) darzustellen. Wegen der schlechten Löslichkeit der Alkalimetallamide in den meisten organischen, aprotischen Lösungsmitteln, aber der besseren Löslichkeit in flüssigem

4. Zusammenfassung und Ausblick

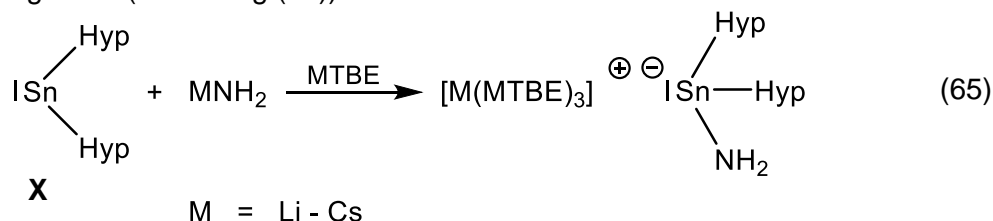
Ammoniak war die erste alternative Darstellungsmethode die Umsetzung von **X** mit einem Alkalimetallamid in flüssigem Ammoniak (Methode **B**) (Gleichung (64)).



Die Umsetzungen mit Kaliumamid (**V**) bzw. Cäsiumamid (**VI**) lieferten die bereits bekannten Verbindungen **2a** bzw. **3a** in Form von dunkelgelben, pyrophoren Feststoffen mit Ausbeuten von 51 % bzw. 71 %. Die unerwartet niedrigen Ausbeuten ergeben sich aus einem relativ hohen Anteil an Hypersilan (29 % bzw. 23 %) als Verunreinigung. Dessen Bildung rührt offenbar von der Acidität des flüssigen Ammoniaks her. Die Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise die Vermeidung eines Überschusses des Stannylens **X**, Temperaturen unterhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Beendigung der Reaktion bei vollständiger Farbänderung, ist dabei entscheidend für den Erfolg dieser Methode. Andernfalls kann es zur Bildung unerwünschter, schwerflüchtiger Nebenprodukte kommen.

Die Charakterisierung der beiden Verbindungen **2a** und **3a** erfolgte mit Hilfe der NMR- und UV/VIS-Spektroskopie.

Aufgrund der größeren Mengen an gebildetem Hypersilan bei Methode **B** und der Tatsache, dass die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in MTBE auskristallisieren (s.o.), wurde als eine weitere Syntheseroute die Umsetzung von **X** mit einem Alkalimetallamid in MTBE (Methode **C**) durchgeführt (Gleichung (65)).



Während aus den Umsetzungen des Stannylens **X** mit Natrium-, Kalium- bzw. Cäsiumamid in MTBE die dreifach MTBE-koodinierten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden $[\text{M}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$ mit M = Na (**1**), K (**2**), Cs (**3**) in kristalliner Form mit Ausbeuten von 69 %, 61 % und 53 % erhalten wurden, scheiterten alle Versuche mit Lithiumamid. Sogar der Zusatz von stark koordinierenden Liganden wie dem zweizähnigen Chelatbildner TMEDA oder dem stark koordinierenden Kronenether [12]Krone-4 führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Denn selbst nach langer Reaktionszeit konnte nur eine minimale Umsetzung NMR-

4. Zusammenfassung und Ausblick

spektroskopisch festgestellt werden. Zudem blieb die Kristallisation vom erwarteten $[\text{Li}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$ o. Ä. aus.

Entgegen der Erwartung liegen die Ausbeuten dieser Methode nicht bei über 90 %, sondern bei 53 % bis 69 %. Als Grund hierfür kann u.a. die schlechte Löslichkeit der Alkalimetallamide in MTBE angesehen werden.

Eine direkte Gegenüberstellung der drei Methoden zeigt, dass Methode **C** die bislang beste Darstellungsmethode für die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide ist. Sie liefert verglichen mit den anderen Methoden gute Ausbeuten des hochreinen, MTBE-haltigen, kristallinen Produkts in relativ kurzer Zeit.

Die Charakterisierung der kristallinen Verbindungen **1**, **2** und **3** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallographie. Zusätzlich wurde von **1** noch ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen.

Einkristallstrukturanalysen der gelben Kristalle von **1**, **2** und **3** lieferten die in den Abbildungen 160, 161 und 162 dargestellten Molekülstrukturen. Aufgrund des raumbeanspruchenden freien Elektronenpaares weist jede von ihnen ein trigonal pyramidales Stannanidanion auf, dessen negativer Ladungsschwerpunkt wegen der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zu der des Zinns entlang der Zinn-Stickstoff-Achse etwas in Richtung der NH_2 -Gruppe verschoben ist. Dadurch ist das Alkalimetallkation mit den drei koordinierten Molekülen MTBE diesem Substituenten räumlich zugewandt.

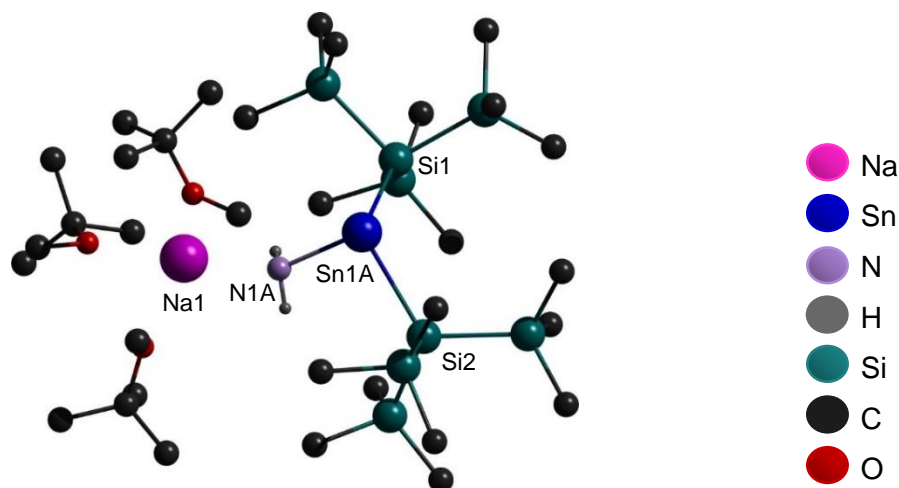


Abbildung 160: Molekülstruktur von Verbindung **1**

4. Zusammenfassung und Ausblick

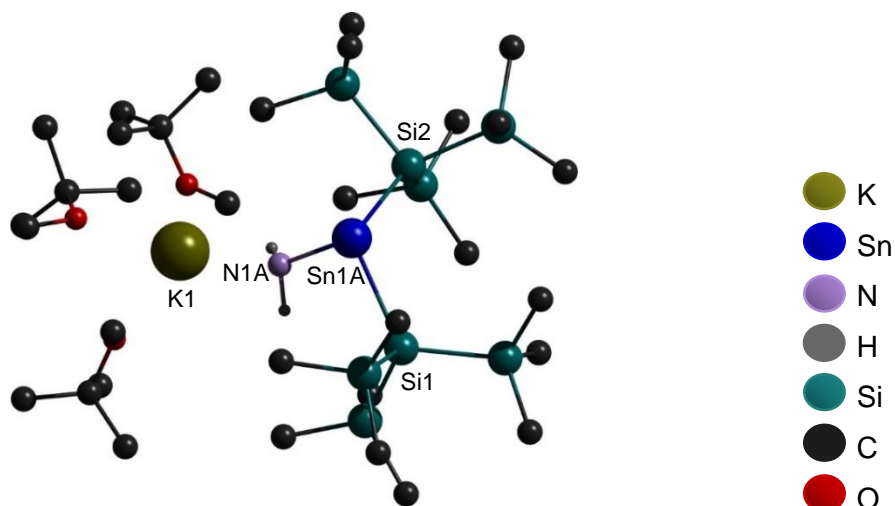


Abbildung 161: Molekülstruktur von Verbindung 2

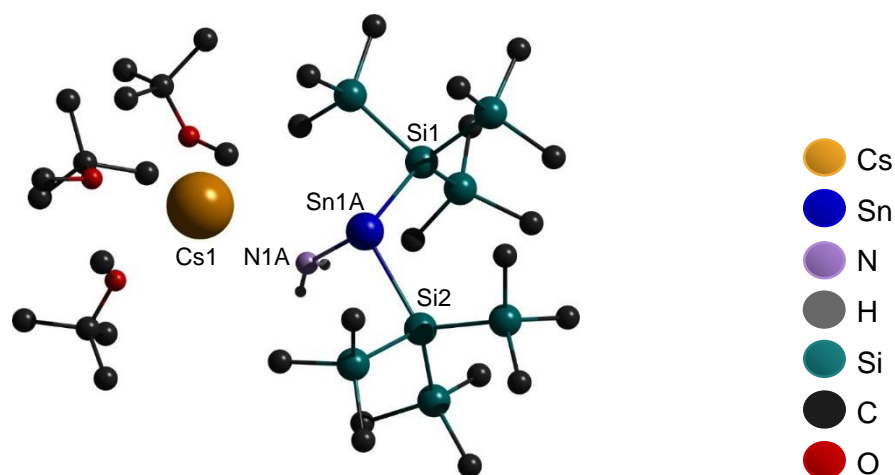


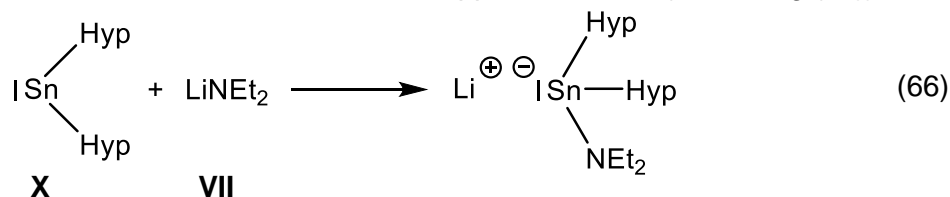
Abbildung 162: Molekülstruktur von Verbindung 3

Bei den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden handelt es sich um pyrophore Verbindungen, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol oder Toluol gut löslich sind. In kristalliner Form sind sie bei tiefen Temperaturen unterhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ langzeitstabil, bei Raumtemperatur tritt hingegen bereits nach einem Tag eine deutliche Farbänderung auf. Die Lösungen der Stannanide in Hexadeuterobenzol zeigen nach Lagerung bei Raumtemperatur bereits nach einem Tag eine beginnende Zersetzung.

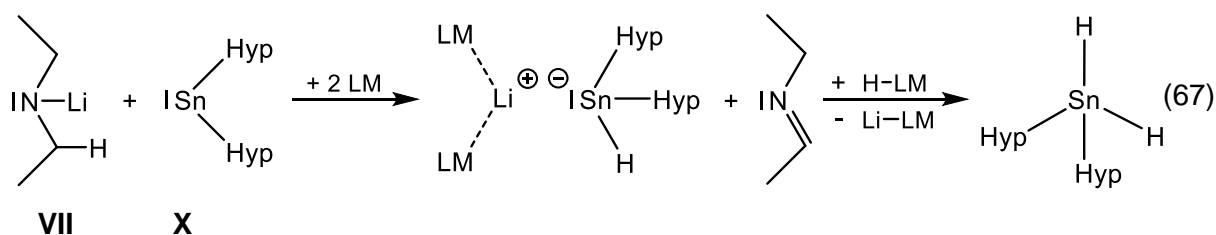
Nachdem es gelungen war, Bis(hypersilyl)amidostannanide der schweren Alkalimetalle Natrium, Kalium und Cäsium in guten Ausbeuten zugänglich zu machen, der Zugang zum entsprechenden Lithiumderivat auf analogem Wege jedoch verwehrt blieb, wurden abschließend Versuche unternommen, durch Ersatz von Lithiumamid durch das erheblich besser in organischen Solventien lösliche Lithiumdiethylamid, auch ein verwandtes

4. Zusammenfassung und Ausblick

Lithiumderivat zu synthetisieren. Durch die Addition von Lithiumdiethylamid (**VII**) an **X** sollte dieses Lithiumderivat eine NEt_2^- anstelle einer NH_2^- -Gruppe aufweisen. (Gleichung (66)).



Hierzu wurden Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Triethylamin, Diethylether, MTBE und Toluol) durchgeführt, wobei in allen Fällen vorwiegend die Bildung von Lithiumbis(hypersilyl)stannanid ($\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$) und Bis(hypersilyl)stannan(IV) (H_2SnHyp_2) beobachtet wurde und nur in geringeren Maße das gewünschte Produkt Lithiumbis(hypersilyl)-(diethylamido)stannanid ($\text{Li}[\text{SnHyp}_2\text{NEt}_2]$) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Als Grund hierfür kann eine konkurrierende β -Hydrid-Eliminierung an LiNEt_2 angenommen werden, die zunächst zu $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ und anschließend durch die teilweise Protonierung des Stannanids zum Stannan H_2SnHyp_2 führt (Gleichung (67)).



Zusätzlich zum NMR-spektroskopischen Nachweis konnte die Existenz von $\text{Li}[\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ an aus Triethylamin bzw. Diethylether erhaltenen hellgelben Kristallen des Solvats $[\text{Li}(\text{NEt}_3)(\text{HNEt}_2)][\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ (**4**) bzw. $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Sn}(\text{H})\text{Hyp}_2]$ (**4a**) röntgenkristallographisch belegt werden. Die Molekülstrukturen der jeweils aus *n*-Pentan erhaltenen Verbindungen **4** und **4a** werden in den Abbildungen 163 und 164 dargestellt.

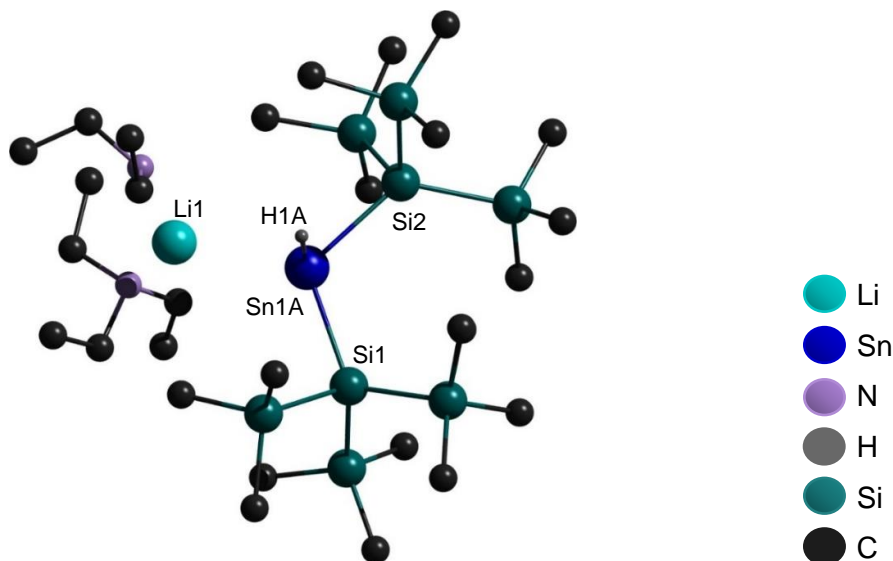


Abbildung 163: Molekülstruktur von Verbindung **4**

4. Zusammenfassung und Ausblick

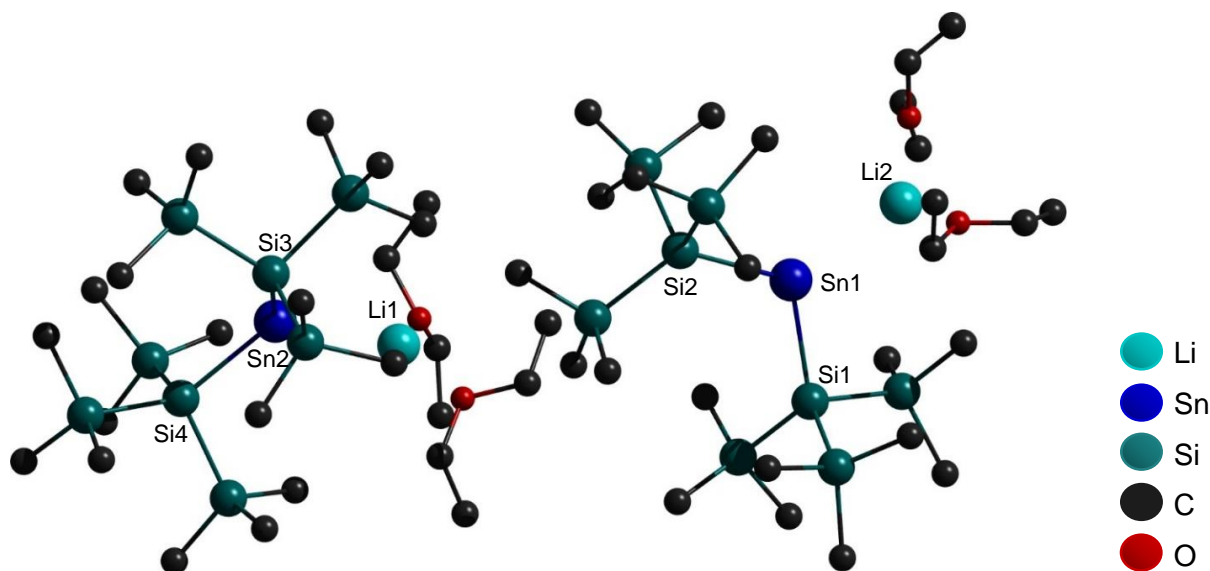


Abbildung 164: Molekülstruktur von Verbindung **4a**

Die Verbindung **4a** wurde bereits 2003 durch *Franzen*^[47] synthetisiert. Er erhielt sie aus der Umsetzung des Stannylens **X** mit *tert*-Butyllithium in Diethylether, auch hier als Folge einer unerwarteten β -Hydrid-Eliminierung.

Zur Charakterisierung von Verbindung **4** wurden zusätzlich noch IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Auch aus MTBE wurden farblose Einkristalle erhalten. Jedoch zeigte die röntgenkristallographische Untersuchung, dass es sich hierbei um das entsprechende Kaliumderivat $[K(MTBE)_3][Sn(H)Hyp_2]$ (**5**) (Abbildung 165) handelte, wobei die Herkunft der Kaliumkationen vermutlich auf das nicht komplett umgesetzte Edukt **III** oder das unvollständig entfernte Nebenprodukt Kalium-bis(trimethylsilyl)amid aus der Synthese von **X** zurück zu führen ist.

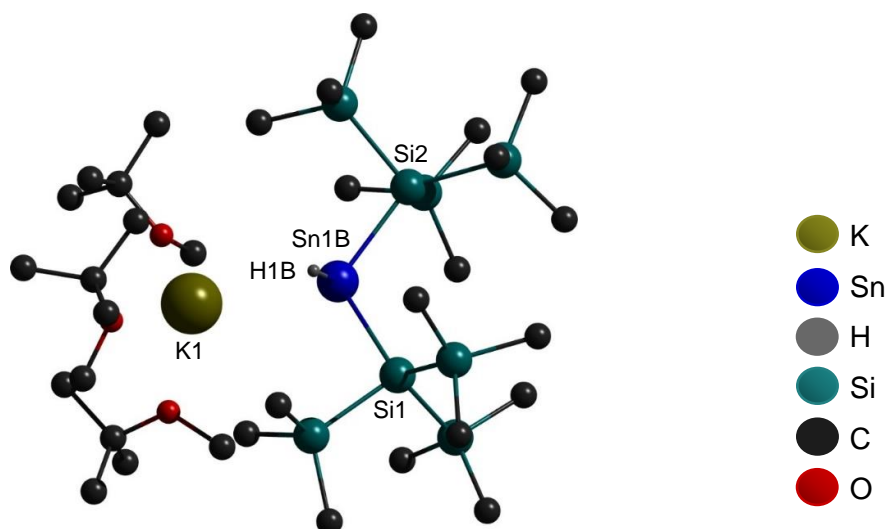


Abbildung 165: Molekülstruktur von Verbindung **5**

4. Zusammenfassung und Ausblick

In einem weiteren Versuch sollte bei der Umsetzung von **X** mit **VII** in Diethylether durch den Zusatz von [12]Krone-4 das Lithiumkation vollständig vom Diethylamid anion separiert werden, um die Nucleophilie des Anions zu steigern, so dass bevorzugt nur die Addition anstelle der β -Hydrid-Eliminierung stattfinden sollte. Die nach dieser Umsetzung schließlich aus Benzol erhaltenen gelben Kristalle wiesen allerdings eine erneut unerwartete Molekülstruktur auf (Abbildung 166). Anstelle des erwarteten Kronenether-Solvats von $\text{Li}[\text{Sn}(\text{NEt}_2)\text{Hyp}_2]$ wurde das entsprechende Ethoxystannanid $[\text{Li}([\text{12}]\text{-Krone-4})][\text{Sn}(\text{OEt})\text{Hyp}_2]$ (**6**) isoliert. Dies kann auf eine Etherspaltung mit anschließender Addition des Ethanolat anions am Stannylen **X** zurückgeführt werden (Gleichung (68)). Grund hierfür ist möglicherweise die starke Koordination von [12]Krone-4 am Lithiumkation, aus der solvensgetrennte Ionen resultieren, so dass nicht nur die Lewis-Basizität, sondern auch die Brønsted-Basizität des Diethylamid anions zugenommen hat, was zunächst zu einer Deprotonierung und schließlich zu einer Spaltung des Diethylethers geführt hat.

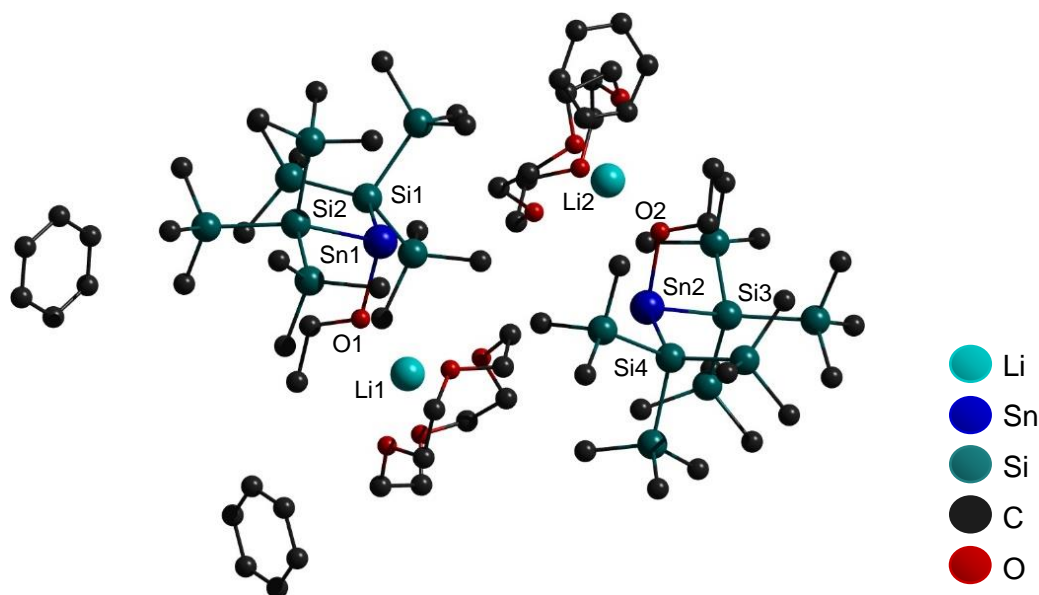
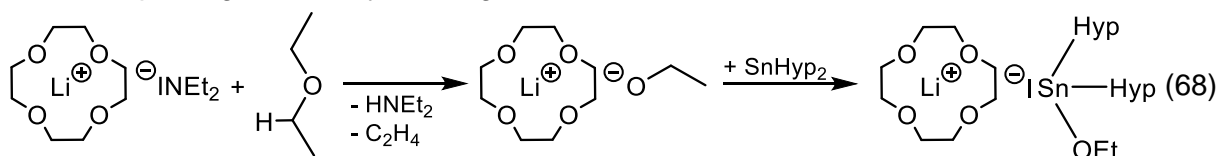


Abbildung 166: Molekülstruktur von Verbindung **6**

Zur Vermeidung der β -Hydrid-Eliminierung bei der geplanten Addition von einem Lithiumamid LiNR_2 ($\text{R} \neq \text{H}$) an **X** wurde in einer weiteren Versuchsreihe ein Reagenz eingesetzt, das keine β -ständigen Wasserstoffatome besitzt: Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP). Sowohl in *n*-Pentan als auch in Diethylether fand allerdings nur die Protonierung des LiTMP statt, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Zusätzlich wurde bei der Umsetzung in Diethylether nach einiger Zeit die Bildung von $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Sn}(\text{OEt})\text{Hyp}_2]$ (**6a**) in Form hellgelber Kristalle beobachtet, welche erneut auf eine vorherige Etherspaltung durch die Deprotonierung

4. Zusammenfassung und Ausblick

des Diethylethers zurückgeführt werden kann (Gleichung (69)). Die Molekülstruktur von Verbindung **6a** ist Abbildung 167 dargestellt.

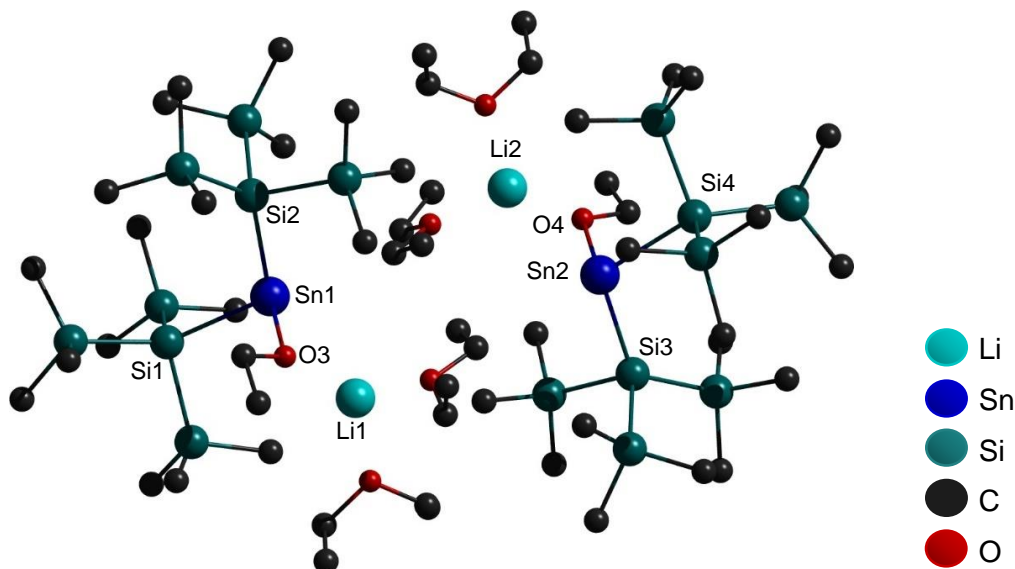
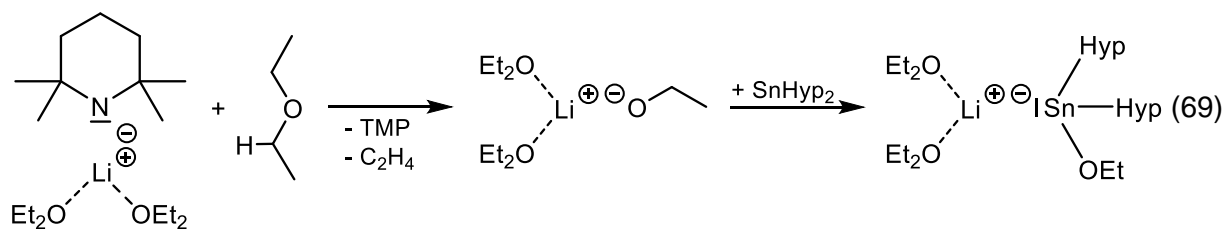


Abbildung 167: Molekülstruktur von Verbindung **6a**

LiTMP hat hier als sehr sperrige Base nicht als Nucleophil, sondern stets als Brønsted-Base fungiert und demzufolge den schwach CH-aciden Diethylether deprotoniert.

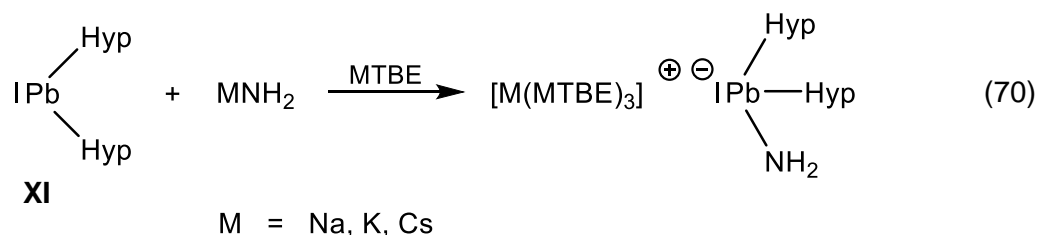
Die Molekülstrukturen der Verbindungen **4**, **4a**, **5**, **6** und **6a** weisen wie die Verbindungen **1**, **2** und **3** erwartungsgemäß ein trigonal pyramidales Stannanidanion auf. Ähnlich zu den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannaniden ist bei den Stannanidanionen mit der am Zinn gebundenen Ethoxygruppe (**6** und **6a**) der negative Ladungsschwerpunkt wegen der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zu der des Zinns entlang der Zinn-Sauerstoff-Achse etwas in Richtung der Ethoxy-Gruppe verschoben und deshalb das Lithiumkation dieser räumlich zugewandt. Anders ist es bei den Stannanidanionen mit dem am Zinn gebundenen Wasserstoffatom (**4**, **4a** und **5**). Da der Unterschied der Elektronegativitäten von Zinn und Wasserstoff geringer ist, bleibt der negative Ladungsschwerpunkt weitestgehend am Zinnatom lokalisiert und das Kation ist zu keinem der Substituenten hin verlagert.

Die nicht zu vernachlässigende Bedeutung der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide für die Grundlagenforschung lässt sich ebenso auf die analoge Verbindungsklasse mit dem

4. Zusammenfassung und Ausblick

schwersten Tetrel Blei übertragen. Aus diesem Grund wurden die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide synthetisiert und NMR-spektroskopisch sowie röntgenkristallographisch charakterisiert.

Erstmalig literaturbekannt wurden Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide durch *Peters*^[46] in Form des Kaliumplumbanids $[K([18]\text{Krone-6})][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$, welches im Gegensatz zu $K[\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$ ^[46] nicht nur NMR-spektroskopisch, sondern auch röntgenkristallographisch analysiert wurde. Während dieses Plumbanid über Methode **A**, also durch die Umsetzung des Silanids **III** mit Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**IX**) in flüssigem Ammoniak erhalten wurde, wurde für die Synthese der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide in dieser Arbeit die verbesserte Methode **C** gewählt. Es wurden demnach durch die Umsetzungen von Bis(hypersilyl)blei (**XI**) mit Natrium-, Kalium- bzw. Cäsiumamid in MTBE die dreifach MTBE-koodinierten Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide $[\text{M}(\text{MTBE})_3][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$ mit $\text{M} = \text{Na}$ (**7**), K (**8**), Cs (**9**) (Gleichung (70)) in kristalliner Form mit ähnlichen Ausbeuten wie die Stannanide, 71 %, 63 % und 51 %, erhalten. Wegen der gescheiterten Synthese des Lithiumstannanids wurde direkt auf einen Syntheseversuch des Lithiumplumbanids verzichtet.



Einkristallstrukturanalysen der dunkelgelben Kristalle von **7**, **8** und **9** lieferten die in den Abbildungen 168, 169 und 170 dargestellten Molekülstrukturen, die jeweils isotyp zu den leichteren Zinnhomologen sind. Im trigonal pyramidalen Plumbanidanion ist der negative Ladungsschwerpunkt wieder wegen der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zu der des Bleis entlang der Blei-Stickstoff-Achse etwas in Richtung der NH_2 -Gruppe hin verschoben, wodurch das Alkalimetallkation mit den drei koordinierten Molekülen MTBE diesem Substituenten räumlich zugewandt ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

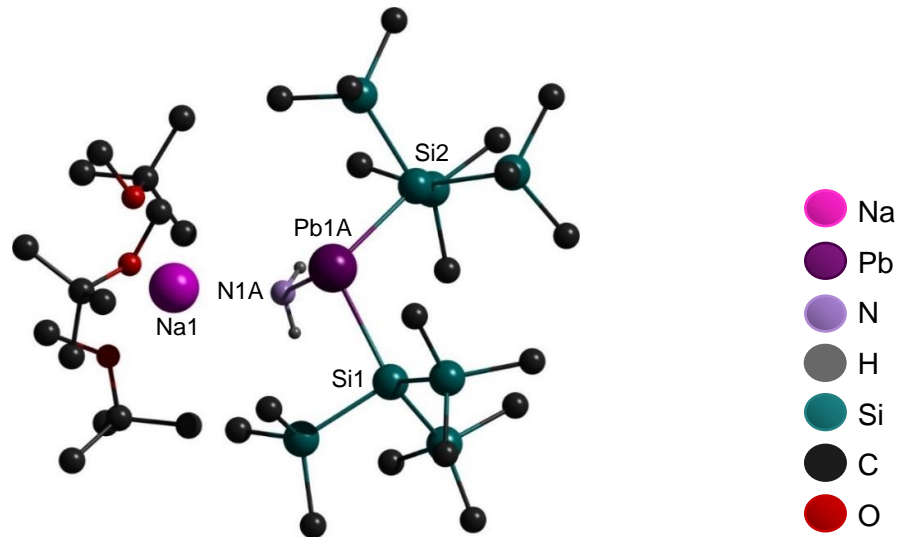


Abbildung 168: Molekülstruktur von Verbindung 7

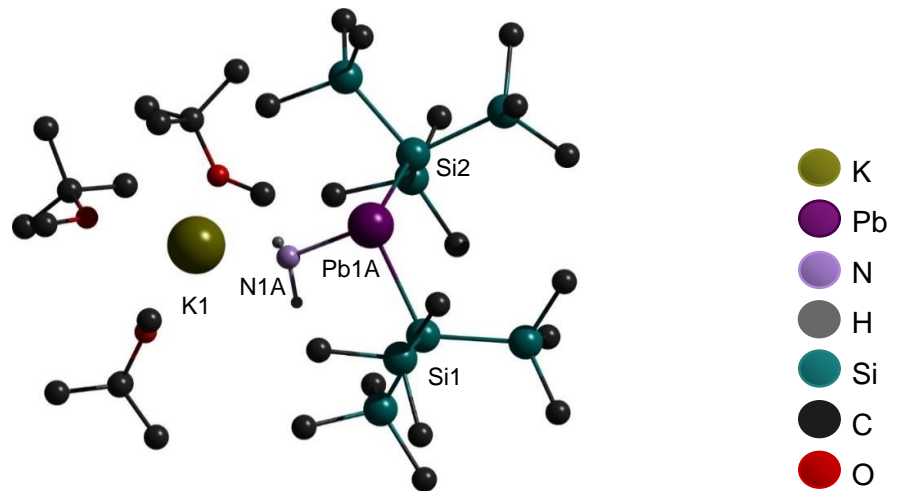


Abbildung 169: Molekülstruktur von Verbindung 8

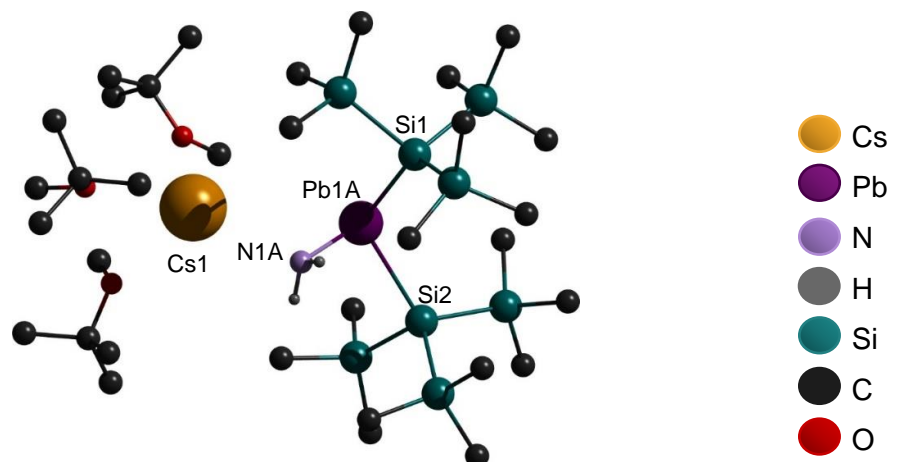


Abbildung 170: Molekülstruktur von Verbindung 9

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanide sind ebenfalls pyrophore Verbindungen, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol oder Toluol gut löslich sind. In kristalliner Form sind sie bei tiefen Temperaturen unterhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ langzeitstabil, bei Raumtemperatur ist schon nach wenigen Minuten eine deutliche Farbänderung sichtbar. Die Lösungen der Plumbanide in Hexadeuterobenzol zeigen bei Lagerung bei Raumtemperatur eine schnelle Zersetzung, so dass die Aufnahme aussagekräftiger IR- und UV/VIS-Spektren nicht möglich ist.

Nachdem die Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide in reiner Form über Methode **C** erhalten worden waren, konnte durch die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in Toluol untersucht werden, inwiefern die ursprünglich geplante Reaktion zum Stannylene **X** (s.o.) tatsächlich stattfinden würde.

Entgegen der Erwartung entstand bei diesen Umsetzungen nicht **X**, sondern das bereits zuvor auch im Gemisch (s.o.) beobachtete Stannan ClSn(H)Hyp_2 (**10**) mit einer Ausbeute von 77 % sowie Cäsiumchlorid und Bis(trimethylsilyl)amin (Gleichung (71)). Die Identifizierung von **10** erfolgte über NMR-spektroskopische sowie röntgenkristallographische Analysen der isolierten farblosen Kristalle. In Abbildung 171 ist die erhaltene Molekülstruktur von **10** dargestellt, das aufgrund der beiden sperrigen Hypersilylgruppen eine nur annähernd tetraedrische Geometrie aufweist.

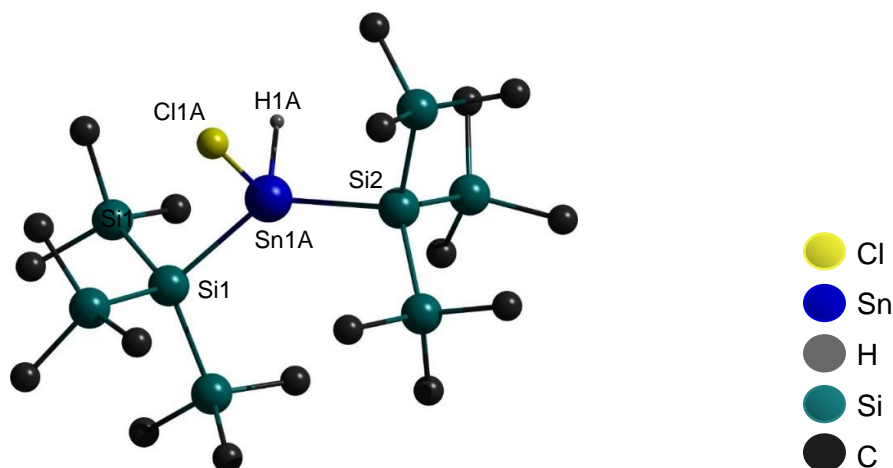
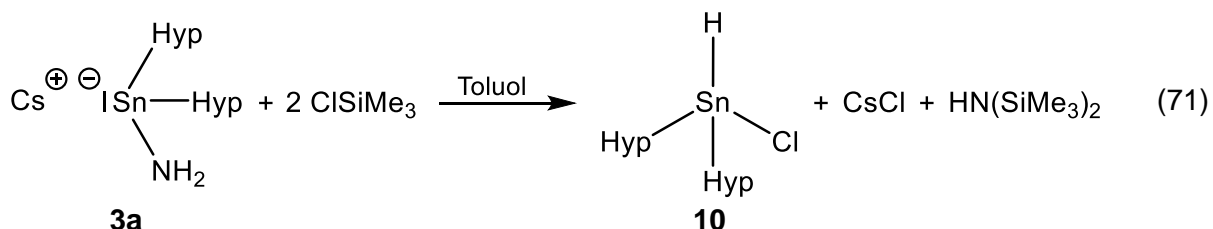
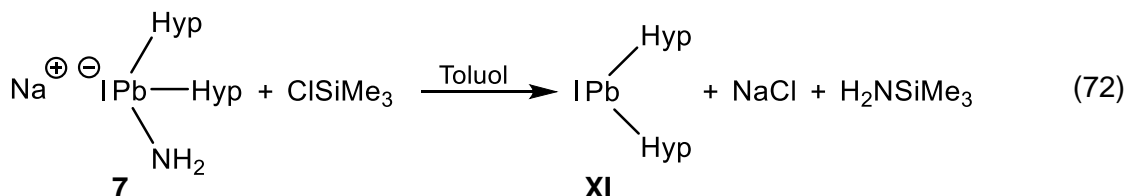


Abbildung 171: Molekülstruktur von Verbindung **10**

4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Umsetzung von einem Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidoplumbanid mit Trimethylchlorsilan in Toluol sollte ermittelt werden, ob eine gleichartige Reaktion und somit das analoge Produkt auftreten oder möglicherweise das ursprünglich erwartete Plumbylen **XI** entsteht (Gleichung (72)). NMR- wie auch UV/VIS-spektroskopische Analysen zeigten, dass tatsächlich **XI** erhalten wurde.



Über die Reaktionen der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide mit dem einfachen Trimethylchlorsilan hinaus wurde noch der Einfluss des sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyldimethylchlorsilans auf das Reaktionsverhalten untersucht.

Aufgrund der geringeren Reaktivität des sperrigeren Chlorsilans war bei tiefen Temperaturen nur eine minimale Umsetzung mit **3a** zu beobachten. Es konnten dabei wiederum geringe Mengen von Verbindung **10** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Wesentlichen wurde jedoch die Kristallisation eines dimeren Toluolsolvats von **3a** beobachtet (Abbildung 172). Wegen der mangelnden Qualität der erhaltenen Kristalle, konnte dessen Molekülstruktur allerdings nicht mit der sonst üblichen Genauigkeit bestimmt werden.

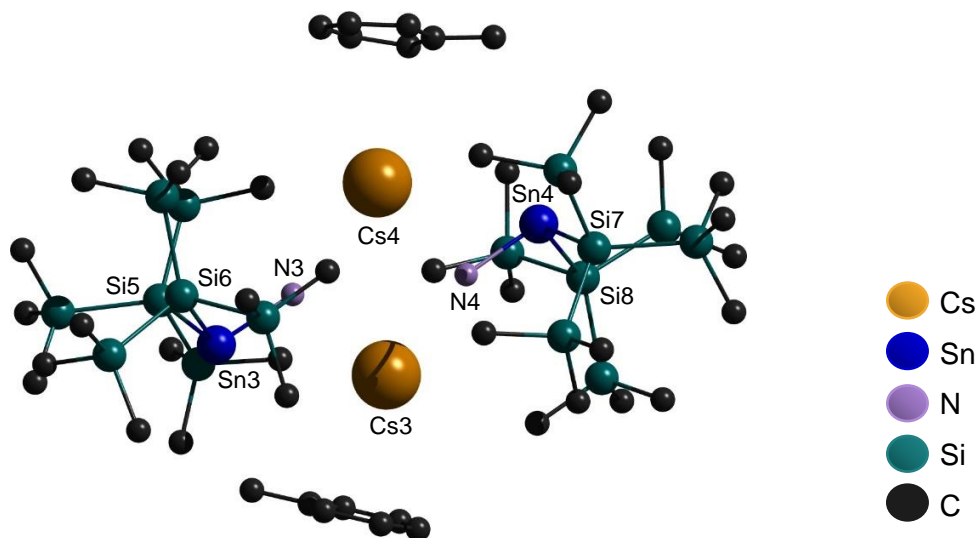
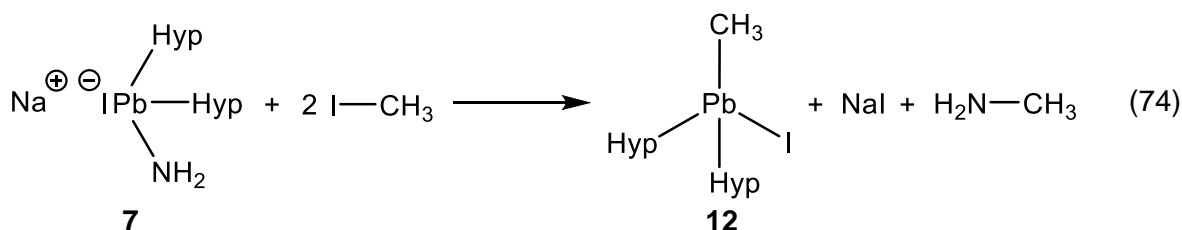
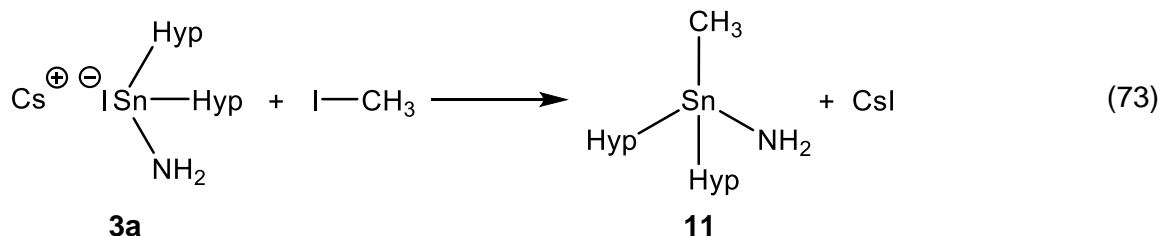


Abbildung 172: Molekülstruktur des dimeren Toluolsolvats von **3a**

Ähnlich zur Umsetzung des Stannanids mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan zeigte die des Plumbanids **8** bei tiefen Temperaturen anfänglich keine Reaktion. Erst bei einer Temperaturerhöhung auf Raumtemperatur konnte sowohl optisch und als auch NMR- sowie UV/VIS-spektroskopisch die Bildung von **XI** nachgewiesen werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Für weitere Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide wurden noch Umsetzungen von **3a** sowie von **7** mit Iodmethan in Toluol durchgeführt. Aus dem Stannanid bildet sich das Stannan MeSnHyp₂NH₂ (**11**) (Gleichung (73)) mit einer Ausbeute von 35 % bzw. aus dem Plumbanid das Plumban IPbHyp₂Me (**12**) (Gleichung (74)) mit einer Ausbeute von 32 %. Diese wurden NMR-spektroskopisch und röntgenkristallographisch nachgewiesen.



Die Einkristallstrukturanalysen eines aus Hexadeuterobenzol erhaltenen farblosen Kristalls von Verbindung **11** und eines aus *n*-Pentan erhaltenen blassgelben Kristalls von Verbindung **12** lieferten die in den Abbildungen 173 und 174 dargestellten Molekülstrukturen, welche wegen der beiden sperrigen Hypersilylgruppen wieder nur eine annähernd tetraedrische Geometrie aufweisen. Verbindung **12** wurde bereits 2010 durch Becker^[38] aus der Umsetzung von **XI** mit Iodmethan erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert.

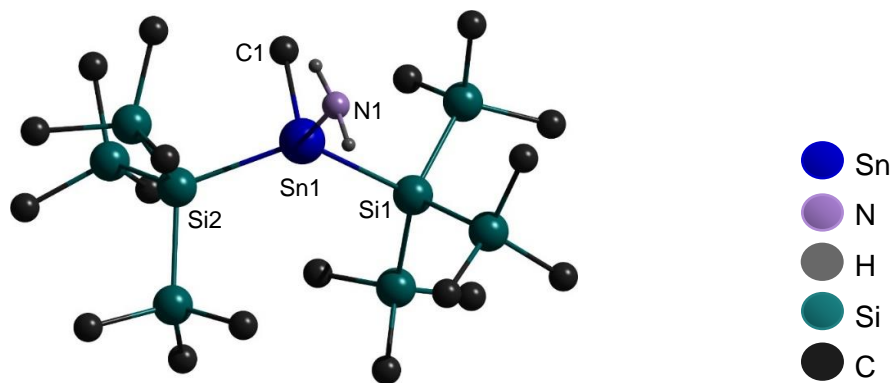


Abbildung 173: Molekülstruktur von Verbindung **11**

4. Zusammenfassung und Ausblick

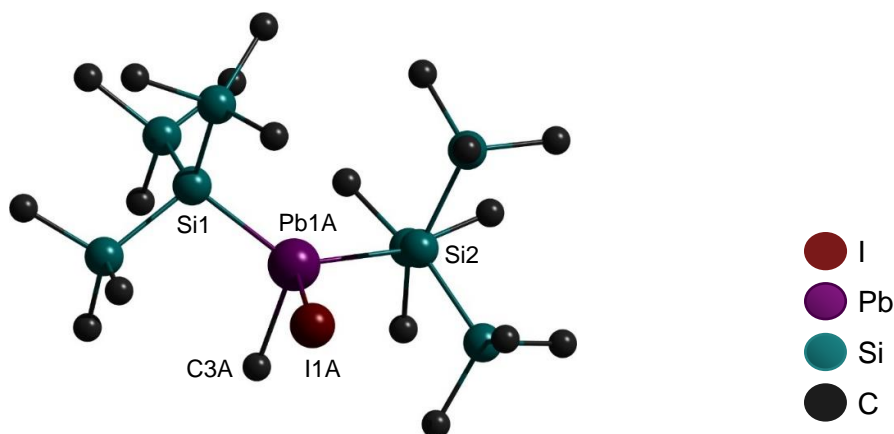


Abbildung 174: Molekülstruktur von Verbindung **12**

4.2 Ausblick

Eine Fortführung dieser Arbeit sollte zum einen bei der Entwicklung geeigneter Lösungsansätze zur Bewältigung der aufgetretenen Schwierigkeiten bei den bislang gescheiterten Synthesen liegen und sich zum anderen mit der Reaktivität der Amidotetranide beschäftigen. In diesem Kontext könnten neuartige Erkenntnisse bezüglich Eigenschaften und Reaktionsverhalten gewonnen werden, die ein tieferes Verständnis für diese Verbindungsklassen im Rahmen der Grundlagenforschung bewirken.

Zu den bislang gescheiterten Synthesen zählt u.a. die des Lithium-bis(hypersilyl)amidostannanids. Zwar deuteten die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung dieses Stannanids im Gemisch hin, aber die Darstellung in isolierter, kristalliner Form blieb aus. Ein möglicher Syntheseweg könnte in Analogie zu Methode **A** über die 2:1-Umsetzung von Lithiumhypersilanid mit **VIII** in flüssigem Ammoniak mit anschließender Aufschlammung des Feststoffs in MTBE, der Filtration über Kieselgur und letztendlich der fraktionierten Kristallisation in MTBE realisierbar sein. Sollte diese Methode Erfolg haben, könnte sie gewiss auch für die Darstellung des Lithium-bis(hypersilyl)amidoplumbanids unter Verwendung von **IX** genutzt werden.

In der homologen Reihe der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetranide verbliebe nach erfolgreicher Synthese des Lithiumstannanids bzw. -plumbanids schließlich nur noch die Darstellung des Rubidium-bis(hypersilyl)amidotetranids⁶. Diese sollte aufgrund der ähnlich zu **VI** bestehenden Löslichkeit des Rubidiumamids in flüssigem Ammoniak bzw. in MTBE über Methode **B** bzw. **C** gelingen. Hierfür müsste allerdings zuvor das Rubidiumamid über die

⁶Francium besitzt als radioaktives Element keine Bedeutung für diese Synthese.

4. Zusammenfassung und Ausblick

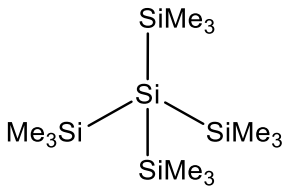
Reaktion von elementarem Rubidium mit flüssigem Ammoniak unter Einwirkung eines geeigneten Katalysators hergestellt werden.

Zusammen mit einer vollständigen Charakterisierung sowohl der Lithium- als auch der Rubidiumderivate könnte schließlich die komplette Reihe der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidostannanide und -plumbanide synthetisiert und analysiert worden sein⁶.

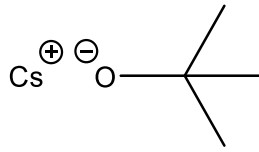
In Anknüpfung an die beiden schwersten, nicht radioaktiven Elemente der vierten Hauptgruppe Zinn und Blei wäre durch den Einbau der leichteren Tetrele Silicium bzw. Germanium noch die mögliche Synthese der Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidosilanide bzw. -germanide interessant. Von besonderer Bedeutung wäre nach ihrer erfolgreichen Darstellung nicht nur die Charakterisierung, sondern auch die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens, insbesondere gegenüber den bereits bekannten Reagenzien Trimethylchlorsilan und Iodmethan. Dadurch ist ein direkter Vergleich zwischen den Alkalimetall-bis(hypersilyl)amidotetraniden der verschiedenen Tetrele möglich, der neue und denkbar einschneidende Erkenntnisse liefern könnte (s.o.).

