

Synthese und Reaktivität ausgewählter
silicium-, arsen- und antimonhaltiger
Ring- und Käfigverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Lukas Belter

aus Neuss

Düsseldorf, August 2016

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und
Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Frank

Koreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 29.09.2016

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die Themenstellung, die stete Unterstützung und den gewährten Freiraum bei der Verfassung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

L. Belter, W. Frank, Polycyclic Amides with As and Sb, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 675-677.

L. Belter, W. Frank, *Polycyclic Amides with As and Sb*, **2015**, IRIS 14 - International Symposium on Inorganic Ring Systems 14, Regensburg , Germany

ARSENIC

For smelter Fumes have I named,

I am an evil poisonous Smoke...

But when from Poison I am freed,

Through Art and Sleight of Hand,

Then can I cure both Man and Beast,

From dire Disease ofttimes direct them;

But prepare me correctly, and take great Care

That faithfully keep watchful Guard over me;

For else I am Poison, and Poison remain,

That pierces the Heart of many a One.

ATTRIBUTED TO THE PROBABLY MYTHICAL 15TH CENTURY MONK,

BASILIVS VALENTINUS

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Arsenheterocyclen.....	1
1.1.1	Monocyclische Amide mit Arsen	1
1.1.2	Polycyclische Amide mit Arsen.....	2
1.1.3	Amide des Arsens und Antimons mit <i>seco</i> -Norcuban- und Cuban-Struktur	4
1.2	Lithium-Käfige mit Kohlenstoff und Stickstoff	6
1.3	Das Bond-Valence-Konzept	8
2.	Zielsetzung.....	9
3.	Eigene Ergebnisse.....	10
3.1	Monocyclische Alkylaminoarsane:	
	1,3-Dialkyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidine	10
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (1).....	11
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (2).....	17
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (3)	23
3.1.4	Synthese und Charakterisierung von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (4)	30
3.2	Polycyclische Amide des Arsens und Antimons mit <i>seco</i> -Norcuban-Struktur	36
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von 2,4,6,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (5).....	39

3.2.2	Synthese und Charakterisierung von 6,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-di- <i>tert</i> -pentyl-3-chlor-2,4,7-tri-aza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuida-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (6)	47
3.2.3	Synthese und Charakterisierung von 2,4,6,7-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatrimicyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (7)	54
3.2.4	Synthese von 6,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatrimicyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (8)	61
3.2.5	Synthese von 4,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetra-azonia-2 λ^3 -arsa-4 λ^5 ,6 λ^4 ,8 λ^4 -tristibanuidapentacyclo[4.2.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]octan (9)	68
3.3	Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Silicium.....	78
3.3.1	Synthese von tetramerem Tris(lithio)-bis(<i>tert</i> -pentylamino)dimethylsilandiamin (10)	78
4.	Experimenteller Teil	89
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	89
4.2	Verwendete Chemikalien	90
4.3	Analyseverfahren	91
4.3.1	Elementaranalyse	91
4.3.2	NMR-Spektroskopie.....	91
4.2.3	Schwingungsspektroskopie	92
4.2.4	Massenspektrometrie	92
4.2.5	Kristallstrukturanalysen.....	93
4.4	Synthesevorschriften der Diazaphosphasiletidine	94
4.4.1	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diaz-arsasiletidin (1) ...	94
4.4.2	Synthese von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diaz-arsasiletidin (2) .	96

4.4.3	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin (3).....	99
4.4.4	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ ³ ,4-di-azarsasiletidin (4)	102
4.5	Synthesevorschriften der <i>seco</i> -Norcubane	105
4.5.1	Synthese von 2,4,6,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1λ ³ ,5λ ³ -diarsa-3λ ⁴ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (5).....	105
4.5.2	Synthese von 6,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-di- <i>tert</i> -pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1λ ³ ,5λ ³ -diarsa-3λ ⁴ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (6)	108
4.5.3	Synthese von 2,4,6,7-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1λ ³ ,5λ ³ -diarsa-3λ ⁴ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (7).....	110
4.5.4	Synthese von 6,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1λ ³ ,5λ ³ -diarsa-3λ ⁴ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (8)	112
4.5.5	Synthese von 4,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetra-azonia-2λ ³ -arsa-4λ ⁵ ,6λ ⁴ ,8λ ⁴ -tristibanuidapentacyclo[4.2.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]octan (9)	115
4.6	Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Silicium.....	118
4.6.1	Synthese von tetramerem Tris(lithio)-bis(<i>tert</i> -pentylamino)dimethylsilandiamin (10).	118
5.	Zusammenfassung.....	121
6.	Summary.....	124
7.	Literaturverzeichnis.....	127
8.	Abkürzungsverzeichnis	131
9.	Abbildungsverzeichnis.....	132
10.	Tabellenverzeichnis	138

11.	Anhang.....	143
11.1	Anhang für 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (1).....	143
11.2	Anhang für 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (2).....	147
11.3	Anhang für 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (3)..	153
11.4	Anhang für 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin (4)....	157
11.5	Anhang für 2,4,6,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (5).....	164
11.6	Anhang für 6,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-di- <i>tert</i> -pentyl-3-chlor-2,4,7-tri-aza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuida-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (6).....	166
11.7	Anhang für 2,4,6,7-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (7).....	169
11.8	Anhang für 6,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (8).....	173
11.9	Anhang für 3,5-Dichlor-2-(dichlorstibanyl)-2,4,6,7-tetra-isopropyl-4,7-diaza-2,6-diazonia-1 λ^3 -arsa-3 λ^4 ,5 λ^4 -distibanuidatricyclo-[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (9).....	176
11.10	Anhang für tetrameres Tris(lithio)-bis(<i>tert</i> -pentylamino)silandiamin (10).....	179
	Danksagung	182

1. EINLEITUNG

1.1 Arsenheterocyclen

Die Fähigkeit mit Kohlenstoff heterocyclische Systeme zu bilden wird bis 1915 nur den Elementen der 16. Gruppe sowie Stickstoff und Silicium zugesprochen. Dann berichten Grüttner und Wiernik erstmalig von einem arsenhaltigen Heterocyclus, dem Cyclo-Pentamethylenphenylarsin (**Ia**)^[1], und 1976 synthetisiert Ashe ein λ^5 -Arsabenzen (**Ib**).^[2] Arsenheterocyclen gewinnen in den darauf folgenden Jahren zunehmend an Interesse. So gelingt 1982 die Synthese und Stabilisierung eines Cyclotetraarsans (**Ic**).^[3] Arbuzov untersucht die Möglichkeit der Cycloaddition an Verbindungen mit λ^3 -Arsen (p - p) π -Mehrfachbindungen und postuliert diese 1986 als „den Weg zur Entdeckung neuer Klassen von Verbindungen“.^[4] Bei Untersuchungen zur Geometrie des Cyclobutadiens können 1996 zwei Kohlenstoffatome des Vierrings unter Erhalt der Geometrie und zunehmender Stabilisierung gegen Arsenatome ausgetauscht und das erhaltene System röntgendiffraktometrisch untersucht werden.^[5]

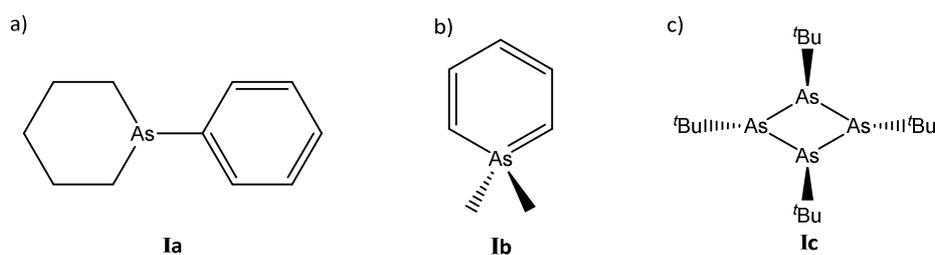


Abbildung 1: Arsenheterocyclen

- a) Cyclo-Pentamethylenphenylarsin **Ia**^[1]
- b) 1,1-Dimethyl- λ^5 -arsabenzen **Ib**^[2]
- c) Tetra(*tert*-butyl)tetraarsetan **Ic**^[3]

1.1.1 Monocyclische Amide mit Arsen

Die Synthese der ersten cyclischen Alkylaminoarsane (**IIa-e**) gelingt Vetter und Nöth in den Jahren 1963 und 1964 durch die Aminolyse von Arsenrichlorid zu Tris(dimethylamino)arsan und anschließende Umaminierung mit sterisch anspruchsvollen primären Aminen.^[6-9] 1984 wird von Sheldrick ein dimeres *N-tert*-Butyl(chlorarsin)imin (**IIf**) synthetisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht.^[10] Das erste 1,3-Di-alkyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin wird 1988 von Veith dargestellt (**IIg**).^[11] Es stellt die Grundlage für eine Vielzahl neuer Diazarsasiletidine aus 2012

1. Einleitung

dar (**IIh-m**).^[12] Zuletzt gelingt 2014 die Synthese von mehreren 1,3-Di-alkyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidinen (**II n-r**).^[13]

Die Arsasiletidine **IIg-r** können durch Metallierung der entsprechenden Bis(amino)silane mit Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Arsentrichlorid in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. **IIg-r** sind durch NMR-, IR- und Ramanspektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert.^[12, 13] Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung ist allerdings bislang nur von **IIg** erfolgt.^[11]

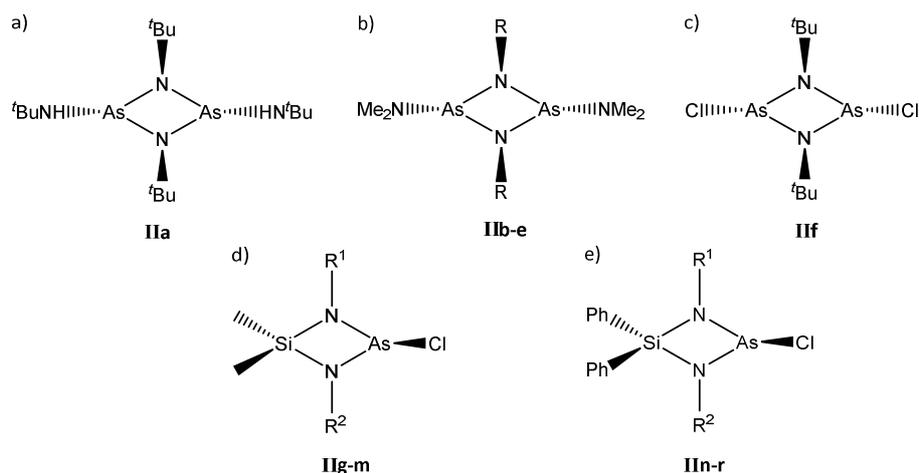


Abbildung 2: Monocyclische Amide mit Arsen.

- a) *N*²,*N*⁴,1,3-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiarsetidin-2,4-diamin **IIa**^[6, 7, 9]
- b) 1,3-Di-alkyl-*N*²,*N*⁴-tetramethyl-1,3,2,4-diazadiarsetidin-2,4-diamin
(**IIb**: R = NMe₂; **IIc**: R = *t*Butyl; **IId**: R = Phenyl; **IIe**: R = Phenoxyethyl)^[8]
- c) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin^[10]
- d) 1,3-Di-alkyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin
(**IIg**: R¹, R² = *t*Butyl^[11]; **IIh**: R¹ = *t*Butyl, R² = *t*Pentyl^[12]; **IIi**: R¹, R² = *t*Pentyl^[12]; **IIj**: R¹ = *t*Butyl, R² = Mesityl^[12]; **IIk**: R¹ = *t*Pentyl, R² = Mesityl^[12]; **IIl**: R¹, R² = Mesityl^[12]; **IIm**: R¹ = *t*Butyl, R² = Tri-*tert*-butylanilin^[12])
- e) 1,3-Di-alkyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin
(**II n**: R¹, R² = *t*Butyl^[13]; **IIo**: R¹, R² = *t*Pentyl^[13]; **IIp**: R¹, R² = *i*Propyl^[13]; **IIq**: R¹ = *t*Butyl, R² = *i*Butyl^[13]; **IIr**: R¹, R² = *t*Butyl^[13])

1.1.2 Polycyclische Amide mit Arsen

Zum jetzigen Zeitpunkt sind kaum polycyclische Amide bekannt, die ein oder sogar mehrere Arsenatome beinhalten. Vetter und Nöth berichten zusätzlich zu den zuvor genannten monocyclischen Alkylaminoarsanen 1963 von drei polycyclischen Alkylaminoarsanen mit Adamantanstruktur (**IIIa-c**).^[9] Die adamantanartige Molekülstruktur wird 1967 von Weiss und Eisenhuth durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen belegt.^[14] Lattman *et al.* berichten 1992

1. Einleitung

über die Synthese zweier arsenhaltiger Polycyclen durch die Umsetzung von Cyclen bzw. Cyclam mit Tris(dimethylamino)arsan zu Hydrocyclenarsan und Hydrocyclamarsan (**III d-e**).^[15] Distler und Herberhold stellen 1992 eine Vielzahl von arsenhaltigen Schwefeldiimid-Käfigen dar und nutzen diese unter anderem zur Komplexierung von Carbonylmetallen (**III f-p**).^[16] 1994 gelingt Veith die Synthese einer tricyclischen Verbindung die zwei zueinander parallel liegende As_2N_2 -Ringe aufweist (**III q**).^[17]

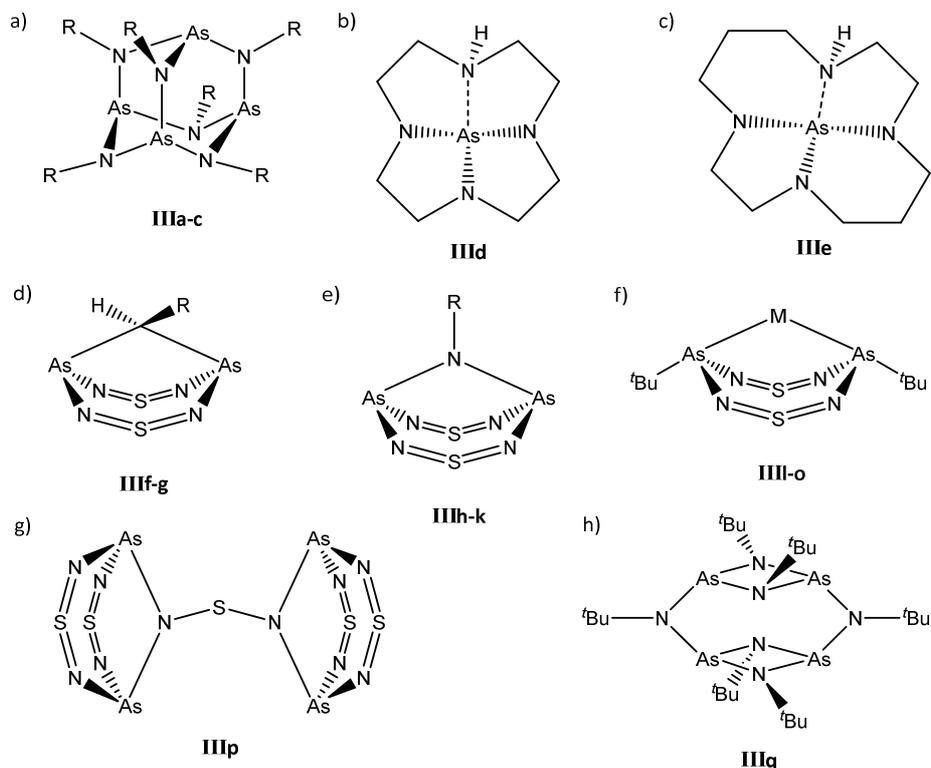


Abbildung 3: Polycyclische Amide mit Arsen.