Eine weitere Option wäre der Einsatz von Tetrylenen mit der sterisch anspruchsvolleren (*tert*-Butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyl- bzw. (Triisopropylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silylgruppe, die als Derivate der Hypersilylgruppe durch den Austausch je einer Trimethylsilylgruppe gegen eine Dimethyl-*tert*-butylsilyl- bzw. Triisopropylsilylgruppe bereits mehrfach im Arbeitskreis Klinkhammer verwendet wurden (s. Kapitel 1.1). Von besonderem Interesse wäre nach einer erfolgreichen Darstellung in kristalliner Form der Einfluss des hohen räumlichen Anspruchs dieser Silylgruppen auf die Bindungswinkel und -längen in den ermittelten Molekülstrukturen dieser Verbindungen.

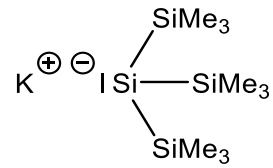
5. Nummerierte Verbindungen



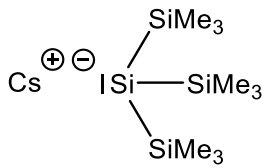
Tetrakis(trimethylsilyl)silan: **I**



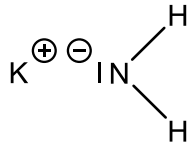
Cäsium-tert-Butanolat: **II**



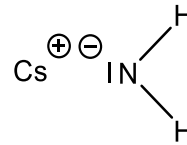
Kaliumhypersilanid: **III**



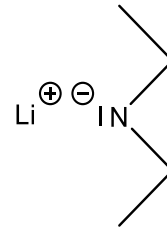
Cäsiumhypersilanid: **IV**



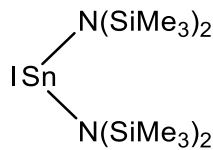
Kaliumamid: **V**



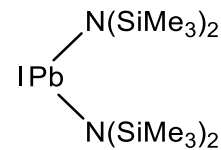
Cäsiumamid: **VI**



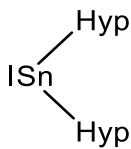
Lithiumdiethylamid: **VII**



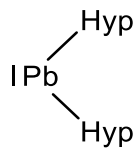
Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid]: **VIII**



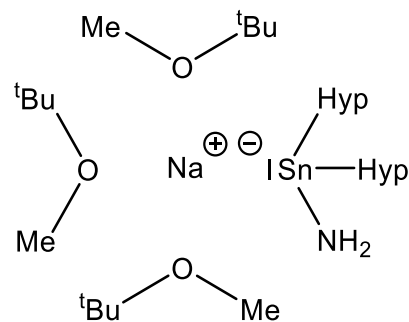
Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid]: **IX**



Bis(hypersilyl)zinn: **X**

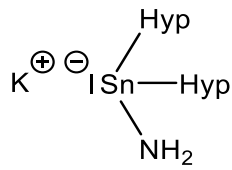


Bis(hypersilyl)blei: **XI**

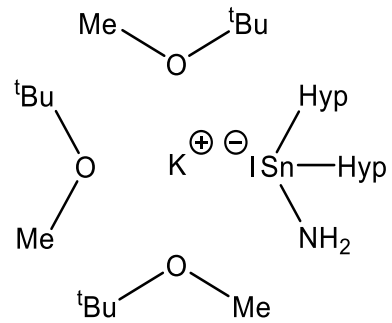


Natrium-bis(hypersilyl)amidostannanid
· 3 MTBE: **1**

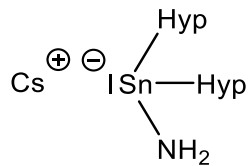
5. Nummerierte Verbindungen



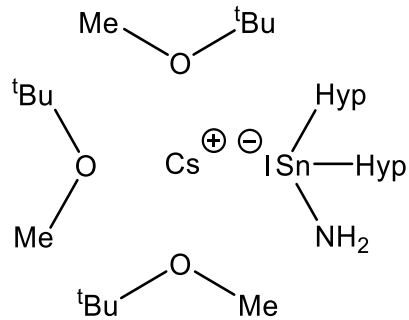
Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid: **2a**



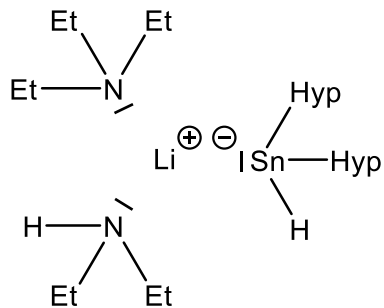
Kalium-bis(hypersilyl)amidostannanid
· 3 MTBE: **2**



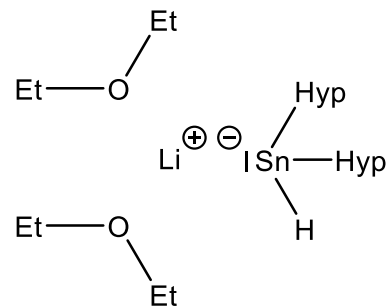
Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid: **3a**



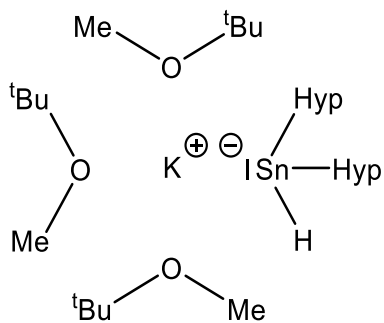
Cäsium-bis(hypersilyl)amidostannanid
· 3 MTBE: **3**



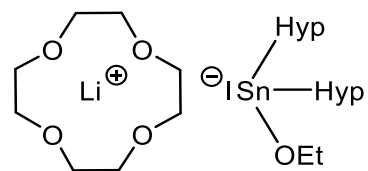
Lithium-bis(hypersilyl)stannanid
· Triethylamin · Diethylamin: **4**



Lithium-bis(hypersilyl)stannanid
· 2 Diethylether: **4a**

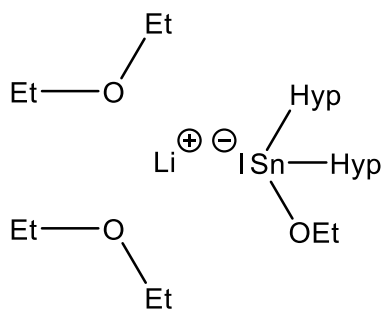


Kalium-bis(hypersilyl)stannanid · 3 MTBE: **5**

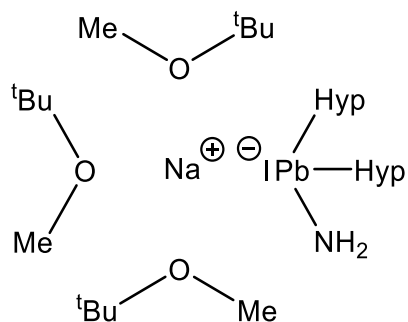


Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanid
· [12]Krone-4: **6**

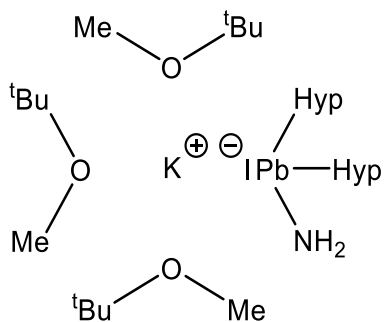
5. Nummerierte Verbindungen



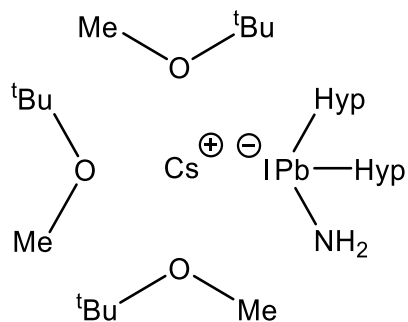
Lithium-bis(hypersilyl)ethoxystannanid
· 2 Diethylether: **6a**



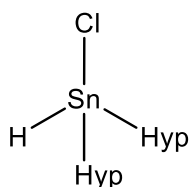
Natrium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid
· 3 MTBE: **7**



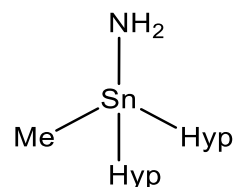
Kalium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid
· 3 MTBE: **8**



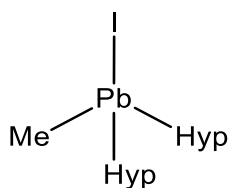
Cäsium-bis(hypersilyl)amidoplumbanid
· 3 MTBE: **9**



Chloro-bis(hypersilyl)stannan(IV): **10**



Amido-bis(hypersilyl)methylstannan(IV): **11**



Bis(hypersilyl)iodomethylplumban(IV): **12**

6. Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl	NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
$A_{\bar{\nu}}$	Extinktion	${}^n\text{Pr}$	<i>n</i> -Propyl
<i>c</i>	Konzentration	<i>o,m,p</i> Tol	ortho-, meta-, para-Tolyl
CCDC	The Cambridge Crystallographic Data Centre	PFD	Perfluordecalin
${}^{\circ}\text{Hx}$	Cyclohexyl	Ph	Phenyl
CSD	Cambridge Structural Database	PMDETA	Pentamethylethylentriamin
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)	ppm	parts per million
<i>d</i>	Schichtdicke	q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
DFT	Dichtefunktionaltheorie	qi	Quintett (NMR-Spektroskopie)
ESR	Elektronenspinresonanz	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl	s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
fl. NH ₃	flüssiger Ammoniak	t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
HMPA	Hexamethylphosphoramid	<i>T</i>	Temperatur
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	${}^t\text{Bu}$	<i>tert</i> -Butyl
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation	THF	Tetrahydrofuran
Hyp	Hypersilyl	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
${}^i\text{Pr}$	<i>iso</i> -Propyl	TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
IR	Infrarot	UV/VIS	Ultraviolett / Visible (sichtbar)
KOZ	Koordinationszahl	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<i>L</i>	Ionenprodukt	δ	chemische Verschiebung
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid	δ_{def}	Deformationsschwingung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	ϵ	Dielektrizitätskonstante
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)	$\epsilon_{\bar{\nu}}$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
Me	Methyl	λ	Wellenlänge
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether	μ	Dipolmoment
Naph	Naphthyl	ν_{as}	Antisym. Valenzschwingung
${}^n\text{Bu}$	<i>n</i> -Butyl	ν_s	Sym. Valenzschwingung
${}^n\text{Hx}$	<i>n</i> -Hexyl		

7. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* **2007**.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [3] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448–1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334 – 1336.
- [4] H. Gruetzmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelman, *Organometallics* **1991**, *10*, 23–25.
- [5] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 373–381.
- [6] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [7] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551–1556.
- [8] G. Becker, M. Gekeler, Hartmann Hans-Martin, O. Mundt, M. Westerhausen in *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry* (Eds. N. Auner, W. A. Herrmann), Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [9] J. Frey, E. Schottland, Z. Rappoport, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Nakash, M. Botoshansky, M. Kaftory, Y. Apeloig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2555–2562.
- [10] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413–415.
- [11] J. W. Norbert Auner, Ed, *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [12] Ch. Förster, *Silylsubstituierte Tetrylene in der Synthese niedervalenter Zinn- und Bleiverbindungen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2007**.
- [13] J. A. B. Hartrath, *Reaktion von Übergangsmetallhydrid-Komplexen mit Tetrylenen und Ein-Elektronen-Reduktion von Halogentetranen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [14] a) H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 848; b) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91–101;
- [15] K. W. Klinkhammer, *Silylderivate der schweren Alkalimetalle in der Synthese niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen*, Habilitation, Universität Stuttgart, **1998**.
- [16] H.-M. Hartmann, *Alkalimetall-Derivate von Silanen, Germanen und Phosphanen - Synthese und Struktur*, Dissertation, Universität Stuttgart, **1988**.
- [17] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 221–226.
- [18] K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418–1431.
- [19] R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Protagonists in Chemistry: Kenneth N. Raymond* **2002**, *341*, 91–98.
- [20] D. M. Roddick, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 945–946.
- [21] H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7949–7959.
- [22] M. J. Sgro, W. E. Piers, P. E. Romero, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 3817–3828.
- [23] M. Wilfling, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3219–3223.
- [24] W. Gaderbauer, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 2599–2606.
- [25] W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2004**, *23*, 2694–2700.
- [26] W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3661–3664.
- [27] J. Vollet, G. Stösser, H. Schnöckel, *Protagonists in Chemistry: Michael F. Lappert* **2007**, *360*, 1298–1304.

7. Literaturverzeichnis

- [28] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1776–1777.
- [29] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 681–683.
- [30] T. Gross, H. Oehme, R. Kempe, *Organometallics* **1999**, *18*, 1815–1817.
- [31] T. Gross, H. Reinke, H. Oehme, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1399–1404.
- [32] M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 276–278.
- [33] K. Klinkhammer, *Polyhedron* **2002**, *21*, 587–598.
- [34] G. Linti, W. Köstler, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2643–2647.
- [35] Z. Rappoport, Ed, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds Volume 2 Part 1*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2002**.
- [36] E. Riedel, R. Alsfasser, *Moderne anorganische Chemie*. Mit CD-ROM : [133 Tabellen], Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [37] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124–126.
- [38] M. Becker, *Reaktivität von Dihypersilylhalogenorganylplumbanen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2010**.
- [39] M. Becker, C. Förster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9965–9978.
- [40] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie* **2007**.
- [41] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *613*, 139–147.
- [42] C. Kleeberg, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8276.
- [43] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6756.
- [44] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Töllner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1418–1421.
- [45] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539–1540.
- [46] L. Peters, *Synthesen und Reaktionen von silylsubstituierten Tetrylenen*, Examensarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2012**.
- [47] Ch. Franzen, *Reaktionen von Dihypersilylplumbandiyl und Dihypersilyl-stannandiyl mit Lithiumorganylen und verwandten Verbindungen*, Examensarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2003**.
- [48] H. Rüdell, J. Steinhanses, J. Müller, C. Schröter-Kermani, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* **2009**, *21*, 282–291.
- [49] L. Rösch, U. Starke, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 572.
- [50] H. Bürger, U. Goeze, W. Sawodny, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1970**, *26*, 685–693.
- [51] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454.
- [52] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3525–3528.
- [53] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 602–605.
- [54] J. Jander, Ed, *Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln*. Band 1 Chemie in wasserfreiem Ammoniak, Teilband 1 Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1966**.
- [55] J. Jander, C. Lafrenz, *Wasserähnliche Lösungsmittel*, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr, **1968**.
- [56] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, A. Rompel, *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, München [u.a.], **2006**.
- [57] O. Ruff, E. Geisel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 828–843.
- [58] J. M. Bartolin, A. Kavara, J. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2006**, *25*, 4738–4740.

7. Literaturverzeichnis

- [59] D. R. Lide, Ed, *CRC Handbook of chemistry and physics*. A ready-reference book of chemical and physical data, Taylor & Francis, Boca Raton, Fla, Fla [ua] : Taylor & Francis, **2005**.
- [60] M. Wilfling, *Synthese von Münzsilylen in flüssigem Ammoniak*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2009**.
- [61] E. Kirsten, *Reaktionen monovalenter Münzmetalle in flüssigem Ammoniak*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2012**.
- [62] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2643–2645.
- [63] K. W. Klinkhammer, *Persönliche Mitteilung*, Mainz, **2016**.
- [64] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245–253.
- [65] H. Bürger, W. Kilian, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 299–306.
- [66] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2012**.
- [67] H. C. Malcolm, R. D. Simon, A. N. Ahmad, William E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337–345.
- [68] R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *231*, 121–135.
- [69] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [70] E. Gringer, *Ferrocenylsubstituierte Silane*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2011**.
- [71] J. K. West, G. L. Fondong, B. C. Noll, L. Stahl, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3835.
- [72] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**.
- [73] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5632–5635.
- [74] J. Falbe, E. Amelingmeier, H. Römpp, Eds, *Römpp-Lexikon Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1997**.
- [75] M. J. Fisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, Caricato, M, Li, X, H. P. Hratchian, Izmaylov, A. F, Bloino, J, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, JR, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *GAUSSIAN 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc, Wallingford CT, **2009**.
- [76] U. Englich, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, T. Schollmeier, F. Uhlig, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2002**, *133*, 931–943.
- [77] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [78] N. I. Saper, B. B. Snider, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 809–813.
- [79] E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. L. Ramsay, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14069–14075.

7. Literaturverzeichnis

- [80] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*. Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Syntheseplanung, Nachhaltigkeit; 145 Tabellen, zahlreiche Formelschemata, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [81] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie*. Prinzipien von Struktur und Reaktivität, De Gruyter, Berlin, **2003**.
- [82] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum*. Organisch-chemisches Grundpraktikum, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [83] K. W. Plaxco, M. Groß, *Astrobiologie für Einsteiger*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [84] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265–1269.
- [85] S. Pawlenko, E. Müller, J. Houben, H. Kropf, K. H. Büchel, Eds, *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1980**.
- [86] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777–1789.
- [87] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1053–1063.
- [88] O. Kühl, *Organische Chemie*. Für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [89] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [90] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.

8. Anhang

8.1 Spektren

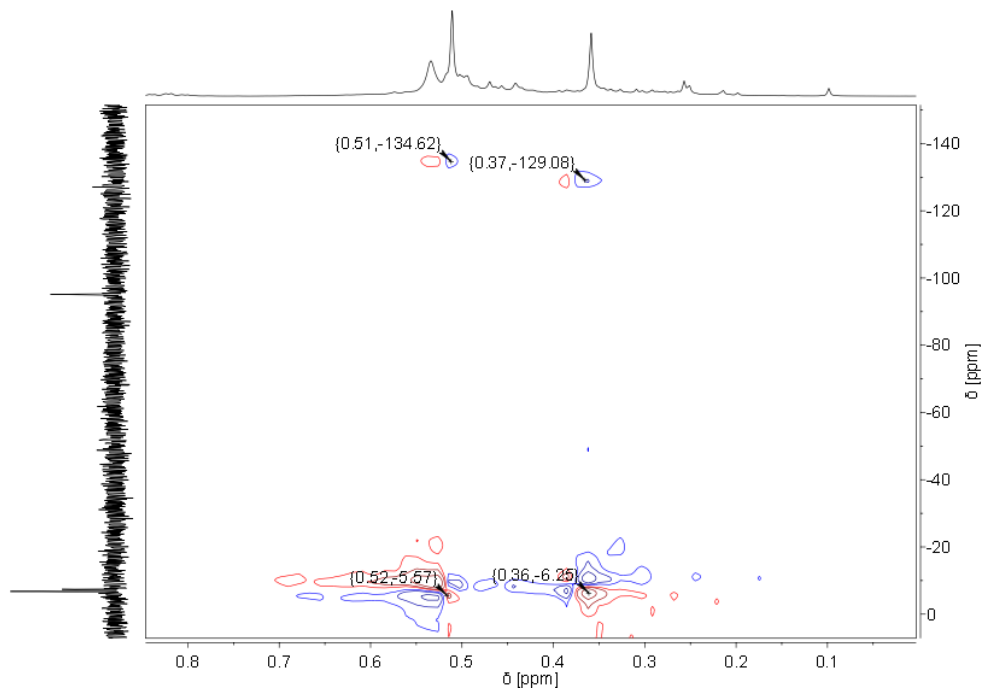


Abbildung 175: $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum von der Reaktionslösung in C_6D_6 nach der Umsetzung von **X** mit **VII** in Triethylamin

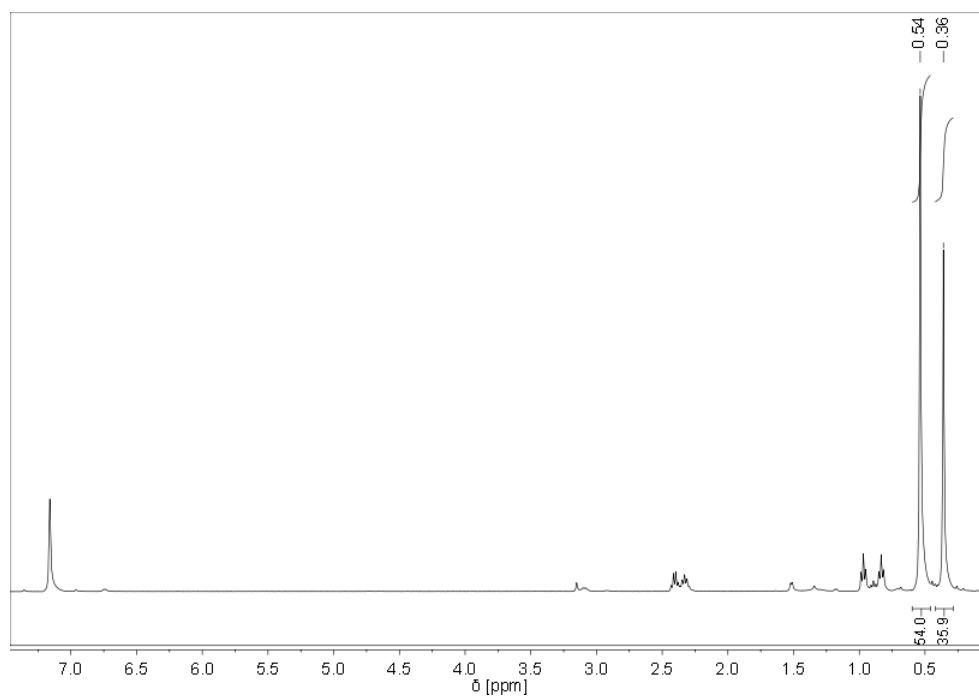


Abbildung 176: ^1H -NMR-Spektrum vom Gemisch aus **4** und H_2SnHyp_2 in C_6D_6

8. Anhang

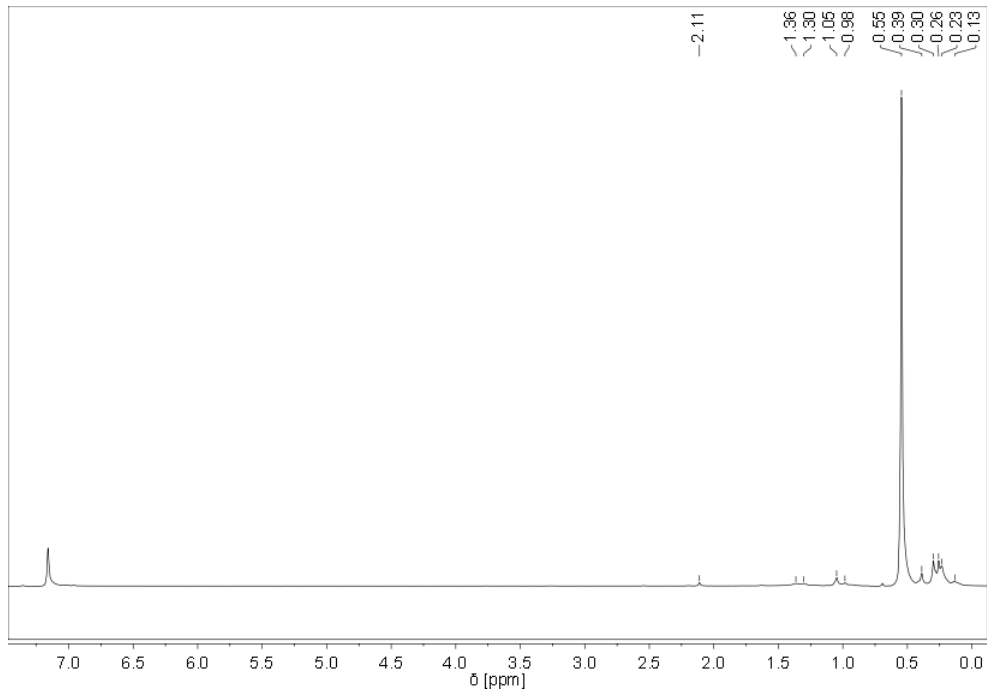


Abbildung 177: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XI in C_6D_6

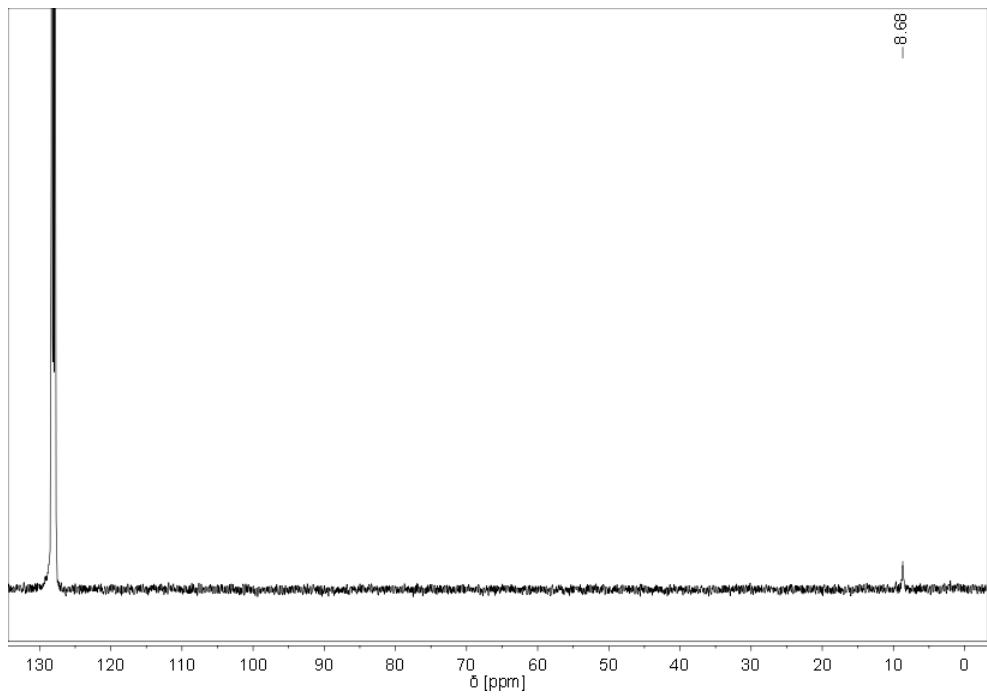


Abbildung 178: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von XI in C_6D_6

8. Anhang

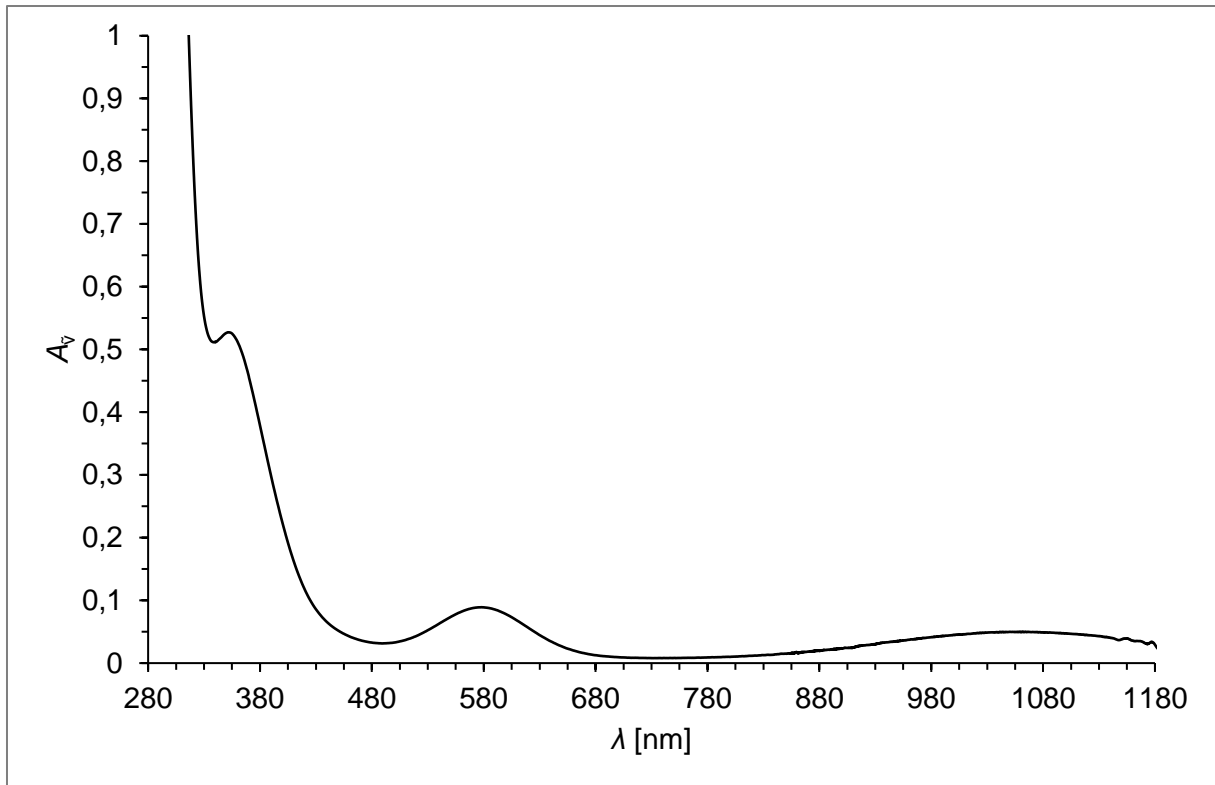


Abbildung 179: UV/VIS-Spektrum von **XI** in *n*-Pentan

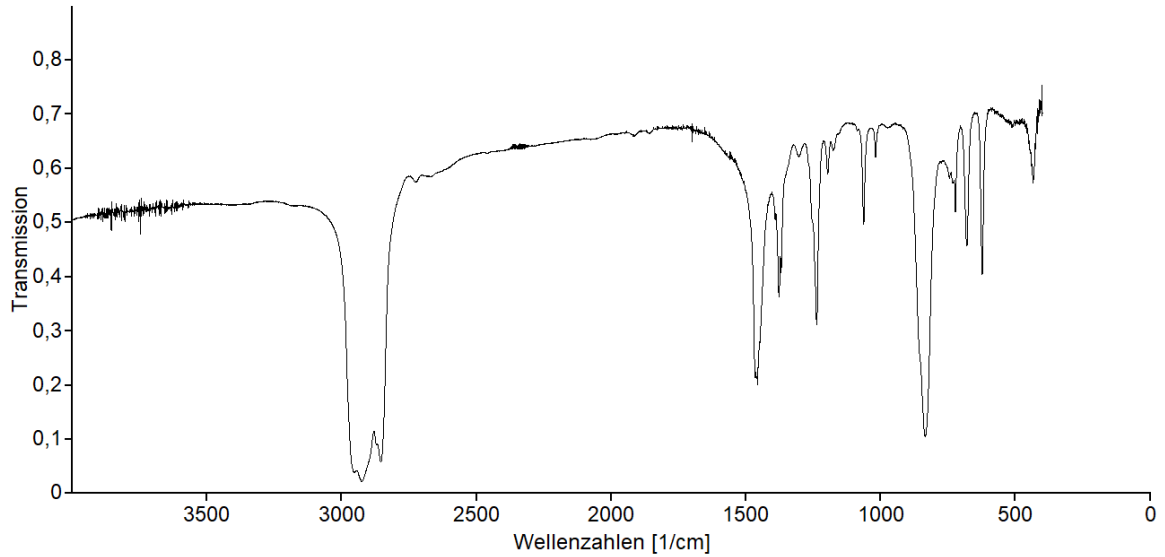


Abbildung 180: IR-Spektrum von Verbindung **1** in Nujol

8. Anhang

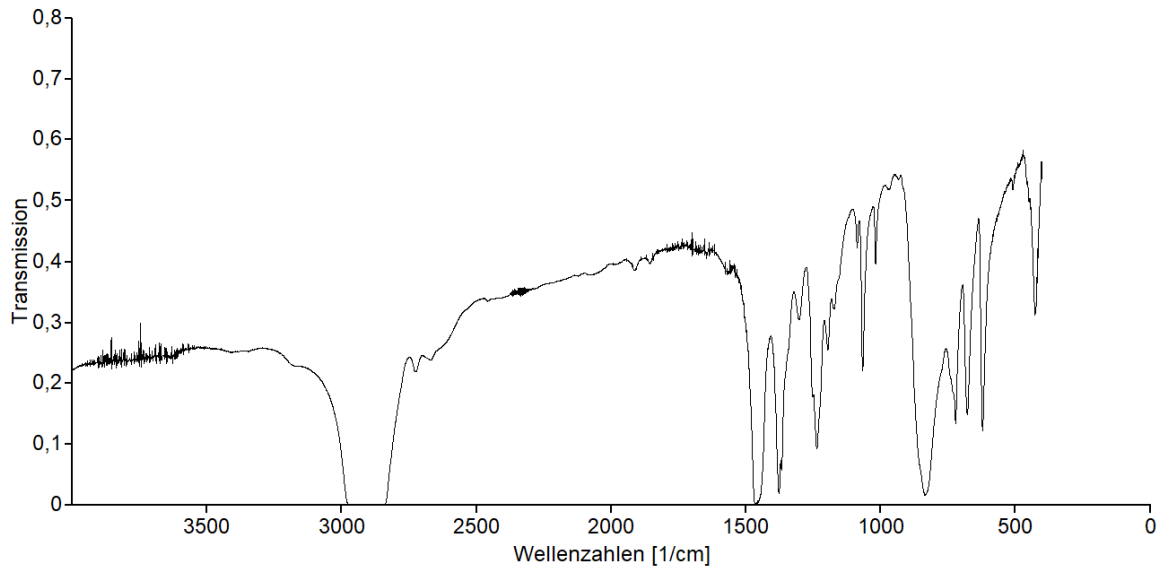


Abbildung 181: IR-Spektrum von Verbindung 2 in Nujol

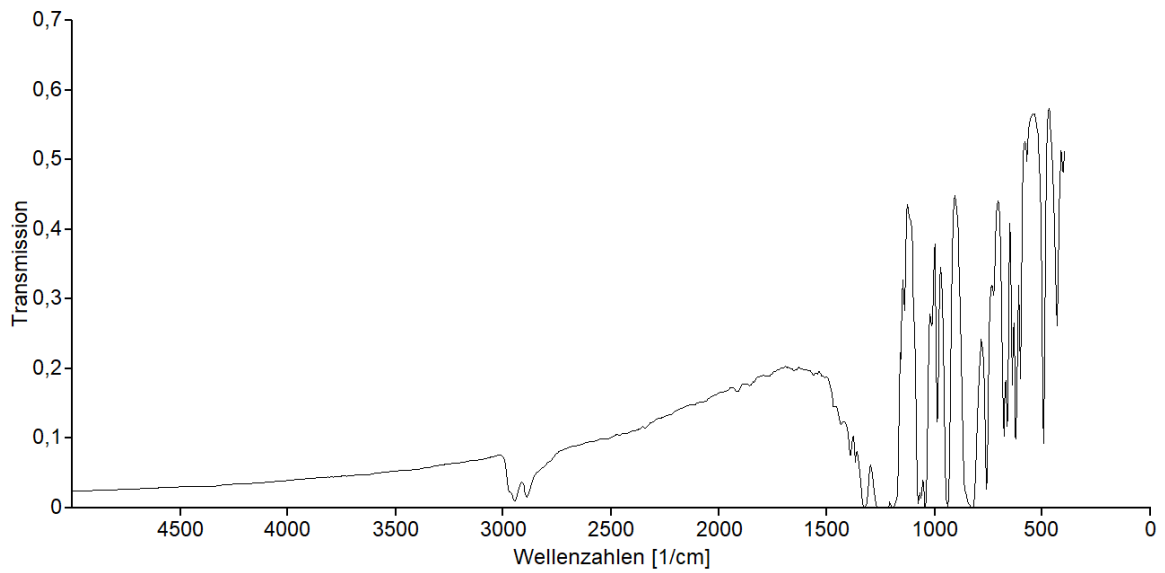


Abbildung 182: IR-Spektrum von Verbindung 1 in PFD

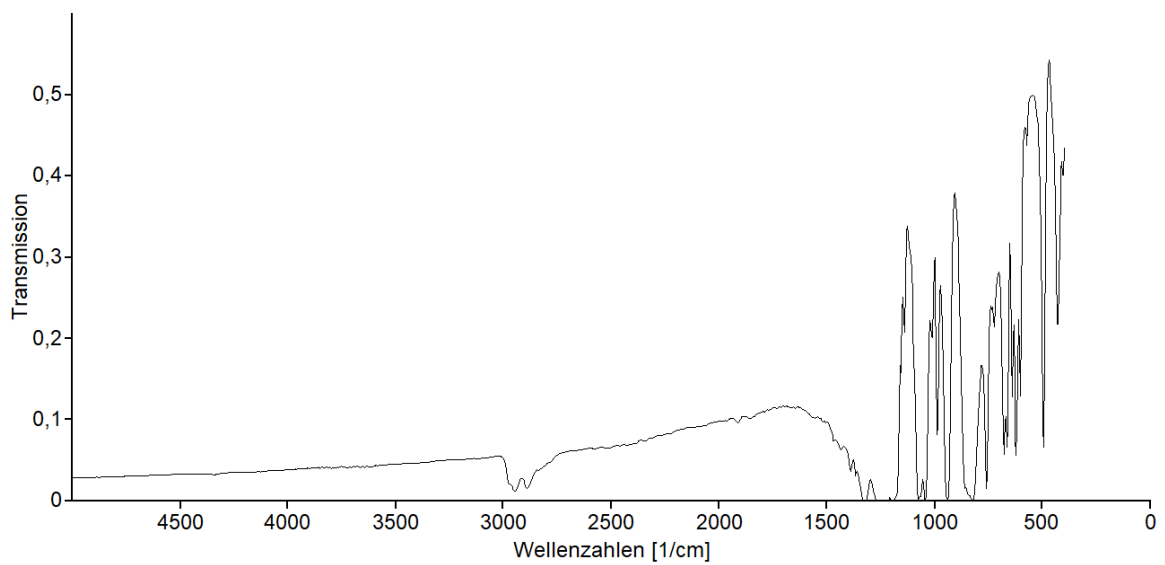


Abbildung 183: IR-Spektrum von Verbindung 2 in PFD

8.2 Kristallstrukturdaten

8.2.1 Kristallstrukturdaten von [Na(MTBE)₃][SnHyp₂NH₂] (1)

Tabelle 58: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 1

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ NaNO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	917,48 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 20,940(5) Å b = 14,202(4) Å c = 18,960(5) Å	α = 90° β = 93,190(9)° γ = 90°
Volumen	5670(2) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,075 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,653 mm ⁻¹	
F(000)	1976	
Messbereich	2,31° ≤ θ ≤ 27,94°	
Messbereich des reziproken Raums	-25 ≤ h ≤ 27; -18 ≤ k ≤ 17; -24 ≤ l ≤ 24	
beobachtete Reflexe / unabhängig	67817 / 13413 [R(int) = 0,1129]	
Vollständigkeit bis θ = 27,94°	98,6 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	13413 / 41 / 513	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	0,864	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0493, wR2 = 0,0892	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,1186, wR2 = 0,1056	
Max. /min. Restelektronendichte	1,132 e/Å ³ und -0,512 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **1** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	8503(1)	1785(1)	3025(1)	38(1)	
Si(11)	9142(1)	2977(1)	2561(1)	56(1)	
Si(12)	8507(1)	646(1)	2135(1)	55(1)	
Si(13)	9078(1)	1202(1)	4024(1)	71(1)	
C(111)	9035(2)	4106(3)	3048(3)	104(2)	
C(112)	8895(2)	3208(3)	1600(3)	93(2)	
C(113)	10031(2)	2746(3)	2612(3)	74(1)	
C(121)	7929(2)	955(3)	1379(2)	89(2)	
C(122)	8302(2)	-557(3)	2463(3)	98(2)	
C(123)	9320(2)	517(3)	1763(2)	77(2)	
C(131)	9244(3)	2195(4)	4667(3)	131(3)	
C(132)	9866(2)	661(5)	3828(3)	141(3)	
C(133)	8635(2)	273(3)	4502(3)	89(2)	
Si(2)	6476(1)	1717(1)	3599(1)	37(1)	
Si(21)	5594(1)	2508(1)	3063(1)	53(1)	
Si(22)	6398(1)	1835(1)	4828(1)	61(1)	
Si(23)	6324(1)	146(1)	3287(1)	58(1)	
C(211)	5634(2)	3795(3)	3259(3)	84(2)	
C(212)	5590(3)	2349(4)	2077(2)	103(2)	
C(213)	4785(2)	2130(4)	3346(3)	112(2)	
C(221)	5829(3)	1012(5)	5199(3)	167(4)	
C(222)	6170(3)	3045(3)	5100(3)	93(2)	
C(223)	7198(3)	1640(4)	5313(3)	101(2)	
C(231)	6926(3)	-598(3)	3814(3)	102(2)	
C(232)	5509(2)	-321(3)	3482(3)	92(2)	
C(233)	6410(2)	-81(3)	2323(2)	86(2)	
Na(1)	7511(1)	5356(1)	3659(1)	41(1)	
Sn(1A)	7376(1)	2714(1)	2941(1)	35(1)	0,87695
N(1A)	7569(2)	3699(2)	3828(2)	51(1)	0,87695
C(1B)	7965(4)	7467(4)	4183(5)	99(3)	0,79681
O(1)	8203(2)	6522(3)	4278(2)	55(2)	0,79681
C(1A)	8799(3)	6423(5)	4678(3)	63(2)	0,79681
C(1A1)	9313(4)	6885(12)	4219(7)	134(7)	0,79681
C(1A2)	8813(5)	6900(7)	5398(4)	80(3)	0,79681
C(1A3)	8837(7)	5366(8)	4802(8)	126(6)	0,79681
C(2B)	6832(4)	5204(8)	2093(6)	67(3)	0,66088
O(2)	7354(2)	5714(3)	2408(2)	55(2)	0,66088
C(2A)	7680(4)	6280(5)	1905(4)	54(2)	0,66088
C(2A1)	8369(6)	6423(11)	2314(7)	128(6)	0,66088
C(2A2)	7854(11)	5688(17)	1273(8)	159(11)	0,66088
C(2A3)	7221(9)	7086(9)	1719(9)	129(7)	0,66088
C(3B)	6119(4)	6534(6)	3505(4)	81(3)	0,75503
O(3)	6557(2)	6178(3)	4043(2)	56(2)	0,75503
C(3A)	6330(3)	6247(5)	4752(4)	54(2)	0,75503
C(3A1)	6263(7)	7310(8)	4934(7)	80(4)	0,75503
C(3A2)	6863(4)	5776(7)	5210(3)	67(2)	0,75503

8. Anhang

C(3A3)	5683(4)	5772(7)	4823(6)	72(3)	0,75503
Sn(1B)	7637(1)	2554(1)	3923(1)	52(1)	0,12305
N(1B)	7419(14)	3778(15)	3271(16)	100(14)	0,12305
C(5B)	8280(10)	6664(16)	2459(12)	60(6)	0,33912
O(5)	7802(5)	5973(7)	2491(5)	65(4)	0,33912
C(5A)	7389(8)	6099(13)	1863(9)	72(7)	0,33912
C(5A1)	7322(16)	7214(15)	1784(14)	64(6)	0,33912
C(5A2)	7746(17)	5810(30)	1217(13)	91(10)	0,33912
C(5A3)	6779(12)	5530(17)	1989(16)	128(14)	0,33912
C(6B)	6867(19)	5374(19)	5173(13)	96(14)	0,24497
O(6)	6747(5)	5816(7)	4507(7)	47(4)	0,24497
C(6A)	6198(8)	6414(13)	4449(10)	44(7)	0,24497
C(6A1)	5569(12)	5890(30)	4568(18)	85(14)	0,24497
C(6A2)	6340(30)	7180(30)	5000(20)	120(20)	0,24497
C(6A3)	6173(17)	6820(20)	3686(12)	103(15)	0,24497
C(4B)	8844(18)	5220(20)	4770(30)	68(13)	0,20319
O(4)	8399(7)	5908(10)	4456(7)	45(5)	0,20319
C(4A)	8667(10)	6834(12)	4540(12)	56(10)	0,20319
C(4A1)	9362(13)	6590(40)	4300(30)	84(14)	0,20319
C(4A2)	8726(19)	7250(20)	5265(13)	72(13)	0,20319
C(4A3)	8220(10)	7464(16)	4059(12)	45(7)	0,20319

Tabelle 60: Bindungslängen in Å von Verbindung 1

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
N(1A)-Na(1)	2,393(4)	Si(22)-C(222)	1,876(5)
N(1B)-Na(1)	2,38(3)	Si(23)-C(231)	1,892(5)
Na(1)-O(1)	2,463(4)	Si(23)-C(232)	1,889(4)
Na(1)-O(2)	2,432(4)	Si(23)-C(233)	1,874(5)
Na(1)-O(3)	2,463(4)	O(1)-C(1A)	1,432(7)
Na(1)-O(4)	2,46(1)	O(1)-C(1B)	1,449(7)
Na(1)-O(5)	2,492(10)	C(1A)-C(1A1)	1,567(11)
Na(1)-O(6)	2,421(11)	C(1A)-C(1A2)	1,525(6)
Sn(1A)-Na(1)	4,0217(9)	C(1A)-C(1A3)	1,53(1)
Sn(1A)-N(1A)	2,215(3)	O(2)-C(2A)	1,451(7)
Sn(1A)-Si(1)	2,7050(12)	O(2)-C(2B)	1,418(9)
Sn(1A)-Si(2)	2,7209(11)	C(2A)-C(2A1)	1,61(2)
Sn(1B)-N(1B)	2,18(2)	C(2A)-C(2A2)	1,528(10)
Sn(1B)-Si(1)	2,782(2)	C(2A)-C(2A3)	1,53(2)
Sn(1B)-Si(2)	2,748(2)	O(3)-C(3A)	1,453(6)
Si(1)-Si(11)	2,368(2)	O(3)-C(3B)	1,427(8)
Si(1)-Si(12)	2,346(2)	C(3A)-C(3A1)	1,568(11)
Si(1)-Si(13)	2,342(2)	C(3A)-C(3A2)	1,532(11)
Si(11)-C(111)	1,880(4)	C(3A)-C(3A3)	1,527(8)
Si(11)-C(112)	1,894(5)	O(5)-C(5A)	1,44(1)
Si(11)-C(113)	1,888(4)	O(5)-C(5B)	1,41(2)
Si(12)-C(121)	1,876(5)	C(5A)-C(5A1)	1,61(2)
Si(12)-C(122)	1,887(4)	C(5A)-C(5A2)	1,53(2)
Si(12)-C(123)	1,888(4)	C(5A)-C(5A3)	1,54(2)
Si(13)-C(131)	1,891(5)	O(6)-C(6A)	1,43(2)
Si(13)-C(132)	1,877(5)	O(6)-C(6B)	1,42(2)
Si(13)-C(133)	1,882(5)	C(6A)-C(6A1)	1,54(2)
Si(2)-Si(21)	2,350(2)	C(6A)-C(6A2)	1,53(2)
Si(2)-Si(22)	2,350(2)	C(6A)-C(6A3)	1,56(2)
Si(2)-Si(23)	2,34(2)	O(4)-C(4A)	1,44(2)

8. Anhang

Si(21)-C(211)	1,879(4)	O(4)-C(4B)	1,46(2)
Si(21)-C(212)	1,882(5)	C(4A)-C(4A1)	1,59(2)
Si(21)-C(213)	1,884(5)	C(4A)-C(4A2)	1,5(2)
Si(22)-C(221)	1,842(5)	C(4A)-C(4A3)	1,56(2)

Tabelle 61: Bindungswinkel in ° von Verbindung 1

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
N(1B)-Sn(1B)-Si(2)	94,0(8)	O(6)-Na(1)-O(4)	90,6(4)
N(1B)-Sn(1B)-Si(1)	95,3(8)	O(2)-Na(1)-O(4)	126,1(3)
Si(2)-Sn(1B)-Si(1)	106,81(8)	N(1B)-Na(1)-O(1)	145,6(7)
Sn(1B)-N(1B)-Na(1)	125(2)	N(1A)-Na(1)-O(1)	125,6(2)
N(1A)-Sn(1A)-Si(1)	98,38(10)	O(6)-Na(1)-O(1)	83,8(3)
N(1A)-Sn(1A)-Si(2)	95,00(9)	O(2)-Na(1)-O(1)	111,5(2)
Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	109,85(4)	O(4)-Na(1)-O(1)	23,9(3)
Sn(1A)-N(1A)-Na(1)	121,5(2)	N(1B)-Na(1)-O(3)	119,4(7)
Na(1)-Sn(1A)-N(1A)	30,670(7)	N(1A)-Na(1)-O(3)	118(1)
Na(1)-Sn(1A)-Si(1)	113,252(8)	O(6)-Na(1)-O(3)	25,5(3)
Na(1)-Sn(1A)-Si(2)	112,448(8)	O(2)-Na(1)-O(3)	96,9(2)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,21(7)	O(4)-Na(1)-O(3)	105,3(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,30(6)	O(1)-Na(1)-O(3)	90,1(1)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	101,99(6)	N(1B)-Na(1)-O(5)	94,6(7)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	129,11(6)	N(1A)-Na(1)-O(5)	117,1(2)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	109,68(5)	O(6)-Na(1)-O(5)	134,2(4)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	97,69(5)	O(2)-Na(1)-O(5)	23,7(2)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	88,25(7)	O(4)-Na(1)-O(5)	102,6(4)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	138,03(7)	O(1)-Na(1)-O(5)	91,0(3)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	110,12(6)	O(3)-Na(1)-O(5)	109,7(3)
Sn(1A)-Si(1)-Sn(1B)	41,04(6)	C(1A)-O(1)-C(1B)	116,3(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	105,10(6)	C(1A)-O(1)-Na(1)	131,1(4)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,70(6)	C(1B)-O(1)-Na(1)	112,6(4)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,34(6)	O(1)-C(1A)-C(1A2)	113,7(6)
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	118,36(5)	O(1)-C(1A)-C(1A3)	102,4(6)
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	95,55(5)	C(1A2)-C(1A)-C(1A3)	107,9(8)
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	120,32(5)	O(1)-C(1A)-C(1A1)	105,6(7)
Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	125,52(7)	C(1A2)-C(1A)-C(1A1)	109,3(6)
Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	123,44(7)	C(1A3)-C(1A)-C(1A1)	118,1(10)
Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	81,74(7)	C(2B)-O(2)-C(2A)	112,9(7)
Sn(1A)-Si(2)-Sn(1B)	41,21(6)	C(2B)-O(2)-Na(1)	111,3(5)
C(111)-Si(11)-C(113)	105,6(2)	C(2A)-O(2)-Na(1)	135,7(5)
C(111)-Si(11)-C(112)	106,8(3)	O(2)-C(2A)-C(2A2)	110,4(10)
C(113)-Si(11)-C(112)	107,2(2)	O(2)-C(2A)-C(2A3)	105,0(9)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,6(2)	C(2A2)-C(2A)-C(2A3)	114,3(12)
C(113)-Si(11)-Si(1)	115,5(2)	O(2)-C(2A)-C(2A1)	101,3(7)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,7(2)	C(2A2)-C(2A)-C(2A1)	101,6(11)
C(121)-Si(12)-C(122)	108,5(2)	C(2A3)-C(2A)-C(2A1)	123,3(11)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,1(2)	C(3B)-O(3)-C(3A)	114,0(6)
C(122)-Si(12)-C(123)	105,1(2)	C(3B)-O(3)-Na(1)	117,3(4)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111(2)	C(3A)-O(3)-Na(1)	128,2(4)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,7(2)	O(3)-C(3A)-C(3A3)	112,9(6)