- a) 2,4,6,8,9,10-Hexalkyl-2,4,6,8,9,10-hexaaza-1,3,5,7-tetraarsa-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan
(**IIIa**: R = Methyl^[9, 14]; **IIIb**: R = ⁱPropyl^[9]; **IIIc**: R = ⁿButyl^[9])
- b) Hydrocyclen-arsan **III d**^[15]
- c) Hydrocyclam-arsan **III e**^[15]
- d) Arsen-Schwefeldiimid-Käfige
(**III f**: R = H^[16]; **III g**: R = Methyl^[16])
- e) Arsen-Schwefeldiimid-Käfige
(**III h**: R = ^tButyl^[16]; **III i**: R = 1,1,3,3-tetramethylbutyl^[16]; **III j**: R = Phenyl^[16]; **III k**: R = 1-Adamantyl^[16])
- f) Arsen-Schwefeldiimid-Carbonylmetall Komplexe
(**III l**: M = Cr(CO)₄^[16]; **III m**: M = Mo(CO)₄^[16]; **III n**: M = W(CO)₄^[16]; **III o**: M = Ni(CO)₂^[16])
- g) Arsen-Schwefeldiimid-Doppelkäfig **III p**^[16]
- h) Tricyclus mit parallelen As_2N_2 -Ringen **III q**^[17]

1. Einleitung

1.1.3 Amide des Arsens und Antimons mit *seco*-Norcuban- und Cuban-Struktur

Es gibt eine Vielzahl an cubanartig-aufgebauten Heterocyclen, jedoch nur eine geringe Anzahl die Arsen oder Antimon enthalten. Ein Großteil dieser bekannten Heterocyclen, die beide Elemente enthalten, liegt in der *seco*-Norcuban-Struktur vor. Diese Strukturen zeichnen sich durch ihren cubanartigen Aufbau aus, wobei jedoch eine Ecke des Würfels unbesetzt ist (Norcuban). Ist dieser unvollständige Würfel durch Bindungslängenvariationen stark verzerrt, handelt es sich um eine *seco*-Norcuban. Die Amide dieser Strukturklasse sind dadurch gekennzeichnet, dass vier Ecken tetraedrisch durch Stickstoff und die restlichen drei Ecken von anderen Elementen besetzt sind. Bei den Cuban-Strukturen sind ebenfalls vier Ecken eines Würfels tetraedrisch mit Stickstoff und die übrigen vier Ecken mit anderen Elementen besetzt.^[18]

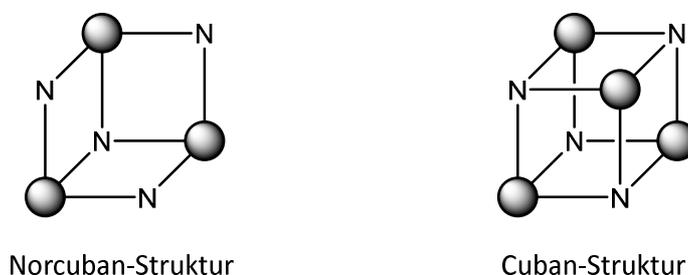


Abbildung 4: Vergleich der *seco*-Norcuban-Struktur mit der Cuban-Struktur.^[18]

Die erste literaturbekannte *seco*-Norcuban-Struktur, welche aus vier Stickstoff- und drei Zinnatomen gebildet wird, wurde 1980 von Veith synthetisiert und charakterisiert.^[19] Die ersten antimonhaltigen Verbindungen in der *seco*-Norcuban-Struktur liefern Scherer *et al.* 1983, wobei die Verbindung neben vier Alkylamino-Bestandteilen ein Antimon(III)-chlorid und zwei Phosphoratome enthält (**IVa**).^[20, 21] Veith gelingt 1988 durch Aussalzen mit Indium(III)-chlorid die Kristallisation einer sehr ähnlichen Verbindung (**IVb**).^[22] 1992 synthetisiert Roesky ein Amid mit einem Selenatom und zwei Antimon(III)-chlorid-Bestandteilen (**IVc**).^[23] Darüber hinaus publizieren Veith *et al.* und Stahl *et al.* 1994 bzw. 1999 eine Vielzahl von arsen- und antimonhaltigen *seco*-Norcuban-Strukturen (**IVd-l**, **IVo-p**).^[17, 24] Chivers gelingt 2002 die Synthese eines Tellur-Analogons (**IVq**) der Verbindung von Roesky von 1992.^[25]

Die ersten cubanartigen Verbindungen mit Arsen und Antimon werden 2000 von Wright *et al.* dargestellt und enthalten neben zwei Arsen- bzw. Antimonatomen je zwei Mangan(II)-cyclopentyl-Bestandteile (**IVr-s**).^[26] 2002 gelingt ihnen dann die Synthese eines Cubans mit vier

1. Einleitung

Antimonpositionen (**IVt**).^[27] Abschließend berichtet Chivers 2006 von zwei Cubanen mit Antimon (**IVu-v**).^[28]

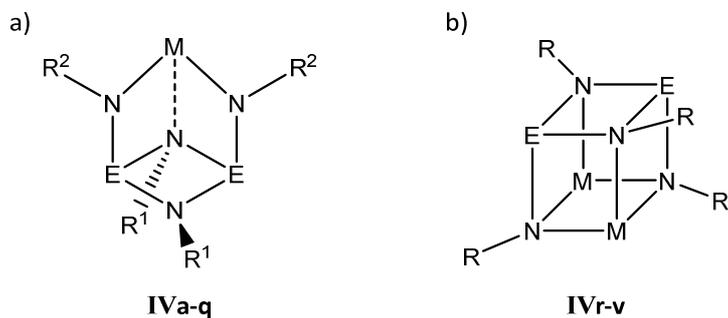


Abbildung 5: Amide mit Arsen und Antimon der *seco*-Norcuban- und Cuban-Struktur.

a) Verbindungen in der *seco*-Norcuban-Struktur

IVa: M = SbCl, E = P, R¹, R² = ^tBu^[20, 21]; **IVb:** M = Sb⁺[InCl₄]⁻, E = SiMe, R¹, R² = ^tBu^[22]; **IVc:** M = Se, E = SbCl, R¹, R² = ^tBu^[23]; **IVd:** M = SbCl, E = Sb, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVe:** M = SbN₃, E = Sb, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVf:** M = SbO^tBu, E = Sb, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVg:** M = SbCp, E = Sb, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVh:** M = SbN(SiMe₃)₂, E = Sb, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVi:** M = SbCl, E = SiMe, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVj:** M = Sn, E = As, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVk:** M = SbCl, E = As, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVl:** M = BiCl, E = As, R¹, R² = ^tBu^[17]; **IVm:** M = SbN₃, E = P, R¹, R² = ^tBu^[24]; **IVn:** M = SbOPh, E = P, R¹, R² = ^tBu^[24]; **IVo:** M = SbN(SiMe₃)₂, E = P, R¹, R² = ^tBu^[24]; **IVp:** M = SbCl, E = P, R¹ = ^tBu, R² = Ph^[24]; **IVq:** M = Te, E = SbCl, R¹, R² = ^tBu^[25]

b) Verbindungen in der Cuban-Struktur (**IVr:** M = Mn^{*}Cp, E = As, R = Cy^[26]; **IVs:** M = Mn^{*}Cp, E = Sb, R = Cy^[26];

IVt: M, E = SbOPh, R = Cy^[27]; **IVu:** M = Li^{*}THF, E = Sb, R = ^tBu^[28]; **IVv:** M = Na^{*}THF, E = Sb, R = ^tBu^[28])