8. Anhang

C(123)-Si(12)-Si(1)	112,1(2)	O(3)-C(3A)-C(3A2)	103,2(5)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,4(3)	C(3A3)-C(3A)-C(3A2)	112,1(7)
C(132)-Si(13)-C(131)	107,8(3)	O(3)-C(3A)-C(3A1)	107,9(7)
C(133)-Si(13)-C(131)	107,3(2)	C(3A3)-C(3A)-C(3A1)	108,7(7)
C(132)-Si(13)-Si(1)	113,9(2)	C(3A2)-C(3A)-C(3A1)	111,9(8)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,3(2)	C(5B)-O(5)-C(5A)	106(1)
C(131)-Si(13)-Si(1)	108,8(2)	C(5B)-O(5)-Na(1)	119,7(11)
C(211)-Si(21)-C(212)	108,2(2)	C(5A)-O(5)-Na(1)	127,7(10)
C(211)-Si(21)-C(213)	104,9(2)	O(5)-C(5A)-C(5A2)	109(1)
C(212)-Si(21)-C(213)	107,1(3)	O(5)-C(5A)-C(5A3)	106(2)
C(211)-Si(21)-Si(2)	111,1(2)	C(5A2)-C(5A)-C(5A3)	115(2)
C(212)-Si(21)-Si(2)	109,3(2)	O(5)-C(5A)-C(5A1)	104(2)
C(213)-Si(21)-Si(2)	115,9(2)	C(5A2)-C(5A)-C(5A1)	104(2)
C(221)-Si(22)-C(222)	107,7(3)	C(5A3)-C(5A)-C(5A1)	118(2)
C(221)-Si(22)-C(223)	107,2(3)	C(6B)-O(6)-C(6A)	116(2)
C(222)-Si(22)-C(223)	103,6(2)	C(6B)-O(6)-Na(1)	112(2)
C(221)-Si(22)-Si(2)	114,5(2)	C(6A)-O(6)-Na(1)	131,9(11)
C(222)-Si(22)-Si(2)	111,9(2)	O(6)-C(6A)-C(6A2)	104(2)
C(223)-Si(22)-Si(2)	111,3(2)	O(6)-C(6A)-C(6A1)	113(2)
C(233)-Si(23)-C(232)	105,4(2)	C(6A2)-C(6A)-C(6A1)	113(2)
C(233)-Si(23)-C(231)	108,7(2)	O(6)-C(6A)-C(6A3)	106(2)
C(232)-Si(23)-C(231)	106,3(2)	C(6A2)-C(6A)-C(6A3)	111(2)
C(233)-Si(23)-Si(2)	113,2(2)	C(6A1)-C(6A)-C(6A3)	110(2)
C(232)-Si(23)-Si(2)	113,7(2)	C(4A)-O(4)-C(4B)	110(2)
C(231)-Si(23)-Si(2)	109,3(2)	C(4A)-O(4)-Na(1)	129,7(11)
N(1B)-Na(1)-N(1A)	26,4(6)	C(4B)-O(4)-Na(1)	118(2)
N(1B)-Na(1)-O(6)	114,7(8)	O(4)-C(4A)-C(4A2)	119(2)
N(1A)-Na(1)-O(6)	102,2(3)	O(4)-C(4A)-C(4A3)	104(2)
N(1B)-Na(1)-O(2)	83,9(6)	C(4A2)-C(4A)-C(4A3)	109(2)
N(1A)-Na(1)-O(2)	110(2)	O(4)-C(4A)-C(4A1)	97(2)
O(6)-Na(1)-O(2)	122,1(3)	C(4A2)-C(4A)-C(4A1)	109(2)
N(1B)-Na(1)-O(4)	122,7(7)	C(4A3)-C(4A)-C(4A1)	119(2)
N(1A)-Na(1)-O(4)	101,8(4)		

Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 1

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1B)	37(1)	37(2)	82(2)	-18(1)	9(1)	-2(1)
Sn(1A)	30(1)	31(1)	44(1)	5(1)	8(1)	1(1)
N(1A)	47(2)	40(2)	68(3)	-12(2)	27(2)	-7(2)
Si(1)	28(1)	40(1)	46(1)	-8(1)	4(1)	0(1)
Si(2)	29(1)	37(1)	45(1)	3(1)	2(1)	-4(1)
Si(11)	40(1)	50(1)	79(1)	-14(1)	19(1)	-10(1)
C(111)	80(4)	60(3)	180(6)	-49(4)	64(4)	-30(3)
C(112)	86(4)	104(4)	89(4)	39(3)	24(3)	-15(3)
C(113)	37(3)	89(3)	100(4)	-20(3)	17(2)	-15(2)
Si(12)	47(1)	49(1)	68(1)	-20(1)	5(1)	-3(1)
C(121)	77(4)	114(4)	74(4)	-29(3)	-12(3)	-5(3)
C(122)	87(4)	47(3)	164(6)	-29(3)	43(4)	-8(3)
C(123)	59(3)	86(4)	89(4)	-39(3)	19(3)	1(3)
Si(13)	42(1)	118(1)	53(1)	15(1)	-4(1)	0(1)
C(131)	130(6)	205(7)	56(4)	-9(4)	-19(3)	-83(5)
C(132)	59(4)	249(8)	114(5)	75(5)	2(3)	64(4)

8. Anhang

C(133)	81(4)	100(4)	85(4)	32(3)	-8(3)	8(3)
Si(21)	41(1)	66(1)	53(1)	-5(1)	-5(1)	12(1)
C(211)	77(4)	65(3)	107(4)	-6(3)	-19(3)	31(3)
C(212)	116(5)	129(5)	61(3)	-5(3)	-27(3)	63(4)
C(213)	42(3)	137(5)	156(6)	19(4)	5(3)	12(3)
Si(22)	69(1)	67(1)	46(1)	9(1)	6(1)	-7(1)
C(221)	223(8)	205(7)	78(5)	-24(5)	62(5)	-144(6)
C(222)	119(5)	98(4)	64(4)	-8(3)	33(3)	25(3)
C(223)	100(5)	140(5)	61(4)	1(3)	-10(3)	12(4)
Si(23)	49(1)	40(1)	88(1)	-5(1)	10(1)	-12(1)
C(231)	102(5)	47(3)	155(6)	18(3)	-5(4)	5(3)
C(232)	68(4)	74(3)	136(5)	-25(3)	27(3)	-41(3)
C(233)	84(4)	72(3)	105(4)	-33(3)	13(3)	-11(3)
Na(1)	44(1)	34(1)	45(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	50(3)	51(3)	65(3)	-7(2)	3(2)	-8(2)
C(1A)	44(4)	99(6)	46(4)	-13(4)	5(3)	-8(4)
C(1A1)	55(5)	275(19)	72(6)	-17(10)	14(5)	-65(8)
C(1A2)	92(6)	85(7)	63(5)	-31(5)	1(4)	4(5)
C(1A3)	180(12)	116(9)	75(7)	-31(6)	-57(6)	77(7)
C(1B)	84(6)	43(4)	177(9)	3(4)	65(6)	-7(4)
O(2)	58(4)	60(3)	48(3)	17(2)	-3(2)	-15(3)
C(2A)	55(6)	53(5)	54(6)	16(3)	11(4)	-1(4)
C(2A1)	111(10)	169(14)	108(10)	-35(9)	50(8)	-77(10)
C(2A2)	270(20)	131(14)	87(9)	-47(9)	92(12)	-65(13)
C(2A3)	121(12)	75(8)	186(14)	79(8)	-47(9)	-13(7)
C(2B)	67(6)	55(6)	78(6)	9(5)	-7(4)	-11(4)
O(3)	46(3)	67(3)	54(3)	-8(2)	1(2)	12(2)
C(3A)	52(4)	58(4)	54(5)	-7(4)	16(4)	-7(3)
C(3A1)	91(7)	59(5)	94(7)	-41(5)	37(5)	-16(5)
C(3A2)	82(6)	73(7)	47(4)	9(4)	9(3)	-13(5)
C(3A3)	46(4)	69(5)	104(8)	-7(6)	20(5)	-7(4)
C(3B)	91(6)	66(5)	83(6)	-8(5)	-30(5)	36(5)

Tabelle 63: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **1** sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	9291	4597	2838	156	
H(11B)	9176	4025	3545	156	
H(11C)	8583	4286	3013	156	
H(11D)	8440	3374	1558	139	
H(11E)	8967	2645	1321	139	
H(11F)	9149	3725	1425	139	
H(11G)	10121	2185	2337	112	
H(11H)	10179	2648	3106	112	
H(11I)	10255	3282	2421	112	
H(12A)	8106	1467	1106	133	
H(12B)	7522	1151	1562	133	
H(12C)	7859	408	1073	133	
H(12D)	8363	-1017	2090	147	
H(12E)	7855	-568	2590	147	
H(12F)	8581	-711	2879	147	
H(12G)	9320	-31	1452	116	
H(12H)	9645	436	2151	116	
H(12I)	9418	1078	1493	116	
H(13A)	8838	2440	4825	197	

8. Anhang

H(13B)	9474	2695	4434	197	
H(13C)	9505	1967	5076	197	
H(13D)	10060	377	4259	211	
H(13E)	10152	1144	3658	211	
H(13F)	9797	179	3464	211	
H(13G)	8891	76	4924	134	
H(13H)	8558	-266	4189	134	
H(13I)	8225	524	4641	134	
H(21A)	5382	4138	2893	126	
H(21B)	6080	4003	3267	126	
H(21C)	5461	3915	3720	126	
H(21D)	5282	2782	1846	154	
H(21E)	5469	1704	1956	154	
H(21F)	6018	2477	1916	154	
H(21G)	4760	2236	3854	167	
H(21H)	4723	1463	3243	167	
H(21I)	4451	2493	3088	167	
H(22A)	5936	373	5062	250	
H(22B)	5394	1163	5017	250	
H(22C)	5854	1064	5715	250	
H(22D)	5708	3131	5014	139	
H(22E)	6398	3505	4825	139	
H(22F)	6285	3132	5604	139	
H(22G)	7160	1752	5819	151	
H(22H)	7514	2071	5132	151	
H(22I)	7337	994	5240	151	
H(23A)	6884	-1251	3661	153	
H(23B)	6847	-553	4317	153	
H(23C)	7359	-376	3736	153	
H(23D)	5179	25	3204	138	
H(23E)	5441	-245	3986	138	
H(23F)	5483	-986	3358	138	
H(23G)	6838	108	2195	130	
H(23H)	6087	279	2045	130	
H(23I)	6349	-749	2226	130	
H(1A)	7974	3569	4017	61	0,87695
H(1B)	7290	3552	4169	61	0,87695
H(1AA)	9237	7560	4190	201	0,79681
H(1AB)	9281	6616	3743	201	0,79681
H(1AC)	9741	6767	4436	201	0,79681
H(1AD)	8775	7578	5333	121	0,79681
H(1AE)	9217	6755	5661	121	0,79681
H(1AF)	8454	6673	5663	121	0,79681
H(1AG)	8494	5173	5101	189	0,79681
H(1AH)	9252	5208	5036	189	0,79681
H(1AI)	8789	5040	4347	189	0,79681
H(1BA)	8255	7904	4438	149	0,79681
H(1BB)	7538	7514	4367	149	0,79681
H(1BC)	7941	7624	3679	149	0,79681
H(3AA)	5924	7589	4625	120	0,75503

8. Anhang

H(3AB)	6668	7630	4864	120	0,75503
H(3AC)	6154	7377	5428	120	0,75503
H(3AD)	7262	6125	5172	101	0,75503
H(3AE)	6921	5133	5048	101	0,75503
H(3AF)	6746	5770	5704	101	0,75503
H(3AG)	5356	6100	4527	108	0,75503
H(3AH)	5570	5793	5317	108	0,75503
H(3AI)	5709	5120	4669	108	0,75503
H(3BA)	5757	6829	3723	122	0,75503
H(3BB)	5964	6020	3199	122	0,75503
H(3BC)	6337	6998	3223	122	0,75503
H(2AA)	8572	5813	2399	191	0,66088
H(2AB)	8314	6735	2767	191	0,66088
H(2AC)	8640	6809	2026	191	0,66088
H(2AD)	7463	5504	1000	238	0,66088
H(2AE)	8085	5127	1441	238	0,66088
H(2AF)	8127	6053	972	238	0,66088
H(2AG)	6839	6843	1459	194	0,66088
H(2AH)	7433	7542	1425	194	0,66088
H(2AI)	7096	7390	2154	194	0,66088
H(2BA)	6792	5341	1586	101	0,66088
H(2BB)	6438	5384	2312	101	0,66088
H(2BC)	6907	4533	2162	101	0,66088
H(5A1)	7171	7478	2222	96	0,33912
H(5A2)	7014	7360	1391	96	0,33912
H(5A3)	7739	7483	1690	96	0,33912
H(5A4)	8125	6204	1182	136	0,33912
H(5A5)	7464	5884	791	136	0,33912
H(5A6)	7877	5153	1265	136	0,33912
H(5A7)	6639	5661	2464	192	0,33912
H(5A8)	6871	4862	1945	192	0,33912
H(5A9)	6440	5708	1638	192	0,33912
H(5B1)	8581	6607	2871	90	0,33912
H(5B2)	8082	7285	2456	90	0,33912
H(5B3)	8510	6581	2027	90	0,33912
H(6A1)	5566	5293	4315	128	0,24497
H(6A2)	5205	6271	4392	128	0,24497
H(6A3)	5536	5774	5074	128	0,24497
H(6A4)	6738	7503	4889	180	0,24497
H(6A5)	6395	6897	5468	180	0,24497
H(6A6)	5989	7627	4988	180	0,24497
H(6A7)	6563	7183	3618	154	0,24497
H(6A8)	5799	7232	3617	154	0,24497
H(6A9)	6141	6310	3342	154	0,24497
H(6B1)	7254	4990	5160	144	0,24497
H(6B2)	6503	4976	5275	144	0,24497
H(6B3)	6928	5850	5542	144	0,24497
H(4A1)	9332	6339	3820	127	0,20319
H(4A2)	9562	6131	4624	127	0,20319
H(4A3)	9622	7164	4309	127	0,20319

8. Anhang

H(4A4)	9008	6857	5571	109	0,20319
H(4A5)	8303	7281	5459	109	0,20319
H(4A6)	8907	7879	5240	109	0,20319
H(4A7)	8174	7192	3585	67	0,20319
H(4A8)	8406	8091	4032	67	0,20319
H(4A9)	7799	7506	4259	67	0,20319
H(4B1)	8660	4591	4705	102	0,20319
H(4B2)	8921	5348	5272	102	0,20319
H(4B3)	9249	5251	4533	102	0,20319
H(1BD)	7003	3706	3098	120	0,12305
H(1BE)	7670	3729	2889	120	0,12305

8.2.2 Kristallstrukturdaten von $[K(MTBE)_3][SnHyp_2NH_2]$ (2)

Tabelle 64: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 2

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ KNO ₃ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	933,59 g/mol	
Temperatur	183(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 20,9727(12) Å b = 14,4395(8) Å c = 18,8869(11) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94,1790(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5704,4(6) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,087 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,715 mm ⁻¹	
F(000)	2008	
Messbereich	2,31° ≤ θ ≤ 30,35°	
Messbereich des reziproken Raums	-29 ≤ h ≤ 29; -17 ≤ k ≤ 19; -26 ≤ l ≤ 26	
beobachtete Reflexe / unabhängig	56655 / 56655 [R(int) = 0,0000]	
Vollständigkeit bis $\theta = 30,35^\circ$	96,3 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	56655 / 185 / 601	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	0,800	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0484, wR2 = 0,0842	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,1223, wR2 = 0,1012	
Max. /min. Restelektronendichte	0,676 e/Å ³ und -0,708 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 65: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **2** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	6512(1)	3246(1)	3569(1)	34(1)	
Si(11)	5670(1)	2358(1)	3040(1)	45(1)	
Si(12)	6435(1)	3152(1)	4803(1)	48(1)	
Si(13)	6305(1)	4774(1)	3218(1)	50(1)	
C(111)	5646(1)	2501(2)	2053(1)	59(1)	
C(112)	4852(1)	2636(2)	3332(1)	87(1)	
C(113)	5809(1)	1095(1)	3225(1)	74(1)	
C(121)	7201(1)	3500(2)	5304(1)	70(1)	
C(122)	6272(1)	1923(2)	5078(1)	67(1)	
C(123)	5783(1)	3898(2)	5127(1)	88(1)	
C(131)	6862(1)	5578(2)	3735(1)	83(1)	
C(132)	6404(1)	4964(2)	2248(1)	73(1)	
C(133)	5469(1)	5168(2)	3366(1)	92(1)	
Si(2)	8532(1)	3293(1)	2973(1)	37(1)	
Si(21)	9180(1)	2103(1)	2563(1)	53(1)	
Si(22)	9092(1)	3939(1)	3969(1)	57(1)	
Si(23)	8510(1)	4375(1)	2048(1)	54(1)	
C(211)	10060(1)	2357(2)	2632(1)	74(1)	
C(212)	8941(1)	1815(2)	1609(1)	82(1)	
C(213)	9088(1)	1004(2)	3086(1)	92(1)	
C(221)	9290(1)	3004(2)	4636(1)	93(1)	
C(222)	8616(1)	4831(2)	4417(1)	84(1)	
C(223)	9866(1)	4513(2)	3768(1)	105(1)	
C(231)	8275(1)	5563(2)	2354(1)	86(1)	
C(232)	9322(1)	4514(2)	1688(1)	80(1)	
C(233)	7938(1)	4015(2)	1284(1)	77(1)	
K(1)	7445(1)	-240(1)	3651(1)	51(1)	
Sn(1A)	7457(1)	2292(1)	3008(1)	36(1)	0,87325
N(1A)	7732(1)	1541(1)	3986(1)	48(1)	0,87325
C(32A)	6054(4)	-1528(8)	3460(4)	83(3)	0,61264
O(3A)	6427(1)	-1236(2)	4041(1)	55(1)	0,61264
C(31A)	6203(2)	-1374(4)	4735(2)	58(2)	0,61264
C(311)	6105(4)	-2394(4)	4890(5)	78(4)	0,61264
C(312)	6732(4)	-955(7)	5251(3)	75(3)	0,61264
C(313)	5574(3)	-831(7)	4776(5)	133(4)	0,61264
C(42A)	7911(2)	-2467(3)	4215(3)	76(2)	0,68911
O(4A)	8190(1)	-1612(2)	4295(1)	52(1)	0,68911
C(41A)	8822(2)	-1559(3)	4651(2)	55(2)	0,68911
C(411)	8864(3)	-1969(5)	5386(2)	86(2)	0,68911
C(412)	9268(3)	-2074(6)	4169(4)	167(5)	0,68911
C(413)	8991(4)	-526(4)	4673(5)	104(3)	0,68911
C(52A)	6773(4)	-252(7)	1874(4)	71(3)	0,5254
O(5A)	7252(1)	-712(2)	2261(2)	60(1)	0,5254
C(51A)	7660(2)	-1272(4)	1859(3)	53(2)	0,5254
C(511)	7933(6)	-711(8)	1279(4)	147(5)	0,5254
C(512)	7257(5)	-2090(6)	1558(6)	114(4)	0,5254

8. Anhang

C(513)	8196(4)	-1626(9)	2389(5)	108(4)	0,5254
Sn(1B)	7613(1)	2310(1)	3574(1)	42(1)	0,12675
N(1B)	7352(6)	1511(9)	2643(6)	60(4)	0,12675
C(32B)	6725(7)	-638(12)	5239(4)	83(5)	0,38736
O(3B)	6599(2)	-949(3)	4562(2)	58(2)	0,38736
C(31B)	6041(3)	-1509(5)	4408(3)	58(3)	0,38736
C(314)	5436(4)	-1035(9)	4609(6)	83(4)	0,38736
C(315)	6152(7)	-2429(6)	4819(8)	82(7)	0,38736
C(316)	6005(6)	-1706(11)	3603(4)	73(4)	0,38736
C(42B)	8860(10)	-326(9)	4736(13)	153(10)	0,31089
O(4B)	8468(3)	-1008(4)	4460(3)	75(3)	0,31089
C(41B)	8663(4)	-1948(5)	4600(5)	84(5)	0,31089
C(414)	9282(5)	-2177(9)	4274(8)	82(5)	0,31089
C(415)	8113(4)	-2569(6)	4282(10)	197(12)	0,31089
C(416)	8739(8)	-2066(11)	5411(5)	143(9)	0,31089
C(52B)	8371(4)	-1319(11)	2416(6)	123(5)	0,4746
O(5B)	7758(2)	-995(3)	2403(2)	74(2)	0,4746
C(51B)	7375(2)	-1155(5)	1753(3)	66(2)	0,4746
C(514)	7709(6)	-855(8)	1112(4)	124(5)	0,4746
C(515)	7232(7)	-2202(6)	1743(7)	157(7)	0,4746
C(516)	6759(4)	-591(8)	1805(6)	110(5)	0,4746

Tabelle 66: Bindungslängen in Å von Verbindung 2

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
N(1A)-K(1)	2,7053(1)	Si(23)-C(233)	1,882(2)
Sn(1A)-K(1)	3,8525(2)	O(3A)-C(31A)	1,439(3)
Sn(1A)-N(1A)	2,182(2)	O(3A)-C(32A)	1,366(5)
Sn(1A)-Si(1)	2,6933(5)	C(31A)-C(311)	1,518(4)
Sn(1A)-Si(2)	2,6817(5)	C(31A)-C(312)	1,544(5)
Sn(1B)-N(1B)	2,140(11)	C(31A)-C(313)	1,543(5)
Sn(1B)-Si(1)	2,6756(11)	O(3B)-C(31B)	1,435(4)
Sn(1B)-Si(2)	2,7072(12)	O(3B)-C(32B)	1,362(5)
Si(1)-Si(11)	2,3460(7)	C(31B)-C(314)	1,514(5)
Si(1)-Si(12)	2,3525(7)	C(31B)-C(315)	1,547(5)
Si(1)-Si(13)	2,3357(8)	C(31B)-C(316)	1,542(6)
Si(11)-C(111)	1,872(2)	O(4A)-C(41A)	1,442(3)
Si(11)-C(112)	1,883(2)	O(4A)-C(42A)	1,370(4)
Si(11)-C(113)	1,876(2)	C(41A)-C(411)	1,507(4)
Si(12)-C(121)	1,871(2)	C(41A)-C(412)	1,543(5)
Si(12)-C(122)	1,887(2)	C(41A)-C(413)	1,533(5)
Si(12)-C(123)	1,878(2)	O(4B)-C(41B)	1,437(4)
Si(13)-C(131)	1,871(2)	O(4B)-C(42B)	1,361(5)
Si(13)-C(132)	1,879(2)	C(41B)-C(414)	1,512(5)
Si(13)-C(133)	1,882(2)	C(41B)-C(415)	1,548(5)
Si(2)-Si(21)	2,3565(8)	C(41B)-C(416)	1,537(6)
Si(2)-Si(22)	2,3377(8)	O(5A)-C(51A)	1,435(3)
Si(2)-Si(23)	2,3421(8)	O(5A)-C(52A)	1,369(5)
Si(21)-C(211)	1,877(2)	C(51A)-C(511)	1,509(4)
Si(21)-C(212)	1,880(2)	C(51A)-C(512)	1,537(5)
Si(21)-C(213)	1,887(2)	C(51A)-C(513)	1,536(5)
Si(22)-C(221)	1,873(2)	O(5B)-C(51B)	1,436(3)
Si(22)-C(222)	1,869(2)	O(5B)-C(52B)	1,366(5)
Si(22)-C(223)	1,886(2)	C(51B)-C(514)	1,506(4)
Si(23)-C(231)	1,887(2)	C(51B)-C(515)	1,541(5)
Si(23)-C(232)	1,890(2)	C(51B)-C(516)	1,538(5)

8. Anhang

Tabelle 67: Bindungswinkel in ° von Verbindung 2

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
K(1)-Sn(1A)-N(1A)	43,057(2)	C(222)-Si(22)-C(223)	106,51(12)
K(1)-Sn(1A)-Si(1)	109,830(2)	C(221)-Si(22)-C(223)	107,41(12)
K(1)-Sn(1A)-Si(2)	122,948(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	112,69(7)
N(1A)-Sn(1A)-Si(2)	96,77(5)	C(221)-Si(22)-Si(2)	109,09(8)
N(1A)-Sn(1A)-Si(1)	94,45(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	113,81(8)
Si(2)-Sn(1A)-Si(1)	112,19(2)	C(233)-Si(23)-C(231)	108,66(11)
N(1B)-Sn(1B)-Si(1)	95,7(3)	C(233)-Si(23)-C(232)	107,08(11)
N(1B)-Sn(1B)-Si(2)	94,9(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,08(11)
Si(1)-Sn(1B)-Si(2)	111,94(5)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,34(8)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,07(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,68(8)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,07(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,73(7)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106,65(3)	C(32A)-O(3A)-C(31A)	118,8(4)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	128,42(3)	O(3A)-C(31A)-C(311)	111,6(4)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	110,39(4)	O(3A)-C(31A)-C(313)	108,2(4)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	95,10(4)	C(311)-C(31A)-C(313)	110,8(4)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	119,94(2)	O(3A)-C(31A)-C(312)	104,7(4)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	96,10(2)	C(311)-C(31A)-C(312)	111,1(4)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	117,76(2)	C(313)-C(31A)-C(312)	110,3(5)
Sn(1B)-Si(1)-Sn(1A)	23,53(3)	C(32B)-O(3B)-C(31B)	118,5(6)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108,32(3)	O(3B)-C(31B)-C(314)	112,2(5)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	106,72(3)	O(3B)-C(31B)-C(316)	106,6(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	102,78(3)	C(314)-C(31B)-C(316)	110,4(5)
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	124,73(3)	O(3B)-C(31B)-C(315)	106,9(5)
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	114,05(2)	C(314)-C(31B)-C(315)	111,1(5)
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	96,95(2)	C(316)-C(31B)-C(315)	109,4(6)
Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	101,76(4)	C(42A)-O(4A)-C(41A)	118,0(3)
Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	133,39(4)	O(4A)-C(41A)-C(411)	113,5(4)
Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	101,57(3)	O(4A)-C(41A)-C(413)	105,6(4)
Sn(1A)-Si(2)-Sn(1B)	23,44(3)	C(411)-C(41A)-C(413)	111,1(4)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,50(10)	O(4A)-C(41A)-C(412)	106,0(3)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,01(10)	C(411)-C(41A)-C(412)	110,9(4)
C(113)-Si(11)-C(112)	106,63(11)	C(413)-C(41A)-C(412)	109,6(5)
C(111)-Si(11)-Si(1)	109,15(6)	C(42B)-O(4B)-C(41B)	117,2(7)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,48(7)	O(4B)-C(41B)-C(414)	111,9(6)
C(112)-Si(11)-Si(1)	115,66(8)	O(4B)-C(41B)-C(416)	107,1(5)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,47(11)	C(414)-C(41B)-C(416)	110,6(5)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,25(10)	O(4B)-C(41B)-C(415)	106,3(5)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,34(11)	C(414)-C(41B)-C(415)	110,7(5)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,53(7)	C(416)-C(41B)-C(415)	110,0(6)
C(123)-Si(12)-Si(1)	113,20(7)	C(52A)-O(5A)-C(51A)	115,7(4)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,71(7)	O(5A)-C(51A)-C(511)	110,8(4)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,97(11)	O(5A)-C(51A)-C(513)	106,3(4)
C(131)-Si(13)-C(133)	106,81(11)	C(511)-C(51A)-C(513)	110,7(5)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,66(10)	O(5A)-C(51A)-C(512)	107,1(4)
C(131)-Si(13)-Si(1)	110,01(7)	C(511)-C(51A)-C(512)	111,7(4)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,48(8)	C(513)-C(51A)-C(512)	110,0(6)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,58(8)	C(52B)-O(5B)-C(51B)	115,2(5)

8. Anhang

C(211)-Si(21)-C(212)	107,55(10)	O(5B)-C(51B)-C(514)	112,2(5)
C(211)-Si(21)-C(213)	105,34(10)	O(5B)-C(51B)-C(516)	106,2(5)
C(212)-Si(21)-C(213)	106,60(12)	C(514)-C(51B)-C(516)	110,0(5)
C(211)-Si(21)-Si(2)	115,01(8)	O(5B)-C(51B)-C(515)	105,4(5)
C(212)-Si(21)-Si(2)	110,92(7)	C(514)-C(51B)-C(515)	112,0(5)
C(213)-Si(21)-Si(2)	110,94(7)	C(516)-C(51B)-C(515)	110,9(6)
C(222)-Si(22)-C(221)	106,98(11)		

Tabelle 68: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **3**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1A)	31(1)	31(1)	46(1)	-6(1)	7(1)	-1(1)
Sn(1B)	34(1)	37(1)	55(1)	7(1)	8(1)	4(1)
Si(1)	31(1)	38(1)	35(1)	0(1)	5(1)	4(1)
Si(2)	31(1)	39(1)	42(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
Si(11)	35(1)	59(1)	40(1)	1(1)	4(1)	-9(1)
C(111)	56(1)	76(2)	43(1)	-2(1)	-8(1)	-17(1)
C(112)	41(1)	132(2)	89(2)	-18(2)	20(1)	-18(1)
C(113)	86(2)	64(2)	69(2)	8(1)	-13(1)	-27(1)
Si(12)	53(1)	59(1)	34(1)	-4(1)	8(1)	6(1)
C(121)	87(2)	73(2)	47(1)	-12(1)	-6(1)	1(1)
C(122)	87(2)	74(2)	43(1)	11(1)	19(1)	-14(1)
C(123)	97(2)	117(2)	52(2)	2(2)	30(1)	42(2)
Si(13)	49(1)	42(1)	60(1)	5(1)	6(1)	13(1)
C(131)	102(2)	43(2)	103(2)	-12(2)	-7(2)	6(1)
C(132)	85(2)	64(2)	72(2)	26(1)	12(1)	4(1)
C(133)	74(2)	91(2)	112(2)	28(2)	21(2)	52(2)
Si(21)	42(1)	58(1)	62(1)	9(1)	20(1)	13(1)
C(211)	44(1)	98(2)	82(2)	18(2)	21(1)	21(1)
C(212)	85(2)	86(2)	78(2)	-26(2)	20(1)	18(2)
C(213)	83(2)	67(2)	135(2)	34(2)	57(2)	37(1)
Si(22)	40(1)	80(1)	51(1)	-7(1)	1(1)	-6(1)
C(221)	85(2)	139(3)	52(2)	3(2)	-11(1)	25(2)
C(222)	81(2)	83(2)	87(2)	-32(2)	-4(1)	-1(2)
C(223)	66(2)	159(3)	89(2)	-28(2)	6(1)	-57(2)
Si(23)	46(1)	54(1)	60(1)	18(1)	6(1)	0(1)
C(231)	88(2)	53(2)	119(2)	21(2)	21(2)	4(1)
C(232)	66(2)	97(2)	80(2)	42(2)	20(1)	-4(1)
C(233)	65(2)	99(2)	66(2)	17(2)	-7(1)	9(1)
K(1)	53(1)	40(1)	60(1)	-3(1)	12(1)	-2(1)
O(3A)	45(2)	72(2)	48(2)	13(2)	6(1)	-11(1)
C(32A)	60(4)	109(8)	80(4)	15(4)	2(3)	-45(4)
C(31A)	50(3)	54(4)	73(4)	16(3)	33(3)	7(3)
C(311)	66(5)	60(9)	110(8)	18(5)	35(5)	15(5)
C(312)	96(5)	53(6)	75(5)	-6(3)	15(4)	13(3)
C(313)	65(4)	74(6)	271(11)	29(5)	85(5)	26(4)
O(3B)	56(3)	58(3)	59(4)	-11(3)	0(2)	-5(2)
C(32B)	138(10)	72(11)	38(6)	4(4)	-2(5)	-4(7)
C(31B)	51(4)	56(6)	67(7)	0(5)	10(4)	-4(4)
C(314)	86(7)	67(8)	107(7)	51(6)	71(5)	27(6)
C(315)	134(13)	55(14)	63(8)	18(7)	55(9)	-10(9)
C(316)	93(9)	39(6)	88(9)	16(6)	9(6)	-16(6)
O(4A)	46(2)	38(2)	72(2)	3(1)	7(1)	1(1)
C(42A)	50(3)	38(4)	141(4)	10(3)	17(2)	15(2)
C(41A)	48(2)	77(5)	40(2)	21(2)	4(2)	2(3)
C(411)	83(3)	98(5)	82(5)	29(4)	33(3)	16(3)
C(412)	59(5)	353(14)	91(6)	35(6)	27(4)	88(6)
C(413)	113(5)	92(5)	103(6)	42(4)	-23(4)	-36(4)
O(4B)	73(5)	80(6)	75(5)	16(4)	18(4)	-5(4)

8. Anhang

C(42B)	118(13)	200(20)	128(16)	-9(13)	-67(11)	-57(14)
C(41B)	86(11)	79(11)	87(9)	-23(7)	12(7)	6(7)
C(414)	104(12)	100(11)	44(7)	11(7)	11(7)	42(9)
C(415)	41(7)	77(11)	460(30)	-68(12)	-44(10)	56(7)
C(416)	148(14)	210(20)	62(10)	99(11)	-26(8)	-70(12)
O(5A)	60(2)	73(3)	48(2)	-11(2)	5(2)	21(2)
C(52A)	90(5)	73(7)	48(4)	-2(3)	-9(3)	26(4)
C(51A)	52(4)	52(4)	56(5)	-9(3)	9(3)	10(3)
C(511)	171(9)	136(9)	144(9)	56(8)	86(8)	11(7)
C(512)	135(10)	75(9)	131(7)	-54(6)	7(6)	2(7)
C(513)	127(7)	119(10)	76(6)	-28(5)	-11(5)	31(6)
O(5B)	82(3)	82(3)	58(3)	-6(2)	0(2)	26(2)
C(52B)	109(7)	112(9)	148(10)	-17(7)	12(6)	58(8)
C(51B)	65(5)	79(6)	52(4)	1(4)	0(4)	11(4)
C(514)	203(11)	124(10)	52(4)	10(5)	56(6)	106(9)
C(515)	186(14)	72(10)	195(13)	-16(8)	-95(10)	-16(8)
C(516)	103(7)	88(10)	143(9)	-18(6)	38(6)	-20(6)

Tabelle 69: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **2** sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	6068	2360	1889	88	
H(11B)	5530	3140	1927	88	
H(11C)	5328	2077	1827	88	
H(11D)	4744	3281	3212	130	
H(11E)	4849	2549	3846	130	
H(11F)	4535	2224	3089	130	
H(11G)	5459	733	2991	110	
H(11H)	5828	986	3738	110	
H(11I)	6214	905	3041	110	
H(12A)	7298	4146	5195	104	
H(12B)	7548	3101	5164	104	
H(12C)	7157	3435	5814	104	
H(12D)	6609	1516	4925	101	
H(12E)	5858	1723	4856	101	
H(12F)	6263	1893	5596	101	
H(12G)	5727	3755	5626	132	
H(12H)	5383	3776	4842	132	
H(12I)	5899	4552	5082	132	
H(13A)	7302	5457	3616	125	
H(13B)	6829	5478	4244	125	
H(13C)	6748	6220	3615	125	
H(13D)	6403	5630	2148	110	
H(13E)	6050	4668	1966	110	
H(13F)	6809	4693	2125	110	
H(13G)	5426	5828	3250	137	
H(13H)	5385	5070	3863	137	
H(13I)	5162	4812	3059	137	
H(21A)	10292	1826	2453	111	
H(21B)	10205	2470	3129	111	
H(21C)	10143	2907	2349	111	
H(21D)	8912	2386	1328	123	

8. Anhang

H(21E)	8524	1504	1578	123	
H(21F)	9262	1404	1424	123	
H(21G)	9308	496	2862	138	
H(21H)	8634	854	3097	138	
H(21I)	9276	1092	3572	138	
H(22A)	9572	2548	4434	139	
H(22B)	8896	2700	4759	139	
H(22C)	9508	3276	5064	139	
H(22D)	8229	4545	4579	126	
H(22E)	8497	5330	4081	126	
H(22F)	8873	5086	4825	126	
H(22G)	10190	4395	4158	157	
H(22H)	9799	5182	3717	157	
H(22I)	10011	4261	3326	157	
H(23A)	8541	5732	2783	129	
H(23B)	7824	5558	2460	129	
H(23C)	8337	6016	1979	129	
H(23D)	9319	5058	1378	120	
H(23E)	9421	3960	1416	120	
H(23F)	9647	4594	2083	120	
H(23G)	7568	4431	1254	116	
H(23H)	7795	3378	1359	116	
H(23I)	8154	4047	841	116	
H(11)	8120	1534	4208	57	0,87325
H(12)	7392	1728	4326	57	0,87325
H(42A)	8240	-2931	4135	114	0,68911
H(42B)	7594	-2457	3807	114	0,68911
H(42C)	7701	-2625	4645	114	0,68911
H(41A)	8584	-1624	5685	129	0,68911
H(41B)	9306	-1932	5592	129	0,68911
H(41C)	8729	-2619	5361	129	0,68911
H(41D)	9253	-2740	4266	250	0,68911
H(41E)	9707	-1849	4266	250	0,68911
H(41F)	9129	-1959	3671	250	0,68911
H(41G)	9106	-326	4203	156	0,68911
H(41H)	9354	-423	5022	156	0,68911
H(41I)	8622	-168	4809	156	0,68911
H(32A)	6027	-2205	3463	125	0,61264
H(32B)	6243	-1322	3027	125	0,61264
H(32C)	5625	-1265	3474	125	0,61264
H(31A)	5730	-2622	4602	116	0,61264
H(31B)	6038	-2475	5394	116	0,61264
H(31C)	6484	-2744	4773	116	0,61264
H(31D)	7121	-1329	5241	112	0,61264
H(31E)	6588	-951	5733	112	0,61264
H(31F)	6821	-320	5105	112	0,61264
H(31G)	5457	-539	4317	199	0,61264
H(31H)	5631	-353	5144	199	0,61264
H(31I)	5233	-1257	4895	199	0,61264
H(52A)	6917	-91	1407	107	0,5254

8. Anhang

H(52B)	6666	315	2125	107	0,5254
H(52C)	6395	-650	1813	107	0,5254
H(51A)	7613	-265	1089	220	0,5254
H(51B)	8049	-1126	898	220	0,5254
H(51C)	8315	-380	1473	220	0,5254
H(51D)	7062	-2410	1946	171	0,5254
H(51E)	7532	-2522	1320	171	0,5254
H(51F)	6920	-1859	1216	171	0,5254
H(51G)	8400	-1100	2643	162	0,5254
H(51H)	8514	-1960	2132	162	0,5254
H(51I)	8015	-2045	2730	162	0,5254
H(52D)	8387	-1852	2097	184	0,4746
H(52E)	8513	-1507	2900	184	0,4746
H(52F)	8652	-829	2259	184	0,4746
H(51J)	7877	-227	1187	186	0,4746
H(51K)	7405	-863	693	186	0,4746
H(51L)	8063	-1280	1040	186	0,4746
H(51M)	7629	-2547	1697	235	0,4746
H(51N)	6928	-2346	1340	235	0,4746
H(51O)	7048	-2378	2186	235	0,4746
H(51P)	6606	-665	2280	165	0,4746
H(51Q)	6431	-813	1449	165	0,4746
H(51R)	6846	65	1720	165	0,4746
H(32D)	6351	-743	5511	125	0,38736
H(32E)	6820	26	5230	125	0,38736
H(32F)	7093	-972	5462	125	0,38736
H(31J)	5378	-1149	5112	125	0,38736
H(31K)	5069	-1281	4319	125	0,38736
H(31L)	5471	-367	4528	125	0,38736
H(31M)	6537	-2732	4667	123	0,38736
H(31N)	5783	-2837	4722	123	0,38736
H(31O)	6207	-2300	5329	123	0,38736
H(31P)	5652	-1351	3367	110	0,38736
H(31Q)	5932	-2369	3520	110	0,38736
H(31R)	6408	-1523	3411	110	0,38736
H(42D)	8664	-31	5134	229	0,31089
H(42E)	8924	137	4369	229	0,31089
H(42F)	9273	-594	4904	229	0,31089
H(41J)	9217	-2134	3756	123	0,31089
H(41K)	9414	-2807	4409	123	0,31089
H(41L)	9614	-1738	4446	123	0,31089
H(41M)	7713	-2388	4481	295	0,31089
H(41N)	8208	-3218	4399	295	0,31089
H(41O)	8070	-2493	3765	295	0,31089
H(41P)	8831	-1464	5634	214	0,31089
H(41Q)	9092	-2493	5537	214	0,31089
H(41R)	8343	-2317	5578	214	0,31089
H(21)	7635	1497	2299	72	0,12675
H(22)	6926	1528	2494	72	0,12675

8.2.3 Kristallstrukturdaten von $[\text{Cs}(\text{MTBE})_3][\text{SnHyp}_2\text{NH}_2]$ (3)

Tabelle 70: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 3

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{92}\text{CsNO}_3\text{Si}_8\text{Sn}$	
Molekulargewicht	1027,40 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 15,0039(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18,771(1)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20,7147(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	5833,9(6) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,170 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1,243 mm ⁻¹	
F(000)	2152	
Kristallgröße	0,35 x 0,30 x 0,20 mm	
Messbereich	$2,38^\circ \leq \theta \leq 27,89^\circ$	
Messbereich des reziproken Raums	$-19 \leq h \leq 19; -24 \leq k \leq 24; -27 \leq l \leq 27$	
beobachtete Reflexe / unabhängig	180045 / 13899 [R(int) = 0,1598]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,89^\circ$	99,6 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2	
Daten / Beschränkungen / Parameter	13899 / 148 / 499	
Anpassungsgüte (GOF) an F^2	0,983	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0423, wR2 = 0,0650	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0958, wR2 = 0,0717	
Max. /min. Restelektronendichte	0,820 e/Å ³ und -0,490 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **3** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	1897(1)	6818(1)	8656(1)	34(1)	
Si(11)	1139(1)	7879(1)	8856(1)	57(1)	
Si(12)	3219(1)	6884(1)	9263(1)	48(1)	
Si(13)	1078(1)	5876(1)	9103(1)	51(1)	
C(111)	27(4)	7910(3)	8457(2)	70(2)	
C(112)	919(5)	8038(4)	9730(3)	138(3)	
C(113)	1822(4)	8639(3)	8540(4)	129(3)	
C(121)	3774(4)	6005(3)	9267(3)	78(2)	
C(122)	4022(3)	7541(3)	8908(2)	73(2)	
C(123)	3102(3)	7150(3)	10129(2)	73(2)	
C(131)	1521(4)	4983(3)	8842(3)	87(2)	
C(132)	-123(3)	5932(3)	8855(3)	70(2)	
C(133)	1116(4)	5878(3)	10006(2)	97(2)	
Si(2)	1353(1)	6511(1)	6549(1)	33(1)	
Si(21)	187(1)	7328(1)	6412(1)	47(1)	
Si(22)	753(1)	5366(1)	6413(1)	46(1)	
Si(23)	2311(1)	6693(1)	5668(1)	42(1)	
C(211)	-216(4)	7400(3)	5556(2)	79(2)	
C(212)	526(3)	8259(2)	6654(2)	62(2)	
C(213)	-815(3)	7039(3)	6899(3)	75(2)	
C(221)	-14(3)	5295(3)	5697(2)	69(2)	
C(222)	92(4)	5090(3)	7138(2)	74(2)	
C(223)	1697(4)	4718(3)	6286(3)	81(2)	
C(231)	3384(3)	6209(3)	5770(2)	57(2)	
C(232)	2592(3)	7665(2)	5602(2)	56(1)	
C(233)	1876(3)	6398(3)	4859(2)	64(2)	
Cs(1)	5124(1)	6349(1)	7533(1)	58(1)	
Sn(1A)	2566(1)	6850(1)	7451(1)	31(1)	0,76344
N(1A)	3210(3)	5807(3)	7526(3)	41(1)	0,76344
C(10)	7540(5)	5727(4)	7736(3)	105(3)	0,76344
O(1)	6770(3)	5563(3)	8049(2)	78(2)	0,76344
C(1)	6856(4)	5110(4)	8566(3)	100(3)	0,76344
C(11)	5846(5)	4944(6)	8773(5)	147(6)	0,76344
C(12)	7365(6)	5482(7)	9101(3)	251(11)	0,76344
C(13)	7355(8)	4457(4)	8373(6)	256(11)	0,76344
C(20)	5155(5)	8257(6)	6995(5)	139(5)	0,76344
O(2)	5735(3)	7880(2)	7366(2)	77(2)	0,76344
C(2)	6369(4)	8272(3)	7686(3)	90(3)	0,76344
C(21)	6938(5)	8636(5)	7119(3)	100(4)	0,76344
C(22)	5918(7)	8825(5)	8108(5)	197(8)	0,76344
C(23)	6919(5)	7798(5)	8104(4)	142(5)	0,76344
C(30)	6541(6)	6863(3)	6004(3)	90(3)	0,76344
O(3)	6188(4)	6248(3)	6238(3)	116(2)	0,76344
C(3)	6380(4)	5644(3)	5891(3)	67(2)	0,76344
C(31)	5994(5)	5012(3)	6333(3)	89(3)	0,76344
C(32)	7381(4)	5584(3)	5804(4)	67(2)	0,76344

8. Anhang

C(33)	5952(5)	5675(4)	5243(3)	56(2)	0,76344
Sn(1B)	2519(1)	6318(1)	7537(1)	34(1)	0,23656
N(1B)	3323(9)	7263(7)	7319(7)	39(4)	0,23656
C(10B)	5731(13)	4823(19)	8716(18)	120	0,23656
O(1B)	6220(9)	5308(9)	8381(8)	80	0,23656
C(1B)	7098(9)	5365(8)	8560(7)	90	0,23656
C(11B)	7525(15)	5870(13)	8016(10)	120	0,23656
C(12B)	7157(17)	5701(16)	9224(8)	120	0,23656
C(13B)	7521(15)	4647(11)	8583(16)	120	0,23656
C(20B)	6700(20)	7530(20)	8314(14)	120	0,23656
O(2B)	6321(12)	7694(9)	7756(8)	80	0,23656
C(2B)	6321(18)	8403(13)	7528(13)	90	0,23656
C(21B)	5610(20)	8290(20)	6911(15)	120	0,23656
C(22B)	7244(18)	8635(19)	7369(17)	120	0,23656
C(23B)	6030(30)	8962(17)	7991(16)	120	0,23656
C(30B)	6530(20)	6464(11)	6344(14)	120	0,23656
O(3B)	6061(13)	5844(9)	6388(9)	80	0,23656
C(3B)	6224(13)	5355(9)	5910(8)	90	0,23656
C(31B)	5715(18)	4653(10)	6153(14)	120	0,23656
C(32B)	7220(14)	5233(13)	5853(16)	120	0,23656
C(33B)	5880(30)	5621(16)	5279(9)	120	0,23656

Tabelle 72: Bindungslängen in Å von Verbindung **3**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Cs(1)-N(1A)	3,047(5)	Si(22)-C(221)	1,881(5)
Cs(1)-O(1)	3,069(4)	Si(22)-C(222)	1,874(5)
Cs(1)-O(2)	3,037(4)	Si(22)-C(223)	1,886(5)
Cs(1)-O(3)	3,128(5)	Si(23)-C(231)	1,860(5)
Cs(1)-C(20)	3,751(10)	Si(23)-C(232)	1,878(4)
Cs(1)-C(31)	3,766(7)	Si(23)-C(233)	1,881(4)
Cs(1)-N(1B)	3,23(1)	C(10)-O(1)	1,360(5)
Cs(1)-O(1B)	3,10(2)	O(1)-C(1)	1,373(5)
Cs(1)-O(2B)	3,13(2)	C(1)-C(11)	1,605(6)
Cs(1)-O(3B)	2,92(2)	C(1)-C(12)	1,516(5)
Cs(1)-C(20B)	3,63(3)	C(1)-C(13)	1,490(5)
Cs(1)-C(30B)	3,25(3)	C(20)-O(2)	1,360(5)
Sn(1A)-Cs(1)	3,9553(2)	O(2)-C(2)	1,373(5)
Sn(1A)-N(1A)	2,189(5)	C(2)-C(21)	1,605(6)
Sn(1A)-Si(1)	2,6907(12)	C(2)-C(22)	1,516(5)
Sn(1A)-Si(2)	2,685(1)	C(2)-C(23)	1,491(5)
Sn(1B)-N(1B)	2,193(12)	C(30)-O(3)	1,359(5)
Sn(1B)-Si(1)	2,669(2)	O(3)-C(3)	1,372(5)
Sn(1B)-Si(2)	2,717(2)	C(3)-C(31)	1,605(6)
Si(1)-Si(11)	2,331(2)	C(3)-C(32)	1,517(5)
Si(1)-Si(12)	2,352(2)	C(3)-C(33)	1,490(5)
Si(1)-Si(13)	2,345(2)	C(10B)-O(1B)	1,360(5)
Si(11)-C(111)	1,861(5)	O(1B)-C(1B)	1,373(5)
Si(11)-C(112)	1,866(5)	C(1B)-C(11B)	1,605(6)
Si(11)-C(113)	1,874(6)	C(1B)-C(12B)	1,517(5)
Si(12)-C(121)	1,848(5)	C(1B)-C(13B)	1,490(5)

8. Anhang

Si(12)-C(122)	1,874(5)	C(20B)-O(2B)	1,33(2)
Si(12)-C(123)	1,870(5)	O(2B)-C(2B)	1,41(2)
Si(13)-C(131)	1,882(5)	C(2B)-C(21B)	1,68(2)
Si(13)-C(132)	1,876(5)	C(2B)-C(22B)	1,49(2)
Si(13)-C(133)	1,870(5)	C(2B)-C(23B)	1,49(2)
Si(2)-Si(21)	2,344(2)	C(30B)-O(3B)	1,360(5)
Si(2)-Si(22)	2,346(2)	O(3B)-C(3B)	1,373(5)
Si(2)-Si(23)	2,349(2)	C(3B)-C(31B)	1,605(6)
Si(21)-C(211)	1,879(5)	C(3B)-C(32B)	1,517(5)
Si(21)-C(212)	1,887(5)	C(3B)-C(33B)	1,490(5)
Si(21)-C(213)	1,889(5)		

Tabelle 73: Bindungswinkel in ° von Verbindung 3

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
C(30B)-Cs(1)-O(3B)	24,8(2)	C(123)-Si(12)-Si(1)	116,7(2)
C(30B)-Cs(1)-O(2)	69,8(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	109,6(2)
O(3B)-Cs(1)-O(2)	94,0(3)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111,5(2)
C(30B)-Cs(1)-N(1A)	129,0(5)	C(133)-Si(13)-C(131)	106,1(3)
O(3B)-Cs(1)-N(1A)	110,0(4)	C(133)-Si(13)-C(132)	107,7(3)
O(2)-Cs(1)-N(1A)	126,9(1)	C(131)-Si(13)-C(132)	108,1(2)
C(30B)-Cs(1)-O(1)	77,0(7)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,2(2)
O(3B)-Cs(1)-O(1)	74,9(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,9(2)
O(2)-Cs(1)-O(1)	104,57(12)	C(132)-Si(13)-Si(1)	110,6(2)
N(1A)-Cs(1)-O(1)	126,9(1)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,39(7)
C(30B)-Cs(1)-O(1B)	97,3(7)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	105,54(7)
O(3B)-Cs(1)-O(1B)	90,0(5)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	105,89(7)
O(2)-Cs(1)-O(1B)	120,1(3)	Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	115,78(6)
N(1A)-Cs(1)-O(1B)	107,0(3)	Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	124,12(6)
O(1)-Cs(1)-O(1B)	22,0(3)	Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	95,22(5)
C(30B)-Cs(1)-O(3)	12,2(4)	Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	131,26(7)
O(3B)-Cs(1)-O(3)	15,5(3)	Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	102,43(7)
O(2)-Cs(1)-O(3)	78,8(1)	Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	102,13(6)
N(1A)-Cs(1)-O(3)	117,2(2)	Sn(1A)-Si(2)-Sn(1B)	21,72(3)
O(1)-Cs(1)-O(3)	81,9(1)	C(211)-Si(21)-C(212)	105,7(2)
O(1B)-Cs(1)-O(3)	100,2(3)	C(211)-Si(21)-C(213)	105,5(3)
C(30B)-Cs(1)-O(2B)	71,7(4)	C(212)-Si(21)-C(213)	109,8(2)
O(3B)-Cs(1)-O(2B)	96,0(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113,7(2)
O(2)-Cs(1)-O(2B)	23,2(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,9(2)
N(1A)-Cs(1)-O(2B)	144,1(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109,9(2)
O(1)-Cs(1)-O(2B)	82,8(4)	C(222)-Si(22)-C(223)	109,2(3)
O(1B)-Cs(1)-O(2B)	96,9(4)	C(222)-Si(22)-C(221)	106,7(2)
O(3)-Cs(1)-O(2B)	83,2(3)	C(223)-Si(22)-C(221)	107,7(3)
C(30B)-Cs(1)-N(1B)	113,8(7)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,1(2)
O(3B)-Cs(1)-N(1B)	117,7(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	108,7(2)
O(2)-Cs(1)-N(1B)	74,6(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	113,3(2)
N(1A)-Cs(1)-N(1B)	52,3(3)	C(231)-Si(23)-C(232)	106,8(2)
O(1)-Cs(1)-N(1B)	167,4(3)	C(231)-Si(23)-C(233)	104,9(2)
O(1B)-Cs(1)-N(1B)	148,9(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	107,4(2)
O(3)-Cs(1)-N(1B)	110,0(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,8(2)

8. Anhang

O(2B)-Cs(1)-N(1B)	94,1(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	109,6(2)
C(30B)-Cs(1)-C(20)	72,7(5)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115,9(2)
O(3B)-Cs(1)-C(20)	93,6(4)	O(1)-C(10)-Cs(1)	47,0(3)
O(2)-Cs(1)-C(20)	19,73(12)	C(10)-O(1)-C(1)	115,6(4)
N(1A)-Cs(1)-C(20)	109,2(2)	C(10)-O(1)-Cs(1)	114,1(4)
O(1)-Cs(1)-C(20)	123,5(2)	C(1)-O(1)-Cs(1)	130,2(3)
O(1B)-Cs(1)-C(20)	139,8(3)	O(1)-C(1)-C(13)	110,3(4)
O(3)-Cs(1)-C(20)	78,3(2)	O(1)-C(1)-C(12)	109,4(4)
O(2B)-Cs(1)-C(20)	42,9(3)	C(13)-C(1)-C(12)	108,8(4)
N(1B)-Cs(1)-C(20)	57,5(2)	O(1)-C(1)-C(11)	103,8(3)
C(30B)-Cs(1)-C(31)	47,1(3)	C(13)-C(1)-C(11)	112,7(4)
O(3B)-Cs(1)-C(31)	23,0(3)	C(12)-C(1)-C(11)	111,7(4)
O(2)-Cs(1)-C(31)	116,8(1)	C(1)-C(11)-Cs(1)	87,4(3)
N(1A)-Cs(1)-C(31)	95,8(1)	C(10B)-O(1B)-C(1B)	115,7(4)
O(1)-Cs(1)-C(31)	68,3(2)	C(10B)-O(1B)-Cs(1)	115,1(10)
O(1B)-Cs(1)-C(31)	76,7(3)	C(1B)-O(1B)-Cs(1)	127,8(9)
O(3)-Cs(1)-C(31)	38,39(11)	O(1B)-C(1B)-C(13B)	110,3(4)
O(2B)-Cs(1)-C(31)	115,8(3)	O(1B)-C(1B)-C(12B)	109,4(4)
N(1B)-Cs(1)-C(31)	123,6(3)	C(13B)-C(1B)-C(12B)	108,8(4)
C(20)-Cs(1)-C(31)	115,8(2)	O(1B)-C(1B)-C(11B)	103,9(4)
C(30B)-Cs(1)-C(20B)	82,8(7)	C(13B)-C(1B)-C(11B)	112,7(4)
O(3B)-Cs(1)-C(20B)	104,3(7)	C(12B)-C(1B)-C(11B)	111,6(4)
O(2)-Cs(1)-C(20B)	43,5(4)	C(1B)-C(11B)-Cs(1)	87,0(7)
N(1A)-Cs(1)-C(20B)	145,3(7)	O(2)-C(20)-Cs(1)	48,9(3)
O(1)-Cs(1)-C(20B)	67,2(6)	C(2)-O(2)-C(20)	116,0(4)
O(1B)-Cs(1)-C(20B)	77,7(6)	C(2)-O(2)-Cs(1)	131,4(3)
O(3)-Cs(1)-C(20B)	94,9(6)	C(20)-O(2)-Cs(1)	111,3(4)
O(2B)-Cs(1)-C(20B)	21,0(4)	O(2)-C(2)-C(23)	110,1(4)
N(1B)-Cs(1)-C(20B)	106,4(6)	O(2)-C(2)-C(22)	109,6(4)
C(20)-Cs(1)-C(20B)	62,6(5)	C(23)-C(2)-C(22)	108,8(4)
C(31)-Cs(1)-C(20B)	118,4(7)	O(2)-C(2)-C(21)	104,1(3)
N(1A)-Sn(1A)-Si(2)	97,8(2)	C(23)-C(2)-C(21)	112,6(4)
N(1A)-Sn(1A)-Si(1)	94,5(2)	C(22)-C(2)-C(21)	111,5(4)
Si(2)-Sn(1A)-Si(1)	112,77(4)	O(2B)-C(20B)-Cs(1)	58(2)
N(1A)-Sn(1A)-Cs(1)	49,9(1)	C(20B)-O(2B)-C(2B)	121(2)
Si(2)-Sn(1A)-Cs(1)	129,16(3)	C(20B)-O(2B)-Cs(1)	101(2)
Si(1)-Sn(1A)-Cs(1)	108,45(3)	C(2B)-O(2B)-Cs(1)	135(2)
Sn(1A)-N(1A)-Cs(1)	96,8(2)	O(2B)-C(2B)-C(23B)	117(2)
N(1B)-Sn(1B)-Si(1)	94,9(4)	O(2B)-C(2B)-C(22B)	110(2)
N(1B)-Sn(1B)-Si(2)	95,2(4)	C(23B)-C(2B)-C(22B)	102(2)
Si(1)-Sn(1B)-Si(2)	112,44(6)	O(2B)-C(2B)-C(21B)	98(2)
N(1B)-Sn(1B)-Cs(1)	55,8(4)	C(23B)-C(2B)-C(21B)	113(2)
Si(1)-Sn(1B)-Cs(1)	110,25(5)	C(22B)-C(2B)-C(21B)	117(2)
Si(2)-Sn(1B)-Cs(1)	129,83(6)	O(3)-C(30)-Cs(1)	45,1(3)
Sn(1B)-N(1B)-Cs(1)	90,1(4)	C(3)-O(3)-C(30)	115,7(4)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	108,56(7)	C(3)-O(3)-Cs(1)	127,3(3)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	105,75(8)	C(30)-O(3)-Cs(1)	116,9(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,69(7)	O(3)-C(3)-C(33)	110,4(4)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	128,72(8)	O(3)-C(3)-C(32)	109,4(4)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	105,15(7)	C(33)-C(3)-C(32)	108,8(4)

8. Anhang

Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	100,85(6)	O(3)-C(3)-C(31)	103,6(3)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	109,11(6)	C(33)-C(3)-C(31)	112,8(4)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	125,41(7)	C(32)-C(3)-C(31)	111,7(4)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	100,40(5)	C(3)-C(31)-Cs(1)	90,5(3)
Sn(1B)-Si(1)-Sn(1A)	21,90(4)	O(3B)-C(30B)-Cs(1)	63,9(8)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,5(3)	C(3B)-O(3B)-C(30B)	115,6(4)
C(111)-Si(11)-C(113)	108,1(3)	C(3B)-O(3B)-Cs(1)	152,9(9)
C(112)-Si(11)-C(113)	108,2(3)	C(30B)-O(3B)-Cs(1)	91,4(9)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,7(2)	O(3B)-C(3B)-C(33B)	110,3(4)
C(112)-Si(11)-Si(1)	113,3(2)	O(3B)-C(3B)-C(32B)	109,4(4)
C(113)-Si(11)-Si(1)	108,8(2)	C(33B)-C(3B)-C(32B)	108,8(4)
C(123)-Si(12)-C(121)	106,0(2)	O(3B)-C(3B)-C(31B)	103,8(3)
C(123)-Si(12)-C(122)	105,2(2)	C(33B)-C(3B)-C(31B)	112,8(4)
C(121)-Si(12)-C(122)	107,4(3)	C(32B)-C(3B)-C(31B)	111,7(4)

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **3**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	32(1)	67(1)	75(1)	0(1)	2(1)	6(1)
Sn(1A)	24(1)	37(1)	32(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
N(1A)	34(3)	46(3)	44(4)	-12(3)	-1(4)	10(2)
Sn(1B)	30(1)	34(1)	36(1)	4(1)	1(1)	4(1)
Si(1)	33(1)	36(1)	34(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Si(11)	56(1)	46(1)	69(1)	-14(1)	2(1)	11(1)
C(111)	69(4)	65(4)	76(4)	8(3)	9(4)	23(3)
C(112)	138(7)	189(8)	87(5)	-59(5)	-26(5)	100(6)
C(113)	73(5)	39(4)	273(9)	-2(5)	-11(6)	-5(4)
Si(12)	41(1)	65(1)	39(1)	0(1)	-6(1)	-4(1)
C(121)	59(4)	102(5)	73(4)	-12(4)	-24(4)	15(4)
C(122)	47(4)	111(5)	61(4)	-4(4)	-8(3)	-13(3)
C(123)	66(4)	107(5)	46(3)	-9(3)	-13(3)	-5(4)
Si(13)	47(1)	52(1)	53(1)	13(1)	-2(1)	-14(1)
C(131)	60(4)	64(4)	138(6)	28(4)	-18(4)	1(4)
C(132)	51(4)	72(4)	88(4)	5(3)	-9(3)	-17(3)
C(133)	96(5)	125(6)	71(4)	43(4)	0(4)	-42(4)
Si(2)	27(1)	36(1)	35(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
Si(21)	32(1)	53(1)	55(1)	1(1)	-3(1)	9(1)
C(211)	58(4)	99(5)	80(4)	1(4)	-29(3)	24(4)
C(212)	65(4)	43(4)	77(4)	6(3)	7(3)	18(3)
C(213)	38(3)	71(4)	114(5)	2(4)	14(3)	14(3)
Si(22)	44(1)	44(1)	51(1)	-5(1)	-5(1)	-7(1)
C(221)	56(4)	75(4)	74(4)	-11(3)	-16(3)	-20(3)
C(222)	95(5)	57(4)	71(4)	-1(3)	-4(4)	-28(4)
C(223)	71(4)	41(4)	129(6)	-9(4)	-9(4)	5(3)
Si(23)	40(1)	51(1)	36(1)	1(1)	4(1)	7(1)
C(231)	52(4)	70(4)	50(3)	3(3)	16(3)	14(3)
C(232)	47(3)	66(3)	54(3)	11(3)	7(3)	0(3)
C(233)	65(4)	90(4)	37(3)	-4(3)	7(3)	15(4)
O(1)	54(3)	106(5)	73(4)	17(3)	1(3)	-9(3)
C(1)	91(7)	120(9)	88(7)	59(7)	-1(6)	29(6)
C(11)	85(8)	126(11)	228(15)	27(11)	17(9)	-39(7)
C(12)	84(10)	610(40)	61(7)	-7(12)	-11(8)	30(16)

8. Anhang

C(13)	265(18)	110(10)	390(30)	116(13)	165(17)	146(12)
C(20)	110(9)	107(8)	201(12)	49(8)	9(9)	20(9)
O(2)	81(4)	61(3)	90(5)	-7(3)	-20(4)	-5(3)
C(2)	91(7)	115(8)	65(7)	-57(6)	33(5)	-55(6)
C(21)	116(9)	106(7)	79(7)	-42(6)	34(6)	-40(7)
C(22)	211(13)	171(12)	210(13)	-151(11)	172(11)	-129(10)
C(23)	123(10)	180(14)	124(10)	20(8)	-53(8)	-81(8)
C(30)	157(9)	16(4)	97(6)	20(4)	46(6)	-10(5)
O(3)	74(4)	139(6)	134(6)	-41(6)	-6(4)	-29(5)
C(3)	47(5)	62(6)	94(7)	-31(5)	-29(5)	10(4)
C(31)	74(6)	115(8)	77(6)	1(6)	36(5)	-40(6)
C(32)	34(4)	99(7)	67(5)	10(5)	-4(4)	-1(5)
C(33)	38(4)	55(5)	74(5)	-2(4)	1(4)	3(3)

Tabelle 75: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **2** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	-262	8366	8555	105	
H(11B)	-343	7518	8618	105	
H(11C)	102	7864	7989	105	
H(11D)	604	8492	9783	207	
H(11E)	1486	8056	9965	207	
H(11F)	552	7651	9902	207	
H(11G)	1510	9089	8624	193	
H(11H)	1910	8582	8074	193	
H(11I)	2402	8644	8757	193	
H(12A)	4325	6034	9521	117	
H(12B)	3917	5866	8823	117	
H(12C)	3376	5651	9460	117	
H(12D)	4564	7555	9171	109	
H(12E)	3748	8015	8900	109	
H(12F)	4174	7396	8467	109	
H(12G)	3692	7160	10333	109	
H(12H)	2722	6805	10354	109	
H(12I)	2832	7625	10155	109	
H(13A)	1163	4604	9040	131	
H(13B)	2143	4935	8981	131	
H(13C)	1487	4945	8371	131	
H(13D)	-455	5536	9048	106	
H(13E)	-166	5906	8384	106	
H(13F)	-375	6385	9005	106	
H(13G)	766	5477	10172	146	
H(13H)	867	6326	10168	146	
H(13I)	1736	5832	10150	146	
H(21A)	-701	7749	5533	118	
H(21B)	-434	6935	5411	118	
H(21C)	276	7554	5278	118	
H(21D)	22	8584	6590	93	
H(21E)	1030	8414	6388	93	

8. Anhang

H(21F)	701	8262	7110	93	
H(21G)	-1299	7384	6840	112	
H(21H)	-654	7016	7357	112	
H(21I)	-1012	6569	6752	112	
H(22A)	-241	4807	5665	103	
H(22B)	314	5415	5303	103	
H(22C)	-514	5625	5751	103	
H(22D)	-151	4611	7068	111	
H(22E)	-397	5427	7206	111	
H(22F)	480	5086	7519	111	
H(22G)	1455	4237	6228	121	
H(22H)	2090	4724	6664	121	
H(22I)	2036	4855	5901	121	
H(23A)	3766	6297	5394	86	
H(23B)	3267	5697	5807	86	
H(23C)	3683	6377	6161	86	
H(23D)	2992	7740	5234	84	
H(23E)	2888	7822	5999	84	
H(23F)	2044	7940	5539	84	
H(23G)	2322	6498	4526	96	
H(23H)	1326	6657	4760	96	
H(23I)	1752	5885	4871	96	
H(1A)	2900(30)	5610(20)	7720(20)	49	0,76344
H(1B)	3200(40)	5690(20)	7193(17)	49	0,76344
H(10A)	7406	6032	7364	158	0,76344
H(10B)	7827	5288	7587	158	0,76344
H(10C)	7941	5980	8031	158	0,76344
H(11J)	5565	4643	8445	220	0,76344
H(11K)	5515	5393	8810	220	0,76344
H(11L)	5842	4697	9189	220	0,76344
H(12J)	7983	5559	8965	376	0,76344
H(12K)	7357	5185	9490	376	0,76344
H(12L)	7084	5942	9195	376	0,76344
H(13J)	7007	4191	8053	383	0,76344
H(13K)	7456	4158	8753	383	0,76344
H(13L)	7929	4594	8185	383	0,76344
H(20A)	4725	7931	6797	209	0,76344
H(20B)	5484	8510	6657	209	0,76344
H(20C)	4837	8603	7265	209	0,76344
H(21J)	6569	8989	6895	150	0,76344
H(21K)	7131	8270	6812	150	0,76344
H(21L)	7462	8872	7304	150	0,76344
H(22J)	5654	9196	7835	296	0,76344
H(22K)	6359	9040	8397	296	0,76344
H(22L)	5449	8597	8364	296	0,76344
H(23J)	6541	7584	8437	213	0,76344
H(23K)	7393	8077	8309	213	0,76344
H(23L)	7186	7421	7840	213	0,76344
H(30A)	6443	7248	6316	135	0,76344
H(30B)	6253	6983	5594	135	0,76344

8. Anhang

H(30C)	7183	6800	5935	135	0,76344
H(31A)	5348	5069	6380	133	0,76344
H(31B)	6276	5030	6759	133	0,76344
H(31C)	6122	4553	6129	133	0,76344
H(32A)	7584	5949	5499	100	0,76344
H(32B)	7528	5110	5634	100	0,76344
H(32C)	7677	5653	6221	100	0,76344
H(33A)	6258	6029	4976	83	0,76344
H(33B)	5324	5810	5291	83	0,76344
H(33C)	5991	5207	5036	83	0,76344
H(1C)	3170(70)	7330(50)	6990(30)	47	0,23656
H(1D)	3100(60)	7530(30)	7530(50)	47	0,23656
H(10D)	5119	4819	8550	180	0,23656
H(10E)	5726	4952	9174	180	0,23656
H(10F)	5995	4349	8664	180	0,23656
H(11M)	7203	6324	8005	180	0,23656
H(11N)	7478	5636	7594	180	0,23656
H(11O)	8154	5957	8116	180	0,23656
H(12M)	6870	6170	9216	180	0,23656
H(12N)	7784	5755	9346	180	0,23656
H(12O)	6854	5395	9539	180	0,23656
H(13M)	7503	4431	8153	180	0,23656
H(13N)	7197	4345	8889	180	0,23656
H(13O)	8142	4694	8723	180	0,23656
H(20D)	6666	7016	8384	180	0,23656
H(20E)	6395	7780	8665	180	0,23656
H(20F)	7330	7678	8305	180	0,23656
H(21M)	5881	7976	6588	180	0,23656
H(21N)	5480	8754	6713	180	0,23656
H(21O)	5057	8077	7070	180	0,23656
H(22M)	7452	8381	6984	180	0,23656
H(22N)	7640	8528	7733	180	0,23656
H(22O)	7249	9149	7286	180	0,23656
H(23M)	6480	9009	8334	180	0,23656
H(23N)	5459	8829	8180	180	0,23656
H(23O)	5974	9418	7764	180	0,23656
H(30D)	6411	6756	6727	180	0,23656
H(30E)	6340	6724	5957	180	0,23656
H(30F)	7165	6359	6317	180	0,23656
H(31D)	5970	4496	6565	180	0,23656
H(31E)	5782	4273	5832	180	0,23656
H(31F)	5080	4759	6212	180	0,23656
H(32D)	7460	5091	6274	180	0,23656
H(32E)	7510	5673	5711	180	0,23656
H(32F)	7334	4854	5537	180	0,23656
H(33D)	5239	5705	5311	180	0,23656
H(33E)	5999	5265	4943	180	0,23656
H(33F)	6184	6068	5168	180	0,23656

8.2.4 Kristallstrukturdaten von [Li(NEt₃)(HNEt₂)] [Sn(H)Hyp₂] (4)

Tabelle 76: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 4

Summenformel	C ₂₈ H ₈₁ LiN ₂ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	796,30 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 19,275(3) Å b = 13,6631(19) Å c = 21,182(3) Å	α = 90,001(2)° β = 119,750(2)° γ = 90,012(2)°
Volumen	4843,3(12) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,092 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,744 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Messbereich	5,74° ≤ θ ≤ 24,00°	
Messbereich des reziproken Raums	-22 ≤ h ≤ 19; 0 ≤ k ≤ 15; 0 ≤ l ≤ 24	
beobachtete Reflexe / unabhängig	10275 / 10279 [R(int) = 0,0000]	
Vollständigkeit bis θ = 24,00°	92,7 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	10279 / 33 / 412	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	1,155	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0846, wR2 = 0,1571	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,1171, wR2 = 0,1687	
Max. /min. Restelektronendichte	0,780 e/Å ³ und -0,688 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 77: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **4** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Sn(1A)	338(3)	3407(1)	-2431(1)	34(1)	0,50765
Sn(1B)	-133(4)	3404(1)	-2577(1)	48(1)	0,49235
Si(1)	432(1)	2298(2)	-1389(1)	48(1)	
Si(11)	1474(2)	3139(3)	-405(2)	85(1)	0,84098
Si(12)	871(2)	679(2)	-1269(2)	72(1)	0,84098
Si(13)	-653(2)	2306(2)	-1179(2)	70(1)	0,84098
C(111)	1315(11)	4458(9)	-467(8)	104(4)	0,84098
C(112)	1530(13)	2877(16)	515(7)	189(10)	0,84098
C(113)	2446(8)	2860(14)	-301(14)	199(11)	0,84098
C(121)	1384(9)	295(10)	-283(8)	118(6)	0,84098
C(122)	1623(7)	542(9)	-1575(8)	86(4)	0,84098
C(123)	36(8)	-180(8)	-1752(9)	114(5)	0,84098
C(131)	-913(8)	3559(8)	-1030(8)	89(4)	0,84098
C(132)	-475(14)	1513(12)	-405(12)	181(10)	0,84098
C(133)	-1562(8)	1811(15)	-1979(14)	174(9)	0,84098
Si(14)	621(11)	3466(11)	-503(8)	107(8)	0,15902
Si(15)	-557(10)	1240(11)	-1467(12)	136(10)	0,15902
Si(16)	1628(7)	1406(13)	-906(11)	144(11)	0,15902
C(141)	1250(50)	4480(30)	-470(30)	160	0,15902
C(142)	1240(50)	2990(30)	482(9)	160	0,15902
C(143)	-317(18)	3930(50)	-620(30)	160	0,15902
C(151)	-1580(10)	1780(40)	-2070(50)	205	0,15902
C(152)	-530(40)	50(30)	-1890(50)	205	0,15902
C(153)	-480(40)	1040(60)	-580(20)	205	0,15902
C(161)	1840(30)	720(60)	-70(30)	216	0,15902
C(162)	1640(30)	560(50)	-1580(30)	216	0,15902
C(163)	2490(12)	2240(30)	-640(50)	216	0,15902
Si(2)	-259(1)	2552(1)	-3743(1)	40(1)	
Si(21)	-846(2)	1007(2)	-4097(2)	61(1)	
Si(22)	-1211(2)	3652(2)	-4574(1)	54(1)	
Si(23)	844(1)	2596(2)	-3922(1)	55(1)	
C(212)	-1631(6)	832(7)	-3844(7)	92(3)	
C(213)	-1333(7)	842(7)	-5105(6)	98(4)	
C(211)	-108(6)	0(6)	-3690(6)	90(3)	
C(221)	-1426(6)	3524(7)	-5533(5)	85(3)	
C(222)	-867(6)	4950(6)	-4329(5)	84(3)	
C(223)	-2162(6)	3512(9)	-4568(8)	119(5)	
C(231)	1267(6)	3847(7)	-3741(6)	86(3)	
C(232)	600(7)	2285(9)	-4868(6)	106(4)	
C(233)	1620(6)	1709(8)	-3314(7)	104(4)	
Li(1)	47(10)	5519(9)	-2498(9)	70(4)	
N(1)	1100(7)	6015(6)	-2572(6)	101(3)	
C(1A)	1038(10)	6974(12)	-2904(9)	134(5)	
C(1A1)	1212(11)	7752(12)	-2390(12)	186(7)	
C(1B)	1866(10)	5732(10)	-1979(8)	125(5)	
C(1B1)	2554(10)	5878(10)	-2080(9)	142(6)	

8. Anhang

N(2)	-821(7)	6260(7)	-2437(7)	112(3)	
C(2A)	-1028(10)	7275(9)	-2742(12)	148(6)	
C(2A1)	-1253(9)	7364(11)	-3522(9)	153(6)	
C(2B)	-1504(10)	5658(10)	-2743(9)	131(5)	
C(2B1)	-2233(10)	5901(12)	-2673(11)	165(7)	
C(2C)	-471(14)	6328(17)	-1614(11)	197(9)	
C(2C1)	376(11)	6822(11)	-1187(7)	145(5)	
Sn(1A)	338(3)	3407(1)	-2431(1)	34(1)	0,50765
Sn(1B)	-133(4)	3404(1)	-2577(1)	48(1)	0,49235
Si(1)	432(1)	2298(2)	-1389(1)	48(1)	
Si(11)	1474(2)	3139(3)	-405(2)	85(1)	0,84098
Si(12)	871(2)	679(2)	-1269(2)	72(1)	0,84098
Si(13)	-653(2)	2306(2)	-1179(2)	70(1)	0,84098
C(111)	1315(11)	4458(9)	-467(8)	104(4)	0,84098
C(112)	1530(13)	2877(16)	515(7)	189(10)	0,84098
C(113)	2446(8)	2860(14)	-301(14)	199(11)	0,84098
C(121)	1384(9)	295(10)	-283(8)	118(6)	0,84098
C(122)	1623(7)	542(9)	-1575(8)	86(4)	0,84098
C(123)	36(8)	-180(8)	-1752(9)	114(5)	0,84098

Tabelle 78: Bindungslängen in Å von Verbindung 4

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Sn(1A)-H(1A)	1,5161(2)	Si(16)-C(162)	1,85(2)
Sn(1A)-Li(1)	2,9303(4)	Si(16)-C(163)	1,86(2)
Sn(1A)-Si(1)	2,6083(3)	Si(2)-Si(21)	2,336(3)
Sn(1A)-Si(2)	2,6907(3)	Si(2)-Si(22)	2,348(3)
Sn(1B)-Li(1)	2,906(12)	Si(2)-Si(23)	2,337(3)
Sn(1B)-Si(1)	2,661(3)	Si(21)-C(211)	1,855(10)
Sn(1B)-Si(2)	2,631(2)	Si(21)-C(212)	1,854(9)
Si(1)-Si(11)	2,355(4)	Si(21)-C(213)	1,872(11)
Si(1)-Si(12)	2,336(3)	Si(22)-C(221)	1,869(10)
Si(1)-Si(13)	2,346(4)	Si(22)-C(222)	1,874(9)
Si(1)-Si(14)	2,351(6)	Si(22)-C(223)	1,849(9)
Si(1)-Si(15)	2,332(6)	Si(23)-C(231)	1,852(9)
Si(1)-Si(16)	2,346(6)	Si(23)-C(232)	1,867(10)
Si(11)-C(111)	1,82(1)	Si(23)-C(233)	1,858(10)
Si(11)-C(112)	1,93(2)	Li(1)-N(1)	2,22(2)
Si(11)-C(113)	1,82(1)	Li(1)-N(2)	2,01(2)
Si(12)-C(121)	1,89(1)	Li(1)-C(2B)	2,78(2)
Si(12)-C(122)	1,870(12)	Li(1)-C(2C)	2,75(2)
Si(12)-C(123)	1,84(1)	N(1)-C(1A)	1,46(2)
Si(13)-C(131)	1,854(11)	N(1)-C(1B)	1,44(2)
Si(13)-C(132)	1,85(1)	N(2)-C(2A)	1,50(2)
Si(13)-C(133)	1,86(2)	N(2)-C(2B)	1,41(2)
Si(14)-C(141)	1,82(2)	N(2)-C(2C)	1,53(2)
Si(14)-C(142)	1,93(2)	C(1A)-C(1A1)	1,44(2)
Si(14)-C(143)	1,82(1)	C(1B)-C(1B1)	1,46(2)
Si(15)-C(151)	1,89(1)	C(2A)-C(2A1)	1,49(2)
Si(15)-C(152)	1,87(1)	C(2B)-C(2B1)	1,52(2)
Si(15)-C(153)	1,84(2)	C(2C)-C(2C1)	1,57(2)
Si(16)-C(161)	1,854(12)		

8. Anhang

Tabelle 79: Bindungswinkel in ° von Verbindung 4

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Si(1)-Sn(1A)-Si(2)	115,88(8)	C(141)-Si(14)-Si(1)	112,4(7)
Si(1)-Sn(1A)-Li(1)	123,0(3)	C(142)-Si(14)-Si(1)	113,6(8)
Si(2)-Sn(1A)-Li(1)	113,8(3)	C(153)-Si(15)-C(152)	110,9(8)
Si(2)-Sn(1B)-Si(1)	116,13(9)	C(153)-Si(15)-C(151)	105,7(9)
Si(2)-Sn(1B)-Li(1)	116,5(3)	C(152)-Si(15)-C(151)	106,5(8)
Si(1)-Sn(1B)-Li(1)	122,0(4)	C(153)-Si(15)-Si(1)	112,1(6)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	107,77(11)	C(152)-Si(15)-Si(1)	110,9(6)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	105,34(12)	C(151)-Si(15)-Si(1)	110,4(7)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,35(11)	C(162)-Si(16)-C(161)	109,8(9)
Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	120,3(1)	C(162)-Si(16)-C(163)	105,8(12)
Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	118,2(2)	C(161)-Si(16)-C(163)	106,1(9)
Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	95,41(12)	C(162)-Si(16)-Si(1)	112,1(7)
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	127,89(11)	C(161)-Si(16)-Si(1)	112,2(6)
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	101,5(1)	C(163)-Si(16)-Si(1)	110,5(8)
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	105,73(12)	C(113)-Si(11)-C(111)	110,0(8)
Sn(1B)-Si(2)-Sn(1A)	17,29(5)	C(113)-Si(11)-C(112)	107,5(11)
C(231)-Si(23)-C(233)	109,8(5)	C(111)-Si(11)-C(112)	100,4(8)
C(231)-Si(23)-C(232)	106,4(5)	C(113)-Si(11)-Si(1)	112,3(6)
C(233)-Si(23)-C(232)	106,4(6)	C(111)-Si(11)-Si(1)	112,3(5)
C(231)-Si(23)-Si(2)	109,5(3)	C(112)-Si(11)-Si(1)	113,5(7)
C(233)-Si(23)-Si(2)	110,8(3)	C(123)-Si(12)-C(122)	110,9(6)
C(232)-Si(23)-Si(2)	113,8(4)	C(123)-Si(12)-C(121)	105,8(7)
C(223)-Si(22)-C(221)	108,2(6)	C(122)-Si(12)-C(121)	106,6(6)
C(223)-Si(22)-C(222)	108,2(5)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112,0(4)
C(221)-Si(22)-C(222)	104,2(4)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111,0(4)
C(223)-Si(22)-Si(2)	109,7(4)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110,3(5)
C(221)-Si(22)-Si(2)	115,1(3)	C(132)-Si(13)-C(131)	109,7(7)
C(222)-Si(22)-Si(2)	111,1(3)	C(132)-Si(13)-C(133)	105,8(11)
C(212)-Si(21)-C(211)	108,6(5)	C(131)-Si(13)-C(133)	106,2(7)
C(212)-Si(21)-C(213)	107,2(5)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,0(5)
C(211)-Si(21)-C(213)	106,0(5)	C(131)-Si(13)-Si(1)	112,3(4)
C(212)-Si(21)-Si(2)	111,0(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110,5(7)
C(211)-Si(21)-Si(2)	112,6(3)	N(2)-Li(1)-N(1)	132,0(7)
C(213)-Si(21)-Si(2)	111,3(3)	N(2)-Li(1)-C(2C)	33,0(6)
Si(15)-Si(1)-Si(12)	70,1(5)	N(1)-Li(1)-C(2C)	125,4(8)
Si(15)-Si(1)-Si(16)	107,5(4)	N(2)-Li(1)-C(2B)	29,0(4)
Si(12)-Si(1)-Si(16)	40,2(5)	N(1)-Li(1)-C(2B)	154,8(7)
Si(15)-Si(1)-Si(13)	40,7(5)	C(2C)-Li(1)-C(2B)	51,6(6)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,0(1)	N(2)-Li(1)-Sn(1B)	115,1(7)
Si(16)-Si(1)-Si(13)	134,1(6)	N(1)-Li(1)-Sn(1B)	112,8(6)
Si(15)-Si(1)-Si(14)	105,9(4)	C(2C)-Li(1)-Sn(1B)	111,4(7)
Si(12)-Si(1)-Si(14)	130,7(5)	C(2B)-Li(1)-Sn(1B)	88,3(5)
Si(16)-Si(1)-Si(14)	106,0(4)	N(2)-Li(1)-Sn(1A)	129,6(7)
Si(13)-Si(1)-Si(14)	69,1(4)	N(1)-Li(1)-Sn(1A)	98,3(6)
Si(15)-Si(1)-Si(11)	132,3(6)	C(2C)-Li(1)-Sn(1A)	119,2(7)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	105,2(2)	C(2B)-Li(1)-Sn(1A)	103,9(6)
Si(16)-Si(1)-Si(11)	69,2(5)	Sn(1B)-Li(1)-Sn(1A)	15,79(8)

8. Anhang

Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,2(2)	C(1B)-N(1)-C(1A)	117,6(11)
Si(14)-Si(1)-Si(11)	40,1(4)	C(1B)-N(1)-Li(1)	115,8(10)
Si(15)-Si(1)-Sn(1A)	126,1(6)	C(1A)-N(1)-Li(1)	116,6(9)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	120,8(1)	C(1A1)-C(1A)-N(1)	111(1)
Si(16)-Si(1)-Sn(1A)	108,2(6)	N(1)-C(1B)-C(1B1)	116,7(12)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	117,6(2)	C(2B)-N(2)-C(2A)	110,7(12)
Si(14)-Si(1)-Sn(1A)	101,5(5)	C(2B)-N(2)-C(2C)	110(1)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	97,9(1)	C(2A)-N(2)-C(2C)	108(1)
Si(15)-Si(1)-Sn(1B)	110,4(6)	C(2B)-N(2)-Li(1)	107,1(9)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	126,7(1)	C(2A)-N(2)-Li(1)	119,4(9)
Si(16)-Si(1)-Sn(1B)	124,1(6)	C(2C)-N(2)-Li(1)	101,1(12)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	101,0(2)	C(2A1)-C(2A)-N(2)	114,9(12)
Si(14)-Si(1)-Sn(1B)	101,4(5)	N(2)-C(2B)-C(2B1)	121,8(11)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	109,2(2)	N(2)-C(2B)-Li(1)	43,9(7)
Sn(1A)-Si(1)-Sn(1B)	17,47(5)	C(2B1)-C(2B)-Li(1)	163,4(11)
C(143)-Si(14)-C(141)	109,8(10)	N(2)-C(2C)-C(2C1)	115(1)
C(143)-Si(14)-C(142)	108(1)	N(2)-C(2C)-Li(1)	45,8(7)
C(141)-Si(14)-C(142)	100,3(9)	C(2C1)-C(2C)-Li(1)	86,6(9)
C(143)-Si(14)-Si(1)	112,5(8)		

Tabelle 80: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 4

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1A)	38(2)	28(1)	41(1)	2(1)	23(1)	-2(1)
Sn(1B)	64(3)	37(1)	47(1)	4(1)	31(1)	12(1)
Si(2)	48(1)	31(1)	51(1)	-3(1)	32(1)	1(1)
Si(23)	51(2)	58(1)	70(2)	-4(1)	41(2)	2(1)
Si(22)	51(2)	53(1)	60(2)	5(1)	30(1)	14(1)
Si(21)	71(2)	41(1)	83(2)	-14(1)	47(2)	-16(1)
Si(1)	46(1)	49(1)	54(1)	13(1)	30(1)	7(1)
Si(11)	43(2)	90(3)	92(3)	0(2)	10(2)	-4(2)
Si(12)	77(2)	49(2)	107(3)	30(2)	58(2)	19(2)
Si(13)	63(2)	75(2)	96(3)	12(2)	58(2)	2(2)
C(111)	93(11)	115(10)	91(9)	-52(8)	36(9)	-27(8)
C(112)	180(20)	240(20)	57(10)	4(12)	-12(11)	12(16)
C(113)	39(8)	176(17)	360(30)	-116(19)	86(14)	-49(10)
C(121)	107(12)	127(11)	128(13)	90(10)	64(11)	60(9)
C(122)	65(8)	74(7)	133(12)	10(7)	60(9)	11(6)
C(123)	131(12)	47(6)	219(17)	10(8)	130(13)	3(7)
C(131)	97(10)	89(8)	122(11)	15(7)	87(10)	32(7)
C(132)	280(20)	147(13)	290(20)	115(15)	280(20)	88(14)
C(133)	51(9)	197(18)	280(20)	-84(17)	83(13)	-17(10)
C(212)	88(8)	64(6)	153(11)	-21(6)	82(8)	-25(5)
C(213)	111(9)	76(6)	119(9)	-40(6)	66(8)	-39(6)
C(211)	95(8)	48(5)	138(10)	-11(5)	66(8)	0(5)
C(221)	82(8)	81(6)	67(6)	8(5)	18(6)	15(6)
C(222)	108(9)	51(5)	83(7)	19(5)	40(7)	25(5)
C(223)	60(7)	125(9)	202(14)	41(9)	87(9)	49(7)
C(231)	86(8)	84(6)	116(9)	-3(6)	71(7)	-20(6)
C(232)	90(8)	147(10)	101(9)	-53(7)	61(7)	-23(7)
C(233)	69(7)	105(8)	168(12)	31(8)	81(8)	25(6)
Li(1)	84(12)	52(7)	64(8)	-6(8)	28(9)	11(8)
N(1)	115(9)	72(6)	103(8)	-1(5)	43(7)	-10(6)
C(1A)	164(14)	129(12)	137(13)	11(10)	95(12)	-16(10)
C(1A1)	190(18)	120(13)	240(20)	-31(14)	99(17)	-1(12)
C(1B)	132(13)	117(10)	106(11)	23(8)	45(11)	-14(9)

8. Anhang

C(1B1)	144(13)	129(11)	196(16)	-38(10)	117(13)	-39(10)
N(2)	139(10)	74(6)	170(11)	-12(7)	113(9)	-8(6)
C(2A)	185(16)	72(8)	240(20)	-7(10)	146(17)	19(9)
C(2A1)	167(15)	126(12)	114(12)	35(10)	29(11)	25(10)
C(2B)	135(13)	83(8)	184(15)	-27(9)	87(12)	3(9)
C(2B1)	135(14)	165(14)	232(19)	-44(13)	119(15)	-14(11)
C(2C)	240(20)	260(20)	155(17)	-68(16)	147(18)	-68(18)
C(2C1)	176(16)	159(13)	91(10)	-43(9)	60(11)	-24(11)
Sn(1A)	38(2)	28(1)	41(1)	2(1)	23(1)	-2(1)
Sn(1B)	64(3)	37(1)	47(1)	4(1)	31(1)	12(1)
Si(2)	48(1)	31(1)	51(1)	-3(1)	32(1)	1(1)
Si(23)	51(2)	58(1)	70(2)	-4(1)	41(2)	2(1)
Si(22)	51(2)	53(1)	60(2)	5(1)	30(1)	14(1)
Si(21)	71(2)	41(1)	83(2)	-14(1)	47(2)	-16(1)
Si(1)	46(1)	49(1)	54(1)	13(1)	30(1)	7(1)
Si(11)	43(2)	90(3)	92(3)	0(2)	10(2)	-4(2)
Si(12)	77(2)	49(2)	107(3)	30(2)	58(2)	19(2)
Si(13)	63(2)	75(2)	96(3)	12(2)	58(2)	2(2)
C(111)	93(11)	115(10)	91(9)	-52(8)	36(9)	-27(8)
C(112)	180(20)	240(20)	57(10)	4(12)	-12(11)	12(16)
C(113)	39(8)	176(17)	360(30)	-116(19)	86(14)	-49(10)
C(121)	107(12)	127(11)	128(13)	90(10)	64(11)	60(9)
C(122)	65(8)	74(7)	133(12)	10(7)	60(9)	11(6)
C(123)	131(12)	47(6)	219(17)	10(8)	130(13)	3(7)
C(131)	97(10)	89(8)	122(11)	15(7)	87(10)	32(7)
C(132)	280(20)	147(13)	290(20)	115(15)	280(20)	88(14)
C(133)	51(9)	197(18)	280(20)	-84(17)	83(13)	-17(10)
C(212)	88(8)	64(6)	153(11)	-21(6)	82(8)	-25(5)
C(213)	111(9)	76(6)	119(9)	-40(6)	66(8)	-39(6)
C(211)	95(8)	48(5)	138(10)	-11(5)	66(8)	0(5)
C(221)	82(8)	81(6)	67(6)	8(5)	18(6)	15(6)
C(222)	108(9)	51(5)	83(7)	19(5)	40(7)	25(5)
C(223)	60(7)	125(9)	202(14)	41(9)	87(9)	49(7)
C(231)	86(8)	84(6)	116(9)	-3(6)	71(7)	-20(6)
C(232)	90(8)	147(10)	101(9)	-53(7)	61(7)	-23(7)
C(233)	69(7)	105(8)	168(12)	31(8)	81(8)	25(6)
Li(1)	84(12)	52(7)	64(8)	-6(8)	28(9)	11(8)
N(1)	115(9)	72(6)	103(8)	-1(5)	43(7)	-10(6)
C(1A)	164(14)	129(12)	137(13)	11(10)	95(12)	-16(10)
C(1A1)	190(18)	120(13)	240(20)	-31(14)	99(17)	-1(12)
C(1B)	132(13)	117(10)	106(11)	23(8)	45(11)	-14(9)
C(1B1)	144(13)	129(11)	196(16)	-38(10)	117(13)	-39(10)
N(2)	139(10)	74(6)	170(11)	-12(7)	113(9)	-8(6)
C(2A)	185(16)	72(8)	240(20)	-7(10)	146(17)	19(9)
C(2A1)	167(15)	126(12)	114(12)	35(10)	29(11)	25(10)
C(2B)	135(13)	83(8)	184(15)	-27(9)	87(12)	3(9)
C(2B1)	135(14)	165(14)	232(19)	-44(13)	119(15)	-14(11)
C(2C)	240(20)	260(20)	155(17)	-68(16)	147(18)	-68(18)
C(2C1)	176(16)	159(13)	91(10)	-43(9)	60(11)	-24(11)

Tabelle 81: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **4** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(1X)	1070	5610	-2940	122	
H(1AA)	1159	8383	-2629	279	
H(1AB)	1758	7679	-1984	279	
H(1AC)	835	7724	-2206	279	
H(1AD)	1417	7006	-3091	161	

8. Anhang

H(1AE)	492	7060	-3320	161	
H(1BA)	3038	5647	-1649	213	
H(1BB)	2609	6576	-2153	213	
H(1BC)	2477	5510	-2508	213	
H(1BD)	1841	5030	-1877	149	
H(1BE)	1960	6103	-1542	149	
H(2AA)	-1375	8049	-3675	229	
H(2AB)	-1724	6958	-3819	229	
H(2AC)	-808	7142	-3585	229	
H(2AD)	-1478	7516	-2685	178	
H(2AE)	-564	7707	-2451	178	
H(2BA)	-2706	5583	-3067	248	
H(2BB)	-2314	6611	-2703	248	
H(2BC)	-2150	5665	-2204	248	
H(2BD)	-1326	4996	-2535	157	
H(2BE)	-1689	5607	-3269	157	
H(2CA)	415	7195	-776	217	
H(2CB)	451	7265	-1513	217	
H(2CC)	790	6316	-1008	217	
H(2CD)	-433	5659	-1420	236	
H(2CE)	-847	6702	-1516	236	
H(1A)	1196	3371	-2273	41	0,50765
H(1B)	-1019	3144	-2786	57	0,49235
H(11A)	1761	4777	-48	156	0,84098
H(11B)	815	4605	-472	156	0,84098
H(11C)	1284	4701	-916	156	0,84098
H(11D)	1975	3246	901	284	0,84099
H(11E)	1616	2175	622	284	0,84100
H(11F)	1029	3076	490	284	0,84101
H(11G)	2859	3226	113	298	0,84102
H(11H)	2453	3047	-745	298	0,84103
H(11I)	2550	2157	-215	298	0,84104
H(12A)	1562	-386	-241	178	0,84105
H(12B)	1009	352	-99	178	0,84106
H(12C)	1846	718	1	178	0,84107
H(12D)	1795	-143	-1524	129	0,84108
H(12E)	2087	958	-1277	129	0,84109
H(12F)	1383	738	-2086	129	0,84110
H(12G)	245	-847	-1698	170	0,84111
H(12H)	-261	-7	-2269	170	0,84112
H(12I)	-320	-144	-1547	170	0,84113
H(13A)	-1370	3528	-947	133	0,84114
H(13B)	-1052	3962	-1459	133	0,84115
H(13C)	-455	3849	-604	133	0,84116
H(13D)	-942	1534	-337	271	0,84117
H(13E)	-3	1746	37	271	0,84118
H(13F)	-386	839	-506	271	0,84119
H(13G)	-2009	1818	-1882	261	0,84120
H(13H)	-1461	1138	-2072	261	0,84121
H(13I)	-1696	2217	-2406	261	0,84122

8. Anhang

H(14A)	1755	4227	-412	160	0,15902
H(14B)	1357	4913	-66	160	0,15902
H(14C)	973	4851	-931	160	0,15902
H(14D)	1746	2723	558	160	0,15902
H(14E)	938	2473	564	160	0,15902
H(14F)	1342	3528	823	160	0,15902
H(14G)	-655	3381	-638	160	0,15902
H(14H)	-592	4307	-1069	160	0,15902
H(14I)	-210	4354	-205	160	0,15902
H(15A)	-1650	1914	-2550	205	0,15902
H(15B)	-1631	2392	-1852	205	0,15902
H(15C)	-1989	1316	-2111	205	0,15902
H(15D)	-583	171	-2368	205	0,15902
H(15E)	-975	-365	-1949	205	0,15902
H(15F)	-23	-283	-1578	205	0,15902
H(15G)	-488	1674	-362	205	0,15902
H(15H)	12	693	-257	205	0,15902
H(15I)	-942	649	-642	205	0,15902
H(16A)	1846	1181	288	216	0,15902
H(16B)	2356	397	127	216	0,15902
H(16C)	1418	234	-194	216	0,15902
H(16D)	1512	917	-2025	216	0,15902
H(16E)	1245	39	-1692	216	0,15902
H(16F)	2173	265	-1379	216	0,15902
H(16G)	2504	2727	-287	216	0,15902
H(16H)	2434	2581	-1067	216	0,15902
H(16I)	2988	1865	-409	216	0,15902
H(21G)	-1870	182	-4000	138	
H(21H)	-2045	1333	-4083	138	
H(21I)	-1393	890	-3315	138	
H(21D)	-1574	189	-5237	147	
H(21E)	-931	911	-5258	147	
H(21F)	-1749	1339	-5349	147	
H(21A)	-382	-631	-3855	135	
H(21B)	152	37	-3159	135	
H(21C)	295	62	-3841	135	
H(22A)	-1830	4005	-5840	128	
H(22B)	-1625	2863	-5709	128	
H(22C)	-935	3637	-5552	128	
H(22D)	-1274	5392	-4684	126	
H(22E)	-365	5041	-4333	126	
H(22F)	-782	5095	-3843	126	
H(22G)	-2558	3970	-4917	179	
H(22H)	-2074	3653	-4080	179	
H(22I)	-2358	2840	-4704	179	
H(23A)	1730	3865	-3816	129	
H(23B)	1435	4030	-3238	129	
H(23C)	861	4309	-4074	129	
H(23D)	1087	2313	-4904	160	
H(23E)	210	2755	-5208	160	

8. Anhang

H(23F)	374	1623	-4989	160
H(23G)	2075	1736	-3399	156
H(23H)	1395	1046	-3416	156
H(23I)	1799	1875	-2806	156

8.2.5 Kristallstrukturdaten von $[K(MTBE)_3][Sn(H)Hyp_2]$ (5)

Tabelle 82: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 5

Summenformel	$C_{33}H_{92}KO_3Si_8Sn$	
Molekulargewicht	918,56 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 20,952(4) Å b = 14,211(3) Å c = 18,972(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92,788(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5642,2(18) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,081 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,721 mm ⁻¹	
F(000)	1976	
Messbereich	$2,316^\circ \leq \theta \leq 27,915^\circ$	
Messbereich des reziproken Raums	$-27 \leq h \leq 27$; $-18 \leq k \leq 18$; $-24 \leq l \leq 24$	
beobachtete Reflexe / unabhängig	60603 / 13414 [R(int) = 0,1265]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	99,7 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	13414 / 202 / 588	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	1,037	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0808, wR2 = 0,1820	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,1643, wR2 = 0,2138	
Max. /min. Restelektronendichte	1,304 e/Å ³ und -0,656 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 83: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **5** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	1471(1)	1805(1)	2074(1)	35(1)	
Si(11)	865(1)	3028(2)	2551(1)	44(1)	
Si(12)	1460(1)	630(2)	2939(1)	48(1)	
Si(13)	903(1)	1288(2)	1064(1)	52(1)	
C(111)	-34(3)	2833(7)	2476(5)	72(3)	
C(112)	1004(4)	4177(6)	2110(5)	76(3)	
C(113)	1087(5)	3202(7)	3501(4)	73(3)	
C(121)	634(4)	492(7)	3288(5)	68(2)	
C(122)	1674(4)	-568(6)	2586(5)	76(3)	
C(123)	2024(4)	922(7)	3703(5)	73(3)	
C(131)	798(5)	2327(8)	458(5)	90(3)	
C(132)	92(4)	790(9)	1234(5)	90(3)	
C(133)	1341(4)	358(7)	577(5)	82(3)	
Si(2)	3492(1)	1706(1)	1456(1)	32(1)	
Si(21)	3639(1)	115(1)	1754(1)	46(1)	
Si(22)	3578(1)	1871(2)	240(1)	46(1)	
Si(23)	4349(1)	2528(2)	2009(1)	45(1)	
C(211)	4454(4)	-349(7)	1539(5)	80(3)	
C(212)	3037(4)	-618(6)	1233(5)	77(3)	
C(213)	3550(4)	-102(7)	2718(4)	72(3)	
C(221)	2817(4)	1574(8)	-252(5)	84(3)	
C(222)	3728(5)	3131(7)	3(5)	83(3)	
C(223)	4220(5)	1123(9)	-139(5)	97(4)	
C(231)	4357(4)	2349(7)	2990(4)	67(2)	
C(232)	5163(4)	2190(9)	1729(6)	96(4)	
C(233)	4251(5)	3839(6)	1863(5)	86(3)	
K(1)	2510(1)	5200(1)	1313(1)	51(1)	
Sn(1B)	2528(1)	2735(3)	1859(3)	65(1)	0,79170
C(10)	3241(13)	5670(30)	-291(11)	78(8)	0,58589
O(1)	3366(4)	5919(6)	404(5)	55(3)	0,58589
C(1)	3917(7)	6484(12)	569(7)	54(4)	0,58589
C(11)	3883(19)	7398(17)	120(17)	73(11)	0,58589
C(12)	3888(16)	6660(30)	1368(9)	77(10)	0,58589
C(13)	4521(10)	5910(30)	408(18)	96(10)	0,58589
C(20)	1131(13)	5167(17)	286(16)	96(10)	0,58589
O(2)	1518(5)	5907(7)	491(5)	64(3)	0,58589
C(2)	1321(8)	6844(11)	315(9)	61(6)	0,58589
C(21)	1166(12)	6939(18)	-492(7)	73(9)	0,58589
C(22)	732(12)	7040(30)	747(17)	190(30)	0,58589
C(23)	1894(13)	7488(17)	540(20)	108(13)	0,58589
C(30)	1683(11)	6550(20)	2499(15)	78(7)	0,58589
O(3)	2248(4)	6048(7)	2552(4)	56(3)	0,58589
C(3)	2604(7)	6074(11)	3220(7)	51(5)	0,58589
C(31)	3178(12)	5390(20)	3148(16)	77(9)	0,58589
C(32)	2772(18)	7107(17)	3360(20)	140(20)	0,58589
C(33)	2169(12)	5710(20)	3800(10)	94(11)	0,58589

8. Anhang

C(40)	3893(19)	6490(40)	1512(15)	64(10)	0,41411
O(4)	3523(5)	6197(10)	936(6)	55(4)	0,41411
C(4)	3767(11)	6337(18)	248(8)	57(6)	0,41411
C(41)	3290(20)	5880(40)	-304(16)	85(12)	0,41411
C(42)	3840(30)	7400(20)	170(20)	79(17)	0,41411
C(43)	4421(15)	5830(40)	230(30)	124(19)	0,41411
C(50)	2065(18)	7420(20)	700(30)	87(13)	0,41411
O(5)	1759(5)	6557(9)	668(7)	63(4)	0,41411
C(5)	1148(9)	6534(15)	285(13)	66(9)	0,41411
C(51)	1230(20)	6850(30)	-490(15)	150(30)	0,41411
C(52)	716(13)	7210(30)	680(20)	91(14)	0,41411
C(53)	916(15)	5503(17)	310(20)	96(15)	0,41411
C(60)	3180(20)	5180(40)	3050(30)	120(20)	0,41411
O(6)	2693(9)	5671(11)	2700(7)	88(6)	0,41411
C(6)	2350(11)	6333(16)	3105(12)	78(10)	0,41411
C(61)	1780(18)	6720(30)	2630(20)	140(30)	0,41411
C(62)	2834(18)	7089(18)	3350(20)	82(18)	0,41411
C(63)	2100(30)	5810(40)	3760(20)	210(40)	0,41411
Sn(1A)	2519(3)	2810(6)	1785(3)	25(2)	0,20830

Tabelle 84: Bindungslängen in Å von Verbindung 5

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Sn(1B)-H(1B)	1,9073(4)	C(10)-O(1)	1,38(2)
Sn(1B)-K(1)	3,6521(6)	O(1)-C(1)	1,429(12)
Sn(1B)-Si(1)	2,628(3)	C(1)-C(12)	1,54(2)
Sn(1B)-Si(2)	2,636(3)	C(1)-C(11)	1,55(2)
Sn(1A)-Si(1)	2,698(8)	C(1)-C(13)	1,55(1)
Sn(1A)-Si(2)	2,669(7)	C(20)-O(2)	1,37(2)
Si(1)-Si(11)	2,359(3)	O(2)-C(2)	1,43(1)
Si(1)-Si(12)	2,341(3)	C(2)-C(22)	1,54(2)
Si(1)-Si(13)	2,326(3)	C(2)-C(21)	1,56(2)
Si(11)-C(111)	1,902(8)	C(2)-C(23)	1,55(2)
Si(11)-C(112)	1,864(8)	C(30)-O(3)	1,38(2)
Si(11)-C(113)	1,855(8)	O(3)-C(3)	1,439(12)
Si(12)-C(121)	1,894(7)	C(3)-C(32)	1,53(2)
Si(12)-C(122)	1,891(9)	C(3)-C(31)	1,56(2)
Si(12)-C(123)	1,871(9)	C(3)-C(33)	1,55(2)
Si(13)-C(131)	1,878(10)	C(40)-O(4)	1,37(2)
Si(13)-C(132)	1,882(8)	O(4)-C(4)	1,44(1)
Si(13)-C(133)	1,878(9)	C(4)-C(42)	1,53(2)
Si(2)-Si(21)	2,347(3)	C(4)-C(41)	1,56(2)
Si(2)-Si(22)	2,335(3)	C(4)-C(43)	1,55(2)
Si(2)-Si(23)	2,348(3)	C(50)-O(5)	1,38(2)
Si(21)-C(211)	1,893(8)	O(5)-C(5)	1,44(1)
Si(21)-C(212)	1,881(9)	C(5)-C(52)	1,54(2)
Si(21)-C(213)	1,872(8)	C(5)-C(53)	1,55(2)
Si(22)-C(221)	1,857(8)	C(5)-C(51)	1,56(2)
Si(22)-C(222)	1,876(10)	C(60)-O(6)	1,38(2)
Si(22)-C(223)	1,883(9)	O(6)-C(6)	1,43(1)
Si(23)-C(231)	1,877(7)	C(6)-C(62)	1,53(2)
Si(23)-C(232)	1,873(8)	C(6)-C(61)	1,56(2)
Si(23)-C(233)	1,894(9)	C(6)-C(63)	1,55(2)