1.2 Lithium-Käfige mit Kohlenstoff und Stickstoff

Bis 1985 gilt die Bestimmung der Strukturen von Alkylolithium-Addukten als nahezu unmöglich.^[29, 30] Diese Erkenntnis wird durch den Sachverhalt bestärkt, dass schwach gebundene Lewis-Basen durch die meisten Lösungsmittel wieder leicht abgelöst werden.^[31-33] Dann gelingt Klumpp die Kristallisation und komplette Charakterisierung von gleich drei Alkylolithium-Tetrameren.^[34] Die Oligomerisierung von *N*-metallierten Aminosilanen hingegen gilt als gut bekannt und Liewald *et al.* beschreiben 1986 zum ersten Mal die Strukturen zweier Oligomere aus *N*-lithiierten Di- und Tri-Alkylaminosilanen (**Va**, **Vc**).^[35] Auch Veith *et al.* charakterisieren ein *N*-lithiiertes Di-Alkylaminosilan-Dimer als Zwischenprodukt. Hierbei ist zu beachten, dass die Verbindung sowohl in einer cubischen *cis*-Form als auch in einer gefalteten *trans*-Form existiert (**Vd**).^[36] 2010 wird zum ersten Mal das hexamere Trimethylsilylmethylolithium von Stalke durch den Einsatz von Ether-Donoren aufgebrochen und die resultierenden Tetramere und Dimere stabilisiert und charakterisiert (**Vf-g**).^[37] Merzweiler forscht auf dem Gebiet der funktionalisierten Silylamid-Liganden und synthetisiert im Zuge seiner Forschung 2013 vier verschiedene Lithium-Stickstoff-Käfigverbindungen, welche durch Di-Alkylaminosilane stabilisiert werden (**Vh-k**).^[38] Lithiierte Silylamide finden unter anderem Anwendung bei der Herstellung von amorphen Ti-Si-N-Beschichtungen für die Mikroelektronik-Industrie. Cosham publiziert 2014 als Bestandteil seiner Forschung auf diesem Gebiet eine Käfigverbindung, die durch Dimerisierung von solchen lithiierten Silylamiden entsteht (**Vb**).^[39]

1. Einleitung

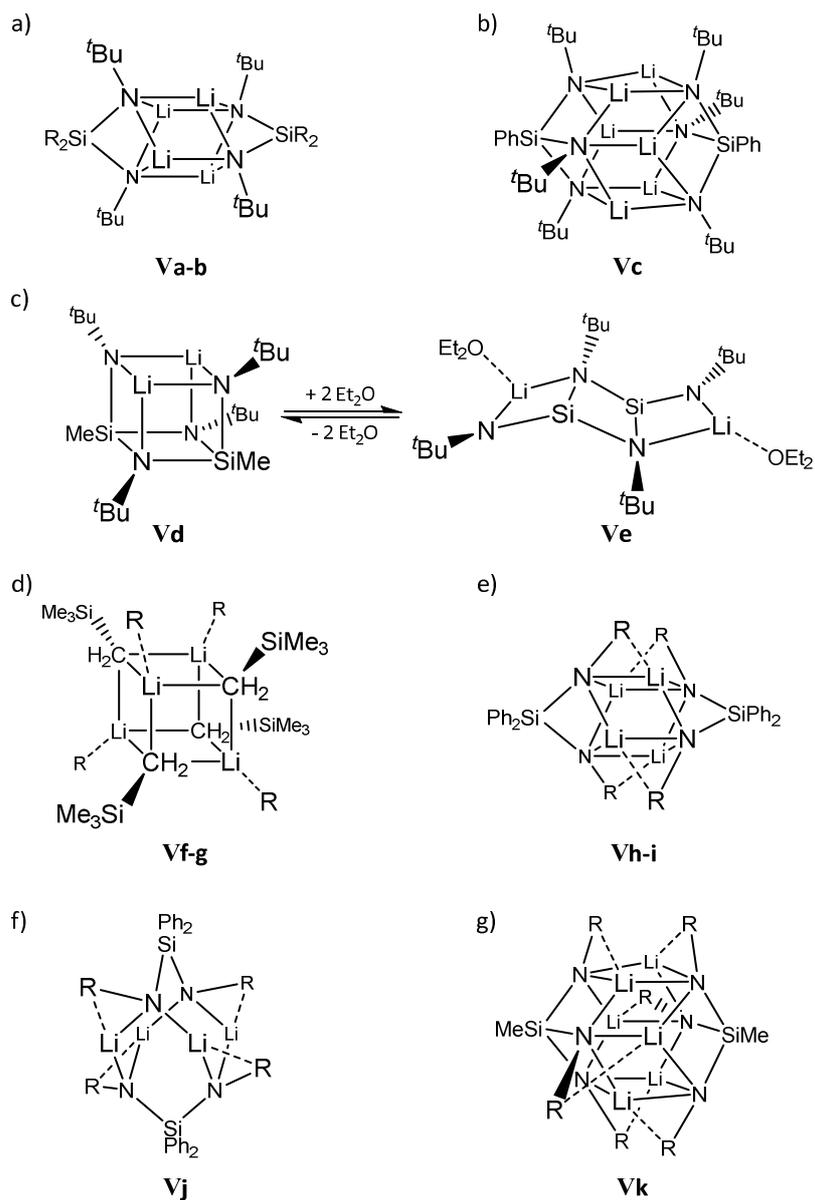


Abbildung 6: Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff.

a) Lithium-Käfigverbindungen mit Di-Alkylaminosilanen

(**Va**: R = Methyl^[35]; **Vb**: R = Phenyl^[39])

b) Lithium-Käfigverbindungen mit Tri-Alkylaminosilanen^[35]

c) Lithium-Käfigverbindungen in der cubischen *cis*-Form und der *trans*-Form^[36]

d) Lithium-Kohlenstoff-Käfigverbindungen

(**Vf**: R = Et₂O^[37]; **Vg**: R = ^tBuOMe^[37])

e-g) -Käfigverbindungen mit funktionalisierten Di-Alkylaminosilanen

(**Vh**: R = CH₂CH₂NMe₂^[38]; **Vi**: R = CH₂CH₂NⁱPr₂^[38]; **Vj**: R = CH₂CH₂NⁱPr₂^[38]; **Vk**: R = CH₂CH₂NⁱPr₂^[38])

1.3 Das Bond-Valence-Konzept

Das Bond-Valence-Konzept ist ein weitverbreitetes Verfahren um die Oxidationsstufe einzelner Atome in Molekülen oder Komplexen zu bestimmen. Das Konzept beruht auf den Pauling-Regeln.^[40] 1947 stellt Pauling eine Korrelation zwischen der Bindungslänge und der Bindungsstärke in ionischen Systemen fest.^[41] Donnay und Allmann zeigen 1970, dass die Genauigkeit von Berechnungen der Bindungsstärke durch Einbeziehung der entsprechenden Bindungslängen erhöht werden kann.^[42] Diese neue Berechnungsmethode wird das Bond-Valence-Modell genannt und in den darauffolgenden Jahren durch Brown und Altermatt noch weiter verbessert.^[43] Die letzte Überarbeitung und Anpassung findet 2009 durch Brown statt.^[44]

Im Bond-Valence-Modell ist die Valenz V eines Atoms als die Anzahl an Elektronen definiert, die für die Ausbildung einer Bindung eingebracht werden. Die Bindungsvaleanz ν ist als die Anzahl der Elektronenpaare, die die Bindung ausbilden, definiert. Daraus folgt, dass die Valenz eines Atoms der Summe aller Bindungsvaleenzen dieses Atoms entspricht.^[40]

$$V = \sum \nu \quad (1)$$

Eine Bindung wird ausgebildet wenn die Valenzschalen zweier Atome überlappen. Je größer die Annäherung zwischen diesen beiden Atomen ist, umso größer ist der Überlapp der Valenzschalen und umso mehr Elektronen tragen zur Bindung bei. Daraus geht hervor, dass die Bindungsvaleanz ν mit der Bindungslänge r korrelieren muss.^[45] Dieser Sachverhalt kann wie folgt beschrieben werden.

$$\nu = e^{((r_0 - r) / B)} \quad (2)$$

Hierbei ist r_0 ein für die meisten Bindungstypen empirisch bestimmter und tabellierter Parameter, welcher die ideale Bindungslänge für das entsprechende Element der Valenz 1 beschreibt. B ist eine empirische Konstante und kann für die meisten Bindungen mit 0,37 angegeben werden.^[46]

Ist die Struktur einer Verbindung bekannt, kann der Zusammenhang zwischen der Bindungsvaleanz und der Bindungslänge (Gleichung 2) dazu genutzt werden, anhand der experimentell bestimmten Bindungslängen r die Bindungsvaleanz ν abzuschätzen. Anschließend kann unter Zuhilfenahme von (Gleichung 1) und der erwarteten Elementvalenz die chemische Gültigkeit der Struktur abgeschätzt werden.