8. Anhang

Tabelle 85: Bindungswinkel in ° von Verbindung 5

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Si(1)-Sn(1B)-Si(2)	115,402(7)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,6(3)
H(1B)-Sn(1B)-Si(1)	79,530(7)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,8(3)
H(1B)-Sn(1B)-Si(2)	109,885(8)	C(223)-Si(22)-Si(2)	114,3(3)
K(1)-Sn(1B)-Si(1)	121,938(7)	C(232)-Si(23)-C(231)	106,5(5)
K(1)-Sn(1B)-Si(2)	116,591(7)	C(232)-Si(23)-C(233)	107,7(5)
K(1)-Sn(1B)-H(1B)	104,964(7)	C(231)-Si(23)-C(233)	105,9(5)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	109,28(11)	C(232)-Si(23)-Si(2)	115,6(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,55(10)	C(231)-Si(23)-Si(2)	110,1(3)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	103,46(10)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,4(3)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	115,6(1)	C(10)-O(1)-C(1)	118(1)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	120,3(2)	O(1)-C(1)-C(12)	104(1)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	99,36(10)	O(1)-C(1)-C(11)	110(2)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	112,9(2)	C(12)-C(1)-C(11)	113(2)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	123,7(2)	O(1)-C(1)-C(13)	109(2)
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	98,5(2)	C(12)-C(1)-C(13)	111(2)
C(113)-Si(11)-C(112)	106,3(5)	C(11)-C(1)-C(13)	111(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,1(4)	C(40)-O(4)-C(4)	118(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	105,7(4)	O(4)-C(4)-C(42)	106(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,9(3)	O(4)-C(4)-C(41)	108(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,0(3)	C(42)-C(4)-C(41)	114(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	114,5(3)	O(4)-C(4)-C(43)	108(2)
C(123)-Si(12)-C(122)	108,7(4)	C(42)-C(4)-C(43)	111(2)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,8(4)	C(41)-C(4)-C(43)	110(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	105,5(4)	C(20)-O(2)-C(2)	119(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,0(3)	O(2)-C(2)-C(22)	106(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,6(3)	O(2)-C(2)-C(21)	111(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,1(3)	C(22)-C(2)-C(21)	112(2)
C(131)-Si(13)-C(133)	107,3(5)	O(2)-C(2)-C(23)	106(1)
C(131)-Si(13)-C(132)	108,8(5)	C(22)-C(2)-C(23)	112(2)
C(133)-Si(13)-C(132)	106,7(5)	C(21)-C(2)-C(23)	110(2)
C(131)-Si(13)-Si(1)	107,2(3)	C(50)-O(5)-C(5)	116(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,6(3)	O(5)-C(5)-C(52)	106(2)
C(132)-Si(13)-Si(1)	114,1(3)	O(5)-C(5)-C(53)	106(2)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	108,62(10)	C(52)-C(5)-C(53)	112(2)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	107,27(10)	O(5)-C(5)-C(51)	110(2)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	106,40(10)	C(52)-C(5)-C(51)	112(2)
Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	109,2(2)	C(53)-C(5)-C(51)	111(2)
Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	124(1)	C(30)-O(3)-C(3)	117(1)
Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	100,06(10)	O(3)-C(3)-C(32)	106(2)
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	105,6(2)	O(3)-C(3)-C(31)	106(1)
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	127,1(2)	C(32)-C(3)-C(31)	116(2)
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	100,3(2)	O(3)-C(3)-C(33)	109(1)
C(213)-Si(21)-C(212)	109,0(4)	C(32)-C(3)-C(33)	110(1)
C(213)-Si(21)-C(211)	106,6(4)	C(31)-C(3)-C(33)	110(2)
C(212)-Si(21)-C(211)	106,5(4)	C(60)-O(6)-C(6)	117(2)
C(213)-Si(21)-Si(2)	112,1(3)	O(6)-C(6)-C(62)	106(2)

8. Anhang

C(212)-Si(21)-Si(2)	109,2(3)	O(6)-C(6)-C(61)	108(2)
C(211)-Si(21)-Si(2)	113,2(3)	C(62)-C(6)-C(61)	114(2)
C(221)-Si(22)-C(222)	104,3(5)	O(6)-C(6)-C(63)	108(2)
C(221)-Si(22)-C(223)	106,9(5)	C(62)-C(6)-C(63)	110(2)
C(222)-Si(22)-C(223)	108,5(5)	C(61)-C(6)-C(63)	110(2)

Tabelle 86: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 5

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1A)	18(2)	31(3)	26(5)	11(2)	14(1)	5(2)
Sn(1B)	35(1)	29(1)	133(3)	-9(1)	28(1)	-3(1)
Si(1)	24(1)	39(1)	43(1)	5(1)	5(1)	-1(1)
Si(11)	36(1)	48(1)	50(1)	7(1)	13(1)	7(1)
C(111)	38(4)	77(6)	101(7)	13(5)	18(4)	5(4)
C(112)	72(6)	53(5)	104(7)	21(5)	23(5)	15(4)
C(113)	93(7)	67(6)	58(5)	-19(4)	7(5)	20(5)
Si(12)	38(1)	45(1)	61(1)	15(1)	5(1)	0(1)
C(121)	46(4)	77(6)	81(6)	35(5)	18(4)	-2(4)
C(122)	75(6)	48(5)	107(8)	15(5)	21(5)	4(4)
C(123)	73(6)	72(6)	71(6)	19(5)	-15(5)	3(5)
Si(13)	35(1)	74(2)	47(1)	-5(1)	0(1)	-4(1)
C(131)	92(7)	129(10)	50(5)	6(6)	-4(5)	8(7)
C(132)	49(5)	137(10)	84(7)	-15(7)	0(5)	-31(6)
C(133)	69(6)	95(8)	81(7)	-34(6)	-7(5)	8(5)
Si(2)	26(1)	37(1)	34(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
Si(21)	40(1)	41(1)	57(1)	3(1)	3(1)	9(1)
C(211)	64(5)	74(6)	103(7)	9(6)	12(5)	38(5)
C(212)	75(6)	47(5)	106(8)	-9(5)	-7(5)	5(5)
C(213)	75(6)	70(6)	71(6)	33(5)	6(5)	1(5)
Si(22)	50(1)	58(1)	32(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
C(221)	65(5)	132(9)	53(5)	-13(6)	-9(4)	-12(6)
C(222)	120(8)	81(7)	49(5)	13(5)	22(5)	-15(6)
C(223)	106(8)	139(10)	50(5)	8(6)	25(5)	49(7)
Si(23)	30(1)	62(1)	41(1)	-2(1)	0(1)	-8(1)
C(231)	55(4)	104(7)	41(4)	9(4)	-6(4)	-27(5)
C(232)	32(4)	144(10)	115(8)	-28(7)	16(5)	-15(5)
C(233)	102(7)	58(6)	93(7)	0(5)	-29(6)	-29(5)
K(1)	55(1)	40(1)	60(1)	3(1)	11(1)	1(1)
C(10)	67(13)	100(20)	63(13)	1(13)	-2(11)	7(12)
O(1)	48(5)	60(6)	57(7)	-6(5)	3(5)	-6(4)
C(1)	48(8)	52(10)	63(11)	-7(9)	17(8)	2(7)
C(11)	80(20)	54(13)	90(30)	19(14)	50(20)	7(11)
C(12)	100(20)	63(18)	69(15)	5(14)	3(14)	-23(14)
C(13)	69(14)	110(30)	109(17)	12(16)	42(12)	47(16)
C(40)	60(19)	70(30)	57(11)	5(17)	-11(12)	-1(15)
O(4)	38(7)	77(10)	50(7)	0(7)	-1(6)	-12(6)
C(4)	60(14)	54(12)	62(10)	-15(12)	28(11)	5(11)
C(41)	140(30)	59(19)	54(13)	1(14)	1(18)	-17(18)
C(42)	120(50)	53(14)	70(30)	-4(16)	10(30)	-5(17)
C(43)	68(16)	100(30)	210(50)	30(30)	80(20)	26(18)
C(20)	120(20)	103(18)	59(13)	18(12)	-19(15)	-20(18)
O(2)	70(7)	59(7)	64(6)	9(5)	8(5)	-16(6)
C(2)	63(13)	72(13)	49(10)	2(9)	-5(9)	0(11)
C(21)	81(17)	90(20)	43(11)	-5(12)	1(11)	4(14)
C(22)	110(20)	380(60)	90(20)	30(30)	48(17)	140(30)
C(23)	54(16)	74(19)	200(30)	12(19)	-9(16)	8(13)
C(50)	50(20)	39(16)	170(40)	35(18)	10(20)	17(12)
O(5)	43(7)	69(11)	78(10)	0(8)	14(7)	-2(7)
C(5)	50(14)	80(20)	65(17)	14(15)	-11(11)	-11(15)

8. Anhang

C(51)	130(40)	140(40)	170(50)	140(40)	-30(30)	-40(30)
C(52)	60(20)	130(30)	80(30)	-20(20)	-26(19)	17(19)
C(53)	64(18)	120(30)	100(20)	0(30)	-9(17)	-20(20)
C(30)	87(13)	60(13)	85(15)	-18(12)	1(12)	41(12)
O(3)	69(7)	46(6)	53(6)	-14(5)	0(5)	15(5)
C(3)	77(12)	40(10)	36(7)	-14(7)	-2(7)	9(8)
C(31)	57(13)	97(18)	75(17)	-3(13)	-15(11)	28(13)
C(32)	140(30)	100(30)	180(50)	-50(30)	-20(30)	-70(20)
C(33)	102(17)	120(30)	64(17)	1(15)	30(14)	49(18)
C(60)	150(40)	140(50)	70(30)	10(30)	-10(30)	-40(30)
O(6)	122(17)	69(12)	76(12)	4(10)	22(11)	24(11)
C(6)	100(20)	45(17)	90(20)	-9(16)	20(19)	-5(16)
C(61)	210(50)	90(40)	110(30)	-30(30)	-70(30)	0(30)
C(62)	110(30)	50(30)	80(30)	-20(20)	-20(20)	30(30)
C(63)	380(100)	120(50)	140(50)	60(40)	160(60)	70(50)

Tabelle 87: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **5** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	-137	2229	2692	107	
H(11B)	-180	2829	1977	107	
H(11C)	-249	3342	2721	107	
H(11D)	721	4655	2297	113	
H(11E)	915	4111	1601	113	
H(11F)	1450	4368	2201	113	
H(11G)	893	3785	3665	109	
H(11H)	1553	3246	3566	109	
H(11I)	933	2669	3772	109	
H(12A)	641	-6	3646	101	
H(12B)	330	325	2900	101	
H(12C)	503	1086	3501	101	
H(12D)	1645	-1038	2961	114	
H(12E)	2112	-554	2425	114	
H(12F)	1378	-732	2190	114	
H(12G)	1878	1492	3936	109	
H(12H)	2453	1027	3533	109	
H(12I)	2037	398	4039	109	
H(13A)	557	2136	26	136	
H(13B)	1218	2564	337	136	
H(13C)	565	2825	694	136	
H(13D)	-135	1222	1537	135	
H(13E)	143	178	1469	135	
H(13F)	-153	710	785	135	
H(13G)	1089	180	148	123	
H(13H)	1406	-195	880	123	
H(13I)	1756	604	447	123	
H(21A)	4481	-1020	1656	120	
H(21B)	4785	-4	1816	120	
H(21C)	4518	-262	1035	120	
H(21D)	2871	-1109	1537	115	
H(21E)	3241	-911	834	115	
H(21F)	2684	-216	1056	115	

8. Anhang

H(21G)	3165	215	2869	108	
H(21H)	3925	144	2986	108	
H(21I)	3514	-780	2802	108	
H(22A)	2862	1688	-757	125	
H(22B)	2473	1968	-83	125	
H(22C)	2715	910	-177	125	
H(22D)	4182	3276	88	125	
H(22E)	3473	3543	293	125	
H(22F)	3607	3233	-497	125	
H(22G)	4237	1248	-646	146	
H(22H)	4122	457	-65	146	
H(22I)	4633	1275	97	146	
H(23A)	4336	1674	3094	100	
H(23B)	3987	2666	3180	100	
H(23C)	4751	2613	3208	100	
H(23D)	5486	2584	1976	144	
H(23E)	5185	2281	1218	144	
H(23F)	5244	1527	1845	144	
H(23G)	3917	4079	2159	129	
H(23H)	4130	3959	1365	129	
H(23I)	4655	4159	1988	129	
H(1B)	2530	2770	2864	78	0,79170
H(10A)	2852	5284	-329	117	0,58589
H(10B)	3180	6237	-579	117	0,58589
H(10C)	3601	5305	-460	117	0,58589
H(11J)	4261	7785	234	109	0,58589
H(11K)	3868	7235	-382	109	0,58589
H(11L)	3497	7751	226	109	0,58589
H(12J)	4253	7052	1530	116	0,58589
H(12K)	3490	6992	1463	116	0,58589
H(12L)	3903	6062	1620	116	0,58589
H(13J)	4904	6287	518	144	0,58589
H(13K)	4536	5335	697	144	0,58589
H(13L)	4505	5735	-93	144	0,58589
H(20A)	1330	4576	445	144	0,58589
H(20B)	715	5235	497	144	0,58589
H(20C)	1070	5162	-229	144	0,58589
H(21J)	1032	7586	-601	109	0,58589
H(21K)	1547	6786	-749	109	0,58589
H(21L)	820	6504	-634	109	0,58589
H(22J)	575	7676	648	282	0,58589
H(22K)	396	6582	618	282	0,58589
H(22L)	850	6980	1251	282	0,58589
H(23J)	1784	8144	429	162	0,58589
H(23K)	1990	7423	1047	162	0,58589
H(23L)	2268	7304	281	162	0,58589
H(30A)	1486	6480	2023	117	0,58589
H(30B)	1390	6313	2845	117	0,58589
H(30C)	1771	7219	2591	117	0,58589
H(31A)	3438	5383	3592	115	0,58589

8. Anhang

H(31B)	3018	4757	3042	115	0,58589
H(31C)	3439	5608	2765	115	0,58589
H(32A)	3016	7163	3810	211	0,58589
H(32B)	3029	7343	2978	211	0,58589
H(32C)	2378	7477	3375	211	0,58589
H(33A)	2405	5720	4259	141	0,58589
H(33B)	1790	6109	3818	141	0,58589
H(33C)	2036	5060	3690	141	0,58589
H(40A)	3671	6349	1944	96	0,41411
H(40B)	4303	6152	1525	96	0,41411
H(40C)	3970	7165	1480	96	0,41411
H(41A)	3442	5971	-779	127	0,41411
H(41B)	3247	5210	-205	127	0,41411
H(41C)	2868	6186	-276	127	0,41411
H(42A)	4005	7548	-292	118	0,41411
H(42B)	3422	7706	209	118	0,41411
H(42C)	4137	7642	543	118	0,41411
H(43A)	4595	5920	-239	186	0,41411
H(43B)	4717	6098	589	186	0,41411
H(43C)	4364	5159	315	186	0,41411
H(50A)	2473	7353	972	131	0,41411
H(50B)	2143	7633	223	131	0,41411
H(50C)	1796	7875	933	131	0,41411
H(51A)	815	6833	-751	226	0,41411
H(51B)	1401	7491	-495	226	0,41411
H(51C)	1527	6422	-714	226	0,41411
H(52A)	290	7222	443	137	0,41411
H(52B)	682	6990	1167	137	0,41411
H(52C)	900	7842	682	137	0,41411
H(53A)	499	5448	58	144	0,41411
H(53B)	1225	5093	92	144	0,41411
H(53C)	876	5314	805	144	0,41411
H(60A)	3376	4750	2713	183	0,41411
H(60B)	3503	5618	3238	183	0,41411
H(60C)	3007	4811	3430	183	0,41411
H(61A)	1539	7175	2904	210	0,41411
H(61B)	1942	7028	2218	210	0,41411
H(61C)	1498	6197	2485	210	0,41411
H(62A)	2620	7562	3632	122	0,41411
H(62B)	3181	6797	3638	122	0,41411
H(62C)	3009	7392	2938	122	0,41411
H(63A)	1862	6253	4041	310	0,41411
H(63B)	1815	5298	3595	310	0,41411
H(63C)	2460	5554	4040	310	0,41411
H(1A)	2476	2795	849	30	0,20830

8.2.6 Kristallstrukturdaten von [Li([12]Krone-4)][Sn(OEt)Hyp₂] (6) im Kokristallisat mit Benzol

Tabelle 88: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 6 im Kokristallisat mit Benzol

Summenformel	C ₃₇ H ₈₄ LiO ₅ Si ₈ Sn	
Molekulargewicht	959,39 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 13,6167(4) Å b = 19,1586(6) Å c = 23,7957(7) Å	α = 94,5087(13)° β = 105,7467(12)° γ = 108,6914(12)°
Volumen	5565,5(3) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,145 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,664 mm ⁻¹	
F(000)	2044	
Messbereich	2,28° ≤ θ ≤ 27,99°	
Messbereich des reziproken Raums	-17 ≤ h ≤ 17; -25 ≤ k ≤ 25; -31 ≤ l ≤ 31	
beobachtete Reflexe / unabhängig	117266 / 26460 [R(int) = 0,1088]	
Vollständigkeit bis θ = 27,99°	98,6 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	26460 / 0 / 937	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	0,885	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0494, wR2 = 0,0847	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,1241, wR2 = 0,0997	
Max. /min. Restelektronendichte	0,832 e/Å ³ und -0,675 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 89: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **6** im Kokristallisat mit Benzol

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
Sn(1)	-2368(1)	-5876(1)	2322(1)	27(1)
O(1)	-4001(2)	-6646(1)	1973(1)	30(1)
C(11N)	-4124(3)	-7347(2)	1669(2)	40(1)
C(12N)	-5307(3)	-7849(2)	1392(2)	58(1)
Si(1)	-1497(1)	-6675(1)	3078(1)	34(1)
Si(11)	-1031(1)	-7713(1)	2842(1)	36(1)
Si(12)	-2747(1)	-7060(1)	3617(1)	47(1)
Si(13)	55(1)	-5798(1)	3810(1)	60(1)
C(111)	210(4)	-7429(3)	2587(2)	68(2)
C(112)	-2158(4)	-8445(2)	2243(2)	57(1)
C(113)	-664(4)	-8174(2)	3497(2)	58(1)
C(121)	-2944(4)	-6213(3)	3955(2)	74(2)
C(122)	-2317(4)	-7559(3)	4247(2)	67(2)
C(123)	-4097(3)	-7713(3)	3110(2)	58(1)
C(131)	16(5)	-4829(2)	3781(3)	105(3)
C(132)	157(5)	-5959(3)	4593(2)	94(2)
C(133)	1390(4)	-5764(3)	3733(3)	87(2)
Si(2)	-1881(1)	-6043(1)	1296(1)	30(1)
Si(21)	-1890(1)	-7074(1)	673(1)	40(1)
Si(22)	-131(1)	-5131(1)	1498(1)	39(1)
Si(23)	-3055(1)	-5554(1)	673(1)	41(1)
C(211)	-635(4)	-7325(3)	971(2)	75(2)
C(212)	-1903(4)	-6855(3)	-80(2)	73(2)
C(213)	-3106(3)	-7948(2)	534(2)	47(1)
C(221)	890(4)	-5311(3)	2131(2)	72(2)
C(222)	-128(4)	-4182(2)	1736(2)	67(2)
C(223)	426(4)	-5096(3)	860(2)	80(2)
C(231)	-2562(4)	-5151(3)	62(2)	72(2)
C(232)	-4431(4)	-6285(3)	319(2)	66(2)
C(233)	-3247(4)	-4756(2)	1085(2)	51(1)
Li(1)	-5201(6)	-6371(4)	2038(3)	41(2)
O(11)	-6535(3)	-7122(2)	2315(2)	63(1)
O(12)	-6682(2)	-6582(2)	1300(2)	61(1)
O(13)	-5094(3)	-5262(2)	1892(2)	61(1)
O(14)	-4936(3)	-5837(2)	2898(1)	65(1)
C(0A1)	-7591(4)	-7186(3)	1964(3)	80(2)
C(0A2)	-7558(4)	-7205(3)	1341(2)	70(2)
C(0A3)	-6937(5)	-5922(3)	1265(2)	74(2)
C(0A4)	-5907(4)	-5297(3)	1348(2)	74(2)
C(0A5)	-5080(4)	-4804(3)	2379(3)	71(2)
C(0A6)	-4436(4)	-5018(3)	2911(2)	66(2)
C(0A7)	-5833(5)	-6045(4)	3106(3)	86(2)
C(0A8)	-6304(5)	-6870(3)	2943(2)	71(2)
Molekül 2				

8. Anhang

Sn(2)	-3882(1)	-2401(1)	3258(1)	29(1)
O(2)	-2269(2)	-1606(1)	3469(1)	32(1)
C(21N)	-2115(3)	-868(2)	3714(2)	42(1)
C(22N)	-942(3)	-334(2)	3837(2)	60(2)
Si(3)	-4914(1)	-1601(1)	2601(1)	31(1)
Si(31)	-4237(1)	-1611(1)	1788(1)	41(1)
Si(32)	-4986(1)	-390(1)	2804(1)	45(1)
Si(33)	-6744(1)	-2397(1)	2220(1)	40(1)
C(311)	-5131(4)	-1494(3)	1073(2)	64(2)
C(312)	-4065(4)	-2531(2)	1597(2)	60(1)
C(313)	-2863(3)	-838(2)	1991(2)	50(1)
C(321)	-3754(4)	287(2)	3387(2)	77(2)
C(322)	-6196(4)	-415(3)	3060(3)	78(2)
C(323)	-5193(4)	30(2)	2114(2)	62(2)
C(331)	-6856(3)	-3330(2)	1840(2)	56(1)
C(332)	-7653(3)	-2031(3)	1668(2)	59(1)
C(333)	-7343(4)	-2561(3)	2844(2)	59(1)
Si(4)	-4159(1)	-2304(1)	4346(1)	35(1)
Si(41)	-5674(1)	-3383(1)	4287(1)	54(1)
Si(42)	-4322(1)	-1319(1)	4917(1)	58(1)
Si(43)	-2643(1)	-2533(1)	4919(1)	60(1)
C(411)	-5381(5)	-3934(3)	4892(3)	102(2)
C(412)	-6118(4)	-4036(2)	3567(2)	76(2)
C(413)	-6893(4)	-3169(3)	4355(2)	78(2)
C(421)	-4505(5)	-1553(4)	5640(2)	105(2)
C(422)	-3076(5)	-449(3)	5122(3)	123(3)
C(423)	-5520(5)	-1079(3)	4522(3)	119(3)
C(431)	-2629(4)	-2625(3)	5709(2)	92(2)
C(432)	-1350(4)	-1761(3)	4974(2)	78(2)
C(433)	-2601(4)	-3438(3)	4558(3)	88(2)
Li(2)	-1145(5)	-1888(4)	3298(4)	43(2)
O(21)	-1757(3)	-2723(2)	2537(2)	68(1)
O(22)	-303(3)	-1347(2)	2675(2)	69(1)
O(23)	584(3)	-1453(2)	3828(2)	85(1)
O(24)	-910(3)	-2816(2)	3672(2)	77(1)
C(0B1)	-1185(5)	-2624(3)	2122(2)	76(2)
C(0B2)	-870(5)	-1810(3)	2084(2)	77(2)
C(0B3)	798(5)	-1207(3)	2858(3)	94(2)
C(0B4)	1192(4)	-932(4)	3514(3)	101(2)
C(0B5)	968(6)	-2019(5)	3967(3)	141(3)
C(0B6)	119(5)	-2606(4)	4112(3)	107(3)
C(0B7)	-1112(6)	-3428(3)	3223(3)	105(2)
C(0B8)	-1976(6)	-3431(3)	2724(3)	95(2)
Kokristallisiertes Benzol				
C(101)	-8950(8)	-7313(4)	-443(3)	97(2)
C(102)	-7865(8)	-7153(4)	-356(3)	110(3)
C(103)	-7407(5)	-7700(5)	-260(3)	96(2)
C(104)	-8031(6)	-8399(4)	-261(3)	94(2)
C(105)	-9132(6)	-8560(3)	-357(3)	97(2)

8. Anhang

C(106)	-9582(5)	-8019(5)	-456(3)	92(2)
C(201)	-2221(9)	-9659(4)	-312(4)	125(3)
C(202)	-1613(6)	-9407(4)	269(4)	106(3)
C(203)	-2084(6)	-9553(4)	695(3)	84(2)
C(204)	-3135(7)	-9959(3)	557(3)	83(2)
C(205)	-3766(5)	-10235(3)	-17(4)	88(2)
C(206)	-3299(8)	-10086(4)	-460(3)	113(3)
C(301)	1196(13)	406(6)	1647(5)	170(5)
C(302)	2217(12)	787(7)	2012(8)	170(7)
C(303)	2317(9)	1020(4)	2583(7)	146(6)
C(304)	1399(13)	876(5)	2753(4)	131(4)
C(305)	435(9)	480(5)	2362(7)	114(3)
C(306)	345(7)	249(4)	1834(5)	114(3)

Tabelle 90: Bindungslängen in Å von Verbindung **6** im Kokkristallisat mit Benzol

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Molekül 1		Molekül 2	
Sn(1)-O(1)	2,125(2)	Sn(2)-O(2)	2,129(2)
Sn(1)-Li(1)	3,5177(1)	Sn(2)-Si(3)	2,7086(12)
Sn(1)-Si(2)	2,7190(11)	Sn(2)-Si(4)	2,7143(12)
Sn(1)-Si(1)	2,7256(12)	Si(3)-Si(33)	2,341(2)
Si(1)-Si(11)	2,345(2)	Si(3)-Si(31)	2,359(2)
Si(1)-Si(13)	2,364(2)	Si(3)-Si(32)	2,37(2)
Si(1)-Si(12)	2,368(2)	Si(31)-C(311)	1,882(5)
Si(11)-C(112)	1,863(4)	Si(31)-C(313)	1,883(4)
Si(11)-C(113)	1,881(4)	Si(31)-C(312)	1,888(4)
Si(11)-C(111)	1,882(4)	Si(32)-C(321)	1,865(4)
Si(12)-C(123)	1,866(5)	Si(32)-C(323)	1,877(5)
Si(12)-C(121)	1,882(5)	Si(32)-C(322)	1,895(5)
Si(12)-C(122)	1,900(5)	Si(33)-C(331)	1,880(4)
Si(13)-C(133)	1,858(5)	Si(33)-C(333)	1,880(4)
Si(13)-C(131)	1,879(4)	Si(33)-C(332)	1,888(4)
Si(13)-C(132)	1,887(6)	Si(4)-Si(43)	2,337(2)
Si(2)-Si(23)	2,349(2)	Si(4)-Si(42)	2,342(2)
Si(2)-Si(22)	2,353(2)	Si(4)-Si(41)	2,37(2)
Si(2)-Si(21)	2,369(2)	Si(41)-C(412)	1,866(5)
Si(21)-C(213)	1,869(4)	Si(41)-C(413)	1,876(5)
Si(21)-C(212)	1,869(5)	Si(41)-C(411)	1,883(5)
Si(21)-C(211)	1,891(5)	Si(42)-C(423)	1,863(5)
Si(22)-C(222)	1,860(4)	Si(42)-C(422)	1,872(6)
Si(22)-C(223)	1,869(5)	Si(42)-C(421)	1,874(6)
Si(22)-C(221)	1,891(5)	Si(43)-C(432)	1,866(5)
Si(23)-C(232)	1,860(5)	Si(43)-C(431)	1,897(5)
Si(23)-C(233)	1,879(4)	Si(43)-C(433)	1,897(5)
Si(23)-C(231)	1,880(4)	O(2)-C(21N)	1,413(4)
O(1)-C(11N)	1,412(4)	O(2)-Li(2)	1,907(7)
O(1)-Li(1)	1,909(7)	C(21N)-C(22N)	1,528(5)
C(11N)-C(12N)	1,512(5)	Li(2)-O(21)	2,099(8)
Li(1)-O(14)	2,098(8)	Li(2)-O(24)	2,124(8)
Li(1)-O(13)	2,145(8)	Li(2)-O(23)	2,189(8)
Li(1)-O(12)	2,182(8)	Li(2)-O(22)	2,234(8)
Li(1)-O(11)	2,220(8)	O(21)-C(0B1)	1,404(6)
O(11)-C(0A1)	1,414(6)	O(21)-C(0B8)	1,426(6)
O(11)-C(0A8)	1,448(6)	O(22)-C(0B3)	1,371(6)
O(12)-C(0A3)	1,417(5)	O(22)-C(0B2)	1,461(6)
O(12)-C(0A2)	1,424(5)	O(23)-C(0B5)	1,373(7)

8. Anhang

O(13)-C(0A5)	1,391(5)	O(23)-C(0B4)	1,470(7)
O(13)-C(0A4)	1,437(5)	O(24)-C(0B6)	1,413(7)
O(14)-C(0A7)	1,394(6)	O(24)-C(0B7)	1,425(7)
O(14)-C(0A6)	1,491(5)	C(0B1)-C(0B2)	1,495(6)
C(0A1)-C(0A2)	1,494(7)	C(0B3)-C(0B4)	1,496(8)
C(0A3)-C(0A4)	1,475(6)	C(0B5)-C(0B6)	1,471(9)
C(0A5)-C(0A6)	1,501(7)	C(0B7)-C(0B8)	1,424(8)
C(0A7)-C(0A8)	1,477(7)		
Kokristallisiertes Benzol			
C(101)-C(106)	1,342(8)	C(202)-C(203)	1,340(8)
C(101)-C(102)	1,362(9)	C(203)-C(204)	1,324(8)
C(102)-C(103)	1,386(9)	C(204)-C(205)	1,356(8)
C(103)-C(104)	1,335(8)	C(205)-C(206)	1,375(9)
C(104)-C(105)	1,379(8)	C(301)-C(306)	1,308(10)
C(105)-C(106)	1,368(8)	C(301)-C(302)	1,35(1)
C(201)-C(206)	1,362(10)	C(302)-C(303)	1,35(1)
C(201)-C(202)	1,359(10)	C(303)-C(304)	1,369(12)

Tabelle 91: Bindungswinkel in ° von Verbindung **6** im Kokristallisat mit Benzol

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Molekül 1		Molekül 2	
O(1)-Sn(1)-Si(2)	95,16(7)	O(2)-Sn(2)-Si(3)	96,75(7)
O(1)-Sn(1)-Si(1)	99,34(7)	O(2)-Sn(2)-Si(4)	99,98(8)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	109,41(4)	Si(3)-Sn(2)-Si(4)	109,27(4)
Li(1)-Sn(1)-Si(1)	112,784(2)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	104,60(6)
Li(1)-Sn(1)-Si(2)	111,024(2)	Si(33)-Si(3)-Si(32)	104,64(6)
Li(1)-Sn(1)-O(1)	27,619(1)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	106,37(6)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	106,85(6)	Si(33)-Si(3)-Sn(2)	104,96(5)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106,54(6)	Si(31)-Si(3)-Sn(2)	100,10(5)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	102,25(7)	Si(32)-Si(3)-Sn(2)	133,27(6)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	127,99(6)	C(311)-Si(31)-C(313)	108,2(2)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	106,63(5)	C(311)-Si(31)-C(312)	104,4(2)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	103,83(5)	C(313)-Si(31)-C(312)	108,5(2)
C(112)-Si(11)-C(113)	107,3(2)	C(311)-Si(31)-Si(3)	115,4(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	107,8(2)	C(313)-Si(31)-Si(3)	108,7(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,3(2)	C(312)-Si(31)-Si(3)	111,3(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,2(1)	C(321)-Si(32)-C(323)	108,1(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	112,8(2)	C(321)-Si(32)-C(322)	106,2(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,1(2)	C(323)-Si(32)-C(322)	104,4(2)
C(123)-Si(12)-C(121)	108,5(2)	C(321)-Si(32)-Si(3)	114,4(2)
C(123)-Si(12)-C(122)	106,7(2)	C(323)-Si(32)-Si(3)	111,0(2)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,8(2)	C(322)-Si(32)-Si(3)	112,1(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,2(2)	C(331)-Si(33)-C(333)	108,0(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,1(2)	C(331)-Si(33)-C(332)	107,2(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	115,3(2)	C(333)-Si(33)-C(332)	106,5(2)
C(133)-Si(13)-C(131)	106,4(3)	C(331)-Si(33)-Si(3)	110,5(1)
C(133)-Si(13)-C(132)	104,2(3)	C(333)-Si(33)-Si(3)	109,5(2)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,1(3)	C(332)-Si(33)-Si(3)	114,9(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	115,2(2)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	106,43(7)
C(131)-Si(13)-Si(1)	109,4(2)	Si(43)-Si(4)-Si(41)	104,69(7)
C(132)-Si(13)-Si(1)	114,0(2)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	106,09(7)

8. Anhang

Si(23)-Si(2)-Si(22)	104,38(6)	Si(43)-Si(4)-Sn(2)	101,41(5)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	104,66(6)	Si(42)-Si(4)-Sn(2)	129,96(6)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	104,94(6)	Si(41)-Si(4)-Sn(2)	105,86(5)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	101,29(5)	C(412)-Si(41)-C(413)	107,4(2)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	104,11(5)	C(412)-Si(41)-C(411)	106,8(3)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	134,32(6)	C(413)-Si(41)-C(411)	104,3(3)
C(213)-Si(21)-C(212)	104,8(2)	C(412)-Si(41)-Si(4)	110,8(2)
C(213)-Si(21)-C(211)	107,1(2)	C(413)-Si(41)-Si(4)	113,7(2)
C(212)-Si(21)-C(211)	106,3(2)	C(411)-Si(41)-Si(4)	113,3(2)
C(213)-Si(21)-Si(2)	114,7(1)	C(423)-Si(42)-C(422)	108,2(3)
C(212)-Si(21)-Si(2)	110,8(2)	C(423)-Si(42)-C(421)	106,8(3)
C(211)-Si(21)-Si(2)	112,4(2)	C(422)-Si(42)-C(421)	105,2(3)
C(222)-Si(22)-C(223)	108,0(2)	C(423)-Si(42)-Si(4)	111,6(2)
C(222)-Si(22)-C(221)	106,4(2)	C(422)-Si(42)-Si(4)	112,5(2)
C(223)-Si(22)-C(221)	106,2(2)	C(421)-Si(42)-Si(4)	112,2(2)
C(222)-Si(22)-Si(2)	110,8(2)	C(432)-Si(43)-C(431)	106,5(3)
C(223)-Si(22)-Si(2)	114,3(2)	C(432)-Si(43)-C(433)	108,1(2)
C(221)-Si(22)-Si(2)	110,7(2)	C(431)-Si(43)-C(433)	107,4(3)
C(232)-Si(23)-C(233)	107,1(2)	C(432)-Si(43)-Si(4)	110,9(2)
C(232)-Si(23)-C(231)	107,4(2)	C(431)-Si(43)-Si(4)	114,3(2)
C(233)-Si(23)-C(231)	103,9(2)	C(433)-Si(43)-Si(4)	109,5(2)
C(232)-Si(23)-Si(2)	110,9(2)	C(21N)-O(2)-Li(2)	123,5(3)
C(233)-Si(23)-Si(2)	112,4(2)	C(21N)-O(2)-Sn(2)	115,8(2)
C(231)-Si(23)-Si(2)	114,6(2)	Li(2)-O(2)-Sn(2)	120,7(2)
C(11N)-O(1)-Li(1)	123,5(3)	O(2)-C(21N)-C(22N)	112,1(3)
C(11N)-O(1)-Sn(1)	115,1(2)	O(2)-Li(2)-O(21)	112,0(4)
Li(1)-O(1)-Sn(1)	121,3(2)	O(2)-Li(2)-O(24)	114,2(4)
O(1)-C(11N)-C(12N)	112,6(3)	O(21)-Li(2)-O(24)	78,7(3)
O(1)-Li(1)-O(14)	112,5(4)	O(2)-Li(2)-O(23)	126,0(4)
O(1)-Li(1)-O(13)	115,2(4)	O(21)-Li(2)-O(23)	121,9(3)
O(14)-Li(1)-O(13)	79,0(3)	O(24)-Li(2)-O(23)	76,5(3)
O(1)-Li(1)-O(12)	123,9(4)	O(2)-Li(2)-O(22)	121,1(4)
O(14)-Li(1)-O(12)	123,5(3)	O(21)-Li(2)-O(22)	76,1(3)
O(13)-Li(1)-O(12)	77,5(3)	O(24)-Li(2)-O(22)	124,4(3)
O(1)-Li(1)-O(11)	121,7(4)	O(23)-Li(2)-O(22)	76,3(3)
O(14)-Li(1)-O(11)	76,2(3)	C(0B1)-O(21)-C(0B8)	115,5(4)
O(13)-Li(1)-O(11)	122,9(3)	C(0B1)-O(21)-Li(2)	117,2(4)
O(12)-Li(1)-O(11)	75,2(3)	C(0B8)-O(21)-Li(2)	107,7(4)
C(0A1)-O(11)-C(0A8)	113,8(4)	C(0B3)-O(22)-C(0B2)	113,2(5)
C(0A1)-O(11)-Li(1)	113,7(4)	C(0B3)-O(22)-Li(2)	113,4(4)
C(0A8)-O(11)-Li(1)	107,6(3)	C(0B2)-O(22)-Li(2)	107,8(3)
C(0A3)-O(12)-C(0A2)	113,0(4)	C(0B5)-O(23)-C(0B4)	114,4(5)
C(0A3)-O(12)-Li(1)	110,2(4)	C(0B5)-O(23)-Li(2)	111,8(4)
C(0A2)-O(12)-Li(1)	111,0(3)	C(0B4)-O(23)-Li(2)	108,3(4)
C(0A5)-O(13)-C(0A4)	114,1(4)	C(0B6)-O(24)-C(0B7)	113,4(5)
C(0A5)-O(13)-Li(1)	113,7(4)	C(0B6)-O(24)-Li(2)	111,7(4)
C(0A4)-O(13)-Li(1)	110,3(4)	C(0B7)-O(24)-Li(2)	111,3(4)
C(0A7)-O(14)-C(0A6)	115,1(4)	O(21)-C(0B1)-C(0B2)	105,5(4)
C(0A7)-O(14)-Li(1)	115,7(4)	O(22)-C(0B2)-C(0B1)	110,6(5)
C(0A6)-O(14)-Li(1)	106,2(3)	O(22)-C(0B3)-C(0B4)	106,3(5)

8. Anhang

O(11)-C(0A1)-C(0A2)	105,9(4)	O(23)-C(0B4)-C(0B3)	112,5(5)
O(12)-C(0A2)-C(0A1)	111,3(4)	O(23)-C(0B5)-C(0B6)	108,2(6)
O(12)-C(0A3)-C(0A4)	107,1(4)	O(24)-C(0B6)-C(0B5)	112,0(5)
O(13)-C(0A4)-C(0A3)	110,9(4)	C(0B8)-C(0B7)-O(24)	107,7(5)
O(13)-C(0A5)-C(0A6)	105,2(4)	C(0B7)-C(0B8)-O(21)	112,1(5)
O(14)-C(0A6)-C(0A5)	109,8(4)		
O(14)-C(0A7)-C(0A8)	104,8(4)		
O(11)-C(0A8)-C(0A7)	111,8(4)		
Kokristallisiertes Benzol			
C(106)-C(101)-C(102)	119,0(7)	C(203)-C(204)-C(205)	121,1(7)
C(101)-C(102)-C(103)	120,8(7)	C(204)-C(205)-C(206)	119,0(7)
C(104)-C(103)-C(102)	120,3(7)	C(201)-C(206)-C(205)	119,2(7)
C(103)-C(104)-C(105)	118,6(7)	C(306)-C(301)-C(302)	122,2(11)
C(106)-C(105)-C(104)	120,9(6)	C(301)-C(302)-C(303)	116,5(10)
C(101)-C(106)-C(105)	120,4(7)	C(302)-C(303)-C(304)	119,4(10)
C(206)-C(201)-C(202)	119,8(7)	C(305)-C(304)-C(303)	119,2(10)
C(203)-C(202)-C(201)	120,1(7)	C(306)-C(305)-C(304)	121,3(10)
C(204)-C(203)-C(202)	120,7(7)	C(305)-C(306)-C(301)	121,4(10)

Tabelle 92: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **6** im Kokristallisat mit Benzol

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Molekül 1						
Sn(1)	28(1)	29(1)	27(1)	4(1)	9(1)	12(1)
Si(1)	35(1)	36(1)	33(1)	7(1)	7(1)	18(1)
Si(11)	35(1)	37(1)	46(1)	16(1)	19(1)	18(1)
C(111)	68(4)	65(3)	99(5)	28(3)	56(4)	32(3)
C(112)	69(4)	49(3)	55(3)	2(3)	12(3)	31(3)
C(113)	60(3)	64(3)	68(4)	25(3)	22(3)	39(3)
Si(12)	60(1)	63(1)	36(1)	18(1)	24(1)	36(1)
C(121)	89(4)	106(4)	49(4)	14(3)	27(3)	60(4)
C(122)	80(4)	91(4)	60(4)	39(3)	38(3)	51(3)
C(123)	54(3)	79(4)	63(4)	38(3)	36(3)	31(3)
Si(13)	55(1)	40(1)	63(1)	5(1)	-15(1)	17(1)
C(131)	114(5)	33(3)	110(6)	-6(3)	-48(4)	25(3)
C(132)	104(5)	87(4)	52(4)	-12(3)	-30(3)	36(4)
C(133)	49(4)	66(4)	118(6)	30(4)	-6(3)	7(3)
Si(2)	28(1)	31(1)	29(1)	2(1)	12(1)	6(1)
Si(21)	38(1)	43(1)	35(1)	-6(1)	12(1)	11(1)
C(211)	52(3)	78(4)	81(4)	-30(3)	4(3)	30(3)
C(212)	98(4)	59(3)	51(4)	-13(3)	40(3)	4(3)
C(213)	55(3)	42(3)	42(3)	-1(2)	14(2)	19(2)
Si(22)	31(1)	39(1)	40(1)	2(1)	14(1)	3(1)
C(221)	36(3)	78(4)	85(5)	22(3)	5(3)	8(3)
C(222)	42(3)	40(3)	106(5)	1(3)	23(3)	2(2)
C(223)	53(3)	89(4)	68(4)	-8(3)	34(3)	-23(3)
Si(23)	41(1)	50(1)	33(1)	15(1)	11(1)	17(1)
C(231)	89(4)	95(4)	52(4)	39(3)	34(3)	43(4)
C(232)	64(4)	65(3)	64(4)	13(3)	3(3)	28(3)
C(233)	49(3)	53(3)	64(4)	24(3)	22(3)	25(2)
O(1)	27(2)	32(2)	33(2)	6(1)	12(1)	15(1)
C(11N)	34(3)	35(2)	52(3)	1(2)	18(2)	12(2)
C(12N)	40(3)	50(3)	75(4)	-7(3)	24(3)	4(2)
Li(1)	38(4)	57(5)	36(5)	12(4)	16(4)	23(4)
O(11)	49(2)	75(2)	80(3)	18(2)	33(2)	29(2)

8. Anhang

O(12)	44(2)	86(3)	62(2)	16(2)	18(2)	32(2)
O(13)	63(2)	61(2)	77(3)	19(2)	30(2)	37(2)
O(14)	65(2)	102(3)	49(2)	7(2)	22(2)	53(2)
C(0A1)	50(4)	89(4)	121(6)	39(4)	45(4)	34(3)
C(0A2)	31(3)	84(4)	84(5)	4(3)	18(3)	9(3)
C(0A3)	82(4)	105(5)	63(4)	36(4)	25(3)	64(4)
C(0A4)	55(4)	124(5)	66(4)	46(4)	25(3)	51(4)
C(0A5)	78(4)	43(3)	94(5)	-5(3)	41(4)	18(3)
C(0A6)	66(4)	51(3)	78(4)	-5(3)	11(3)	31(3)
C(0A7)	106(5)	130(6)	65(4)	30(4)	53(4)	75(5)
C(0A8)	99(5)	84(4)	72(4)	33(3)	65(4)	52(4)

Molekül 2

Sn(2)	29(1)	28(1)	30(1)	3(1)	10(1)	11(1)
Si(3)	23(1)	32(1)	33(1)	4(1)	5(1)	8(1)
Si(31)	34(1)	50(1)	34(1)	9(1)	10(1)	7(1)
C(311)	54(3)	86(4)	42(3)	21(3)	10(3)	14(3)
C(312)	58(3)	68(3)	53(3)	-1(3)	31(3)	14(3)
C(313)	40(3)	58(3)	53(3)	17(3)	16(2)	16(2)
Si(32)	40(1)	35(1)	56(1)	8(1)	4(1)	17(1)
C(321)	74(4)	35(3)	94(5)	-13(3)	-18(3)	26(3)
C(322)	89(4)	63(3)	106(5)	15(3)	43(4)	50(3)
C(323)	55(3)	49(3)	78(4)	20(3)	7(3)	21(3)
Si(33)	25(1)	45(1)	42(1)	2(1)	5(1)	7(1)
C(331)	37(3)	50(3)	65(4)	-7(3)	11(3)	1(2)
C(332)	35(3)	74(3)	53(3)	-1(3)	-6(2)	18(3)
C(333)	44(3)	67(3)	68(4)	9(3)	27(3)	13(3)
Si(4)	39(1)	43(1)	29(1)	6(1)	12(1)	21(1)
Si(41)	56(1)	58(1)	56(1)	15(1)	32(1)	21(1)
C(411)	94(5)	105(5)	118(6)	72(4)	45(4)	27(4)
C(412)	77(4)	40(3)	107(5)	-12(3)	55(4)	-1(3)
C(413)	52(3)	99(4)	73(4)	-6(3)	31(3)	10(3)
Si(42)	64(1)	68(1)	46(1)	-9(1)	16(1)	33(1)
C(421)	120(6)	169(6)	49(4)	-9(4)	37(4)	79(5)
C(422)	119(6)	82(4)	150(7)	-51(5)	63(5)	12(4)
C(423)	136(6)	141(6)	96(6)	-19(4)	-1(5)	112(5)
Si(43)	53(1)	96(1)	47(1)	30(1)	16(1)	44(1)
C(431)	83(4)	163(6)	50(4)	43(4)	15(3)	69(4)
C(432)	59(4)	115(5)	55(4)	23(3)	-1(3)	37(4)
C(433)	104(5)	110(5)	107(5)	59(4)	57(4)	83(4)
O(2)	27(2)	28(2)	42(2)	3(1)	9(1)	12(1)
C(21N)	37(3)	33(2)	52(3)	-1(2)	10(2)	15(2)
C(22N)	42(3)	36(3)	90(4)	0(3)	14(3)	7(2)
Li(2)	30(4)	42(4)	61(6)	8(4)	12(4)	22(3)
O(21)	78(3)	67(2)	71(3)	7(2)	33(2)	33(2)
O(22)	55(2)	62(2)	109(3)	28(2)	44(2)	29(2)
O(23)	52(2)	110(3)	98(3)	-4(3)	13(2)	47(2)
O(24)	99(3)	76(3)	93(3)	33(2)	48(3)	61(2)
C(0B1)	86(4)	87(4)	60(4)	3(3)	25(4)	36(4)
C(0B2)	105(5)	80(4)	63(4)	2(3)	34(4)	48(4)
C(0B3)	67(4)	98(5)	140(7)	43(5)	54(5)	37(4)
C(0B4)	43(4)	127(6)	108(6)	-28(5)	37(4)	-2(4)
C(0B5)	87(6)	236(10)	119(7)	22(7)	-4(5)	117(7)
C(0B6)	81(5)	209(9)	90(6)	86(6)	46(5)	99(6)
C(0B7)	155(7)	72(4)	131(7)	51(5)	56(6)	79(5)
C(0B8)	136(6)	32(3)	137(7)	28(4)	59(6)	39(4)

Kokristallisiertes Benzol

C(101)	145(7)	85(5)	79(5)	32(4)	40(6)	58(6)
C(102)	137(8)	79(5)	76(5)	19(4)	43(6)	-18(5)
C(103)	65(5)	129(7)	65(5)	4(5)	24(4)	-1(5)
C(104)	91(5)	101(6)	103(6)	7(5)	44(5)	45(5)

8. Anhang

C(105)	87(5)	65(4)	122(6)	2(4)	42(5)	3(4)
C(106)	68(5)	117(6)	94(6)	13(5)	32(4)	33(5)
C(201)	200(10)	61(5)	120(8)	3(5)	104(8)	12(5)
C(202)	94(6)	72(5)	147(8)	-12(5)	55(6)	18(4)
C(203)	100(6)	77(5)	75(5)	5(4)	18(5)	41(4)
C(204)	111(6)	63(4)	96(6)	33(4)	54(5)	36(4)
C(205)	73(5)	52(4)	124(7)	27(5)	12(5)	16(3)
C(206)	185(9)	66(5)	54(5)	9(4)	14(6)	20(5)
C(301)	178(11)	201(12)	142(10)	-5(8)	100(11)	51(10)
C(302)	143(11)	127(10)	330(20)	79(11)	179(14)	74(9)
C(303)	69(6)	54(5)	255(16)	13(8)	-34(8)	16(5)
C(304)	222(12)	80(7)	70(6)	-8(5)	-4(8)	72(8)
C(305)	130(9)	79(6)	174(10)	31(6)	90(9)	51(6)
C(306)	92(7)	109(6)	119(8)	16(6)	2(6)	34(5)

Tabelle 93: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **5** im Kokristallisat mit Benzol

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
H(11A)	-474	-8602	3375	87
H(11B)	-1288	-8350	3646	87
H(11C)	-38	-7813	3812	87
H(11D)	-1928	-8866	2158	85
H(11E)	-2334	-8232	1884	85
H(11F)	-2805	-8622	2374	85
H(11G)	387	-7872	2491	102
H(11H)	829	-7065	2904	102
H(11I)	61	-7202	2233	102
H(12A)	-4607	-7868	3338	88
H(12B)	-4007	-8156	2927	88
H(12C)	-4386	-7459	2799	88
H(12D)	-2881	-7696	4443	101
H(12E)	-1626	-7225	4535	101
H(12F)	-2223	-8012	4088	101
H(12G)	-5625	-8003	1706	87
H(12H)	-5354	-8293	1137	87
H(12I)	-5710	-7575	1154	87
H(13A)	1983	-5387	4053	131
H(13B)	1434	-5633	3348	131
H(13C)	1458	-6256	3757	131
H(13D)	816	-5576	4871	141
H(13E)	196	-6456	4628	141
H(13F)	-487	-5928	4687	141
H(13G)	659	-4465	4084	157
H(13H)	-648	-4806	3855	157
H(13I)	16	-4711	3387	157
H(21A)	-3046	-8344	273	70
H(21B)	-3771	-7851	343	70
H(21C)	-3137	-8108	911	70
H(21D)	-1908	-7288	-330	110
H(21E)	-1251	-6421	-44	110

8. Anhang

H(21F)	-2558	-6741	-261	110
H(21G)	-674	-7753	699	112
H(21H)	-601	-7459	1363	112
H(21I)	20	-6896	1004	112
H(22A)	-442	-507	4122	90
H(22B)	-871	171	4003	90
H(22C)	-759	-324	3466	90
H(22D)	1152	-4704	978	120
H(22E)	-62	-4983	523	120
H(22F)	480	-5581	745	120
H(22G)	607	-3812	1817	100
H(22H)	-345	-4173	2096	100
H(22I)	-645	-4062	1419	100
H(23A)	-3741	-4571	808	77
H(23B)	-2539	-4350	1266	77
H(23C)	-3560	-4929	1396	77
H(23D)	-4906	-6069	62	99
H(23E)	-4744	-6471	627	99
H(23F)	-4368	-6700	81	99
H(23G)	-3095	-4960	-176	108
H(23H)	-2478	-5542	-192	108
H(23I)	-1857	-4740	235	108
H(11A)	-3743	-7602	1950	48
H(11B)	-3773	-7266	1353	48
H(12J)	-3461	-6369	4178	111
H(12K)	-3231	-5964	3639	111
H(12L)	-2241	-5865	4224	111
H(0AA)	-3672	-4894	2910	79
H(0AB)	-4427	-4732	3278	79
H(0AC)	-7471	-7675	1201	84
H(0AD)	-8257	-7199	1080	84
H(0AE)	-7259	-5834	1579	89
H(0AF)	-7470	-5969	874	89
H(0AG)	-5832	-4890	2388	85
H(0AH)	-4727	-4269	2365	85
H(0AI)	-5636	-5364	1009	89
H(0AJ)	-6043	-4819	1357	89
H(0AK)	-5785	-7084	3174	85
H(0AL)	-6987	-7056	3047	85
H(0AM)	-6370	-5819	2916	103
H(0AN)	-5602	-5883	3542	103
H(0AO)	-7774	-6753	2094	96
H(0AP)	-8145	-7652	1996	96
Molekül 2				
H(31A)	-2573	-836	1657	75
H(31B)	-2361	-919	2339	75
H(31C)	-2942	-354	2083	75
H(31D)	-3783	-2519	1259	89
H(31E)	-4773	-2940	1493	89