2. ZIELSETZUNG

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist das Feld der Arsenheterocyclen sehr überschaubar. Besonders Heterocyclen, die sowohl Arsen und Antimon enthalten, sind sehr selten.

Ziel dieser Arbeit ist es, sowohl bereits bekannte monocyclische Alkylaminoarsane strukturchemisch aufzuklären als auch neue polycyclische Amide mit Arsen und Antimon in der *seco*-Norcuban-Struktur zu synthetisieren. Das Augenmerk liegt hierbei besonders auf der Untersuchung der Bindungsverhältnisse zwischen dem formal vierbindigem Stickstoff und dem ebenfalls formal vierbindigem Antimon(III) (Abbildung 7). Hierzu sollen Strukturbetrachtungen unter Zuhilfenahme des Bond-Valence-Konzepts nach Brown und Altermatt^[43] angestellt werden. Aufgrund eines fehlenden r_0 -Wertes für die As–N-Bindung und eines nur für die Gasphase gültigen r_0 -Wertes für die Sb–N-Bindung sollen neue r_0 -Werte für diese beiden Bindungen anhand von entsprechenden Bindungslängen bereits bekannter Strukturen aus der Cambridge Structural Database bestimmt werden.

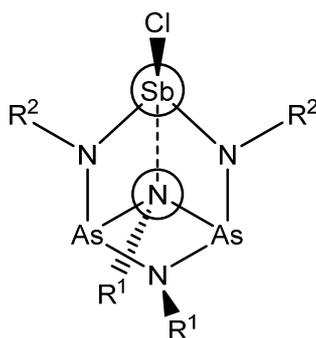


Abbildung 7: Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse des formal vierbindigen Stickstoffs bzw. Antimons.

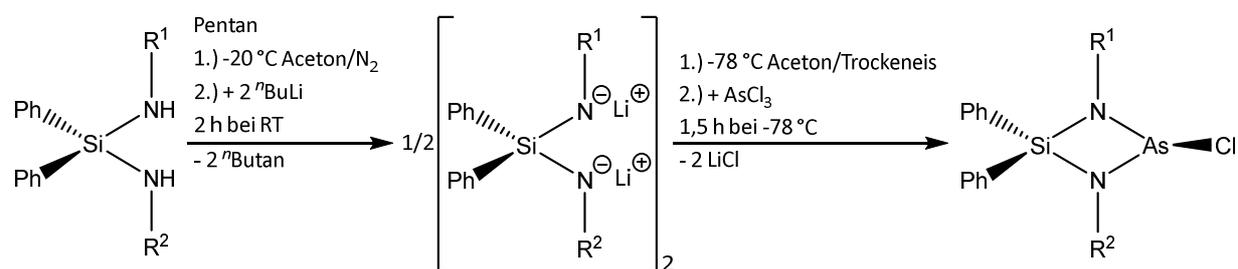
Die Vergangenheit hat gezeigt, dass es möglich ist, aus lithiierten Bis(amino)silanen diverse stabile Lithium-Käfigverbindungen zu erhalten.^[35, 36, 38, 39] Ein weiteres Ziel ist es daher, die lithiierten Zwischenprodukte der verschiedenen anfallenden Reaktionen zu isolieren und gegebenenfalls die durch Dimerisierung entstehenden Käfigverbindungen zu untersuchen.

3. EIGENE ERGEBNISSE

3.1 Monocyclische Alkylaminoarsane:

1,3-Dialkyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidine

Für die strukturelle Untersuchung der 2014 von Dorn synthetisierten Diphenyldiazarsasiletidine^[13] ist es notwendig, die bestehenden Syntheserouten zu höherer Produktreinheit hin zu optimieren. Dies kann durch eine Anpassung der einzelnen Reaktionszeiten erreicht werden. Die Synthesen der verschiedenen Diphenyldiazarsasiletidine werden alle nach dem allgemeinen Schema 1 durchgeführt.



R¹, R² = Alkylrest

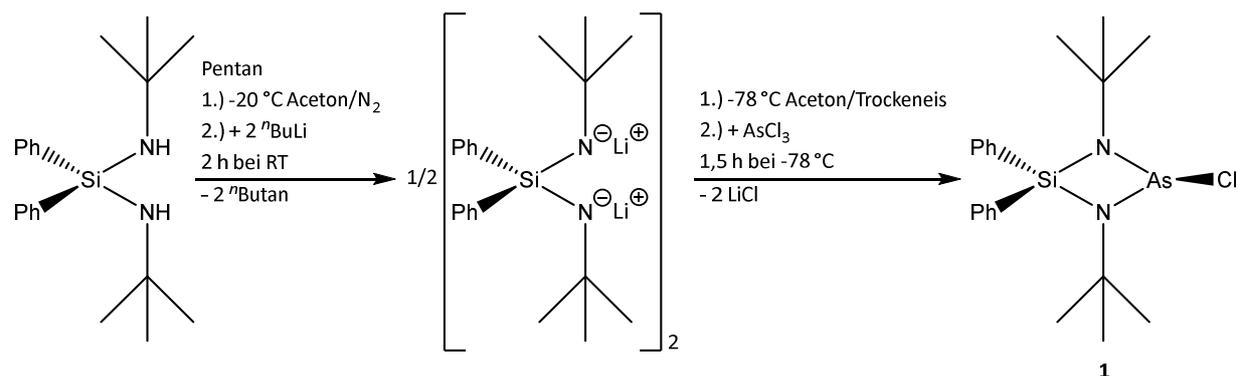
Schema 1: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von Diphenyldiazarsasiletidinen.

Die vorgenommenen Anpassungen der Reaktionszeiten beinhalten eine Verkürzung der Metallierungsreaktion mit *n*-Butyllithium auf 2 h bei Raumtemperatur und eine Verlängerung der Reaktionszeit mit Arsen(III)-chlorid bei -78 °C auf 1,5 h. Diese Änderungen gewährleisteten sowohl eine höhere Reinheit als auch höhere Ausbeuten der Produkte, sodass schon bei Einengen der Reaktionslösungen brauchbare Einkristalle wachsen. Eine Umkristallisation aus Pentan führt jedoch zu qualitativ besseren Einkristallen.

3. Eigene Ergebnisse

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**1**)

Das 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin **1** kann nach dem allgemeinen Schema 1 ausgehend von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin^[47] durch Metallierung mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit einer äquimolaren Menge Arsen(III)-chlorid in Form eines farblosen Feststoffes erhalten und aus Pentan umkristallisiert werden.



Schema 2: Synthese von **1** durch Metallierung und Ringschluss.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **1**.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind eindeutig zwei Dubletts und ein Multiplett den Phenylresten am Siliciumatom und ein Singulett den Methylgruppen der *tert*-Butylreste zuzuordnen. Die beiden Dubletts werden von den *ortho*-ständigen CH-Gruppen der Phenylreste bei 8,08 ppm (³J_{H,H} = 7,2 Hz) und 7,87 ppm (³J_{H,H} = 6,6 Hz) erzeugt. Die Unterscheidung der *ortho*-ständigen CH-Gruppen erfolgt durch die Position des Chlorsubstituenten am Arsen. Durch den sterischen Anspruch des Chlors und der Alkylreste kommt der Chlorsubstituent nicht in der SiN₂As-Vierringebene zu liegen, sondern oberhalb dieser Ebene. Dadurch kommt eine Inäquivalenz für die beiden Phenylreste zustande, die im ¹H-NMR-Spektrum bedingt durch die begrenzte Auflösung jedoch nur bei den *ortho*-ständigen CH-Gruppen zu beobachten ist. Demnach kann bei der gegebenen Auflösung das Multiplett bei 7,46 ppm den *meta*- und *para*-ständigen CH-Gruppen zugeordnet werden. Die Methylgruppen der *tert*-Butylreste erzeugen ein Singulett bei 1,14 ppm.