8. Anhang

H(31F)	-3551	-2613	1940	89
H(31G)	-4783	-1505	764	96
H(31H)	-5234	-1013	1131	96
H(31I)	-5842	-1902	952	96
H(32A)	-5220	529	2209	94
H(32B)	-5880	-292	1816	94
H(32C)	-4586	71	1957	94
H(32D)	-6194	95	3139	116
H(32E)	-6146	-628	3424	116
H(32F)	-6874	-725	2750	116
H(32G)	-3845	771	3445	115
H(32H)	-3107	349	3261	115
H(32I)	-3663	95	3760	115
H(33A)	-8109	-2893	2684	89
H(33B)	-7296	-2081	3048	89
H(33C)	-6934	-2793	3125	89
H(33D)	-8401	-2396	1533	89
H(33E)	-7385	-1951	1327	89
H(33F)	-7645	-1556	1858	89
H(33G)	-7626	-3657	1684	85
H(33H)	-6454	-3562	2126	85
H(33I)	-6546	-3259	1513	85
H(41A)	-7487	-3638	4327	117
H(41B)	-7131	-2911	4035	117
H(41C)	-6697	-2848	4739	117
H(41D)	-6744	-4478	3552	114
H(41E)	-5515	-4192	3532	114
H(41F)	-6329	-3781	3238	114
H(41G)	-6035	-4371	4844	153
H(41H)	-5173	-3616	5280	153
H(41I)	-4781	-4100	4868	153
H(42A)	-5563	-666	4772	178
H(42B)	-6190	-1518	4438	178
H(42C)	-5438	-928	4149	178
H(42D)	-3183	-54	5360	184
H(42E)	-2949	-282	4761	184
H(42F)	-2443	-555	5354	184
H(42G)	-4568	-1127	5865	158
H(42H)	-3874	-1662	5871	158
H(42I)	-5170	-1993	5564	158
H(43A)	-1965	-3534	4798	132
H(43B)	-2548	-3393	4159	132
H(43C)	-3269	-3853	4531	132
H(43D)	-726	-1869	5215	117
H(43E)	-1353	-1287	5160	117
H(43F)	-1290	-1721	4575	117
H(43G)	-1972	-2720	5920	138
H(43H)	-3278	-3043	5703	138
H(43I)	-2628	-2160	5913	138
H(21A)	-2298	-873	4089	50

8. Anhang

H(21B)	-2618	-684	3435	50
H(22J)	1613	-4926	2209	108
H(22K)	923	-5806	2025	108
H(22L)	665	-5294	2488	108
H(0BA)	334	-3051	4153	129
H(0BB)	62	-2421	4498	129
H(0BC)	-447	-3370	3109	126
H(0BD)	-1323	-3906	3370	126
H(0BE)	1172	-823	2656	113
H(0BF)	943	-1671	2766	113
H(0BG)	1976	-860	3670	121
H(0BH)	1117	-440	3593	121
H(0BI)	-1654	-2937	1730	91
H(0BJ)	-528	-2761	2256	91
H(0BK)	-2660	-3560	2829	114
H(0BL)	-2083	-3821	2392	114
H(0BM)	1645	-1824	4311	169
H(0BN)	1137	-2228	3626	169
H(0BO)	-388	-1690	1833	93
H(0BP)	-1533	-1698	1897	93
Kokristallisiertes Benzol				
H(10A)	-7724	-8778	-198	113
H(10B)	-10346	-8143	-533	111
H(10C)	-6646	-7578	-192	115
H(10D)	-9585	-9053	-355	116
H(10E)	-7416	-6659	-361	131
H(10F)	-9256	-6932	-494	116
H(20A)	-854	-9127	373	127
H(20B)	-4519	-10526	-111	106
H(20C)	-1658	-9364	1099	101
H(20D)	-3452	-10059	865	99
H(20E)	-3725	-10280	-864	135
H(20F)	-1895	-9537	-614	150
H(30A)	-201	367	2482	137
H(30B)	2834	887	1876	204
H(30C)	1452	1059	3147	157
H(30D)	3018	1281	2863	175
H(30E)	-355	-45	1566	137
H(30F)	1091	245	1240	204

8.2.7 Kristallstrukturdaten von $[\text{Li}(\text{OEt})_2][\text{Sn}(\text{OEt})\text{Hyp}_2]$ (6a)

Tabelle 94: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 6a

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{79}\text{LiO}_3\text{Si}_8\text{Sn}$	
Molekulargewicht	814,26 g/mol	
Temperatur	296(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Cc	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 13,6277(19)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22,940(3)$ Å	$\beta = 91,777(3)^\circ$
	$c = 31,621(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$9881(3)$ Å ³	
Formeleinheit	8	
berechnete Dichte	1,095 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,734 mm ⁻¹	
F(000)	3488	
Messbereich	$2,566^\circ \leq \theta \leq 28,033^\circ$	
Messbereich des reziproken Raums	$-18 \leq h \leq 17; -23 \leq k \leq 30; -41 \leq l \leq 41$	
beobachtete Reflexe / unabhängig	56785 / 22651 [R(int) = 0,0551]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	99,4 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	22651 / 2 / 760	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	1,114	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0598, wR2 = 0,1411	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0647, wR2 = 0,1434	
Max. /min. Restelektronendichte	0,819 e/Å ³ und -1,401 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 95: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **6a** sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Molekül 1					
Sn(1)	4204(1)	6029(1)	5336(1)	21(1)	0,97071
Sn(1A)	4083(14)	6018(7)	4821(7)	21(5)	0,02929
O(3)	5310(5)	6076(3)	4872(2)	28(1)	
C(31)	5005(8)	5989(5)	4441(3)	38(2)	
C(32)	5858(11)	6067(6)	4149(4)	62(4)	
Si(1)	3115(2)	6974(1)	5091(1)	25(1)	
Si(11)	4325(2)	7700(1)	5064(1)	41(1)	
Si(12)	2242(2)	7205(1)	5694(1)	35(1)	
Si(13)	2060(2)	7142(1)	4505(1)	35(1)	
C(111)	4844(8)	7691(5)	4517(4)	56(3)	
C(112)	5335(8)	7572(6)	5461(4)	58(3)	
C(113)	3921(11)	8473(5)	5175(6)	85(6)	
C(121)	1187(10)	6694(6)	5768(5)	68(4)	
C(122)	3046(11)	7140(6)	6187(3)	67(4)	
C(123)	1692(12)	7954(6)	5696(4)	69(4)	
C(131)	2596(10)	6894(6)	4001(3)	56(3)	
C(132)	1808(13)	7948(6)	4416(5)	75(4)	
C(133)	835(8)	6780(7)	4562(4)	70(4)	
Si(2)	3312(2)	5018(1)	5100(1)	24(1)	
Si(21)	2164(2)	4840(1)	5629(1)	37(1)	
Si(22)	4554(2)	4321(1)	5239(1)	35(1)	
Si(23)	2526(3)	4716(1)	4464(1)	44(1)	
C(211)	2558(9)	5235(5)	6132(4)	46(3)	
C(212)	2059(10)	4043(5)	5770(4)	60(3)	
C(213)	885(9)	5089(7)	5463(6)	72(4)	
C(221)	4176(9)	3560(5)	5100(4)	47(3)	
C(222)	5653(8)	4482(5)	4914(4)	52(3)	
C(223)	4944(9)	4327(5)	5806(4)	56(3)	
C(231)	1790(9)	4033(5)	4526(4)	53(3)	
C(232)	1666(16)	5278(6)	4252(6)	114(9)	
C(233)	3474(14)	4520(9)	4062(4)	102(7)	
Li(1)	6615(12)	6122(8)	5058(6)	43(4)	
O(11)	7579(6)	5522(4)	5180(4)	73(3)	
C(11A)	8364(12)	5449(12)	4846(7)	126(9)	
C(11B)	8360(20)	4980(12)	4617(7)	125(8)	
C(11C)	7741(12)	5220(7)	5545(6)	86(5)	
C(11D)	7050(11)	5468(8)	5868(5)	87(6)	
O(12)	7512(5)	6779(3)	5050(3)	48(2)	
C(12A)	7356(9)	7273(6)	4772(4)	56(3)	
C(12B)	7986(11)	7266(7)	4396(5)	76(4)	
C(12C)	8349(10)	6866(6)	5358(5)	63(3)	
C(12D)	8077(12)	7201(7)	5730(5)	77(4)	
Molekül 2					
Sn(2)	7666(1)	5199(1)	7314(1)	22(1)	0,97071
Sn(2A)	7687(18)	5142(10)	7819(10)	42(7)	0,02929

8. Anhang

O(4)	6554(5)	5209(3)	7779(2)	33(2)
C(41)	6864(8)	5198(5)	8212(3)	40(2)
C(42)	6047(11)	5337(7)	8508(4)	62(3)
Si(3)	8741(2)	6125(1)	7591(1)	27(1)
Si(31)	9764(2)	6350(1)	7026(1)	35(1)
Si(32)	9699(3)	6233(2)	8215(1)	52(1)
Si(33)	7588(3)	6886(1)	7565(1)	50(1)
C(311)	9267(10)	6022(5)	6526(4)	50(3)
C(312)	11060(9)	6103(6)	7110(5)	62(4)
C(313)	9875(10)	7164(5)	6928(4)	57(3)
C(321)	10361(13)	6963(7)	8246(5)	84(5)
C(322)	10687(11)	5660(6)	8267(5)	74(4)
C(323)	8964(15)	6163(8)	8698(4)	93(6)
C(331)	8088(11)	7628(5)	7715(5)	68(4)
C(332)	6578(11)	6740(6)	7937(6)	90(6)
C(333)	7052(10)	6935(5)	7017(5)	76(5)
Si(4)	8537(2)	4175(1)	7534(1)	25(1)
Si(41)	9509(2)	3879(1)	8120(1)	40(1)
Si(42)	9448(2)	3953(1)	6935(1)	38(1)
Si(43)	7214(2)	3517(1)	7506(1)	33(1)
C(411)	9104(10)	4220(6)	8624(4)	56(3)
C(412)	9484(12)	3061(5)	8210(4)	66(4)
C(413)	10851(8)	4046(7)	8056(5)	71(4)
C(421)	8658(11)	4000(6)	6434(4)	66(4)
C(422)	10061(10)	3213(6)	6948(4)	64(4)
C(423)	10487(11)	4501(7)	6879(5)	76(4)
C(431)	6250(8)	3758(5)	7113(4)	52(3)
C(432)	6676(8)	3454(6)	8041(4)	58(3)
C(433)	7536(13)	2769(7)	7362(7)	101(7)
Li(2)	5276(13)	5278(7)	7573(6)	38(4)
O(21)	4257(5)	4677(3)	7583(3)	47(2)
C(21A)	4407(10)	4199(6)	7860(4)	54(3)
C(21B)	3708(12)	4180(9)	8205(6)	91(5)
C(21C)	3388(8)	4660(6)	7327(5)	65(4)
C(21D)	3370(13)	4150(7)	7009(5)	87(5)
O(22)	4523(7)	5958(4)	7334(3)	64(2)
C(22A)	4561(12)	6074(7)	6867(5)	75(5)
C(22B)	5111(12)	5621(9)	6663(5)	91(6)
C(22C)	3959(12)	6378(8)	7517(6)	88(5)
C(22D)	3770(20)	6194(12)	7967(7)	137(10)

Tabelle 96: Bindungslängen in Å von Verbindung **6a**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Molekül 1		Molekül 2	
Sn(1)-O(3)	2,140(6)	Sn(2)-O(4)	2,145(6)
Sn(1)-Li(1)	3,4334(4)	Sn(2)-Li(2)	3,39(2)
Sn(1)-Si(1)	2,725(2)	Sn(2)-Si(3)	2,710(3)
Sn(1)-Si(2)	2,713(3)	Sn(2)-Si(4)	2,712(2)
Sn(1A)-Si(2)	2,69(2)	Sn(2A)-Si(4)	2,67(2)

8. Anhang

Sn(1A)-Si(1)	2,71(2)	Sn(2A)-Si(3)	2,78(3)
Si(1)-Si(11)	2,347(4)	Sn(2A)-Li(2)	3,37(3)
Si(1)-Si(12)	2,340(3)	Si(3)-Si(31)	2,356(4)
Si(1)-Si(13)	2,343(3)	Si(3)-Si(32)	2,345(4)
Si(11)-C(111)	1,89(1)	Si(3)-Si(33)	2,349(4)
Si(11)-C(112)	1,86(1)	Si(31)-C(311)	1,860(12)
Si(11)-C(113)	1,891(11)	Si(31)-C(312)	1,87(1)
Si(12)-C(121)	1,88(1)	Si(31)-C(313)	1,899(11)
Si(12)-C(122)	1,881(12)	Si(32)-C(321)	1,90(1)
Si(12)-C(123)	1,88(1)	Si(32)-C(322)	1,88(1)
Si(13)-C(131)	1,861(11)	Si(32)-C(323)	1,86(2)
Si(13)-C(132)	1,90(1)	Si(33)-C(331)	1,889(12)
Si(13)-C(133)	1,88(1)	Si(33)-C(332)	1,87(1)
Si(21)-Si(2)	2,361(4)	Si(33)-C(333)	1,86(2)
Si(2)-Si(22)	2,359(4)	Si(41)-Si(4)	2,346(4)
Si(2)-Si(23)	2,354(4)	Si(42)-Si(4)	2,352(4)
Si(21)-C(211)	1,894(12)	Si(4)-Si(43)	2,352(4)
Si(21)-C(212)	1,887(12)	Si(41)-C(411)	1,873(12)
Si(21)-C(213)	1,89(1)	Si(41)-C(413)	1,885(12)
Si(22)-C(221)	1,869(11)	Si(41)-C(412)	1,90(1)
Si(22)-C(222)	1,878(11)	Si(42)-C(421)	1,89(1)
Si(22)-C(223)	1,86(1)	Si(42)-C(422)	1,892(12)
Si(23)-C(231)	1,874(11)	Si(42)-C(423)	1,91(1)
Si(23)-C(232)	1,85(2)	Si(43)-C(433)	1,83(2)
Si(23)-C(233)	1,90(2)	Si(43)-C(431)	1,864(12)
O(3)-Li(1)	1,86(2)	Si(43)-C(432)	1,872(12)
O(3)-C(31)	1,424(12)	O(4)-Li(2)	1,85(2)
O(11)-Li(1)	1,93(2)	O(4)-C(41)	1,42(1)
O(11)-C(11A)	1,53(2)	O(21)-Li(2)	1,96(2)
O(11)-C(11C)	1,36(2)	O(21)-C(21A)	1,41(1)
O(12)-Li(1)	1,94(2)	O(21)-C(21C)	1,41(1)
O(12)-C(12A)	1,45(1)	O(22)-Li(2)	2,00(2)
O(12)-C(12C)	1,49(2)	O(22)-C(22A)	1,50(2)
C(31)-C(32)	1,52(2)	O(22)-C(22C)	1,37(2)
C(11B)-C(11A)	1,30(3)	C(41)-C(42)	1,51(2)
C(11D)-C(11C)	1,52(3)	C(21A)-C(21B)	1,47(2)
C(12A)-C(12B)	1,49(2)	C(21C)-C(21D)	1,54(2)
C(12C)-C(12D)	1,46(2)	C(22A)-C(22B)	1,45(2)
		C(22D)-C(22C)	1,52(3)

Tabelle 97: Bindungswinkel in ° von Verbindung 6a

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Molekül 1		Molekül 2	
O(3)-Sn(1)-Si(2)	100(2)	O(4)-Sn(2)-Si(3)	99,0(2)
O(3)-Sn(1)-Si(1)	98,8(2)	O(4)-Sn(2)-Si(4)	98,4(2)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	111,51(8)	Si(3)-Sn(2)-Si(4)	111,63(8)
Li(1)-Sn(1)-O(3)	28,526(5)	O(4)-Sn(2)-Li(2)	29,4(4)
Li(1)-Sn(1)-Si(1)	113,245(6)	Si(3)-Sn(2)-Li(2)	113,2(3)
Li(1)-Sn(1)-Si(2)	114,002(6)	Si(4)-Sn(2)-Li(2)	113,6(3)
Si(2)-Sn(1A)-Si(1)	112,8(6)	Si(4)-Sn(2A)-Si(3)	110,7(10)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107,0(1)	Si(4)-Sn(2A)-Li(2)	115,4(8)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	104,2(1)	Si(3)-Sn(2A)-Li(2)	111,9(8)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	105,6(1)	Si(32)-Si(3)-Si(33)	107,8(2)
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	134,9(4)	Si(32)-Si(3)-Si(31)	106,7(2)
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	100,1(5)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	102,8(2)

8. Anhang

Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	102,3(4)	Si(32)-Si(3)-Sn(2)	129,5(1)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	103,58(11)	Si(33)-Si(3)-Sn(2)	102,5(1)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	132,15(12)	Si(31)-Si(3)-Sn(2)	104,66(12)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	101,44(11)	Si(32)-Si(3)-Sn(2A)	98,4(6)
C(112)-Si(11)-C(111)	109,0(6)	Si(33)-Si(3)-Sn(2A)	105,1(5)
C(112)-Si(11)-C(113)	103,7(7)	Si(31)-Si(3)-Sn(2A)	134,1(6)
C(111)-Si(11)-C(113)	107,4(7)	C(311)-Si(31)-C(312)	108,5(6)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,7(4)	C(311)-Si(31)-C(313)	106,7(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	108,0(4)	C(312)-Si(31)-C(313)	104,0(6)
C(113)-Si(11)-Si(1)	116,8(4)	C(311)-Si(31)-Si(3)	110,3(4)
C(123)-Si(12)-C(121)	105,4(7)	C(312)-Si(31)-Si(3)	113,9(5)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,1(6)	C(313)-Si(31)-Si(3)	113,0(4)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,1(7)	C(323)-Si(32)-C(322)	105,6(9)
C(123)-Si(12)-Si(1)	115,0(5)	C(323)-Si(32)-C(321)	107,4(7)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,7(5)	C(322)-Si(32)-C(321)	105,9(8)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,0(4)	C(323)-Si(32)-Si(3)	112,5(6)
C(131)-Si(13)-C(133)	108,7(6)	C(322)-Si(32)-Si(3)	112,2(5)
C(131)-Si(13)-C(132)	104,1(7)	C(321)-Si(32)-Si(3)	112,7(5)
C(133)-Si(13)-C(132)	106,7(7)	C(333)-Si(33)-C(332)	108,7(8)
C(131)-Si(13)-Si(1)	112,4(4)	C(333)-Si(33)-C(331)	107,9(7)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112,1(5)	C(332)-Si(33)-C(331)	105,7(7)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,4(5)	C(333)-Si(33)-Si(3)	108,7(4)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	105,3(2)	C(332)-Si(33)-Si(3)	110,5(4)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	105,1(25)	C(331)-Si(33)-Si(3)	115,2(5)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	103,8(1)	Si(41)-Si(4)-Si(43)	104,9(2)
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	98,2(5)	Si(41)-Si(4)-Si(42)	105,9(1)
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	110,8(4)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	104,7(1)
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	131,0(4)	Si(41)-Si(4)-Sn(2A)	102,3(6)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	132,4(1)	Si(43)-Si(4)-Sn(2A)	101,9(5)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	102,46(11)	Si(42)-Si(4)-Sn(2A)	134,1(7)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	104,72(11)	Si(41)-Si(4)-Sn(2)	133,2(1)
C(212)-Si(21)-C(213)	106,4(7)	Si(43)-Si(4)-Sn(2)	102,60(10)
C(212)-Si(21)-C(211)	106,7(6)	Si(42)-Si(4)-Sn(2)	102,65(11)
C(213)-Si(21)-C(211)	108,9(6)	C(411)-Si(41)-C(413)	108,6(7)
C(212)-Si(21)-Si(2)	113,0(4)	C(411)-Si(41)-C(412)	106,1(6)
C(213)-Si(21)-Si(2)	112,0(6)	C(413)-Si(41)-C(412)	103,8(7)
C(211)-Si(21)-Si(2)	109,6(4)	C(411)-Si(41)-Si(4)	112,2(4)
C(223)-Si(22)-C(221)	107,7(5)	C(413)-Si(41)-Si(4)	112,5(5)
C(223)-Si(22)-C(222)	108,5(6)	C(412)-Si(41)-Si(4)	113,1(4)
C(221)-Si(22)-C(222)	105,9(5)	C(421)-Si(42)-C(422)	108,0(6)
C(223)-Si(22)-Si(2)	110,9(4)	C(421)-Si(42)-C(423)	106,9(7)
C(221)-Si(22)-Si(2)	113,5(4)	C(422)-Si(42)-C(423)	105,4(7)
C(222)-Si(22)-Si(2)	110,1(4)	C(421)-Si(42)-Si(4)	111,2(5)
C(232)-Si(23)-C(231)	106,6(7)	C(422)-Si(42)-Si(4)	114,9(4)
C(232)-Si(23)-C(233)	111,0(10)	C(423)-Si(42)-Si(4)	110,1(5)
C(231)-Si(23)-C(233)	104,5(7)	C(433)-Si(43)-C(431)	106,4(8)
C(232)-Si(23)-Si(2)	111,8(5)	C(433)-Si(43)-C(432)	104,8(8)
C(231)-Si(23)-Si(2)	112,8(4)	C(431)-Si(43)-C(432)	109,8(6)
C(233)-Si(23)-Si(2)	110,0(5)	C(433)-Si(43)-Si(4)	115,0(6)
C(31)-O(3)-Li(1)	124,0(9)	C(431)-Si(43)-Si(4)	110,9(4)

8. Anhang

C(31)-O(3)-Sn(1)	117,3(6)	C(432)-Si(43)-Si(4)	109,7(4)
Li(1)-O(3)-Sn(1)	118,1(7)	C(41)-O(4)-Sn(2)	117,7(6)
O(3)-C(31)-C(32)	111,1(9)	Li(2)-O(4)-Sn(2)	116,0(7)
C(11C)-O(11)-C(11A)	116(1)	O(4)-C(41)-C(42)	113,0(10)
C(11C)-O(11)-Li(1)	128,5(12)	C(21C)-O(21)-C(21A)	115,9(9)
C(11A)-O(11)-Li(1)	115(1)	C(21C)-O(21)-Li(2)	126,3(9)
C(12A)-O(12)-C(12C)	112,7(9)	C(21A)-O(21)-Li(2)	117,8(9)
C(12A)-O(12)-Li(1)	122,5(9)	C(41)-O(4)-Li(2)	126,2(8)
C(12C)-O(12)-Li(1)	124,4(9)	C(22C)-O(22)-C(22A)	109,1(12)
O(3)-Li(1)-O(11)	131,3(11)	C(22C)-O(22)-Li(2)	132,4(12)
O(3)-Li(1)-O(12)	129,5(11)	C(22A)-O(22)-Li(2)	118,5(10)
O(11)-Li(1)-O(12)	97,5(8)	O(4)-Li(2)-O(21)	126,5(9)
C(11B)-C(11A)-O(11)	119(2)	O(4)-Li(2)-O(22)	131,8(10)
O(11)-C(11C)-C(11D)	107,0(12)	O(21)-Li(2)-O(22)	101,5(9)
O(12)-C(12A)-C(12B)	113,5(11)	O(21)-Li(2)-Sn(2A)	128,2(8)
C(12D)-C(12C)-O(12)	112,8(11)	O(22)-Li(2)-Sn(2A)	130,1(9)
		O(4)-Li(2)-Sn(2)	34,7(4)
		O(21)-Li(2)-Sn(2)	130,8(7)
		O(22)-Li(2)-Sn(2)	115,8(7)
		O(21)-C(21A)-C(21B)	113,5(12)
		O(21)-C(21C)-C(21D)	112,9(12)
		C(22B)-C(22A)-O(22)	110,3(11)
		O(22)-C(22C)-C(22D)	109(2)

Tabelle 98: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **6a**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Molekül 1						
Sn(1)	20(1)	18(1)	25(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
Sn(1A)	23(9)	5(8)	38(11)	-5(7)	12(8)	-2(6)
Si(1)	22(1)	26(1)	26(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Si(21)	30(1)	39(2)	43(2)	-2(1)	4(1)	-10(1)
Si(2)	23(1)	20(1)	31(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
Si(11)	32(1)	19(1)	71(2)	-3(1)	1(1)	-5(1)
Si(22)	26(1)	23(1)	57(2)	-5(1)	7(1)	3(1)
Si(12)	39(1)	37(1)	27(1)	-5(1)	4(1)	10(1)
Si(13)	33(1)	43(2)	27(1)	-4(1)	-5(1)	15(1)
Si(23)	64(2)	33(2)	36(2)	-1(1)	-14(1)	-16(1)
O(3)	22(3)	22(3)	39(4)	-2(2)	2(3)	0(2)
C(31)	37(5)	50(7)	27(5)	-2(4)	-7(4)	-6(4)
C(32)	66(8)	75(9)	45(7)	-11(6)	16(6)	-9(6)
O(11)	38(5)	68(6)	112(8)	-24(6)	-21(5)	17(4)
O(12)	31(4)	50(4)	63(5)	-2(4)	-5(3)	-11(3)
Li(1)	22(8)	50(10)	56(11)	-4(8)	-1(7)	7(7)
C(211)	55(7)	47(7)	38(6)	-4(4)	10(5)	-4(5)
C(131)	60(7)	79(9)	29(5)	-6(5)	0(5)	8(6)
C(121)	61(8)	76(9)	68(9)	4(7)	27(7)	-8(7)
C(111)	41(6)	55(7)	73(8)	23(6)	9(5)	-7(5)
C(212)	69(8)	47(7)	64(8)	-4(6)	28(6)	-25(6)
C(122)	96(10)	76(9)	27(5)	-12(5)	-6(6)	22(8)
C(123)	87(10)	64(9)	57(8)	-8(6)	7(7)	38(8)
C(213)	25(5)	89(10)	102(12)	-22(9)	-4(6)	6(6)
C(112)	39(6)	55(7)	80(9)	-12(6)	-8(6)	-13(5)
C(231)	64(7)	43(6)	49(6)	-4(5)	-13(5)	-25(5)

8. Anhang

C(221)	57(7)	34(5)	51(6)	6(5)	3(5)	-5(5)
C(222)	34(5)	34(5)	88(9)	-5(5)	15(5)	-2(4)
C(223)	52(7)	42(6)	74(8)	7(6)	-19(6)	6(5)
C(22A)	77(10)	74(10)	70(9)	31(8)	-33(8)	-6(8)
C(133)	28(5)	116(12)	65(8)	-2(8)	-9(5)	-3(6)
C(232)	170(20)	49(8)	115(15)	12(8)	-104(15)	-15(10)
C(113)	71(9)	16(5)	169(18)	-22(7)	43(10)	-7(5)
C(233)	132(15)	131(15)	46(8)	-41(9)	32(9)	-80(13)
C(132)	105(12)	54(8)	65(8)	9(6)	-20(8)	45(8)
C(12A)	46(6)	53(7)	70(8)	4(6)	2(6)	-1(5)
C(11D)	62(9)	127(15)	70(10)	40(10)	-32(8)	-42(10)
C(12C)	55(7)	52(7)	80(9)	11(7)	-17(6)	0(6)
C(12D)	83(10)	72(9)	75(10)	17(8)	-34(8)	-21(8)
C(12B)	69(9)	74(10)	84(10)	14(8)	14(8)	-9(7)
C(11C)	62(9)	73(10)	120(15)	19(10)	-37(10)	-2(7)
C(11B)	150(20)	150(20)	83(14)	3(14)	31(14)	-22(18)
C(11A)	46(9)	200(20)	135(18)	-67(17)	4(10)	44(12)

Molekül 2

Sn(2)	19(1)	20(1)	28(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
Sn(2A)	28(11)	26(12)	70(18)	-25(11)	-19(11)	4(8)
Si(3)	30(1)	19(1)	31(1)	0(1)	3(1)	-5(1)
Si(41)	41(2)	36(2)	41(2)	-8(1)	-9(1)	12(1)
Si(42)	37(2)	38(2)	40(2)	-5(1)	9(1)	9(1)
Si(4)	21(1)	25(1)	28(1)	-4(1)	0(1)	4(1)
Si(31)	30(1)	39(2)	36(1)	-1(1)	5(1)	-12(1)
Si(43)	29(1)	23(1)	48(2)	-5(1)	0(1)	-1(1)
Si(32)	74(2)	49(2)	34(2)	-1(1)	-5(1)	-29(2)
Si(33)	55(2)	24(1)	71(2)	-2(1)	20(2)	2(1)
O(4)	19(3)	40(4)	39(4)	5(3)	7(3)	7(2)
C(41)	36(5)	44(6)	40(6)	0(4)	8(4)	-2(4)
C(42)	73(9)	71(8)	44(7)	3(6)	21(6)	-4(7)
O(21)	27(3)	50(5)	63(5)	17(4)	-3(3)	-4(3)
O(22)	53(5)	48(5)	89(7)	-5(5)	-11(5)	18(4)
Li(2)	36(9)	29(8)	50(10)	6(7)	3(7)	10(7)
C(311)	55(7)	63(8)	33(6)	-4(5)	3(5)	-20(5)
C(411)	64(8)	60(7)	44(6)	-2(5)	-17(5)	17(6)
C(331)	85(9)	20(5)	99(11)	-6(6)	24(8)	-7(5)
C(421)	89(10)	76(9)	32(6)	-6(6)	-2(6)	12(8)
C(312)	33(6)	73(9)	79(9)	-15(7)	6(6)	-11(6)
C(412)	95(10)	49(7)	51(7)	7(6)	-13(7)	27(7)
C(321)	110(13)	65(9)	78(10)	-10(8)	-7(9)	-52(9)
C(413)	27(5)	97(11)	87(10)	-10(8)	-12(6)	3(6)
C(431)	38(6)	58(7)	59(7)	-3(5)	-11(5)	-9(5)
C(422)	66(8)	60(8)	66(8)	-6(6)	21(6)	40(7)
C(433)	74(11)	74(11)	154(18)	-55(12)	2(11)	-7(9)
C(332)	72(9)	37(7)	164(17)	16(8)	58(11)	20(6)
C(313)	70(8)	37(6)	64(8)	5(5)	19(6)	-24(5)
C(322)	63(8)	72(9)	86(10)	14(8)	-33(7)	0(7)
C(432)	42(6)	60(7)	71(8)	18(6)	15(6)	-9(5)
C(423)	63(8)	76(10)	91(11)	7(8)	38(8)	-6(7)
C(333)	55(8)	36(6)	136(14)	7(7)	0(8)	13(5)
C(323)	139(15)	104(12)	38(7)	-9(7)	6(8)	-76(12)
C(21A)	58(7)	58(7)	45(6)	13(5)	-2(5)	-1(5)
C(22B)	70(10)	148(17)	55(9)	23(10)	-19(7)	7(11)
C(21C)	32(5)	84(10)	78(9)	18(7)	-13(5)	-7(6)
C(21B)	66(10)	123(14)	84(11)	37(10)	8(8)	-21(9)
C(22D)	180(30)	150(20)	83(14)	20(14)	46(16)	50(19)
C(21D)	94(12)	75(10)	91(11)	12(9)	-40(9)	-25(9)
C(22C)	60(9)	93(12)	111(14)	0(10)	-10(9)	39(9)

8. Anhang

Tabelle 99: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **6a** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
H(11A)	4326	7757	4310	84
H(11B)	5329	7992	4496	84
H(11C)	5142	7319	4467	84
H(11D)	5076	7577	5740	87
H(11E)	5632	7201	5410	87
H(11F)	5819	7874	5439	87
H(11G)	3394	8577	4981	127
H(11H)	3703	8499	5460	127
H(11I)	4464	8733	5139	127
H(12A)	1422	6300	5770	102
H(12B)	885	6778	6031	102
H(12C)	714	6744	5539	102
H(12D)	3341	6760	6197	100
H(12E)	3550	7432	6183	100
H(12F)	2655	7195	6431	100
H(12G)	2200	8239	5659	104
H(12H)	1212	7987	5468	104
H(12I)	1384	8021	5960	104
H(13A)	3223	7077	3968	84
H(13B)	2676	6479	4007	84
H(13C)	2164	7000	3768	84
H(13D)	1527	8111	4664	113
H(13E)	2411	8145	4359	113
H(13F)	1357	7995	4179	113
H(13G)	551	6904	4821	105
H(13H)	408	6886	4327	105
H(13I)	920	6365	4566	105
H(21A)	2620	5644	6075	69
H(21B)	2074	5177	6343	69
H(21C)	3178	5084	6235	69
H(21D)	2693	3896	5857	89
H(21E)	1614	3999	5997	89
H(21F)	1817	3829	5528	89
H(21G)	901	5494	5388	108
H(21H)	655	4864	5223	108
H(21I)	451	5034	5693	108
H(22A)	3970	3544	4807	71
H(22B)	4721	3301	5149	71
H(22C)	3642	3444	5272	71
H(22D)	5462	4480	4619	78
H(22E)	5912	4858	4990	78
H(22F)	6146	4190	4967	78
H(22G)	5143	4714	5886	85
H(22H)	4405	4207	5975	85

8. Anhang

H(22I)	5484	4064	5851	85
H(23A)	2208	3728	4636	79
H(23B)	1271	4103	4718	79
H(23C)	1514	3918	4255	79
H(23D)	2014	5638	4215	171
H(23E)	1391	5151	3984	171
H(23F)	1149	5336	4446	171
H(23G)	3910	4229	4178	154
H(23H)	3149	4371	3811	154
H(23I)	3843	4862	3992	154
H(11J)	7143	5265	6131	131
H(11K)	7187	5875	5909	131
H(11L)	6384	5421	5766	131
H(11M)	8887	4995	4424	188
H(11N)	8436	4645	4797	188
H(11O)	7744	4953	4460	188
H(11P)	8418	5265	5644	103
H(11Q)	7611	4809	5501	103
H(11R)	8313	5780	4656	151
H(11S)	9001	5474	4991	151
H(12J)	8639	7244	5917	116
H(12K)	7844	7578	5643	116
H(12L)	7567	6999	5873	116
H(12M)	7848	7604	4225	113
H(12N)	8665	7269	4487	113
H(12O)	7852	6921	4233	113
H(12P)	7485	7628	4931	68
H(12Q)	6673	7280	4677	68
H(12R)	8597	6489	5448	75
H(12S)	8874	7068	5218	75
H(31A)	4491	6266	4365	46
H(31B)	4737	5600	4407	46
H(32J)	5634	6007	3861	92
H(32K)	6116	6455	4179	92
H(32L)	6362	5789	4221	92
Molekül 2				
H(31A)	8599	6145	6478	75
H(31B)	9655	6146	6294	75
H(31C)	9290	5604	6547	75
H(31D)	11327	6269	7368	93
H(31E)	11077	5685	7130	93
H(31F)	11442	6227	6877	93
H(31G)	10130	7351	7180	85
H(31H)	10311	7230	6700	85
H(31I)	9239	7321	6855	85
H(32A)	10748	7012	8000	127
H(32B)	9887	7272	8258	127
H(32C)	10781	6973	8495	127
H(32D)	11093	5675	8025	111

8. Anhang

H(32E)	11081	5732	8519	111
H(32F)	10389	5282	8285	111
H(32G)	8445	6446	8689	140
H(32H)	8688	5778	8710	140
H(32I)	9380	6228	8944	140
H(33A)	8369	7614	7996	101
H(33B)	8583	7739	7521	101
H(33C)	7565	7909	7703	101
H(33D)	6846	6713	8220	134
H(33E)	6108	7051	7919	134
H(33F)	6261	6379	7861	134
H(33G)	7564	7011	6823	114
H(33H)	6733	6574	6944	114
H(33I)	6581	7246	7002	114
H(41A)	8421	4138	8660	84
H(41B)	9482	4062	8858	84
H(41C)	9201	4634	8612	84
H(41D)	9687	2865	7959	98
H(41E)	9923	2963	8443	98
H(41F)	8829	2942	8274	98
H(41G)	11069	3874	7799	106
H(41H)	10943	4461	8046	106
H(41I)	11224	3889	8292	106
H(42A)	8339	4373	6421	99
H(42B)	9062	3954	6193	99
H(42C)	8172	3697	6434	99
H(42D)	10468	3179	7200	96
H(42E)	9569	2914	6945	96
H(42F)	10459	3171	6704	96
H(42G)	10907	4490	7129	114
H(42H)	10860	4403	6637	114
H(42I)	10217	4885	6845	114
H(43A)	6057	4150	7175	77
H(43B)	6507	3743	6833	77
H(43C)	5691	3505	7127	77
H(43D)	8033	2625	7557	151
H(43E)	6963	2526	7374	151
H(43F)	7779	2764	7080	151
H(43G)	6489	3833	8138	86
H(43H)	6109	3205	8025	86
H(43I)	7156	3290	8236	86
H(21J)	3847	3848	8381	136
H(21K)	3770	4529	8371	136
H(21L)	3051	4151	8088	136
H(21M)	2767	4159	6844	131
H(21N)	3914	4185	6825	131
H(21O)	3418	3788	7160	131
H(21P)	5069	4218	7981	64
H(21Q)	4351	3840	7698	64
H(21R)	3325	5024	7172	78

8. Anhang

H(21S)	2828	4627	7507	78
H(22M)	5130	5701	6365	137
H(22N)	5768	5611	6781	137
H(22O)	4800	5252	6706	137
H(22P)	3371	6484	8099	206
H(22Q)	3425	5827	7964	206
H(22R)	4378	6153	8122	206
H(22S)	3899	6088	6746	89
H(22T)	4869	6449	6821	89
H(22U)	3343	6422	7358	106
H(22V)	4300	6749	7517	106
H(41A)	7391	5478	8256	48
H(41B)	7124	4814	8280	48
H(42J)	6296	5324	8795	93
H(42K)	5796	5720	8447	93
H(42L)	5530	5056	8470	93

8.2.8 Kristallstrukturdaten von $[\text{Na}(\text{MTBE})_3][\text{PbHyp}_2\text{NH}_2]$ (7)

Tabelle 100: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 7

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{92}\text{NNaO}_3\text{PbSi}_8$	
Molekulargewicht	1005,98 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 21,0443(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,2856(6)$ Å	$\beta = 93,3600(10)^\circ$
	$c = 18,8011(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	5642,5(4) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,184 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3,194 mm ⁻¹	
F(000)	2104	
Kristallgröße	0,32 x 0,44 x 0,15 mm	
Messbereich	$2,32^\circ \leq \theta \leq 27,99^\circ$	
Messbereich des reziproken Raums	$-27 \leq h \leq 27; -18 \leq k \leq 18; -24 \leq l \leq 24$	
beobachtete Reflexe / unabhängig	128294 / 13565 [R(int) = 0,0824]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,99^\circ$	99,5 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2	
Daten / Beschränkungen / Parameter	13565 / 41 / 513	
Anpassungsgüte (GOF) an F^2	0,966	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0299, wR2 = 0,0696	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0484, wR2 = 0,0741	
Max. /min. Restelektronendichte	1,163 e/Å ³ und -0,718 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 101: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **7** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	8516(1)	1764(1)	3007(1)	33(1)	
Si(11)	9143(1)	2962(1)	2545(1)	46(1)	
Si(12)	8528(1)	613(1)	2124(1)	50(1)	
Si(13)	9081(1)	1211(1)	4023(1)	63(1)	
C(111)	9027(2)	4093(3)	3028(2)	78(1)	
C(112)	8904(2)	3177(3)	1585(2)	81(1)	
C(113)	10029(2)	2742(3)	2604(2)	68(1)	
C(121)	7944(2)	915(3)	1363(2)	83(1)	
C(122)	8322(2)	-583(3)	2471(3)	91(2)	
C(123)	9334(2)	475(3)	1751(2)	71(1)	
C(131)	9233(3)	2221(4)	4651(2)	112(2)	
C(132)	9871(2)	662(4)	3840(3)	125(2)	
C(133)	8642(2)	295(4)	4515(2)	91(2)	
Si(2)	6453(1)	1685(1)	3599(1)	33(1)	
Si(21)	5561(1)	2449(1)	3069(1)	48(1)	
Si(22)	6401(1)	1829(1)	4837(1)	52(1)	
Si(23)	6321(1)	111(1)	3305(1)	55(1)	
C(211)	5591(2)	3734(3)	3248(2)	81(1)	
C(212)	5557(2)	2288(3)	2066(2)	89(2)	
C(213)	4764(2)	2052(4)	3354(3)	96(2)	
C(221)	5861(3)	970(4)	5231(2)	120(2)	
C(222)	6143(3)	3041(3)	5099(2)	90(2)	
C(223)	7203(2)	1688(4)	5309(2)	84(1)	
C(231)	6933(2)	-601(3)	3832(3)	101(2)	
C(232)	5522(2)	-382(3)	3507(3)	87(1)	
C(233)	6407(2)	-119(3)	2334(2)	87(1)	
Na(1)	7525(1)	5388(1)	3684(1)	39(1)	
Pb(1A)	7356(1)	2697(1)	2893(1)	31(1)	0,944
N(1A)	7553(1)	3744(2)	3830(2)	43(1)	0,944
C(1B)	7968(4)	7490(4)	4205(5)	82(2)	0,77493
O(1)	8197(1)	6550(2)	4281(2)	47(1)	0,77493
C(1A)	8806(2)	6465(5)	4667(2)	54(2)	0,77493
C(1A1)	9283(3)	7010(8)	4188(4)	103(3)	0,77493
C(1A2)	8810(4)	6896(6)	5409(3)	72(2)	0,77493
C(1A3)	8870(6)	5410(8)	4761(8)	123(6)	0,77493
C(2B)	6845(2)	5176(4)	2118(3)	65(2)	0,82809
O(2)	7371(2)	5691(2)	2425(1)	50(1)	0,82809
C(2A)	7686(3)	6260(3)	1923(2)	52(1)	0,82809
C(2A1)	8331(4)	6499(7)	2326(5)	95(3)	0,82809
C(2A2)	7837(5)	5718(6)	1267(3)	117(4)	0,82809
C(2A3)	7257(6)	7089(6)	1712(6)	119(4)	0,82809
C(3B)	6156(3)	6563(5)	3494(3)	72(2)	0,81816
O(3)	6572(1)	6190(2)	4042(2)	50(1)	0,81816
C(3A)	6331(2)	6238(3)	4751(2)	49(1)	0,81816
C(3A1)	6263(6)	7281(6)	4953(5)	73(3)	0,81816
C(3A2)	6860(3)	5759(6)	5219(3)	62(2)	0,81816

8. Anhang

C(3A3)	5700(3)	5728(6)	4803(4)	74(2)	0,81816
Pb(1B)	7660(1)	2490(1)	4031(1)	38(1)	0,056
N(1B)	7438(15)	3882(14)	3446(18)	25(9)	0,056
C(5B)	8249(14)	6740(20)	2460(17)	43(7)	0,17191
O(5)	7819(7)	5963(10)	2510(7)	55(5)	0,17191
C(5A)	7394(9)	6033(14)	1885(10)	53(7)	0,17191
C(5A1)	7339(17)	7114(15)	1793(14)	35(6)	0,17191
C(5A2)	7700(20)	5580(40)	1270(20)	210(40)	0,17191
C(5A3)	6751(13)	5550(20)	1990(20)	112(17)	0,17191
C(6B)	6880(20)	5400(20)	5173(14)	95(16)	0,18184
O(6)	6749(6)	5833(9)	4501(7)	51(5)	0,18184
C(6A)	6196(8)	6422(13)	4440(11)	51(7)	0,18184
C(6A1)	5590(11)	5890(20)	4606(17)	53(8)	0,18184
C(6A2)	6340(30)	7200(30)	4990(20)	100(30)	0,18184
C(6A3)	6196(19)	6860(30)	3690(14)	116(18)	0,18184
C(4B)	8867(13)	5280(20)	4760(20)	59(8)	0,22507
O(4)	8424(5)	5968(7)	4467(5)	46(4)	0,22507
C(4A)	8691(8)	6880(10)	4563(10)	60(7)	0,22507
C(4A1)	9378(8)	6573(13)	4283(11)	47(5)	0,22507
C(4A2)	8782(15)	7200(19)	5317(10)	65(9)	0,22507
C(4A3)	8207(12)	7489(18)	4104(15)	86(10)	0,22507

Tabelle 102: Bindungslängen in Å von Verbindung 7

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Na(1)-O(1)	2,414(3)	Si(22)-C(222)	1,888(5)
Na(1)-O(2)	2,409(3)	Si(22)-C(223)	1,872(4)
Na(1)-O(3)	2,437(3)	Si(23)-C(231)	1,877(4)
Na(1)-O(4)	2,471(10)	Si(23)-C(232)	1,883(4)
Na(1)-O(5)	2,47(1)	Si(23)-C(233)	1,874(4)
Na(1)-O(6)	2,39(1)	O(1)-C(1B)	1,431(6)
N(1A)-Na(1)	2,364(3)	O(1)-C(1A)	1,440(5)
N(1B)-Na(1)	2,20(2)	C(1A)-C(1A1)	1,592(7)
Pb(1A)-Na(1)	4,1307(2)	C(1A)-C(1A2)	1,524(6)
Pb(1A)-N(1A)	2,331(2)	C(1A)-C(1A3)	1,523(12)
Pb(1A)-Si(1)	2,7773(8)	O(2)-C(2B)	1,423(5)
Pb(1A)-Si(2)	2,7862(8)	O(2)-C(2A)	1,437(5)
Pb(1B)-N(1B)	2,31(2)	C(2A)-C(2A1)	1,553(9)
Pb(1B)-Si(1)	2,904(2)	C(2A)-C(2A2)	1,507(6)
Pb(1B)-Si(2)	2,862(2)	C(2A)-C(2A3)	1,527(9)
Pb(1B)-Si(22)	3,267(2)	O(3)-C(3B)	1,416(6)
Si(1)-Si(11)	2,3574(12)	O(3)-C(3A)	1,457(5)
Si(1)-Si(12)	2,3375(12)	C(3A)-C(3A1)	1,546(8)
Si(1)-Si(13)	2,3280(12)	C(3A)-C(3A2)	1,538(8)
Si(11)-C(111)	1,876(4)	C(3A)-C(3A3)	1,524(7)
Si(11)-C(112)	1,870(4)	O(4)-C(4A)	1,43(2)
Si(11)-C(113)	1,889(4)	O(4)-C(4B)	1,44(2)
Si(12)-C(121)	1,882(4)	C(4A)-C(4A1)	1,63(2)
Si(12)-C(122)	1,888(4)	C(4A)-C(4A2)	1,49(2)
Si(12)-C(123)	1,883(4)	C(4A)-C(4A3)	1,56(2)
Si(13)-C(131)	1,881(5)	O(5)-C(5B)	1,44(2)

8. Anhang

Si(13)-C(132)	1,887(5)	O(5)-C(5A)	1,44(2)
Si(13)-C(133)	1,876(4)	C(5A)-C(5A1)	1,56(2)
Si(2)-Si(21)	2,3432(12)	C(5A)-C(5A2)	1,50(2)
Si(2)-Si(22)	2,3449(12)	C(5A)-C(5A3)	1,54(2)
Si(2)-Si(23)	2,3286(12)	O(6)-C(6B)	1,42(2)
Si(21)-C(211)	1,867(4)	O(6)-C(6A)	1,44(2)
Si(21)-C(212)	1,900(4)	C(6A)-C(6A1)	1,53(2)
Si(21)-C(213)	1,877(4)	C(6A)-C(6A2)	1,54(2)
Si(22)-C(221)	1,856(4)	C(6A)-C(6A3)	1,54(2)

Tabelle 103: Bindungswinkel in ° von Verbindung 7

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
N(1B)-Pb(1B)-Si(2)	93,4(8)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112,6(2)
N(1B)-Pb(1B)-Si(1)	96,2(8)	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,3(2)
Si(2)-Pb(1B)-Si(1)	104,08(7)	N(1B)-Na(1)-O(1)	143,6(8)
N(1B)-Pb(1B)-Si(22)	108,8(8)	N(1A)-Na(1)-O(1)	128,23(12)
Si(2)-Pb(1B)-Si(22)	44,38(4)	O(6)-Na(1)-O(1)	85,5(3)
Si(1)-Pb(1B)-Si(22)	139,10(7)	O(2)-Na(1)-O(1)	112,04(11)
Na(1)-N(1B)-Pb(1B)	137(2)	N(1B)-Na(1)-O(3)	117,1(8)
Na(1)-Pb(1A)-N(1A)	28,606(1)	N(1A)-Na(1)-O(3)	116,75(11)
Na(1)-Pb(1A)-Si(1)	111,202(1)	O(6)-Na(1)-O(3)	25,1(3)
Na(1)-Pb(1A)-Si(2)	110,963(1)	O(2)-Na(1)-O(3)	96,95(11)
N(1A)-Pb(1A)-Si(1)	97,62(7)	O(1)-Na(1)-O(3)	90,98(10)
N(1A)-Pb(1A)-Si(2)	93,95(7)	N(1B)-Na(1)-O(5)	99,5(9)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	109,59(2)	N(1A)-Na(1)-O(5)	115,4(3)
Pb(1A)-N(1A)-Na(1)	123,2(2)	O(6)-Na(1)-O(5)	134,6(5)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,46(5)	O(2)-Na(1)-O(5)	24,2(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,16(5)	O(1)-Na(1)-O(5)	91,0(3)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	102,64(4)	O(3)-Na(1)-O(5)	110,1(3)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	129,12(4)	N(1B)-Na(1)-O(4)	120,0(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	109,21(4)	N(1A)-Na(1)-O(4)	104,5(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	97,57(4)	O(6)-Na(1)-O(4)	93,2(4)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	83,36(6)	O(2)-Na(1)-O(4)	125,4(2)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	139,05(6)	O(1)-Na(1)-O(4)	23,9(2)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	111,58(5)	O(3)-Na(1)-O(4)	107,0(2)
Pb(1A)-Si(1)-Pb(1B)	45,90(4)	O(5)-Na(1)-O(4)	101,4(4)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	105,54(5)	C(1B)-O(1)-C(1A)	114,5(5)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	108,00(5)	C(1B)-O(1)-Na(1)	114,4(4)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,37(5)	C(1A)-O(1)-Na(1)	131,0(3)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	117,53(4)	O(1)-C(1A)-C(1A3)	102,2(6)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	96,16(4)	O(1)-C(1A)-C(1A2)	112,6(5)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	120,03(4)	C(1A3)-C(1A)-C(1A2)	107,4(7)
Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	123,11(6)	O(1)-C(1A)-C(1A1)	104,2(5)
Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	127,54(6)	C(1A3)-C(1A)-C(1A1)	119,7(8)
Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	77,01(5)	C(1A2)-C(1A)-C(1A1)	110,5(5)
Pb(1A)-Si(2)-Pb(1B)	46,22(5)	C(2B)-O(2)-C(2A)	113,9(4)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,8(2)	C(2B)-O(2)-Na(1)	111,2(3)
C(112)-Si(11)-C(113)	107,0(2)	C(2A)-O(2)-Na(1)	134,9(3)
C(111)-Si(11)-C(113)	105,7(2)	O(2)-C(2A)-C(2A2)	112,0(5)