3. Eigene Ergebnisse

Analog dazu können die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

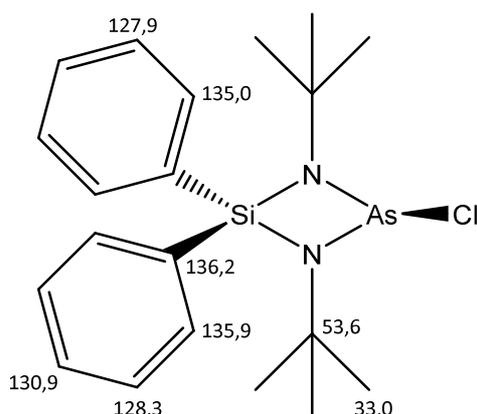


Abbildung 8: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1**.

Im EI-Massenspektrum wird anstelle des Molekülionenpeak ein Peak detektiert, der dem Molekül abzüglich einer Methylgruppe entspricht ($m/z = 419,0$; 4,61 %). Weitere Fragmentpeaks belegen die erfolgreiche Synthese von **1**.

Die Elementaranalyse zeigt leichte Abweichungen bei den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalten sowie bei dem Stickstoffgehalt (berechnet: N 6,44 %, C 55,23 %, H 6,49 %; gefunden: N 4,87 %, C 56,60 %, H 7,62 %). Das ist damit zu erklären, dass die Substanz auf Grund der Alkyl- und Phenylreste nicht vollständig zu trocknen ist.

Die durch die Umkristallisation in Pentan erhaltenen Kristalle erweisen sich als von ausreichender Qualität für ein Röntgenbeugungsexperiment, welches bei -100 °C durchgeführt wird. Die primäre Lösung der Struktur gelingt mit Hilfe Direkter Methoden. Die Koordinaten aller Nicht-Wasserstoffatome werden durch sukzessive Differenz-Fouriersynthesen ermittelt und unter Verwendung isotroper und anschließend anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Dabei ist es notwendig, eine der beiden *tert*-Butylgruppen durch ein fehlgeordnetes Modell zu beschreiben. Die Wasserstoffatome werden ideal-geometrisch auf berechneten Positionen generiert und bei der Verfeinerung nach dem Reiter-Modell zusammen mit den dazugehörigen Kohlenstoffatomen als starre Gruppen behandelt. Diesen wird ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter (U_{iso}) zugewiesen, welcher auf das 1,2-fache der U_{eq} -Werte der aromatischen Kohlenstoffatome und auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte der *tert*-Butylgruppe gesetzt wird. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **1** können Tabelle 1 entnommen werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 1: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **1**.

Verbindung	1
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₈ AsClN ₂ Si
Molare Masse	434,90 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten	$a = 13,257(3) \text{ \AA}$ $b = 15,859(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95,87(3)^\circ$ $c = 10,393(2) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	2173,5(8) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,329 g/cm ³
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient	1,747 mm ⁻¹
F(000)	904
Messbereich	$2,008^\circ \leq \theta \leq 29,156^\circ$
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18$ $-21 \leq k \leq 21$ $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	12193
Unabhängige Reflexe	5713 [$R_{\text{int}} = 0,0570$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5380
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	5713 / 263 / 2
Max. shift / su.	0,000
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0424$, $wR2 = 0,0956^{1)}$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0478$, $wR2 = 0,1021$
Wichtungsschema	$a = 0,0337$, $b = 4,2981$
GOOF (GOOF _{restrained})	1,184 (1,184)

3. Eigene Ergebnisse

Restelektronendichte	0,33/-0,22 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	99,9 %

$$1) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{ GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

Die Molekülstruktur von **1** ist durch den charakteristischen SiN₂As-Vierring gekennzeichnet (Abbildung 9). Dieser ist mit einem Faltungswinkel von 1,47(7)° nahezu planar. Die Koordinationsgeometrie an den beiden Stickstoffatomen mit Bindungswinkelsummen von 358,63° (N1) und 359,5° (N2) ist nahezu trigonal-planar, während das Silicium- und das Arsenatom unter Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares gemäß dem VSEPR-Modell^[48, 49] verzerrt bzw. pseudotetraedrisch umgeben sind (Tabelle 2). Die Bindungswinkel N1–Si1–N2 mit 85,7(2)° und N1–As1–N2 mit 81,1(2)° weisen darauf hin, dass die Ringspannung vom Silicium- und vor allem vom Arsenatom getragen wird. Dies spiegelt sich auch in den Bindungslängen in dem SiN₂As-Vierring wider. Der N1–Si1–N2-Winkel korreliert mit Si–N-Bindungen von 1,739(4) Å (Si1–N1) und 1,747(5) Å (Si1–N2), die zwar länger als der tabellierte Wert für eine Si–N-Einfachbindung (1,724(4) Å^[43]), aber kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 1,80 Å^[50] sind. Die Werte stimmen jedoch gut mit Angaben von literaturbekannten ähnlichen Cyclodisilazanen^[51] überein (Tabelle 3). Entsprechend sind die As–N-Bindungen mit 1,824(4) Å kürzer als der erstmalig berechnete Wert für eine As–N-Einfachbindung (1,888 Å^[52]) im Rahmen der bond valence-Methode (Vgl. auch Abschnitt 3.2.1, S. 46) und auch kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 1,88 Å^[50]. Sie stimmen aber ebenfalls gut mit den experimentell bestimmten Werten des einzigen anderen literaturbekannten Diazarsasiletidins^[51] überein (Tabelle 3). Offensichtlich geht das Arsenatom eine stärkere Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen ein als das Siliciumatom. Hieraus resultieren die verhältnismäßig langen Si–N-Bindungen gegenüber den kurzen As–N-Bindungen, wodurch sich das Siliciumatom von der Ringmitte entfernt. Im direkten Zusammenhang dazu steht auch die Länge der As–Cl-Bindung, welche mit 2,3085(17) Å deutlich länger als die Einfachbindungslänge (2,16 Å^[53]) und die Summe der Kovalenzradien (2,17 Å^[50]) ist. Die Betrachtung der Packung in der Elementarzelle zeigt, dass die Moleküle von **1** bei der Kristallisation Schichten ausbilden, in denen die Moleküle alternierend um ca. 90° gedreht angeordnet sind (Abbildung 10).

3. Eigene Ergebnisse

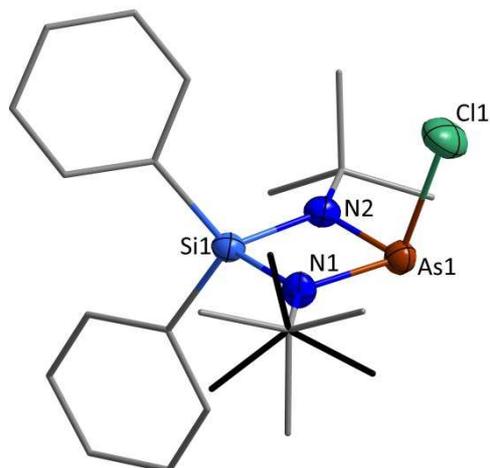


Abbildung 9: Darstellung der Molekülstruktur von **1**. Die Ellipsoide der anisotropen Atorauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.

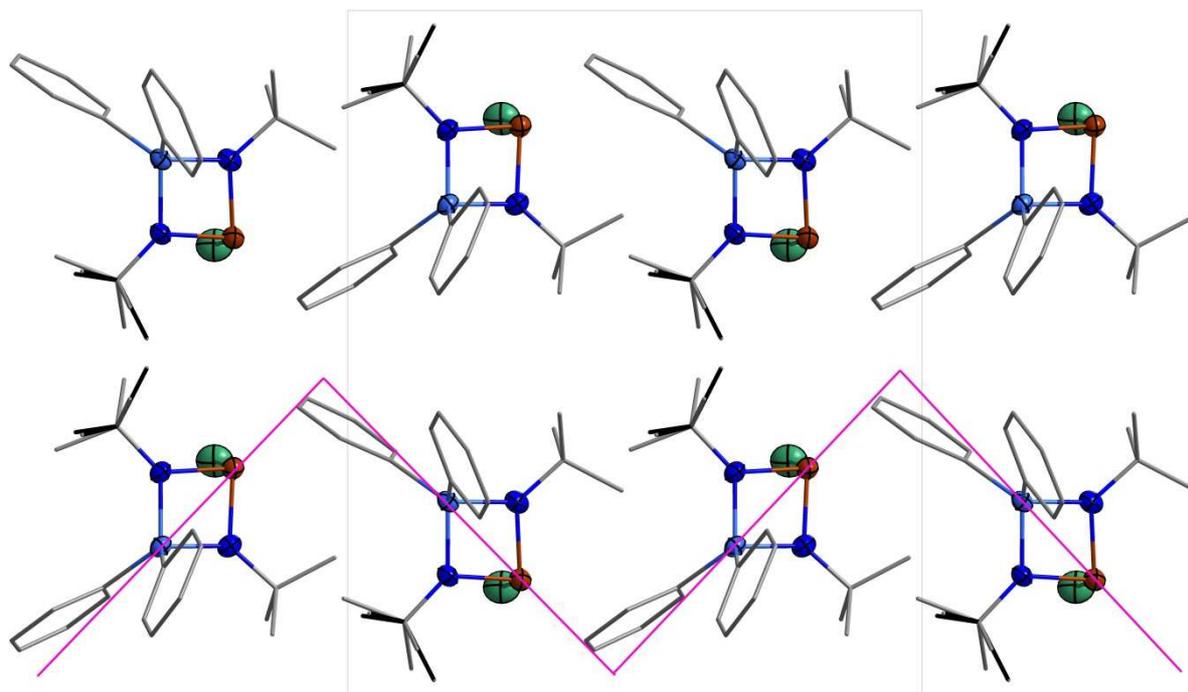


Abbildung 10: Packung im Festkörper von **1**. Blickrichtung entlang $[0\ 0\ 1]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **1**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
As1–Cl1	2,3085(17)	N1–As1–Cl1	103,80(17)
As1–N1	1,824(4)	N2–As1–Cl1	102,54(15)
As1–N2	1,824(4)	N1–As1–N2	81,1(2)
As1...Si1*	2,6638(15)	N1–Si1–N2	85,7(2)
Si1–N1	1,739(4)	C1–Si1–N1	114,3(2)
Si1–N2	1,747(5)	C1–Si1–N2	112,3(2)
Si1–C1	1,864(5)	C7–Si1–N1	115,1(2)
Si1–C7	1,868(5)	C7–Si1–N2	115,8(2)
N1–C13	1,468(6)	C1–Si1–C7	111,5(2)
N2–C17	1,466(7)	C13–N1–As1	126,93(18)
		C13–N1–Si1	135,0(4)
		As1–N1–Si1	96,7(2)
		As1–N2–Si1	96,5(2)
AsN ₂ Si-Faltungswinkel	2,249(7)	C17–N2–As1	127,2(4)
Winkel Si1...As1–Cl1	108,41(6)	C17–N2–Si1	135,8(4)

*: nicht bindend

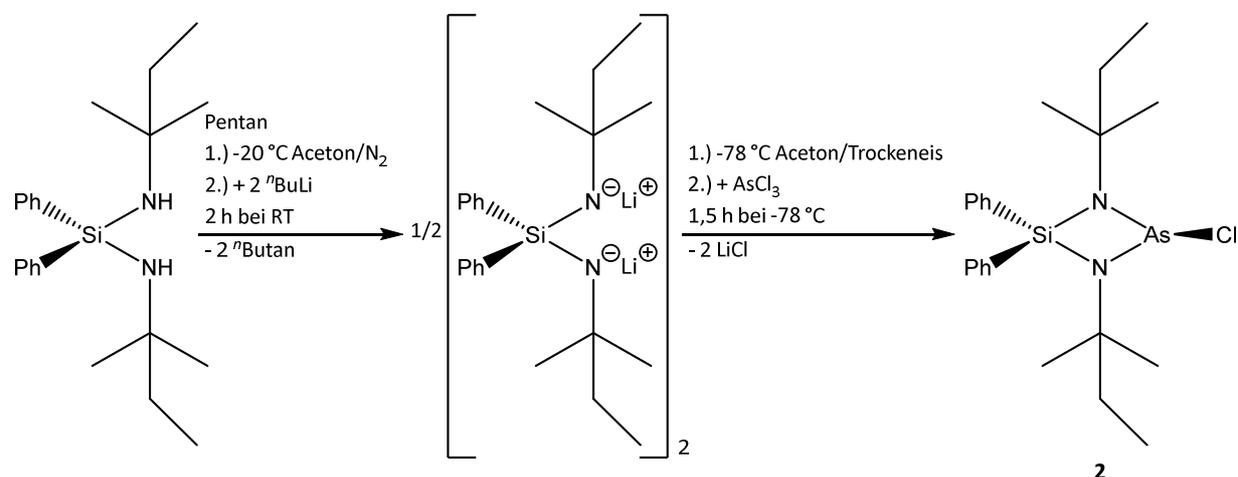
Tabelle 3: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in **1** mit literaturbekannteren ähnlichen Cyclodisilazanen^[51].

Atome	1	Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ AsCl	Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ SbCl	Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ BiCl
El–Cl	2,3085(17)	2,345(1)	2,472(3)	2,748(4)
El–N	1,824(4)	1,832(3)	1,995(6)	2,124(9)
Si–N	1,743(5)	1,749(3)	1,737(6)	1,728(8)
N–El–N	81,1(2)	81,4(1)	75,7(3)	71,8(4)
N–Si–N	85,7(2)	86,1(1)	89,7(3)	92,2(4)
Si...El–Cl	108,41(6)	104,1(0)	101,8(1)	98,7(1)

3. Eigene Ergebnisse

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**2**)

2 kann nach dem allgemeinen Schema 1 ausgehend von *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin analog zu **1** hergestellt werden und kristallisiert als gelblicher Feststoff aus.



Schema 3: Synthese von **2** durch Metallierung und Ringschluss.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **2**.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** können den Phenylresten am Silicium analog zu **1** zwei Dubletts (8,09 ppm, ³J_{H,H} = 3,2 Hz; 7,87 ppm, ³J_{H,H} = 3,6 Hz) und ein Multiplett (7,45 ppm) zugeordnet werden. Die Ausrichtung der *tert*-Pentylreste wird durch den sterisch anspruchsvollen Chlorsubstituenten stark beeinflusst und die beiden tertiärgebundenen Methylgruppen und die Wasserstoffe der CH₂-Gruppe nicht mehr chemisch äquivalent. Somit können den CH₂-Gruppen zwei sich überlagernde Quartetts bei 1,46 ppm (³J_{H,H} = 7,6 Hz) und 1,43 ppm (³J_{H,H} = 7,2 Hz) zugeordnet werden. Die tertiärgebundenen Methylgruppen erzeugen zwei sich überlagernde Singulets bei 1,07 ppm und 1,05 ppm. Die erwarteten zwei Triplets für die endständigen CH₃-Gruppen können nicht aufgelöst werden, wodurch nur ein Triplett bei 0,74 ppm (³J_{H,H} = 7,44 Hz) zuzuordnen ist. Die Integrale der einzelnen Signale belegen hier die korrekte Zuordnung der Signale.

3. Eigene Ergebnisse

Analog dazu können die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

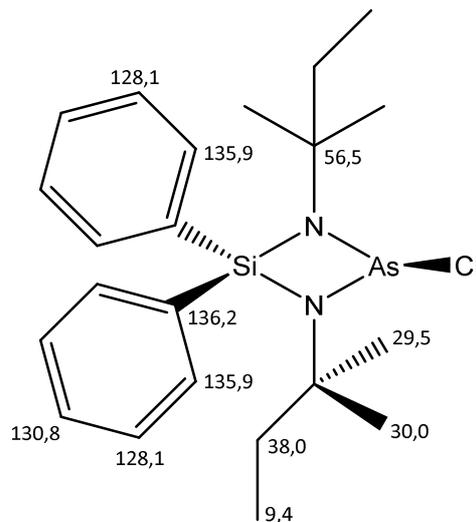


Abbildung 11: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2**.