8. Anhang

C(112)-Si(11)-Si(1)	110,5(1)	O(2)-C(2A)-C(2A3)	108,7(6)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,9(1)	C(2A2)-C(2A)-C(2A3)	109,7(6)
C(113)-Si(11)-Si(1)	115,5(1)	O(2)-C(2A)-C(2A1)	103,2(4)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,6(2)	C(2A2)-C(2A)-C(2A1)	106,9(6)
C(121)-Si(12)-C(122)	108,5(2)	C(2A3)-C(2A)-C(2A1)	116,3(7)
C(123)-Si(12)-C(122)	105,3(2)	C(3B)-O(3)-C(3A)	114,4(4)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,2(1)	C(3B)-O(3)-Na(1)	117,4(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112,73(12)	C(3A)-O(3)-Na(1)	127,7(3)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,3(2)	O(3)-C(3A)-C(3A3)	112,8(4)
C(133)-Si(13)-C(131)	107,2(2)	O(3)-C(3A)-C(3A2)	102,9(4)
C(133)-Si(13)-C(132)	105,3(2)	C(3A3)-C(3A)-C(3A2)	110,8(5)
C(131)-Si(13)-C(132)	108,3(3)	O(3)-C(3A)-C(3A1)	108,3(5)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,5(1)	C(3A3)-C(3A)-C(3A1)	110,5(6)
C(131)-Si(13)-Si(1)	108,4(2)	C(3A2)-C(3A)-C(3A1)	111,3(7)
C(132)-Si(13)-Si(1)	113,9(2)	C(5B)-O(5)-C(5A)	105(2)
C(211)-Si(21)-C(213)	105,5(2)	C(5B)-O(5)-Na(1)	120(2)
C(211)-Si(21)-C(212)	107,3(2)	C(5A)-O(5)-Na(1)	125(1)
C(213)-Si(21)-C(212)	107,2(2)	O(5)-C(5A)-C(5A2)	108(2)
C(211)-Si(21)-Si(2)	111,3(1)	O(5)-C(5A)-C(5A3)	112(2)
C(213)-Si(21)-Si(2)	116,4(2)	C(5A2)-C(5A)-C(5A3)	110(2)
C(212)-Si(21)-Si(2)	108,8(1)	O(5)-C(5A)-C(5A1)	102(2)
C(221)-Si(22)-C(223)	107,2(2)	C(5A2)-C(5A)-C(5A1)	112(2)
C(221)-Si(22)-C(222)	108,1(3)	C(5A3)-C(5A)-C(5A1)	113(2)
C(223)-Si(22)-C(222)	103,9(2)	C(6B)-O(6)-C(6A)	116(2)
C(221)-Si(22)-Si(2)	113,8(2)	C(6B)-O(6)-Na(1)	111(2)
C(223)-Si(22)-Si(2)	111,6(1)	C(6A)-O(6)-Na(1)	133,2(11)
C(222)-Si(22)-Si(2)	111,7(1)	O(6)-C(6A)-C(6A1)	112(2)
C(221)-Si(22)-Pb(1B)	155,2(2)	O(6)-C(6A)-C(6A2)	104(2)
C(223)-Si(22)-Pb(1B)	61,1(1)	C(6A1)-C(6A)-C(6A2)	110(2)
C(222)-Si(22)-Pb(1B)	96,3(2)	O(6)-C(6A)-C(6A3)	106(2)
Si(2)-Si(22)-Pb(1B)	58,61(5)	C(6A1)-C(6A)-C(6A3)	116(2)
C(233)-Si(23)-C(231)	108,5(2)	C(6A2)-C(6A)-C(6A3)	109(2)
C(233)-Si(23)-C(232)	105,6(2)	C(4A)-O(4)-C(4B)	109(2)
C(231)-Si(23)-C(232)	106,5(2)	C(4A)-O(4)-Na(1)	131,6(9)
C(232)-Si(23)-Si(2)	114,1(2)	C(4B)-O(4)-Na(1)	117(2)
N(1B)-Na(1)-N(1A)	19,0(8)	O(4)-C(4A)-C(4A2)	115(2)
N(1B)-Na(1)-O(6)	109,7(9)	O(4)-C(4A)-C(4A3)	102(2)
N(1A)-Na(1)-O(6)	101,7(3)	C(4A2)-C(4A)-C(4A3)	113(2)
N(1B)-Na(1)-O(2)	88,4(8)	O(4)-C(4A)-C(4A1)	93,6(11)
N(1A)-Na(1)-O(2)	107,06(10)	C(4A2)-C(4A)-C(4A1)	109(2)
O(6)-Na(1)-O(2)	121,7(3)	C(4A3)-C(4A)-C(4A1)	122(2)

Tabelle 104: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 7

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1B)	34(1)	36(1)	46(1)	-7(1)	6(1)	-2(1)
Pb(1A)	29(1)	29(1)	36(1)	5(1)	4(1)	2(1)
N(1A)	48(2)	34(2)	48(2)	-5(1)	15(1)	-5(1)
Si(1)	26(1)	34(1)	39(1)	-5(1)	3(1)	0(1)
Si(2)	28(1)	33(1)	38(1)	2(1)	3(1)	-4(1)

8. Anhang

Si(11)	38(1)	44(1)	57(1)	-9(1)	15(1)	-8(1)
C(111)	68(3)	53(2)	116(4)	-28(2)	38(2)	-22(2)
C(112)	87(3)	84(3)	73(3)	28(2)	16(2)	-11(3)
C(113)	37(2)	80(3)	89(3)	-23(2)	18(2)	-16(2)
Si(12)	43(1)	42(1)	64(1)	-18(1)	5(1)	-2(1)
C(121)	66(3)	110(4)	70(3)	-36(3)	-14(2)	-12(3)
C(122)	84(3)	37(2)	156(5)	-20(3)	36(3)	-4(2)
C(123)	55(2)	82(3)	77(3)	-34(2)	15(2)	7(2)
Si(13)	40(1)	102(1)	46(1)	17(1)	-4(1)	-2(1)
C(131)	117(5)	174(6)	45(2)	-4(3)	-14(3)	-66(4)
C(132)	57(3)	208(7)	109(4)	73(4)	1(3)	49(4)
C(133)	75(3)	110(4)	87(3)	43(3)	-6(3)	-7(3)
Si(21)	36(1)	62(1)	45(1)	-3(1)	-2(1)	10(1)
C(211)	83(3)	58(3)	99(3)	2(2)	-16(3)	24(2)
C(212)	77(3)	138(5)	49(2)	-6(2)	-19(2)	39(3)
C(213)	33(2)	123(4)	131(4)	7(3)	7(2)	10(2)
Si(22)	58(1)	62(1)	38(1)	8(1)	6(1)	-6(1)
C(221)	146(5)	153(5)	66(3)	7(3)	37(3)	-79(4)
C(222)	128(4)	92(3)	53(2)	-6(2)	28(3)	27(3)
C(223)	91(3)	105(4)	52(2)	4(2)	-14(2)	-2(3)
Si(23)	47(1)	36(1)	82(1)	-5(1)	8(1)	-10(1)
C(231)	95(4)	45(3)	161(5)	20(3)	-4(3)	5(2)
C(232)	72(3)	67(3)	124(4)	-19(3)	16(3)	-40(2)
C(233)	88(3)	75(3)	100(3)	-45(3)	17(3)	-10(3)
Na(1)	45(1)	32(1)	40(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	45(2)	40(2)	54(2)	-5(1)	2(1)	-5(1)
C(1A)	39(3)	82(5)	40(3)	-17(3)	2(2)	-8(3)
C(1A1)	46(4)	186(10)	77(5)	19(6)	8(3)	-24(5)
C(1A2)	95(5)	66(6)	54(3)	-25(4)	-4(3)	1(4)
C(1A3)	150(9)	119(8)	93(6)	-40(5)	-59(5)	70(6)
C(1B)	66(4)	30(3)	153(7)	6(3)	34(5)	-1(3)
O(2)	61(2)	47(2)	43(2)	12(1)	0(1)	-6(1)
C(2A)	63(3)	48(3)	46(3)	10(2)	9(2)	-3(2)
C(2A1)	82(5)	117(7)	89(5)	-2(5)	16(4)	-32(5)
C(2A2)	185(9)	98(5)	75(4)	-31(4)	68(5)	-48(6)
C(2A3)	96(7)	84(5)	174(9)	77(5)	-23(6)	6(4)
C(2B)	69(3)	49(3)	76(4)	6(3)	-12(3)	-12(3)
O(3)	46(2)	59(2)	45(2)	-4(1)	1(1)	14(1)
C(3A)	49(3)	54(3)	46(3)	-8(2)	14(2)	-4(2)
C(3A1)	83(5)	55(4)	84(6)	-29(3)	27(3)	-1(3)
C(3A2)	71(4)	74(5)	41(3)	10(3)	10(2)	-6(3)
C(3A3)	47(3)	75(5)	101(6)	-1(4)	10(4)	-4(3)
C(3B)	73(4)	77(4)	64(3)	-3(3)	-16(3)	34(3)

Tabelle 105: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **7** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	9283	4584	2818	116	
H(11B)	9162	4017	3532	116	
H(11C)	8577	4269	2984	116	
H(11D)	8452	3343	1537	121	

8. Anhang

H(11E)	8977	2610	1309	121
H(11F)	9158	3692	1407	121
H(11G)	10123	2181	2329	102
H(11H)	10176	2649	3104	102
H(11I)	10249	3281	2410	102
H(12A)	8115	1428	1085	124
H(12B)	7540	1110	1550	124
H(12C)	7874	366	1056	124
H(12D)	8382	-1053	2101	137
H(12E)	7877	-588	2598	137
H(12F)	8600	-729	2893	137
H(12G)	9332	-75	1440	106
H(12H)	9658	394	2143	106
H(12I)	9432	1035	1477	106
H(13A)	8827	2460	4805	169
H(13B)	9456	2720	4408	169
H(13C)	9497	2010	5068	169
H(13D)	10058	380	4279	187
H(13E)	10158	1143	3673	187
H(13F)	9806	177	3475	187
H(13G)	8901	100	4939	137
H(13H)	8558	-247	4204	137
H(13I)	8238	554	4659	137
H(21A)	5335	4065	2875	122
H(21B)	6033	3950	3252	122
H(21C)	5420	3862	3713	122
H(21D)	5250	2720	1831	134
H(21E)	5438	1642	1943	134
H(21F)	5983	2418	1905	134
H(21G)	4739	2159	3867	144
H(21H)	4711	1383	3252	144
H(21I)	4427	2406	3093	144
H(22A)	5977	336	5088	181
H(22B)	5420	1101	5062	181
H(22C)	5900	1019	5752	181
H(22D)	5682	3104	5006	135
H(22E)	6362	3508	4819	135
H(22F)	6253	3141	5607	135
H(22G)	7170	1799	5820	125
H(22H)	7500	2140	5119	125
H(22I)	7359	1051	5235	125
H(23A)	6898	-1258	3686	151
H(23B)	6861	-548	4340	151
H(23C)	7359	-368	3744	151
H(23D)	5186	-42	3232	131
H(23E)	5459	-314	4017	131
H(23F)	5504	-1047	3378	131
H(23G)	6833	69	2205	131
H(23H)	6086	242	2051	131
H(23I)	6346	-788	2237	131

8. Anhang

H(1A)	7951	3601	4030	51	0,944
H(1B)	7268	3603	4166	51	0,944
H(1AA)	9178	7679	4183	154	0,77493
H(1AB)	9244	6765	3700	154	0,77493
H(1AC)	9720	6923	4385	154	0,77493
H(1AD)	8774	7578	5368	108	0,77493
H(1AE)	9210	6736	5676	108	0,77493
H(1AF)	8451	6652	5660	108	0,77493
H(1AG)	8535	5182	5058	185	0,77493
H(1AH)	9288	5263	4991	185	0,77493
H(1AI)	8827	5105	4293	185	0,77493
H(1BA)	8263	7917	4464	123	0,77493
H(1BB)	7547	7537	4400	123	0,77493
H(1BC)	7935	7660	3699	123	0,77493
H(2AA)	8567	5919	2432	143	0,82809
H(2AB)	8252	6822	2771	143	0,82809
H(2AC)	8580	6904	2028	143	0,82809
H(2AD)	7440	5541	1002	175	0,82809
H(2AE)	8076	5152	1407	175	0,82809
H(2AF)	8094	6107	964	175	0,82809
H(2AG)	6871	6862	1451	179	0,82809
H(2AH)	7485	7517	1409	179	0,82809
H(2AI)	7141	7420	2142	179	0,82809
H(2BA)	6796	5306	1606	98	0,82809
H(2BB)	6456	5362	2345	98	0,82809
H(2BC)	6919	4505	2193	98	0,82809
H(3AA)	5924	7568	4647	110	0,81816
H(3AB)	6665	7607	4889	110	0,81816
H(3AC)	6155	7330	5452	110	0,81816
H(3AD)	7260	6103	5183	93	0,81816
H(3AE)	6915	5114	5055	93	0,81816
H(3AF)	6742	5754	5715	93	0,81816
H(3AG)	5368	6052	4509	111	0,81816
H(3AH)	5583	5721	5300	111	0,81816
H(3AI)	5741	5084	4633	111	0,81816
H(3BA)	5791	6859	3706	109	0,81816
H(3BB)	6004	6057	3175	109	0,81816
H(3BC)	6382	7029	3224	109	0,81816
H(1BD)	7653	3821	3037	30	0,056
H(1BE)	7015	3819	3302	30	0,056
H(5A1)	7189	7391	2229	53	0,17191
H(5A2)	7038	7257	1391	53	0,17191
H(5A3)	7758	7373	1701	53	0,17191
H(5A4)	8095	5924	1179	321	0,17191
H(5A5)	7412	5598	849	321	0,17191
H(5A6)	7810	4931	1395	321	0,17191
H(5A7)	6617	5689	2471	167	0,17191
H(5A8)	6797	4874	1935	167	0,17191
H(5A9)	6430	5788	1637	167	0,17191
H(5B1)	8567	6720	2862	65	0,17191

8. Anhang

H(5B2)	8010	7326	2472	65	0,17191
H(5B3)	8463	6698	2012	65	0,17191
H(6A1)	5577	5292	4356	79	0,18184
H(6A2)	5217	6267	4448	79	0,18184
H(6A3)	5586	5787	5121	79	0,18184
H(6A4)	6734	7519	4886	151	0,18184
H(6A5)	6392	6917	5471	151	0,18184
H(6A6)	5988	7646	4981	151	0,18184
H(6A7)	6591	7208	3644	173	0,18184
H(6A8)	5831	7281	3619	173	0,18184
H(6A9)	6165	6359	3331	173	0,18184
H(6B1)	7266	5018	5157	142	0,18184
H(6B2)	6521	4999	5285	142	0,18184
H(6B3)	6944	5881	5541	142	0,18184
H(4A1)	9319	6322	3799	71	0,22507
H(4A2)	9569	6092	4600	71	0,22507
H(4A3)	9659	7120	4282	71	0,22507
H(4A4)	9070	6769	5583	98	0,22507
H(4A5)	8370	7212	5534	98	0,22507
H(4A6)	8966	7831	5329	98	0,22507
H(4A7)	8153	7227	3623	129	0,22507
H(4A8)	8367	8131	4079	129	0,22507
H(4A9)	7795	7491	4323	129	0,22507
H(4B1)	8682	4654	4698	89	0,22507
H(4B2)	8955	5404	5270	89	0,22507
H(4B3)	9264	5316	4515	89	0,22507

8.2.9 Kristallstrukturdaten von $[K(MTBE)_3][PbHyp_2NH_2]$ (8)

Tabelle 106: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 8

Summenformel	$C_{33}H_{92}KNO_3PbSi_8$	
Molekulargewicht	1022,09 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 21,1241(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,4952(7)$ Å	$\beta = 94,2300(19)^\circ$
	$c = 18,8260(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	5748,8(5) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,081 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3,200 mm ⁻¹	
F(000)	2136	
Messbereich	$2,31^\circ \leq \theta \leq 27,83^\circ$	
Messbereich des reziproken Raums	$-27 \leq h \leq 27; -18 \leq k \leq 19; -24 \leq l \leq 24$	
beobachtete Reflexe / unabhängig	70137 / 13566 [R(int) = 0,0787]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,83^\circ$	99,4 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2	
Daten / Beschränkungen / Parameter	13566 / 503 / 598	
Anpassungsgüte (GOF) an F^2	0,865	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0328, wR2 = 0,0570	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0735, wR2 = 0,0627	
Max. /min. Restelektronendichte	0,689 e/Å ³ und -0,474 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 107: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **8** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	6489(1)	3275(1)	3567(1)	34(1)	
Si(11)	5648(1)	2402(1)	3039(1)	47(1)	
Si(12)	6433(1)	3161(1)	4805(1)	48(1)	
Si(13)	6295(1)	4805(1)	3229(1)	50(1)	
C(111)	5634(2)	2539(3)	2048(2)	62(1)	
C(112)	4837(2)	2685(3)	3325(3)	93(2)	
C(113)	5782(2)	1141(3)	3231(2)	83(2)	
C(121)	7201(2)	3486(3)	5298(2)	68(1)	
C(122)	6264(2)	1948(3)	5078(2)	70(1)	
C(123)	5799(2)	3921(3)	5144(2)	88(2)	
C(131)	6863(2)	5589(3)	3741(2)	83(2)	
C(132)	6389(2)	4999(3)	2257(2)	74(1)	
C(133)	5476(2)	5230(3)	3383(3)	89(2)	
Si(2)	8542(1)	3311(1)	2947(1)	37(1)	
Si(21)	9180(1)	2116(1)	2548(1)	52(1)	
Si(22)	9088(1)	3939(1)	3958(1)	56(1)	
Si(23)	8533(1)	4399(1)	2028(1)	53(1)	
C(211)	10062(2)	2350(3)	2628(2)	75(1)	
C(212)	8950(2)	1836(3)	1593(2)	79(1)	
C(213)	9074(2)	1022(2)	3065(3)	86(2)	
C(221)	9275(2)	2989(3)	4620(2)	92(2)	
C(222)	8614(2)	4821(3)	4415(2)	86(2)	
C(223)	9858(2)	4513(3)	3779(2)	99(2)	
C(231)	8297(2)	5575(3)	2346(3)	86(2)	
C(232)	9341(2)	4543(3)	1672(2)	78(1)	
C(233)	7965(2)	4059(3)	1268(2)	79(1)	
K(1)	7472(1)	-289(1)	3694(1)	51(1)	
Pb(1A)	7432(1)	2302(1)	2941(1)	37(1)	0,93985
N(1A)	7719(1)	1487(2)	3972(2)	45(1)	0,93985
C(32A)	6095(6)	-1554(12)	3470(4)	86(4)	0,60392
O(3A)	6439(2)	-1230(3)	4059(2)	52(2)	0,60392
C(31A)	6232(3)	-1378(6)	4754(3)	57(2)	0,60392
C(311)	6140(9)	-2389(7)	4913(7)	81(5)	0,60392
C(312)	6730(5)	-951(9)	5291(4)	69(3)	0,60392
C(313)	5598(4)	-882(11)	4807(7)	113(5)	0,60392
C(42A)	7921(5)	-2503(5)	4201(6)	77(3)	0,66748
O(4A)	8203(2)	-1659(3)	4313(2)	55(2)	0,66748
C(41A)	8839(2)	-1633(4)	4631(4)	58(2)	0,66748
C(411)	8885(6)	-2011(8)	5377(5)	91(4)	0,66748
C(412)	9272(5)	-2163(8)	4156(8)	101(4)	0,66748
C(413)	9040(6)	-618(6)	4655(9)	108(5)	0,66748
C(52A)	6772(5)	-233(10)	1914(6)	80(4)	0,59226
O(5A)	7266(2)	-690(3)	2272(3)	61(2)	0,59226
C(51A)	7669(3)	-1245(6)	1868(4)	56(3)	0,59226
C(511)	7957(8)	-690(11)	1299(6)	134(7)	0,59226
C(512)	7286(8)	-2064(9)	1553(9)	152(8)	0,59226

8. Anhang

C(513)	8207(6)	-1609(12)	2382(7)	112(6)	0,59226
Pb(1B)	7632(1)	2345(2)	3669(1)	45(1)	0,06015
N(1B)	7338(14)	1510(20)	2649(14)	35(11)	0,06015
C(32B)	6746(9)	-645(15)	5270(6)	98(8)	0,39608
O(3B)	6610(3)	-972(5)	4596(4)	60(3)	0,39608
C(31B)	6035(4)	-1468(8)	4432(5)	53(3)	0,39608
C(314)	5461(5)	-922(17)	4614(10)	101(7)	0,39608
C(315)	6073(11)	-2397(10)	4824(10)	71(6)	0,39608
C(316)	5983(7)	-1647(14)	3627(5)	65(4)	0,39608
C(42B)	8944(10)	-401(10)	4629(15)	81(7)	0,33252
O(4B)	8500(4)	-1071(5)	4482(5)	61(3)	0,33252
C(41B)	8649(4)	-2005(6)	4671(7)	57(4)	0,33252
C(414)	9209(8)	-2362(12)	4304(16)	81(7)	0,33252
C(415)	8055(6)	-2596(8)	4495(10)	66(5)	0,33252
C(416)	8812(12)	-2035(15)	5477(9)	99(9)	0,33252
C(52B)	8374(7)	-1316(19)	2457(11)	130(11)	0,40774
O(5B)	7767(4)	-980(5)	2415(4)	81(3)	0,40774
C(51B)	7376(4)	-1133(7)	1774(5)	68(5)	0,40774
C(514)	7700(9)	-834(14)	1127(6)	108(9)	0,40774
C(515)	7199(9)	-2157(8)	1739(11)	115(9)	0,40774
C(516)	6774(6)	-553(12)	1814(10)	107(9)	0,40774

Tabelle 108: Bindungslängen in Å von Verbindung **8**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Pb(1A)-N(1A)	2,314(3)	K(1)-O(4A)	2,723(4)
Pb(1A)-Si(1)	2,7733(9)	K(1)-O(5A)	2,743(5)
Pb(1A)-Si(2)	2,7625(9)	K(1)-O(3B)	2,763(7)
Pb(1A)-K(1)	4,0134(8)	K(1)-O(4B)	2,779(8)
Pb(1B)-N(1B)	2,32(2)	K(1)-O(5B)	2,722(8)
Pb(1B)-Si(1)	2,760(2)	O(3A)-C(31A)	1,426(4)
Pb(1B)-Si(2)	2,808(2)	O(3A)-C(32A)	1,363(6)
Pb(1B)-K(1)	3,834(2)	C(31A)-C(311)	1,511(6)
Si(1)-Si(11)	2,342(1)	C(31A)-C(312)	1,535(6)
Si(1)-Si(12)	2,349(1)	C(31A)-C(313)	1,530(7)
Si(1)-Si(13)	2,335(1)	O(3B)-C(31B)	1,427(5)
Si(11)-C(111)	1,873(4)	O(3B)-C(32B)	1,364(7)
Si(11)-C(112)	1,880(4)	C(31B)-C(314)	1,508(6)
Si(11)-C(113)	1,881(4)	C(31B)-C(315)	1,535(7)
Si(12)-C(121)	1,870(4)	C(31B)-C(316)	1,532(8)
Si(12)-C(122)	1,873(4)	O(4A)-C(41A)	1,431(4)
Si(12)-C(123)	1,882(4)	O(4A)-C(42A)	1,370(6)
Si(13)-C(131)	1,869(4)	C(41A)-C(411)	1,504(6)
Si(13)-C(132)	1,876(4)	C(41A)-C(412)	1,533(6)
Si(13)-C(133)	1,879(4)	C(41A)-C(413)	1,530(7)
Si(2)-Si(21)	2,353(1)	O(4B)-C(41B)	1,429(5)
Si(2)-Si(22)	2,336(2)	O(4B)-C(42B)	1,365(7)
Si(2)-Si(23)	2,340(1)	C(41B)-C(414)	1,505(6)
Si(21)-C(211)	1,889(4)	C(41B)-C(415)	1,535(7)
Si(21)-C(212)	1,874(4)	C(41B)-C(416)	1,532(8)
Si(21)-C(213)	1,882(4)	O(5A)-C(51A)	1,431(4)
Si(22)-C(221)	1,880(4)	O(5A)-C(52A)	1,371(6)
Si(22)-C(222)	1,871(4)	C(51A)-C(511)	1,504(6)
Si(22)-C(223)	1,880(4)	C(51A)-C(512)	1,531(6)
Si(23)-C(231)	1,887(4)	C(51A)-C(513)	1,531(7)

8. Anhang

Si(23)-C(232)	1,889(4)	O(5B)-C(51B)	1,429(5)
Si(23)-C(233)	1,864(4)	O(5B)-C(52B)	1,367(7)
N(1A)-K(1)	2,671(3)	C(51B)-C(514)	1,504(6)
N(1B)-K(1)	3,26(4)	C(51B)-C(515)	1,532(6)
K(1)-O(3A)	2,704(4)	C(51B)-C(516)	1,532(8)

Tabelle 109: Bindungswinkel in ° von Verbindung 8

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
N(1A)-Pb(1A)-Si(2)	95,58(7)	N(1A)-K(1)-O(4B)	98,9(2)
N(1A)-Pb(1A)-Si(1)	93,16(7)	O(3A)-K(1)-O(4B)	105,8(2)
Si(2)-Pb(1A)-Si(1)	111,37(3)	O(5B)-K(1)-O(4B)	95,8(2)
N(1A)-Pb(1A)-K(1)	39,53(7)	O(4A)-K(1)-O(4B)	22,9(2)
Si(2)-Pb(1A)-K(1)	119,90(2)	O(5A)-K(1)-O(4B)	119,7(2)
Si(1)-Pb(1A)-K(1)	108,85(2)	O(3B)-K(1)-O(4B)	92,9(2)
Pb(1A)-N(1A)-K(1)	107,01(11)	N(1A)-K(1)-N(1B)	49,9(3)
N(1B)-Pb(1B)-Si(1)	91,1(8)	O(3A)-K(1)-N(1B)	121,3(5)
N(1B)-Pb(1B)-Si(2)	90,7(8)	O(5B)-K(1)-N(1B)	77,0(4)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	110,41(8)	O(4A)-K(1)-N(1B)	149,4(5)
N(1B)-Pb(1B)-K(1)	57,9(9)	O(5A)-K(1)-N(1B)	65,1(3)
Si(1)-Pb(1B)-K(1)	114,20(7)	O(3B)-K(1)-N(1B)	128,7(5)
Si(2)-Pb(1B)-K(1)	124,55(8)	O(4B)-K(1)-N(1B)	132,6(5)
Pb(1B)-N(1B)-K(1)	85,0(10)	N(1A)-K(1)-Pb(1B)	13,16(8)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106,55(5)	O(3A)-K(1)-Pb(1B)	125,38(10)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	108,46(5)	O(5B)-K(1)-Pb(1B)	109,2(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106,87(5)	O(4A)-K(1)-Pb(1B)	133,13(9)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	128,22(6)	O(5A)-K(1)-Pb(1B)	101,92(11)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	113,44(7)	O(3B)-K(1)-Pb(1B)	115,3(1)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	90,26(7)	O(4B)-K(1)-Pb(1B)	110,3(2)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	119,03(4)	N(1B)-K(1)-Pb(1B)	37,0(3)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	95,21(4)	N(1A)-K(1)-Pb(1A)	33,46(7)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	118,43(4)	O(3A)-K(1)-Pb(1A)	124,42(9)
Pb(1B)-Si(1)-Pb(1A)	29,42(6)	O(5B)-K(1)-Pb(1A)	91,8(2)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108,48(6)	O(4A)-K(1)-Pb(1A)	146,09(8)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	106,66(5)	O(5A)-K(1)-Pb(1A)	81,70(10)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	103,51(5)	O(3B)-K(1)-Pb(1A)	123,7(1)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	125,27(5)	O(4B)-K(1)-Pb(1A)	124,4(2)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	113,15(5)	N(1B)-K(1)-Pb(1A)	16,6(3)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	96,59(4)	Pb(1B)-K(1)-Pb(1A)	20,47(4)
Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	96,56(7)	C(32A)-O(3A)-C(31A)	120,8(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	136,51(7)	C(32A)-O(3A)-K(1)	111,1(5)
Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	102,46(6)	C(31A)-O(3A)-K(1)	128,1(3)
Pb(1A)-Si(2)-Pb(1B)	29,21(5)	O(3A)-C(31A)-C(311)	112,4(6)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,3(2)	O(3A)-C(31A)-C(313)	108,6(6)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,6(2)	C(311)-C(31A)-C(313)	108,5(6)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,5(2)	O(3A)-C(31A)-C(312)	107,6(5)
C(111)-Si(11)-Si(1)	108,74(12)	C(311)-C(31A)-C(312)	110,6(6)
C(112)-Si(11)-Si(1)	116,1(2)	C(313)-C(31A)-C(312)	109,1(7)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,2(1)	C(32B)-O(3B)-C(31B)	119,6(7)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,1(2)	C(32B)-O(3B)-K(1)	110,1(7)
C(121)-Si(12)-C(123)	107,2(2)	C(31B)-O(3B)-K(1)	129,5(5)

8. Anhang

C(122)-Si(12)-C(123)	107,6(2)	O(3B)-C(31B)-C(314)	111,9(7)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,7(1)	O(3B)-C(31B)-C(316)	107,3(6)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,3(1)	C(314)-C(31B)-C(316)	108,3(7)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112,7(1)	O(3B)-C(31B)-C(315)	108,9(6)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,5(2)	C(314)-C(31B)-C(315)	111,4(6)
C(131)-Si(13)-C(133)	106,6(2)	C(316)-C(31B)-C(315)	108,9(8)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,5(2)	C(42A)-O(4A)-C(41A)	118,2(5)
C(131)-Si(13)-Si(1)	110,1(1)	C(42A)-O(4A)-K(1)	111,1(4)
C(132)-Si(13)-Si(1)	112,2(1)	C(41A)-O(4A)-K(1)	130,1(3)
C(133)-Si(13)-Si(1)	114,5(1)	O(4A)-C(41A)-C(411)	112,0(5)
C(212)-Si(21)-C(213)	106,4(2)	O(4A)-C(41A)-C(413)	106,8(6)
C(212)-Si(21)-C(211)	107,5(2)	C(411)-C(41A)-C(413)	108,8(6)
C(213)-Si(21)-C(211)	105,4(2)	O(4A)-C(41A)-C(412)	109,0(5)
C(212)-Si(21)-Si(2)	110,6(1)	C(411)-C(41A)-C(412)	111,2(5)
C(213)-Si(21)-Si(2)	111,21(12)	C(413)-C(41A)-C(412)	108,9(7)
C(211)-Si(21)-Si(2)	115,3(1)	C(42B)-O(4B)-C(41B)	119,2(7)
C(222)-Si(22)-C(221)	106,8(2)	C(42B)-O(4B)-K(1)	108,5(8)
C(222)-Si(22)-C(223)	106,2(2)	C(41B)-O(4B)-K(1)	131,9(6)
C(221)-Si(22)-C(223)	107,5(2)	O(4B)-C(41B)-C(414)	112,2(7)
C(222)-Si(22)-Si(2)	113,1(2)	O(4B)-C(41B)-C(416)	107,6(7)
C(221)-Si(22)-Si(2)	108,8(2)	C(414)-C(41B)-C(416)	108,6(7)
C(223)-Si(22)-Si(2)	114,1(2)	O(4B)-C(41B)-C(415)	108,3(6)
C(233)-Si(23)-C(231)	108,2(2)	C(414)-C(41B)-C(415)	111,5(6)
C(233)-Si(23)-C(232)	107,7(2)	C(416)-C(41B)-C(415)	108,6(7)
C(231)-Si(23)-C(232)	106,2(2)	C(52A)-O(5A)-C(51A)	118,1(6)
C(233)-Si(23)-Si(2)	111,0(1)	C(52A)-O(5A)-K(1)	115,9(5)
C(231)-Si(23)-Si(2)	111,20(2)	C(51A)-O(5A)-K(1)	125,5(4)
C(232)-Si(23)-Si(2)	112,2(1)	O(5A)-C(51A)-C(511)	111,5(6)
N(1A)-K(1)-O(3A)	125,87(11)	O(5A)-C(51A)-C(512)	108,9(6)
N(1A)-K(1)-O(5B)	118,3(2)	C(511)-C(51A)-C(512)	111,7(6)
O(3A)-K(1)-O(5B)	106,3(2)	O(5A)-C(51A)-C(513)	107,4(6)
N(1A)-K(1)-O(4A)	121,52(11)	C(511)-C(51A)-C(513)	108,3(7)
O(3A)-K(1)-O(4A)	88,07(12)	C(512)-C(51A)-C(513)	108,9(7)
O(5B)-K(1)-O(4A)	87,2(2)	C(52B)-O(5B)-C(51B)	118,3(7)
N(1A)-K(1)-O(5A)	114,2(1)	C(52B)-O(5B)-K(1)	110,8(8)
O(3A)-K(1)-O(5A)	93,9(1)	C(51B)-O(5B)-K(1)	130,4(5)
O(5B)-K(1)-O(5A)	24,3(2)	O(5B)-C(51B)-C(514)	111,8(7)
O(4A)-K(1)-O(5A)	107,9(1)	O(5B)-C(51B)-C(515)	108,1(6)
N(1A)-K(1)-O(3B)	110,7(2)	C(514)-C(51B)-C(515)	111,6(6)
O(3A)-K(1)-O(3B)	23,5(1)	O(5B)-C(51B)-C(516)	107,7(6)
O(5B)-K(1)-O(3B)	128,0(2)	C(514)-C(51B)-C(516)	108,2(7)
O(4A)-K(1)-O(3B)	81,6(2)	C(515)-C(51B)-C(516)	109,4(8)
O(5A)-K(1)-O(3B)	117,4(2)		

Tabelle 110: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **8**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1A)	35(1)	32(1)	44(1)	-7(1)	6(1)	-1(1)
Pb(1B)	40(1)	33(1)	61(2)	14(1)	6(1)	5(1)
Si(1)	33(1)	37(1)	33(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
Si(2)	32(1)	38(1)	41(1)	5(1)	4(1)	0(1)

8. Anhang

Si(11)	38(1)	64(1)	40(1)	1(1)	3(1)	-13(1)
C(111)	59(2)	83(3)	42(2)	-7(2)	-8(2)	-20(2)
C(112)	43(2)	150(5)	88(4)	-21(3)	17(2)	-24(3)
C(113)	110(4)	62(3)	73(4)	7(2)	-18(3)	-36(3)
Si(12)	56(1)	57(1)	33(1)	-4(1)	5(1)	6(1)
C(121)	84(3)	71(3)	45(3)	-10(2)	-9(2)	2(2)
C(122)	90(3)	79(3)	44(3)	11(2)	10(2)	-16(2)
C(123)	95(4)	115(4)	56(3)	-3(3)	25(3)	37(3)
Si(13)	51(1)	42(1)	58(1)	5(1)	5(1)	14(1)
C(131)	105(4)	41(3)	101(4)	-12(2)	-1(3)	4(2)
C(132)	92(3)	65(3)	66(3)	21(2)	13(3)	0(2)
C(133)	79(3)	90(4)	100(4)	25(3)	16(3)	47(3)
Si(21)	45(1)	57(1)	57(1)	10(1)	17(1)	14(1)
C(211)	47(2)	103(3)	79(3)	21(3)	23(2)	23(2)
C(212)	88(3)	86(3)	64(3)	-21(3)	11(3)	23(3)
C(213)	89(3)	56(3)	121(4)	29(3)	46(3)	35(2)
Si(22)	42(1)	78(1)	48(1)	-7(1)	1(1)	-4(1)
C(221)	91(3)	138(5)	46(3)	6(3)	-14(3)	27(3)
C(222)	83(3)	85(3)	90(4)	-33(3)	-1(3)	1(3)
C(223)	64(3)	149(5)	85(4)	-26(3)	3(3)	-44(3)
Si(23)	49(1)	52(1)	59(1)	20(1)	7(1)	2(1)
C(231)	87(3)	50(3)	121(5)	25(3)	22(3)	8(2)
C(232)	65(3)	85(3)	86(4)	43(3)	20(3)	-3(2)
C(233)	72(3)	108(4)	56(3)	17(3)	-5(2)	9(3)
K(1)	57(1)	38(1)	58(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
O(3A)	41(3)	68(3)	47(3)	10(3)	1(2)	-10(2)
C(32A)	65(6)	122(10)	72(6)	-2(7)	14(5)	-60(6)
C(31A)	43(5)	66(5)	65(5)	24(5)	21(4)	13(4)
C(311)	91(10)	59(7)	97(11)	22(7)	29(9)	3(6)
C(312)	89(7)	62(7)	57(6)	-5(5)	16(5)	10(4)
C(313)	73(6)	82(8)	192(15)	52(9)	59(7)	29(6)
O(3B)	52(4)	60(5)	69(7)	-8(4)	8(4)	-13(3)
C(32B)	147(16)	98(17)	46(8)	28(7)	-18(9)	-41(11)
C(31B)	31(6)	60(7)	66(7)	21(6)	-3(6)	13(5)
C(314)	71(8)	139(17)	101(12)	61(11)	54(9)	66(11)
C(315)	92(16)	56(9)	71(11)	12(9)	46(12)	6(8)
C(316)	55(9)	68(10)	71(7)	18(7)	4(7)	-6(8)
O(4A)	49(3)	43(3)	72(3)	2(2)	4(2)	-1(2)
C(42A)	82(6)	43(5)	105(9)	16(4)	-12(5)	1(4)
C(41A)	43(4)	90(6)	42(4)	19(4)	12(3)	-3(4)
C(411)	91(7)	121(10)	64(6)	35(6)	26(5)	26(7)
C(412)	75(6)	170(9)	61(7)	33(7)	24(5)	41(6)
C(413)	105(9)	97(6)	116(11)	42(6)	-43(8)	-27(6)
O(4B)	56(6)	65(6)	62(6)	18(5)	6(5)	0(4)
C(42B)	70(12)	98(11)	70(16)	37(11)	-21(11)	-26(9)
C(41B)	56(8)	68(7)	50(8)	22(7)	12(7)	16(6)
C(414)	67(9)	112(13)	67(15)	32(11)	21(9)	25(9)
C(415)	46(7)	69(9)	81(14)	10(9)	2(8)	24(6)
C(416)	119(18)	140(20)	39(8)	34(10)	3(9)	-55(15)
O(5A)	62(4)	70(4)	50(4)	-7(3)	0(3)	26(3)
C(52A)	97(8)	80(9)	60(7)	-11(6)	-15(6)	30(6)
C(51A)	56(7)	61(6)	51(8)	-11(5)	14(6)	4(5)
C(511)	147(13)	135(12)	127(13)	54(11)	64(11)	22(9)
C(512)	126(13)	149(16)	181(18)	-76(13)	18(13)	-39(11)
C(513)	136(12)	115(12)	80(10)	-34(8)	-24(9)	42(9)
O(5B)	115(9)	73(6)	53(6)	-14(5)	4(6)	24(6)
C(52B)	113(15)	138(19)	150(20)	-1(15)	45(14)	80(15)
C(51B)	61(10)	80(11)	61(10)	-24(9)	-9(9)	-8(8)
C(514)	180(20)	100(15)	51(9)	5(9)	48(12)	91(15)
C(515)	160(20)	21(9)	153(18)	-19(9)	-58(16)	13(9)
C(516)	100(15)	108(18)	119(18)	-43(13)	51(13)	-4(11)

8. Anhang

Tabelle 111: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **8** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	6055	2398	1889	93	
H(11B)	5519	3175	1918	93	
H(11C)	5321	2115	1819	93	
H(11D)	4733	3327	3204	140	
H(11E)	4831	2598	3841	140	
H(11F)	4522	2276	3079	140	
H(11G)	5432	781	2998	124	
H(11H)	5800	1037	3746	124	
H(11I)	6183	946	3048	124	
H(12A)	7302	4129	5192	101	
H(12B)	7540	3084	5148	101	
H(12C)	7164	3415	5811	101	
H(12D)	6598	1539	4928	106	
H(12E)	5853	1753	4852	106	
H(12F)	6252	1920	5597	106	
H(12G)	5746	3774	5645	131	
H(12H)	5398	3817	4861	131	
H(12I)	5924	4569	5104	131	
H(13A)	7296	5458	3615	124	
H(13B)	6835	5489	4252	124	
H(13C)	6756	6232	3623	124	
H(13D)	6389	5663	2158	111	
H(13E)	6037	4705	1975	111	
H(13F)	6791	4730	2131	111	
H(13G)	5443	5887	3265	134	
H(13H)	5395	5139	3884	134	
H(13I)	5162	4884	3080	134	
H(21A)	10288	1818	2449	113	
H(21B)	10204	2456	3129	113	
H(21C)	10153	2898	2347	113	
H(21D)	8921	2407	1314	118	
H(21E)	8537	1524	1557	118	
H(21F)	9270	1430	1408	118	
H(21G)	9292	514	2843	130	
H(21H)	8620	879	3066	130	
H(21I)	9253	1104	3556	130	
H(22A)	9555	2537	4416	139	
H(22B)	8881	2685	4735	139	
H(22C)	9488	3249	5055	139	
H(22D)	8230	4533	4575	129	
H(22E)	8496	5322	4083	129	
H(22F)	8870	5069	4827	129	
H(22G)	10175	4387	4174	149	
H(22H)	9792	5180	3735	149	
H(22I)	10008	4271	3335	149	
H(23A)	8564	5741	2775	128	

8. Anhang

H(23B)	7851	5564	2458	128	
H(23C)	8353	6032	1972	128	
H(23D)	9338	5087	1363	117	
H(23E)	9442	3994	1399	117	
H(23F)	9661	4623	2071	117	
H(23G)	7599	4477	1244	119	
H(23H)	7820	3425	1339	119	
H(23I)	8176	4096	823	119	
H(11)	8120	1534	4208	55	0,93985
H(12)	7392	1728	4326	55	0,93985
H(42A)	8247	-2966	4122	116	0,66748
H(42B)	7618	-2472	3782	116	0,66748
H(42C)	7697	-2675	4619	116	0,66748
H(41A)	8604	-1660	5668	137	0,66748
H(41B)	9324	-1957	5582	137	0,66748
H(41C)	8758	-2661	5367	137	0,66748
H(41D)	9249	-2824	4261	151	0,66748
H(41E)	9711	-1950	4250	151	0,66748
H(41F)	9134	-2056	3655	151	0,66748
H(41G)	9155	-425	4183	163	0,66748
H(41H)	9407	-541	5001	163	0,66748
H(41I)	8687	-239	4799	163	0,66748
H(32A)	6078	-2230	3489	129	0,60392
H(32B)	6296	-1362	3041	129	0,60392
H(32C)	5663	-1305	3457	129	0,60392
H(31A)	5767	-2621	4628	122	0,60392
H(31B)	6078	-2467	5420	122	0,60392
H(31C)	6517	-2735	4794	122	0,60392
H(31D)	7124	-1307	5295	103	0,60392
H(31E)	6571	-960	5767	103	0,60392
H(31F)	6812	-312	5154	103	0,60392
H(31G)	5471	-583	4351	170	0,60392
H(31H)	5643	-414	5183	170	0,60392
H(31I)	5273	-1329	4920	170	0,60392
H(52A)	6894	-55	1441	120	0,59226
H(52B)	6670	321	2181	120	0,59226
H(52C)	6400	-638	1865	120	0,59226
H(51A)	7646	-240	1100	200	0,59226
H(51B)	8079	-1103	920	200	0,59226
H(51C)	8334	-366	1505	200	0,59226
H(51D)	7088	-2391	1935	227	0,59226
H(51E)	7568	-2485	1321	227	0,59226
H(51F)	6955	-1840	1203	227	0,59226
H(51G)	8415	-1091	2639	168	0,59226
H(51H)	8517	-1937	2114	168	0,59226
H(51I)	8032	-2033	2724	168	0,59226
H(52D)	8396	-1849	2140	196	0,40774
H(52E)	8496	-1504	2948	196	0,40774
H(52F)	8664	-834	2313	196	0,40774
H(51J)	7867	-208	1200	162	0,40774

8. Anhang

H(51K)	7394	-843	709	162	0,40774
H(51L)	8050	-1258	1050	162	0,40774
H(51M)	7582	-2527	1693	172	0,40774
H(51N)	6898	-2267	1326	172	0,40774
H(51O)	7004	-2333	2175	172	0,40774
H(51P)	6615	-619	2288	160	0,40774
H(51Q)	6450	-765	1452	160	0,40774
H(51R)	6872	97	1730	160	0,40774
H(32D)	6380	-742	5552	147	0,39608
H(32E)	6841	16	5250	147	0,39608
H(32F)	7115	-974	5492	147	0,39608
H(31J)	5386	-1019	5116	152	0,39608
H(31K)	5089	-1128	4314	152	0,39608
H(31L)	5534	-265	4530	152	0,39608
H(31M)	6449	-2735	4694	107	0,39608
H(31N)	5692	-2760	4689	107	0,39608
H(31O)	6102	-2289	5339	107	0,39608
H(31P)	5630	-1288	3403	97	0,39608
H(31Q)	5907	-2305	3538	97	0,39608
H(31R)	6379	-1463	3427	97	0,39608
H(42D)	8820	-24	5028	121	0,33252
H(42E)	8975	-10	4209	121	0,33252
H(42F)	9357	-689	4757	121	0,33252
H(41J)	9122	-2307	3787	122	0,33252
H(41K)	9281	-3011	4430	122	0,33252
H(41L)	9587	-2000	4455	122	0,33252
H(41M)	7697	-2336	4731	98	0,33252
H(41N)	8135	-3228	4663	98	0,33252
H(41O)	7953	-2601	3979	98	0,33252
H(41P)	8897	-1408	5654	149	0,33252
H(41Q)	9189	-2419	5581	149	0,33252
H(41R)	8453	-2296	5712	149	0,33252
H(21)	7635	1497	2299	42	0,06015
H(22)	6926	1528	2494	42	0,06015

8.2.10 Kristallstrukturdaten von [Cs(MTBE)₃][PbHyp₂NH₂] (9)

Tabelle 112: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 9

Summenformel	C ₃₃ H ₉₂ CsNO ₃ PbSi ₈	
Molekulargewicht	1115,90 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 15,0482(8) Å	α = 90°
	b = 18,7407(10) Å	β = 90°
	c = 20,7923(9) Å	γ = 90°
Volumen	5863,7(5) Å ³	
Formeleinheit	4	
berechnete Dichte	1,261 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3,678 mm ⁻¹	
F(000)	2268	
Messbereich	2,381° ≤ θ ≤ 27,833°	
Messbereich des reziproken Raums	-19 ≤ h ≤ 19; -18 ≤ k ≤ 24; -24 ≤ l ≤ 27	
beobachtete Reflexe / unabhängig	40105 / 13867 [R(int) = 0,0890]	
Vollständigkeit bis θ = 25,242°	99,9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	13867 / 216 / 508	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	0,856	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0456, wR2 = 0,0740	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0885, wR2 = 0,0816	
Max. /min. Restelektronendichte	1,303 e/Å ³ und -0,781 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 113: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **9** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	23105(2)	1823(2)	-1331(1)	34(1)	
Si(11)	23864(2)	2882(2)	-1128(1)	59(1)	
Si(12)	21781(2)	1891(2)	-737(1)	50(1)	
Si(13)	23915(2)	878(2)	-897(1)	54(1)	
C(111)	24966(7)	2934(6)	-1521(5)	71(3)	
C(112)	24105(9)	3047(9)	-248(5)	144(7)	
C(113)	23198(9)	3642(7)	-1477(8)	147(7)	
C(121)	21219(7)	1007(7)	-737(5)	75(4)	
C(122)	20995(7)	2543(7)	-1096(5)	72(4)	
C(123)	21901(7)	2148(7)	139(4)	84(4)	
C(131)	23468(9)	-11(7)	-1173(6)	100(5)	
C(132)	25109(6)	919(6)	-1138(5)	75(3)	
C(133)	23914(8)	856(7)	22(5)	78(4)	
Si(2)	23661(2)	1512(1)	-3474(1)	34(1)	
Si(21)	24825(2)	2326(2)	-3599(1)	48(1)	
Si(22)	24250(2)	364(2)	-3598(1)	47(1)	
Si(23)	22703(2)	1693(1)	-4348(1)	45(1)	
C(211)	25230(7)	2408(6)	-4451(4)	76(4)	
C(212)	24496(7)	3255(6)	-3349(5)	68(3)	
C(213)	25821(7)	2052(7)	-3117(5)	79(4)	
C(221)	25019(7)	285(6)	-4308(4)	72(3)	
C(222)	24912(8)	85(6)	-2875(4)	86(4)	
C(223)	23322(8)	-272(7)	-3721(6)	87(4)	
C(231)	21608(6)	1196(6)	-4236(4)	61(3)	
C(232)	22409(7)	2666(5)	-4404(4)	55(3)	
C(233)	23149(7)	1395(6)	-5159(4)	68(3)	
Cs(1)	19846(1)	1336(1)	-2462(1)	61(1)	
Pb(1A)	22423(1)	1907(1)	-2560(1)	33(1)	0,79064
N(1A)	21734(5)	806(5)	-2487(5)	49(2)	0,79064
C(10)	19866(12)	3238(9)	-3041(8)	122(8)	0,75986
O(1)	19296(6)	2882(4)	-2640(4)	84(4)	0,75986
C(1)	18598(7)	3277(5)	-2324(5)	83(5)	0,75986
C(11)	19046(12)	3827(9)	-1894(8)	182(14)	0,75986
C(12)	18027(10)	3617(8)	-2840(7)	111(9)	0,75986
C(13)	18032(9)	2771(8)	-1937(7)	131(8)	0,75986
C(20)	17434(9)	752(12)	-2254(9)	128(12)	0,68324
O(2)	18208(5)	576(5)	-1946(4)	65(4)	0,68324
C(2)	18183(7)	45(7)	-1445(6)	118(8)	0,68324
C(21)	19137(9)	-83(13)	-1233(8)	131(15)	0,68324
C(22)	17605(13)	330(14)	-907(7)	300(30)	0,68324
C(23)	17768(17)	-630(8)	-1704(11)	300(20)	0,68324
C(30)	18443(18)	1827(7)	-3906(9)	135(12)	0,70670
O(3)	18780(6)	1184(5)	-3709(3)	65(4)	0,70670
C(3)	18635(6)	563(5)	-4106(5)	59(4)	0,70670
C(31)	17634(8)	476(11)	-4179(8)	132(12)	0,70670
C(32)	19064(12)	-68(6)	-3773(7)	90(7)	0,70670

8. Anhang

C(33)	19077(9)	670(7)	-4750(4)	54(6)	0,70670
Pb(1B)	22496(1)	1245(1)	-2467(1)	37(1)	0,20936
N(1B)	21690(20)	2237(18)	-2664(16)	52(10)	0,20936
C(10B)	18300(30)	2599(15)	-1656(12)	72(17)	0,24014
O(1B)	18689(17)	2714(9)	-2241(9)	70(12)	0,24014
C(1B)	18722(12)	3432(10)	-2492(8)	100(20)	0,24014
C(11B)	19440(18)	3444(19)	-3007(13)	420(140)	0,24014
C(12B)	18930(30)	3929(12)	-1937(12)	110(30)	0,24014
C(13B)	17827(15)	3630(20)	-2767(18)	120(30)	0,24014
C(20B)	19330(15)	-80(30)	-1189(16)	180(40)	0,31676
O(2B)	18791(9)	209(11)	-1651(8)	67(9)	0,31676
C(2B)	17857(10)	292(8)	-1515(7)	49(10)	0,31676
C(21B)	17441(17)	653(16)	-2098(10)	120(20)	0,31676
C(22B)	17474(16)	-443(10)	-1392(14)	65(10)	0,31676
C(23B)	17742(18)	739(13)	-917(10)	91(16)	0,31676
C(30B)	18970(30)	-119(10)	-3481(15)	78(16)	0,29330
O(3B)	18993(12)	604(8)	-3574(7)	47(8)	0,29330
C(3B)	18612(11)	895(8)	-4154(7)	32(9)	0,29330
C(31B)	18630(20)	1703(8)	-4087(15)	77(18)	0,29330
C(32B)	17676(12)	605(17)	-4216(15)	67(17)	0,29330
C(33B)	19150(20)	651(19)	-4726(8)	170(40)	0,29330

Tabelle 114: Bindungslängen in Å von Verbindung **9**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Cs(1)-N(1A)	3,010(8)	Si(22)-C(221)	1,881(9)
Cs(1)-O(1)	3,036(8)	Si(22)-C(222)	1,877(10)
Cs(1)-O(2)	3,042(8)	Si(22)-C(223)	1,85(1)
Cs(1)-O(3)	3,063(7)	Si(23)-C(231)	1,906(10)
Cs(1)-C(10)	3,76(2)	Si(23)-C(232)	1,881(9)
Cs(1)-C(30)	3,78(2)	Si(23)-C(233)	1,900(9)
Cs(1)-N(1B)	3,28(4)	C(10)-O(1)	1,369(10)
Cs(1)-O(1B)	3,15(2)	O(1)-C(1)	1,443(8)
Cs(1)-O(2B)	3,13(2)	C(1)-C(11)	1,522(11)
Cs(1)-O(3B)	2,98(1)	C(1)-C(12)	1,515(11)
Cs(1)-C(10B)	3,72(3)	C(1)-C(13)	1,509(10)
Cs(1)-C(30B)	3,70(3)	C(20)-O(2)	1,369(10)
Pb(1A)-N(1A)	2,315(8)	O(2)-C(2)	1,443(8)
Pb(1A)-Si(1)	2,758(2)	C(2)-C(21)	1,522(11)
Pb(1A)-Si(2)	2,762(2)	C(2)-C(22)	1,515(11)
Pb(1B)-N(1B)	2,25(4)	C(2)-C(23)	1,509(10)
Pb(1B)-Si(1)	2,755(3)	C(30)-O(3)	1,369(10)
Pb(1B)-Si(2)	2,778(3)	O(3)-C(3)	1,442(8)
Si(1)-Si(11)	2,328(4)	C(3)-C(31)	1,522(11)
Si(1)-Si(12)	2,347(3)	C(3)-C(32)	1,515(11)
Si(1)-Si(13)	2,332(4)	C(3)-C(33)	1,509(10)
Si(11)-C(111)	1,850(10)	C(10B)-O(1B)	1,369(10)
Si(11)-C(112)	1,890(10)	O(1B)-C(1B)	1,443(8)
Si(11)-C(113)	1,89(1)	C(1B)-C(11B)	1,522(11)
Si(12)-C(121)	1,860(12)	C(1B)-C(12B)	1,515(11)
Si(12)-C(122)	1,857(11)	C(1B)-C(13B)	1,509(10)
Si(12)-C(123)	1,892(9)	C(20B)-O(2B)	1,369(10)
Si(13)-C(131)	1,89(1)	O(2B)-C(2B)	1,443(8)
Si(13)-C(132)	1,867(10)	C(2B)-C(21B)	1,522(11)
Si(13)-C(133)	1,911(11)	C(2B)-C(22B)	1,515(11)

8. Anhang

Si(2)-Si(21)	2,338(4)	C(2B)-C(23B)	1,509(10)
Si(2)-Si(22)	2,341(4)	C(30B)-O(3B)	1,369(10)
Si(2)-Si(23)	2,343(3)	O(3B)-C(3B)	1,443(8)
Si(21)-C(211)	1,880(9)	C(3B)-C(31B)	1,522(11)
Si(21)-C(212)	1,883(11)	C(3B)-C(32B)	1,515(11)
Si(21)-C(213)	1,874(10)	C(3B)-C(33B)	1,509(10)

Tabelle 115: Bindungswinkel in ° von Verbindung 9

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
O(3B)-Cs(1)-C(30B)	20,2(3)	C(233)-Si(23)-C(231)	105,6(5)
O(1B)-Cs(1)-C(10B)	20,9(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	109,5(3)
O(1)-Cs(1)-C(10)	19,8(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115,4(3)
O(3)-Cs(1)-C(30)	19,7(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,6(3)
N(1A)-Pb(1A)-Si(1)	93,2(3)	O(1)-C(10)-Cs(1)	48,6(6)
N(1A)-Pb(1A)-Si(2)	96,2(2)	C(10)-O(1)-C(1)	118,9(6)
Si(1)-Pb(1A)-Si(2)	111,84(7)	C(10)-O(1)-Cs(1)	111,6(8)
N(1A)-Pb(1A)-Cs(1)	47,8(2)	C(1)-O(1)-Cs(1)	129,3(6)
Si(1)-Pb(1A)-Cs(1)	107,21(5)	O(1)-C(1)-C(13)	109,3(6)
Si(2)-Pb(1A)-Cs(1)	127,80(5)	O(1)-C(1)-C(12)	107,8(7)
Pb(1A)-N(1A)-Cs(1)	97,5(3)	C(13)-C(1)-C(12)	108,8(8)
N(1B)-Pb(1B)-Si(1)	90,6(9)	O(1)-C(1)-C(11)	107,0(7)
N(1B)-Pb(1B)-Si(2)	93,0(9)	C(13)-C(1)-C(11)	111,2(8)
Si(1)-Pb(1B)-Si(2)	111,46(8)	C(12)-C(1)-C(11)	112,5(8)
N(1B)-Pb(1B)-Cs(1)	55,3(9)	O(1B)-C(10B)-Cs(1)	55,3(10)
Si(1)-Pb(1B)-Cs(1)	108,26(7)	C(10B)-O(1B)-C(1B)	118,9(6)
Si(2)-Pb(1B)-Cs(1)	128,66(7)	C(10B)-O(1B)-Cs(1)	104(1)
Pb(1B)-N(1B)-Cs(1)	90,4(11)	C(1B)-O(1B)-Cs(1)	133,9(12)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	108,7(1)	O(1B)-C(1B)-C(13B)	109,4(7)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106(2)	O(1B)-C(1B)-C(12B)	107,8(7)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	106,4(1)	C(13B)-C(1B)-C(12B)	108,8(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(1B)	130,84(12)	O(1B)-C(1B)-C(11B)	107,0(7)
Si(13)-Si(1)-Pb(1B)	101,9(1)	C(13B)-C(1B)-C(11B)	111,2(8)
Si(12)-Si(1)-Pb(1B)	100,95(11)	C(12B)-C(1B)-C(11B)	112,5(8)
Si(11)-Si(1)-Pb(1A)	107,60(12)	O(2)-C(20)-Cs(1)	46,6(5)
Si(13)-Si(1)-Pb(1A)	126,6(1)	C(20)-O(2)-C(2)	118,8(6)
Si(12)-Si(1)-Pb(1A)	99,72(10)	C(20)-O(2)-Cs(1)	114,3(7)
C(111)-Si(11)-C(113)	105,5(6)	C(2)-O(2)-Cs(1)	126,9(5)
C(111)-Si(11)-C(112)	104,3(5)	O(2)-C(2)-C(23)	109,4(7)
C(113)-Si(11)-C(112)	110,5(8)	O(2)-C(2)-C(22)	107,8(7)
C(111)-Si(11)-Si(1)	113,8(4)	C(23)-C(2)-C(22)	108,8(8)
C(113)-Si(11)-Si(1)	108,2(5)	O(2)-C(2)-C(21)	107,0(7)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,1(5)	C(23)-C(2)-C(21)	111,3(8)
C(122)-Si(12)-C(121)	107,2(6)	C(22)-C(2)-C(21)	112,5(8)
C(122)-Si(12)-C(123)	106,3(5)	C(2)-C(21)-Cs(1)	87,7(6)
C(121)-Si(12)-C(123)	105,6(5)	O(2B)-C(20B)-Cs(1)	50,3(14)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,4(3)	C(20B)-O(2B)-C(2B)	118,9(6)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,8(4)	C(20B)-O(2B)-Cs(1)	110(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	116,0(4)	C(2B)-O(2B)-Cs(1)	121,8(9)
C(132)-Si(13)-C(131)	107,3(6)	O(2B)-C(2B)-C(23B)	109,4(7)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,6(5)	O(2B)-C(2B)-C(22B)	107,8(7)

8. Anhang

C(131)-Si(13)-C(133)	106,5(6)	C(23B)-C(2B)-C(22B)	108,8(8)
C(132)-Si(13)-Si(1)	111,6(4)	O(2B)-C(2B)-C(21B)	107,0(7)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111,5(4)	C(23B)-C(2B)-C(21B)	111,2(8)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,7(4)	C(22B)-C(2B)-C(21B)	112,5(8)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	107,7(1)	C(2B)-C(21B)-Cs(1)	85,4(9)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	106,3(1)	O(3)-C(30)-Cs(1)	48,9(5)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	106,3(1)	C(30)-O(3)-C(3)	118,9(6)
Si(21)-Si(2)-Pb(1A)	113,99(12)	C(30)-O(3)-Cs(1)	111,4(7)
Si(22)-Si(2)-Pb(1A)	125,22(12)	C(3)-O(3)-Cs(1)	129,7(5)
Si(23)-Si(2)-Pb(1A)	94,57(10)	O(3)-C(3)-C(33)	109,4(6)
Si(21)-Si(2)-Pb(1B)	132,38(12)	O(3)-C(3)-C(32)	107,7(7)
Si(22)-Si(2)-Pb(1B)	98,98(11)	C(33)-C(3)-C(32)	108,8(8)
Si(23)-Si(2)-Pb(1B)	102,84(11)	O(3)-C(3)-C(31)	107,0(7)
C(213)-Si(21)-C(211)	105,5(5)	C(33)-C(3)-C(31)	111,2(8)
C(213)-Si(21)-C(212)	108,4(5)	C(32)-C(3)-C(31)	112,6(8)
C(211)-Si(21)-C(212)	105,6(5)	O(3B)-C(30B)-Cs(1)	48,9(8)
C(213)-Si(21)-Si(2)	111,2(4)	C(30B)-O(3B)-C(3B)	118,8(6)
C(211)-Si(21)-Si(2)	113,6(4)	C(30B)-O(3B)-Cs(1)	110,9(10)
C(212)-Si(21)-Si(2)	112,1(4)	C(3B)-O(3B)-Cs(1)	130,2(9)
C(223)-Si(22)-C(222)	109,4(6)	O(3B)-C(3B)-C(33B)	109,4(7)
C(223)-Si(22)-C(221)	107,7(5)	O(3B)-C(3B)-C(32B)	107,8(7)
C(222)-Si(22)-C(221)	106,2(5)	C(33B)-C(3B)-C(32B)	108,8(8)
C(223)-Si(22)-Si(2)	108,7(4)	O(3B)-C(3B)-C(31B)	107,0(7)
C(222)-Si(22)-Si(2)	111,7(4)	C(33B)-C(3B)-C(31B)	111,3(8)
C(221)-Si(22)-Si(2)	113,0(4)	C(32B)-C(3B)-C(31B)	112,5(8)
C(232)-Si(23)-C(233)	108,2(4)	C(3B)-C(31B)-Cs(1)	85,0(8)
C(232)-Si(23)-C(231)	106,1(5)		

Tabelle 116: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **9**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	32(1)	78(1)	73(1)	1(1)	-4(1)	-6(1)
Pb(1A)	24(1)	45(1)	29(1)	1(1)	0(1)	5(1)
N(1A)	36(5)	63(6)	48(5)	-16(6)	11(6)	-14(4)
Pb(1B)	31(1)	45(1)	36(1)	-1(1)	3(1)	-14(1)
Si(1)	30(1)	44(2)	30(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
Si(11)	53(2)	56(2)	67(2)	-11(2)	-3(2)	-7(2)
C(111)	58(8)	68(9)	88(7)	9(6)	-16(6)	-30(7)
C(112)	127(13)	229(19)	77(9)	-84(11)	30(8)	-103(14)
C(113)	71(11)	55(10)	320(20)	37(13)	26(13)	24(8)
Si(12)	40(2)	72(2)	37(1)	-5(2)	6(1)	2(2)
C(121)	48(8)	97(12)	79(8)	-1(7)	24(6)	-15(7)
C(122)	42(7)	113(11)	61(7)	-7(7)	10(5)	9(7)
C(123)	79(9)	135(13)	37(5)	-12(6)	11(6)	13(8)
Si(13)	49(2)	62(2)	51(2)	12(2)	6(2)	13(2)
C(131)	76(11)	92(12)	133(11)	32(9)	28(9)	14(9)
C(132)	40(7)	97(10)	88(8)	19(7)	-10(6)	8(7)
Si(2)	25(1)	46(2)	30(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
Si(21)	31(2)	61(2)	51(2)	0(1)	4(1)	-10(1)
C(211)	54(8)	97(10)	77(7)	12(7)	33(6)	-14(7)
C(212)	63(8)	74(10)	68(7)	1(6)	-15(6)	-14(7)
C(213)	37(6)	113(12)	88(8)	4(8)	-3(6)	-7(7)
Si(22)	41(2)	51(2)	50(2)	-6(1)	2(1)	10(1)
C(221)	60(8)	95(10)	62(7)	-9(6)	10(6)	16(7)

8. Anhang

C(222)	117(12)	82(10)	60(7)	8(6)	6(7)	39(9)
C(223)	77(10)	71(10)	114(10)	-17(8)	7(8)	8(8)
Si(23)	42(2)	58(2)	34(1)	0(1)	-7(1)	-5(1)
C(231)	45(7)	69(9)	69(7)	12(6)	-23(6)	-24(6)
C(232)	50(7)	71(7)	46(5)	11(4)	-12(6)	-1(6)
C(233)	73(8)	97(10)	35(5)	-7(6)	-9(5)	-9(7)
C(10)	160(20)	75(15)	127(16)	26(11)	31(13)	-7(14)
O(1)	88(8)	76(8)	89(8)	-11(6)	-7(6)	12(5)
C(1)	89(12)	69(12)	91(12)	-38(8)	-42(7)	35(8)
C(11)	150(20)	180(20)	210(30)	-131(18)	-137(18)	75(14)
C(12)	131(17)	86(15)	115(14)	-19(9)	-74(12)	25(11)
C(13)	117(16)	160(20)	115(15)	30(12)	14(12)	79(12)
C(20)	51(12)	250(30)	85(13)	64(15)	-10(10)	16(16)
O(2)	34(6)	90(9)	71(7)	17(6)	-6(5)	-4(6)
C(2)	56(12)	140(20)	154(19)	95(14)	10(11)	-3(13)
C(21)	70(13)	200(40)	120(20)	80(20)	-7(12)	5(15)
C(22)	80(20)	720(80)	120(20)	100(30)	49(17)	50(30)
C(23)	300(50)	230(30)	360(40)	180(30)	-140(30)	-200(40)
C(30)	240(30)	68(12)	97(15)	-30(12)	-83(18)	45(18)
O(3)	77(8)	69(7)	48(6)	-4(5)	-12(5)	10(6)
C(3)	52(9)	42(9)	84(11)	6(7)	18(8)	-18(8)
C(31)	52(10)	270(30)	78(14)	15(14)	-12(10)	-56(14)
C(32)	125(18)	72(12)	74(12)	14(9)	6(13)	1(12)
C(33)	40(9)	76(13)	47(7)	-18(7)	-11(6)	12(8)

Tabelle 117: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **9** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	25346	2549	-1358	107	
H(11B)	24894	2883	-1987	107	
H(11C)	25240	3396	-1425	107	
H(11D)	23549	3028	-3	216	
H(11E)	24513	2680	-88	216	
H(11F)	24378	3518	-197	216	
H(11G)	22602	3643	-1287	221	
H(11H)	23495	4095	-1382	221	
H(11I)	23150	3581	-1944	221	
H(12A)	21616	649	-550	113	
H(12B)	20673	1035	-481	113	
H(12C)	21071	872	-1179	113	
H(12D)	21271	3017	-1104	108	
H(12E)	20849	2396	-1536	108	
H(12F)	20451	2560	-838	108	
H(12G)	22312	1818	351	125	
H(12H)	22134	2635	169	125	
H(12I)	21319	2124	349	125	
H(13A)	22839	-50	-1054	151	
H(13B)	23527	-49	-1641	151	
H(13C)	23804	-396	-968	151	
H(13D)	25363	1376	-1002	113	
H(13E)	25435	527	-933	113	
H(13F)	25157	875	-1607	113	
H(21A)	24736	2551	-4730	114	

8. Anhang

H(21B)	25701	2768	-4472	114	
H(21C)	25465	1947	-4595	114	
H(21D)	23975	3407	-3597	102	
H(21E)	24352	3259	-2890	102	
H(21F)	24990	3584	-3431	102	
H(21G)	26292	2409	-3168	119	
H(21H)	26035	1588	-3269	119	
H(21I)	25657	2016	-2662	119	
H(22A)	25517	617	-4255	108	
H(22B)	25245	-204	-4335	108	
H(22C)	24694	402	-4703	108	
H(22D)	25403	420	-2810	130	
H(22E)	24528	84	-2495	130	
H(22F)	25151	-396	-2945	130	
H(22G)	22975	-127	-4098	131	
H(22H)	23561	-752	-3790	131	
H(22I)	22938	-273	-3341	131	
H(23A)	21724	683	-4204	92	
H(23B)	21317	1362	-3842	92	
H(23C)	21220	1289	-4606	92	
H(23D)	22178	2831	-3990	83	
H(23E)	22941	2941	-4516	83	
H(23F)	21956	2734	-4737	83	
H(23G)	23306	888	-5140	103	
H(23H)	22693	1467	-5489	103	
H(23I)	23678	1675	-5268	103	
H(1A1)	22053	524	-2212	73	0,79064
H(1A2)	21745	595	-2888	73	0,79064
H(10A)	19531	3583	-3299	183	0,75986
H(10B)	20160	2895	-3327	183	0,75986
H(10C)	20314	3489	-2785	183	0,75986
H(11J)	18591	4108	-1670	273	0,75986
H(11K)	19421	3583	-1578	273	0,75986
H(11L)	19414	4145	-2157	273	0,75986
H(12J)	17547	3889	-2638	166	0,75986
H(12K)	18393	3937	-3102	166	0,75986
H(12L)	17773	3243	-3114	166	0,75986
H(13G)	17558	3038	-1722	197	0,75986
H(13H)	17769	2413	-2224	197	0,75986
H(13I)	18401	2532	-1614	197	0,75986
H(20A)	18608	1911	-4355	203	0,7067
H(20B)	18686	2208	-3636	203	0,7067
H(20C)	17794	1820	-3867	203	0,7067
H(21J)	17509	57	-4446	198	0,7067
H(21K)	17365	411	-3754	198	0,7067
H(21L)	17386	903	-4383	198	0,7067
H(22J)	18976	-499	-4033	135	0,7067
H(22K)	19702	21	-3723	135	0,7067
H(22L)	18793	-135	-3349	135	0,7067
H(23J)	18978	249	-5020	81	0,7067

8. Anhang

H(23K)	18823	1091	-4961	81	0,7067
H(23L)	19716	741	-4688	81	0,7067
H(30A)	17376	466	-2647	193	0,68324
H(30B)	17443	1260	-2366	193	0,68324
H(30C)	16929	656	-1970	193	0,68324
H(31A)	19148	-442	-891	197	0,68324
H(31B)	19488	-252	-1600	197	0,68324
H(31C)	19391	364	-1072	197	0,68324
H(32A)	17576	-22	-559	456	0,68324
H(32B)	17860	775	-743	456	0,68324
H(32C)	17005	421	-1071	456	0,68324
H(33A)	17750	-991	-1363	445	0,68324
H(33B)	17162	-528	-1850	445	0,68324
H(33C)	18122	-808	-2065	445	0,68324
H(20D)	19661	303	-974	271	0,31676
H(20E)	19748	-413	-1389	271	0,31676
H(20F)	18967	-334	-872	271	0,31676
H(21M)	16803	719	-2024	174	0,31676
H(21N)	17722	1119	-2166	174	0,31676
H(21O)	17530	354	-2479	174	0,31676
H(22M)	16838	-401	-1298	97	0,31676
H(22N)	17559	-742	-1774	97	0,31676
H(22O)	17778	-660	-1024	97	0,31676
H(23M)	17108	796	-825	137	0,31676
H(23N)	18034	502	-554	137	0,31676
H(23O)	18012	1209	-985	137	0,31676
H(30D)	18861	-358	-3893	117	0,2933
H(30E)	18496	-239	-3178	117	0,2933
H(30F)	19543	-278	-3307	117	0,2933
H(31D)	18377	1922	-4474	116	0,2933
H(31E)	18283	1846	-3710	116	0,2933
H(31F)	19247	1864	-4035	116	0,2933
H(32D)	17401	795	-4608	101	0,2933
H(32E)	17697	83	-4241	101	0,2933
H(32F)	17325	749	-3841	101	0,2933
H(33D)	18891	848	-5120	260	0,2933
H(33E)	19763	818	-4681	260	0,2933
H(33F)	19142	129	-4748	260	0,2933
H(10D)	17942	3017	-1537	108	0,24014
H(10E)	18758	2520	-1331	108	0,24014
H(10F)	17913	2178	-1681	108	0,24014
H(11M)	19482	3925	-3190	636	0,24014
H(11N)	20011	3311	-2816	636	0,24014
H(11O)	19287	3104	-3348	636	0,24014
H(12M)	18953	4422	-2094	161	0,24014
H(12N)	18459	3888	-1611	161	0,24014
H(12O)	19500	3799	-1747	161	0,24014
H(13J)	17848	4114	-2938	184	0,24014
H(13K)	17676	3295	-3115	184	0,24014
H(13L)	17375	3598	-2429	184	0,24014

8. Anhang

H(1B1)	21660	2489	-2290	78	0,20936
H(1B2)	22053	2522	-2945	78	0,20936

8.2.11 Kristallstrukturdaten von ClSn(H)Hyp₂ (10)

Tabelle 118: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 10

Summenformel	C ₁₈ H ₅₅ ClSi ₈ Sn	
Molekulargewicht	650,48 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 15,8477(10) Å	α = 90°
	b = 9,9525(6) Å	β = 90,217(2)°
	c = 46,709(3) Å	γ = 90°
Volumen	7367,0(8) Å ³	
Formeleinheit	8	
berechnete Dichte	1,173 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1,033 mm ⁻¹	
F(000)	2736	
Kristallgröße	0,39 x 0,25 x 0,15 mm	
Messbereich	2,42° ≤ θ ≤ 29,61°	
Messbereich des reziproken Raums	-21 ≤ h ≤ 21; -13 ≤ k ≤ 13; -64 ≤ l ≤ 63	
beobachtete Reflexe / unabhängig	89505 / 10274 [R(int) = 0,0479]	
Vollständigkeit bis θ = 29,61°	99,4 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	10274 / 9 / 297	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	1,251	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0443, wR2 = 0,0833	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0520, wR2 = 0,0849	
Max. /min. Restelektronendichte	0,549 e/Å ³ und -1,435 e/Å ³	

Tabelle 119: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) von

8. Anhang

Verbindung **10** sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	3338(1)	3928(1)	1726(1)	21(1)	
Si(11)	3743(1)	1669(1)	1798(1)	28(1)	
Si(12)	4517(1)	5362(1)	1755(1)	30(1)	
Si(13)	2331(1)	4590(1)	2069(1)	29(1)	
C(111)	4593(2)	1238(4)	1536(1)	50(1)	
C(112)	2813(2)	525(3)	1747(1)	44(1)	
C(113)	4161(2)	1406(4)	2172(1)	49(1)	
C(121)	4166(2)	7137(3)	1824(1)	50(1)	
C(122)	5213(2)	4797(4)	2058(1)	58(1)	
C(123)	5143(3)	5300(5)	1420(1)	61(1)	
C(131)	1822(2)	6229(4)	1973(1)	50(1)	
C(132)	2900(3)	4792(5)	2420(1)	61(1)	
C(133)	1486(3)	3307(5)	2115(1)	62(1)	
Si(2)	2640(1)	5289(1)	767(1)	21(1)	
Si(21)	3763(1)	4617(1)	470(1)	31(1)	
Si(22)	1348(1)	4751(1)	539(1)	29(1)	
Si(23)	2682(1)	7586(1)	883(1)	26(1)	
C(211)	4795(2)	4506(4)	663(1)	47(1)	
C(212)	3873(2)	5910(5)	180(1)	59(1)	
C(213)	3542(3)	2937(4)	307(1)	59(1)	
C(221)	1395(2)	5333(4)	157(1)	50(1)	
C(222)	1140(2)	2894(3)	542(1)	44(1)	
C(223)	448(2)	5635(4)	718(1)	48(1)	
C(231)	2328(3)	8603(3)	568(1)	50(1)	
C(232)	3778(2)	8123(4)	983(1)	48(1)	
C(233)	1955(2)	7900(4)	1188(1)	51(1)	
Sn(1A)	2674(3)	3800(5)	1217(2)	22(1)	0,5466
Cl(1A)	1215(1)	3572(2)	1338(1)	44(1)	0,5466
Sn(1B)	2565(4)	3898(5)	1237(2)	25(1)	0,4534
Cl(1B)	2838(2)	1731(2)	1034(1)	70(1)	0,4534

Tabelle 120: Bindungslängen in Å von Verbindung **10**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Sn(1A)-Cl(1A)	2,395(5)	C(132)-H(13D)	0,9800
Sn(1A)-Si(1)	2,602(7)	C(132)-H(13E)	0,9800
Sn(1A)-Si(2)	2,572(7)	C(132)-H(13F)	0,9800
Sn(1A)-H(1A)	1,72(7)	C(133)-H(13G)	0,9800
Sn(1A)-H(1B)	1,90(7)	C(133)-H(13H)	0,9800
Sn(1B)-Cl(1B)	2,395(5)	C(133)-H(13I)	0,9800
Sn(1B)-Si(1)	2,589(8)	Si(2)-Si(23)	2,3505(11)
Sn(1B)-Si(2)	2,599(8)	Si(2)-Si(21)	2,3565(11)
Sn(1B)-H(1A)	1,87(7)	Si(2)-Si(22)	2,3654(11)
Sn(1B)-H(1B)	1,73(7)	Si(21)-C(211)	1,867(3)
Cl(1A)-H(1B)	0,52(8)	Si(21)-C(212)	1,877(4)
Cl(1B)-H(1A)	0,57(7)	Si(21)-C(213)	1,870(4)
Si(1)-Si(11)	2,3619(11)	C(211)-H(21A)	0,9800
Si(1)-Si(12)	2,3555(11)	C(211)-H(21B)	0,9800
Si(1)-Si(13)	2,3573(11)	C(211)-H(21C)	0,9800
Si(11)-C(111)	1,872(3)	C(212)-H(21D)	0,9800

8. Anhang

Si(11)-C(112)	1,876(3)	C(212)-H(21E)	0,9800
Si(11)-C(113)	1,883(3)	C(212)-H(21F)	0,9800
C(111)-H(11A)	0,9800	C(213)-H(21G)	0,9800
C(111)-H(11B)	0,9800	C(213)-H(21H)	0,9800
C(111)-H(11C)	0,9800	C(213)-H(21I)	0,9800
C(112)-H(11D)	0,9800	Si(22)-C(221)	1,878(3)
C(112)-H(11E)	0,9800	Si(22)-C(222)	1,877(3)
C(112)-H(11F)	0,9800	Si(22)-C(223)	1,875(4)
C(113)-H(11G)	0,9800	C(221)-H(22A)	0,9800
C(113)-H(11H)	0,9800	C(221)-H(22B)	0,9800
C(113)-H(11I)	0,9800	C(221)-H(22C)	0,9800
Si(12)-C(121)	1,880(3)	C(222)-H(22D)	0,9800
Si(12)-C(122)	1,876(4)	C(222)-H(22E)	0,9800
Si(12)-C(123)	1,857(4)	C(222)-H(22F)	0,9800
C(121)-H(12A)	0,9800	C(223)-H(22G)	0,9800
C(121)-H(12B)	0,9800	C(223)-H(22H)	0,9800
C(121)-H(12C)	0,9800	C(223)-H(22I)	0,9800
C(122)-H(12D)	0,9800	Si(23)-C(231)	1,873(4)
C(122)-H(12E)	0,9800	Si(23)-C(232)	1,874(3)
C(122)-H(12F)	0,9800	Si(23)-C(233)	1,862(4)
C(123)-H(12G)	0,9800	C(231)-H(23A)	0,9800
C(123)-H(12H)	0,9800	C(231)-H(23B)	0,9800
C(123)-H(12I)	0,9800	C(231)-H(23C)	0,9800
Si(13)-C(131)	1,874(4)	C(232)-H(23D)	0,9800
Si(13)-C(132)	1,878(4)	C(232)-H(23E)	0,9800
Si(13)-C(133)	1,863(4)	C(232)-H(23F)	0,9800
C(131)-H(13A)	0,9800	C(233)-H(23G)	0,9800
C(131)-H(13B)	0,9800	C(233)-H(23H)	0,9800
C(131)-H(13C)	0,9800	C(233)-H(23I)	0,9800

Tabelle 121: Bindungswinkel in ° von Verbindung **10**

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Cl(1A)-Sn(1A)-Si(2)	103,3(2)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,1(1)
Cl(1A)-Sn(1A)-Si(1)	100,1(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,90(12)
Si(2)-Sn(1A)-Si(1)	136,6(2)	C(132)-Si(13)-Si(1)	107,3(1)
Cl(1A)-Sn(1A)-H(1A)	95(3)	Si(13)-C(131)-H(13A)	109,5
Si(2)-Sn(1A)-H(1A)	97(3)	Si(13)-C(131)-H(13B)	109,5
Si(1)-Sn(1A)-H(1A)	117(3)	H(13A)-C(131)-H(13B)	109,5
Cl(1A)-Sn(1A)-H(1B)	4(4)	Si(13)-C(131)-H(13C)	109,5
Si(2)-Sn(1A)-H(1B)	108(4)	H(13A)-C(131)-H(13C)	109,5
Si(1)-Sn(1A)-H(1B)	97(3)	H(13B)-C(131)-H(13C)	109,5
H(1A)-Sn(1A)-H(1B)	94(5)	Si(13)-C(132)-H(13D)	109,5
Sn(1A)-Cl(1A)-H(1B)	16(10)	Si(13)-C(132)-H(13E)	109,5
Cl(1B)-Sn(1B)-Si(1)	105,8(3)	H(13D)-C(132)-H(13E)	109,5
Cl(1B)-Sn(1B)-Si(2)	97,9(3)	Si(13)-C(132)-H(13F)	109,5
Si(1)-Sn(1B)-Si(2)	135,8(2)	H(13D)-C(132)-H(13F)	109,5
Cl(1B)-Sn(1B)-H(1A)	6(3)	H(13E)-C(132)-H(13F)	109,5
Si(1)-Sn(1B)-H(1A)	112(3)	Si(13)-C(133)-H(13G)	109,5
Si(2)-Sn(1B)-H(1A)	92(3)	Si(13)-C(133)-H(13H)	109,5
Cl(1B)-Sn(1B)-H(1B)	95(3)	H(13G)-C(133)-H(13H)	109,5
Si(1)-Sn(1B)-H(1B)	102(4)	Si(13)-C(133)-H(13I)	109,5
Si(2)-Sn(1B)-H(1B)	113(4)	H(13G)-C(133)-H(13I)	109,5
H(1A)-Sn(1B)-H(1B)	95(5)	H(13H)-C(133)-H(13I)	109,5
Sn(1B)-Cl(1B)-H(1A)	21(9)	C(211)-Si(21)-C(213)	107,8(2)

8. Anhang

Si(12)-Si(1)-Si(13)	109,34(4)	C(211)-Si(21)-C(212)	107,7(2)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	110,70(4)	C(213)-Si(21)-C(212)	109,7(2)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	110,77(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113,25(12)
Si(12)-Si(1)-Sn(1B)	115,5(1)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,7(1)
Si(13)-Si(1)-Sn(1B)	106,5(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	107,6(1)
Si(11)-Si(1)-Sn(1B)	104(1)	Si(21)-C(211)-H(21A)	109,5
Si(12)-Si(1)-Sn(1A)	113,55(11)	Si(21)-C(211)-H(21B)	109,5
Si(13)-Si(1)-Sn(1A)	111,25(12)	H(21A)-C(211)-H(21B)	109,5
Si(11)-Si(1)-Sn(1A)	101,02(11)	Si(21)-C(211)-H(21C)	109,5
Sn(1B)-Si(1)-Sn(1A)	4,9(3)	H(21A)-C(211)-H(21C)	109,5
Si(23)-Si(2)-Si(21)	113,05(4)	H(21B)-C(211)-H(21C)	109,5
Si(23)-Si(2)-Si(22)	110,38(4)	Si(21)-C(212)-H(21D)	109,5
Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,96(4)	Si(21)-C(212)-H(21E)	109,5
Si(23)-Si(2)-Sn(1A)	111,76(10)	H(21D)-C(212)-H(21E)	109,5
Si(21)-Si(2)-Sn(1A)	107,65(12)	Si(21)-C(212)-H(21F)	109,5
Si(22)-Si(2)-Sn(1A)	104,65(11)	H(21D)-C(212)-H(21F)	109,5
Si(23)-Si(2)-Sn(1B)	108,88(12)	H(21E)-C(212)-H(21F)	109,5
Si(21)-Si(2)-Sn(1B)	112,5(2)	Si(21)-C(213)-H(21G)	109,5
Si(22)-Si(2)-Sn(1B)	102,6(1)	Si(21)-C(213)-H(21H)	109,5
Sn(1A)-Si(2)-Sn(1B)	4,9(3)	H(21G)-C(213)-H(21H)	109,5
C(111)-Si(11)-C(112)	110,2(2)	Si(21)-C(213)-H(21I)	109,5
C(111)-Si(11)-C(113)	108,8(2)	H(21G)-C(213)-H(21I)	109,5
C(112)-Si(11)-C(113)	107,9(2)	H(21H)-C(213)-H(21I)	109,5
C(111)-Si(11)-Si(1)	108,8(1)	C(223)-Si(22)-C(222)	108,9(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,25(12)	C(223)-Si(22)-C(221)	108,2(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,9(1)	C(222)-Si(22)-C(221)	108,5(2)
Si(11)-C(111)-H(11A)	109,5	C(223)-Si(22)-Si(2)	110,56(12)
Si(11)-C(111)-H(11B)	109,5	C(222)-Si(22)-Si(2)	111,83(12)
H(11A)-C(111)-H(11B)	109,5	C(221)-Si(22)-Si(2)	108,74(12)
Si(11)-C(111)-H(11C)	109,5	Si(22)-C(221)-H(22A)	109,5
H(11A)-C(111)-H(11C)	109,5	Si(22)-C(221)-H(22B)	109,5
H(11B)-C(111)-H(11C)	109,5	H(22A)-C(221)-H(22B)	109,5
Si(11)-C(112)-H(11D)	109,5	Si(22)-C(221)-H(22C)	109,5
Si(11)-C(112)-H(11E)	109,5	H(22A)-C(221)-H(22C)	109,5
H(11D)-C(112)-H(11E)	109,5	H(22B)-C(221)-H(22C)	109,5
Si(11)-C(112)-H(11F)	109,5	Si(22)-C(222)-H(22D)	109,5
H(11D)-C(112)-H(11F)	109,5	Si(22)-C(222)-H(22E)	109,5
H(11E)-C(112)-H(11F)	109,5	H(22D)-C(222)-H(22E)	109,5
Si(11)-C(113)-H(11G)	109,5	Si(22)-C(222)-H(22F)	109,5
Si(11)-C(113)-H(11H)	109,5	H(22D)-C(222)-H(22F)	109,5
H(11G)-C(113)-H(11H)	109,5	H(22E)-C(222)-H(22F)	109,5
Si(11)-C(113)-H(11I)	109,5	Si(22)-C(223)-H(22G)	109,5
H(11G)-C(113)-H(11I)	109,5	Si(22)-C(223)-H(22H)	109,5
H(11H)-C(113)-H(11I)	109,5	H(22G)-C(223)-H(22H)	109,5
C(123)-Si(12)-C(122)	108,2(2)	Si(22)-C(223)-H(22I)	109,5
C(123)-Si(12)-C(121)	109,5(2)	H(22G)-C(223)-H(22I)	109,5
C(122)-Si(12)-C(121)	109,1(2)	H(22H)-C(223)-H(22I)	109,5
C(123)-Si(12)-Si(1)	111(2)	C(233)-Si(23)-C(231)	109,1(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	109(1)	C(233)-Si(23)-C(232)	109,7(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,11(12)	C(231)-Si(23)-C(232)	108,4(2)

8. Anhang

Si(12)-C(121)-H(12A)	109,5	C(233)-Si(23)-Si(2)	108,9(1)
Si(12)-C(121)-H(12B)	109,5	C(231)-Si(23)-Si(2)	109,58(12)
H(12A)-C(121)-H(12B)	109,5	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,14(12)
Si(12)-C(121)-H(12C)	109,5	Si(23)-C(231)-H(23A)	109,5
H(12A)-C(121)-H(12C)	109,5	Si(23)-C(231)-H(23B)	109,5
H(12B)-C(121)-H(12C)	109,5	H(23A)-C(231)-H(23B)	109,5
Si(12)-C(122)-H(12D)	109,5	Si(23)-C(231)-H(23C)	109,5
Si(12)-C(122)-H(12E)	109,5	H(23A)-C(231)-H(23C)	109,5
H(12D)-C(122)-H(12E)	109,5	H(23B)-C(231)-H(23C)	109,5
Si(12)-C(122)-H(12F)	109,5	Si(23)-C(232)-H(23D)	109,5
H(12D)-C(122)-H(12F)	109,5	Si(23)-C(232)-H(23E)	109,5
H(12E)-C(122)-H(12F)	109,5	H(23D)-C(232)-H(23E)	109,5
Si(12)-C(123)-H(12G)	109,5	Si(23)-C(232)-H(23F)	109,5
Si(12)-C(123)-H(12H)	109,5	H(23D)-C(232)-H(23F)	109,5
H(12G)-C(123)-H(12H)	109,5	H(23E)-C(232)-H(23F)	109,5
Si(12)-C(123)-H(12I)	109,5	Si(23)-C(233)-H(23G)	109,5
H(12G)-C(123)-H(12I)	109,5	Si(23)-C(233)-H(23H)	109,5
H(12H)-C(123)-H(12I)	109,5	H(23G)-C(233)-H(23H)	109,5
C(133)-Si(13)-C(131)	108,4(2)	Si(23)-C(233)-H(23I)	109,5
C(133)-Si(13)-C(132)	108,4(2)	H(23G)-C(233)-H(23I)	109,5
C(131)-Si(13)-C(132)	108,7(2)	H(23H)-C(233)-H(23I)	109,5

Tabelle 122: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **10**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1A)	27(1)	23(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
Cl(1A)	26(1)	69(1)	35(1)	9(1)	-1(1)	-15(1)
Sn(1B)	32(2)	24(1)	19(1)	2(1)	-3(1)	-6(1)
Cl(1B)	144(3)	24(1)	39(1)	-8(1)	-32(1)	17(1)
Si(1)	21(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
Si(2)	22(1)	21(1)	19(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
Si(11)	30(1)	24(1)	28(1)	2(1)	-3(1)	3(1)
C(111)	47(2)	43(2)	59(2)	-1(2)	11(2)	18(2)
C(112)	49(2)	26(2)	58(2)	-1(2)	-7(2)	-7(2)
C(113)	53(2)	49(2)	45(2)	18(2)	-14(2)	-1(2)
Si(12)	24(1)	28(1)	37(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
C(121)	43(2)	28(2)	79(3)	-9(2)	-1(2)	-1(2)
C(122)	46(2)	58(2)	70(3)	16(2)	-32(2)	-16(2)
C(123)	49(2)	62(3)	72(3)	7(2)	23(2)	0(2)
Si(13)	26(1)	38(1)	23(1)	-4(1)	0(1)	4(1)
C(131)	45(2)	53(2)	53(2)	0(2)	8(2)	17(2)
C(132)	57(2)	96(3)	31(2)	-20(2)	-6(2)	25(2)
C(133)	50(2)	65(3)	70(3)	2(2)	23(2)	-14(2)
Si(21)	30(1)	39(1)	24(1)	0(1)	4(1)	7(1)
C(211)	33(2)	55(2)	54(2)	4(2)	2(2)	11(2)
C(212)	48(2)	86(3)	43(2)	28(2)	16(2)	14(2)
C(213)	62(3)	62(3)	55(2)	-29(2)	7(2)	8(2)
Si(22)	28(1)	30(1)	28(1)	4(1)	-5(1)	-4(1)
C(221)	58(2)	58(2)	32(2)	10(2)	-16(2)	-12(2)
C(222)	46(2)	38(2)	48(2)	-4(2)	-6(2)	-14(2)
C(223)	25(2)	50(2)	70(3)	3(2)	-1(2)	3(2)
Si(23)	28(1)	20(1)	31(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(231)	61(2)	32(2)	56(2)	12(2)	-5(2)	6(2)
C(232)	38(2)	39(2)	68(3)	-1(2)	-9(2)	-10(2)
C(233)	57(2)	47(2)	50(2)	-17(2)	15(2)	-2(2)

8. Anhang

Tabelle 123: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **10** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	4757	296	1561	74	
H(11B)	5083	1817	1569	74	
H(11C)	4382	1377	1341	74	
H(11D)	2583	644	1553	66	
H(11E)	2379	745	1888	66	
H(11F)	2992	-409	1772	66	
H(11G)	4287	452	2201	73	
H(11H)	3737	1696	2310	73	
H(11I)	4678	1934	2198	73	
H(12A)	4653	7741	1812	75	
H(12B)	3918	7198	2015	75	
H(12C)	3745	7398	1680	75	
H(12D)	5438	3902	2015	87	
H(12E)	4883	4760	2235	87	
H(12F)	5680	5432	2081	87	
H(12G)	5626	5911	1436	91	
H(12H)	4787	5574	1258	91	
H(12I)	5346	4382	1389	91	
H(13A)	1421	6483	2123	75	
H(13B)	1522	6136	1790	75	
H(13C)	2256	6925	1955	75	
H(13D)	2492	5007	2570	92	
H(13E)	3312	5522	2404	92	
H(13F)	3192	3954	2468	92	
H(13G)	1734	2474	2189	92	
H(13H)	1214	3132	1930	92	
H(13I)	1066	3642	2251	92	
H(21A)	4754	3841	817	71	
H(21B)	4935	5385	745	71	
H(21C)	5236	4236	528	71	
H(21D)	4323	5640	49	89	
H(21E)	4014	6781	266	89	
H(21F)	3340	5986	75	89	
H(21G)	4033	2644	196	89	
H(21H)	3050	3004	180	89	
H(21I)	3428	2283	459	89	
H(22A)	1837	4837	56	74	
H(22B)	1522	6296	151	74	
H(22C)	849	5168	63	74	
H(22D)	631	2702	429	66	
H(22E)	1058	2592	739	66	
H(22F)	1622	2420	458	66	
H(22G)	-77	5436	615	73	
H(22H)	550	6606	716	73	
H(22I)	402	5323	916	73	
H(23A)	1770	8294	505	74	

8. Anhang

H(23B)	2732	8494	411	74	
H(23C)	2297	9553	622	74	
H(23D)	4157	7969	821	73	
H(23E)	3973	7601	1148	73	
H(23F)	3777	9081	1032	73	
H(23G)	1924	8867	1226	77	
H(23H)	2166	7436	1359	77	
H(23I)	1391	7561	1140	77	
H(1A)	2730(50)	2280(80)	1040(20)	80(30)	0,5466
H(1B)	1540(50)	3530(80)	1340(20)	80(30)	0,4534

8.2.12 Kristallstrukturdaten von MeSnHyp₂NH₂ (11)

Tabelle 124: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 11

Summenformel	C ₁₉ H ₅₉ NSi ₈ Sn	
Molekulargewicht	645,08 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 15,7685(6) Å	α = 90°
	b = 10,0070(4) Å	β = 90,6831(14)°
	c = 47,0754(19) Å	γ = 90°
Volumen	7427,8(5) Å ³	
Formeleinheit	8	
berechnete Dichte	1,154 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,955 mm ⁻¹	
F(000)	2736	
Messbereich	2,411° ≤ θ ≤ 27,909°	
Messbereich des reziproken Raums	-20 ≤ h ≤ 20; -13 ≤ k ≤ 13; -61 ≤ l ≤ 60	
beobachtete Reflexe / unabhängig	35183 / 8882 [R(int) = 0,0426]	
Vollständigkeit bis θ = 25,242°	99,9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	8882 / 0 / 299	
Anpassungsgüte (GOF) an F²	1,245	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0417, wR2 = 0,0841	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0489, wR2 = 0,0859	
Max. /min. Restelektronendichte	0,651 e/Å ³ und -1,255 e/Å ³	

8. Anhang

Tabelle 125: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **11** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Si(1)	3313(1)	6118(1)	6718(1)	23(1)	
Si(11)	3711(1)	8347(1)	6813(1)	29(1)	
Si(12)	4514(1)	4730(1)	6743(1)	30(1)	
Si(13)	2348(1)	5399(1)	7064(1)	31(1)	
C(111)	4132(2)	8543(3)	7187(1)	54(1)	
C(112)	4569(2)	8861(3)	6563(1)	50(1)	
C(113)	2776(2)	9499(3)	6771(1)	44(1)	
C(121)	5219(2)	5244(3)	7049(1)	54(1)	
C(122)	4188(2)	2947(3)	6796(1)	47(1)	
C(123)	5137(2)	4867(3)	6412(1)	58(1)	
C(131)	1835(2)	3770(3)	6967(1)	49(1)	
C(132)	2951(2)	5154(4)	7408(1)	61(1)	
C(133)	1487(2)	6641(3)	7129(1)	60(1)	
Si(2)	2646(1)	4780(1)	5771(1)	22(1)	
Si(21)	2705(1)	2495(1)	5883(1)	27(1)	
Si(22)	1353(1)	5229(1)	5530(1)	31(1)	
Si(23)	3757(1)	5400(1)	5469(1)	31(1)	
C(211)	3816(2)	1962(3)	5973(1)	45(1)	
C(212)	2335(2)	1474(3)	5571(1)	48(1)	
C(213)	1996(2)	2170(3)	6189(1)	48(1)	
C(221)	1105(2)	7058(3)	5517(1)	44(1)	
C(222)	1406(2)	4624(3)	5152(1)	49(1)	
C(223)	444(2)	4353(3)	5706(1)	49(1)	
C(231)	4810(2)	5500(3)	5653(1)	45(1)	
C(232)	3546(2)	7066(3)	5301(1)	57(1)	
C(233)	3850(2)	4101(3)	5180(1)	55(1)	
Sn(1)	2568(1)	6284(1)	6221(1)	23(1)	
C(1)	2965(3)	8116(5)	6048(1)	43(2)	0,51082
N(1)	1303(3)	6626(4)	6324(1)	34(1)	0,51082
C(2)	1253(3)	6274(6)	6338(1)	35(1)	0,48918
N(2)	2700(3)	8233(4)	6066(1)	36(1)	0,48918

Tabelle 126: Bindungslängen in Å von Verbindung **11**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
C(1)-Sn(1)	2,103(6)	Si(13)-C(131)	1,873(3)
N(1)-Sn(1)	2,086(4)	Si(13)-C(132)	1,882(3)
Sn(1)-Si(1)	2,6081(6)	Si(13)-C(133)	1,868(3)
Sn(1)-Si(2)	2,6028(6)	Si(2)-Si(21)	2,3475(8)
C(2)-Sn(1)	2,151(5)	Si(2)-Si(22)	2,3652(8)
N(2)-Sn(1)	2,095(4)	Si(2)-Si(23)	2,3537(8)
Si(1)-Si(11)	2,3597(8)	Si(21)-C(211)	1,876(2)
Si(1)-Si(12)	2,3511(8)	Si(21)-C(212)	1,876(3)
Si(1)-Si(13)	2,3570(8)	Si(21)-C(213)	1,864(3)
Si(11)-C(111)	1,885(3)	Si(22)-C(221)	1,872(3)
Si(11)-C(112)	1,878(3)	Si(22)-C(222)	1,880(3)
Si(11)-C(113)	1,879(3)	Si(22)-C(223)	1,882(3)
Si(12)-C(121)	1,880(3)	Si(23)-C(231)	1,866(2)

8. Anhang

Si(12)-C(122)	1,874(3)	Si(23)-C(232)	1,873(3)
Si(12)-C(123)	1,858(3)	Si(23)-C(233)	1,887(3)

Tabelle 127: Bindungswinkel in ° von Verbindung 11

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
N(1)-Sn(1)-C(1)	103,7(2)	C(133)-Si(13)-C(132)	107,8(2)
N(2)-Sn(1)-C(2)	101,2(2)	C(131)-Si(13)-C(132)	108(2)
N(1)-Sn(1)-Si(2)	109,78(12)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,75(10)
N(2)-Sn(1)-Si(2)	104,35(12)	C(131)-Si(13)-Si(1)	112,19(9)
C(1)-Sn(1)-Si(2)	99,9(2)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108,09(9)
C(2)-Sn(1)-Si(2)	105,1(2)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	111,34(3)
N(1)-Sn(1)-Si(1)	102,95(12)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	108,90(3)
N(2)-Sn(1)-Si(1)	109,11(12)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	107,62(3)
C(1)-Sn(1)-Si(1)	105,6(2)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	112,56(3)
C(2)-Sn(1)-Si(1)	101,3(2)	Si(23)-Si(2)-Sn(1)	112,51(3)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	131,84(2)	Si(22)-Si(2)-Sn(1)	103,43(3)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	108,09(3)	C(213)-Si(21)-C(211)	110(1)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	109,67(3)	C(213)-Si(21)-C(212)	109,1(1)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	109,20(3)	C(211)-Si(21)-C(212)	107,7(1)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	115,97(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	108,68(9)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	110,62(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111,24(9)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	103,09(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,17(9)
C(112)-Si(11)-C(113)	109,6(1)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,3(1)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,0(1)	C(221)-Si(22)-C(223)	108,02(12)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,7(1)	C(222)-Si(22)-C(223)	108,0(1)
C(112)-Si(11)-Si(1)	109,34(9)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,32(9)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110,66(9)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,20(9)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,48(10)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110,86(9)
C(123)-Si(12)-C(122)	109,3(1)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,5(1)
C(123)-Si(12)-C(121)	108(1)	C(231)-Si(23)-C(233)	107,2(1)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,6(1)	C(232)-Si(23)-C(233)	108,9(1)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,29(10)	C(231)-Si(23)-Si(2)	113,43(9)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110,30(8)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,10(10)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,28(9)	C(233)-Si(23)-Si(2)	108,60(9)
C(133)-Si(13)-C(131)	107,8(1)		

Tabelle 128: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 11

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	42(3)	29(3)	58(3)	-8(2)	-9(2)	-4(2)
N(1)	32(2)	34(2)	35(2)	-1(2)	-5(2)	5(2)
C(2)	30(2)	38(3)	38(3)	-1(2)	8(2)	0(2)
N(2)	57(3)	22(2)	30(2)	-2(2)	-4(2)	-5(2)
Sn(1)	27(1)	20(1)	21(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
Si(1)	23(1)	23(1)	22(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
Si(11)	31(1)	24(1)	33(1)	-4(1)	-4(1)	-2(1)
C(111)	64(2)	50(2)	47(1)	-20(1)	-18(1)	0(1)
C(112)	44(1)	38(1)	68(2)	0(1)	6(1)	-12(1)
C(113)	51(1)	29(1)	53(2)	-2(1)	-3(1)	7(1)
Si(12)	24(1)	29(1)	37(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
C(121)	40(1)	55(2)	67(2)	-8(2)	-25(1)	11(1)

8. Anhang

C(122)	39(1)	32(1)	69(2)	4(1)	-1(1)	8(1)
C(123)	50(1)	58(2)	67(2)	-4(2)	21(1)	1(1)
Si(13)	29(1)	39(1)	25(1)	5(1)	1(1)	-4(1)
C(131)	44(1)	52(2)	50(1)	3(1)	6(1)	-16(1)
C(132)	56(2)	95(2)	33(1)	20(2)	-5(1)	-18(2)
Si(2)	23(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
Si(21)	29(1)	22(1)	31(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(211)	38(1)	35(1)	63(2)	2(1)	-4(1)	10(1)
C(212)	57(2)	34(1)	52(2)	-12(1)	-6(1)	-7(1)
C(213)	50(1)	45(2)	50(2)	13(1)	12(1)	3(1)
Si(22)	29(1)	32(1)	32(1)	-5(1)	-7(1)	5(1)
C(221)	48(1)	38(1)	45(1)	0(1)	-10(1)	12(1)
C(222)	55(1)	58(2)	34(1)	-12(1)	-16(1)	10(1)
C(223)	29(1)	45(2)	73(2)	-5(2)	-5(1)	-3(1)
Si(23)	31(1)	38(1)	25(1)	0(1)	4(1)	-5(1)
C(231)	32(1)	55(2)	47(1)	-1(1)	3(1)	-10(1)
C(232)	57(2)	61(2)	54(2)	29(1)	6(1)	-2(1)
C(233)	47(1)	76(2)	43(1)	-24(1)	12(1)	-10(1)
C(133)	50(1)	67(2)	62(2)	-1(2)	22(1)	10(1)

Tabelle 129: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung **11** sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
H(11A)	4640	7989	7213	81	
H(11B)	3698	8258	7322	81	
H(11C)	4276	9481	7222	81	
H(11D)	4721	9797	6598	75	
H(11E)	4366	8760	6366	75	
H(11F)	5069	8295	6594	75	
H(11G)	2334	9242	6905	67	
H(11H)	2552	9434	6576	67	
H(11I)	2955	10420	6809	67	
H(12A)	5685	4601	7070	81	
H(12B)	4889	5262	7224	81	
H(12C)	5451	6135	7013	81	
H(12D)	3769	2698	6650	70	
H(12E)	3938	2845	6985	70	
H(12F)	4686	2367	6781	70	
H(12G)	5631	4274	6424	88	
H(12H)	5328	5792	6388	88	
H(12I)	4781	4608	6249	88	
H(13A)	1459	3490	7121	73	
H(13B)	2273	3090	6940	73	
H(13C)	1504	3879	6791	73	
H(13D)	3271	5968	7453	92	
H(13E)	3344	4403	7388	92	
H(13F)	2552	4965	7561	92	
H(13G)	1205	6864	6949	89	
H(13H)	1732	7452	7213	89	
H(13I)	1073	6258	7260	89	
H(21A)	4031	2496	6133	68	
H(21B)	4179	2096	5808	68	

8. Anhang

H(21C)	3818	1014	6026	68	
H(21D)	2315	528	5625	72	
H(21E)	2730	1589	5413	72	
H(21F)	1768	1769	5511	72	
H(21G)	1422	2484	6143	72	
H(21H)	2212	2647	6357	72	
H(21I)	1982	1209	6228	72	
H(22A)	1573	7537	5428	65	
H(22B)	1029	7393	5711	65	
H(22C)	582	7200	5407	65	
H(22D)	862	4794	5056	74	
H(22E)	1524	3662	5151	74	
H(22F)	1858	5099	5053	74	
H(22G)	-88	4587	5609	74	
H(22H)	416	4632	5906	74	
H(22I)	531	3384	5697	74	
H(23A)	4955	4624	5733	67	
H(23B)	4784	6162	5806	67	
H(23C)	5243	5766	5516	67	
H(23D)	3477	7741	5450	86	
H(23E)	3027	7017	5185	86	
H(23F)	4024	7312	5181	86	
H(23G)	4304	4356	5050	83	
H(23H)	3312	4041	5074	83	
H(23I)	3982	3232	5266	83	
H(1A)	2586	8365	5891	65	0,51082
H(1B)	3545	8026	5979	65	0,51082
H(1C)	2948	8809	6195	65	0,51082
H(1D)	998	5804	6419	51	0,51082
H(1E)	1088	7200	6201	51	0,51082
H(2A)	1166	6904	6494	53	0,48918
H(2B)	1092	5373	6398	53	0,48918
H(2C)	903	6541	6174	53	0,48918
H(2D)	2583	8233	5876	54	0,48918
H(2E)	3243	8508	6096	54	0,48918