Im EI-Massenspektrum ist wie bei **1** kein Molekülionenpeak zu detektieren. Jedoch wird ein Peak detektiert, der dem Molekül abzüglich einer Ethylgruppe entspricht ($m/z = 433,0$; 24,69 %). Die weiteren Fragmentpeaks belegen die erfolgreiche Synthese von **2**.

Die Werte der Elementaranalyse zeigen deutliche Abweichungen, belegen aber ebenfalls die Synthese von **2** (berechnet: N 6,05 %, C 57,08 %, H 6,97 %; gefunden: N 5,56 %, C 56,44 %, H 7,60 %).

Die nach dem Einengen der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle sind von ausreichender Qualität, sodass nicht umkristallisiert werden muss. Sie werden bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Strukturlösung erfolgt analog zu der Vorgehensweise bei **1**. Weitere Einzelheiten können Tabelle 4 entnommen werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 4: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **2**.

Verbindung	2	
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₂ AsClN ₂ Si	
Molare Masse	462,95 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelblich	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 11,990(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 78,26(3)^\circ$
	$b = 12,704(3) \text{ \AA}$	$\beta = 84,99(3)^\circ$
	$c = 15,543(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 89,64(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2309,0(8) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1,332 g/cm ³	
Messtemperatur	173 K	
Messgerät	Stoe IPDS	
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient	1,649 mm ⁻¹	
F(000)	968	
Messbereich	$2,076^\circ \leq \theta \leq 29,184^\circ$	
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	26385	
Unabhängige Reflexe	12416 [$R_{\text{int}} = 0,0917$]	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10939	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe/Parameter/Restraints	12416 / 499 / 0	
Max. shift / su.	0,000	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0495$, $wR2 = 0,1285^{1)}$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0575$, $wR2 = 0,1342$	
Wichtungsschema	$a = 0,0584$, $b = 1,5995$	
GOOF (GOOF _{restrained})	1,147 (1,147)	

3. Eigene Ergebnisse

Restelektronendichte	1,317/-0,928 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	99,7 %

$$1) R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p))^{1/2}$$

Der charakteristische SiN₂As-Vierring kennzeichnet die Molekülstruktur von **2** ebenso wie die von **1** (Abbildung 12). Die Bindungslängen und -winkel von **1** und **2** sind nahezu identisch (Tabelle 6). Auf Grund des größeren sterischen Anspruchs der *tert*-Pentylgruppen und der Gegenwart des Chlorsubstituenten kommt es zu einer geringen Verlängerung der As–N-Bindung und einer Vergrößerung der N–Si–N- und N–As–N-Winkel um bis zu ein Grad im Vergleich zu Verbindung **1**. Wie bei **1** sind die Stickstoffatome in **2** mit Bindungswinkelsummen von 356,43° (N1) und 358,91° (N2) nahezu trigonal-planar umgeben. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle von Verbindung **2**, die sich nur geringfügig in der Ausrichtung der *tert*-Pentylreste voneinander unterscheiden. Die Packung in der Elementarzelle lässt erkennen, dass die Moleküle Schichten ausbilden. Innerhalb einer Schicht sind die Moleküle immer gleich ausgerichtet, jedoch entgegengesetzt der Ausrichtung in den benachbarten Schichten (Abbildung 13).

3. Eigene Ergebnisse

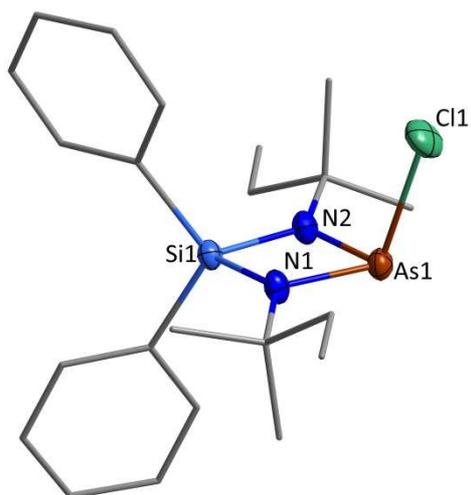


Abbildung 12: Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

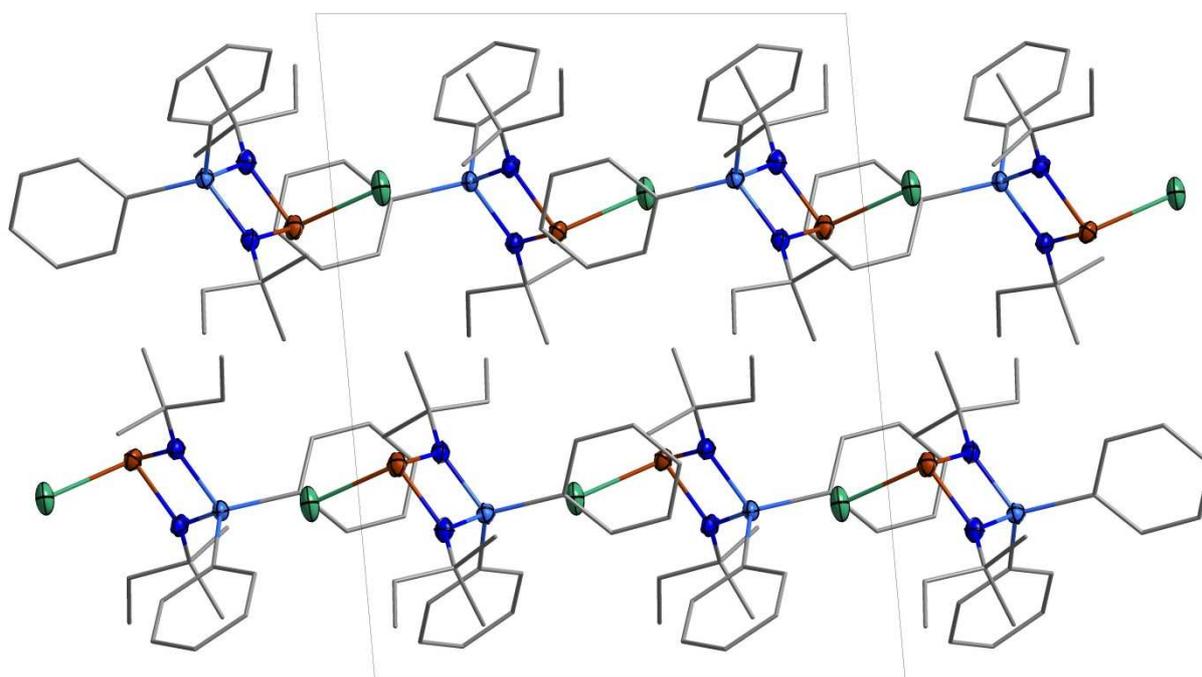


Abbildung 13: Packung im Festkörper von **2**. Blickrichtung entlang $[0\ 1\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **2**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
As1–Cl1	2,2956(9)	N1–As1–Cl1	101,93(7)
As1–N1	1,835(2)	N2–As1–Cl1	104,08(7)
As1–N2	1,841(2)	N1–As1–N2	81,17(9)
As1...Si1*	2,6604(10)	N1–Si1–N2	86,74(10)
Si1–N1	1,740(2)	C1–Si1–N1	114,69(11)
Si1–N2	1,742(2)	C1–Si1–N2	114,53(11)
Si1–C1	1,861(2)	C7–Si1–N1	112,71(11)
Si1–C7	1,865(2)	C7–Si1–N2	113,52(11)
N1–C13	1,468(3)	C1–Si1–C7	111,5(2)
N2–C18	1,467(3)	C13–N1–As1	125,74(16)
		C13–N1–Si1	134,57(16)
		As1–N1–Si1	96,12(10)
		As1–N2–Si1	95,88(10)
AsN ₂ Si-Faltungswinkel	3,378(23)	C18–N2–As1	128,42(16)
Winkel Si1...As1–Cl1	108,68(3)	C18–N2–Si1	134,61(16)

*: nicht bindend

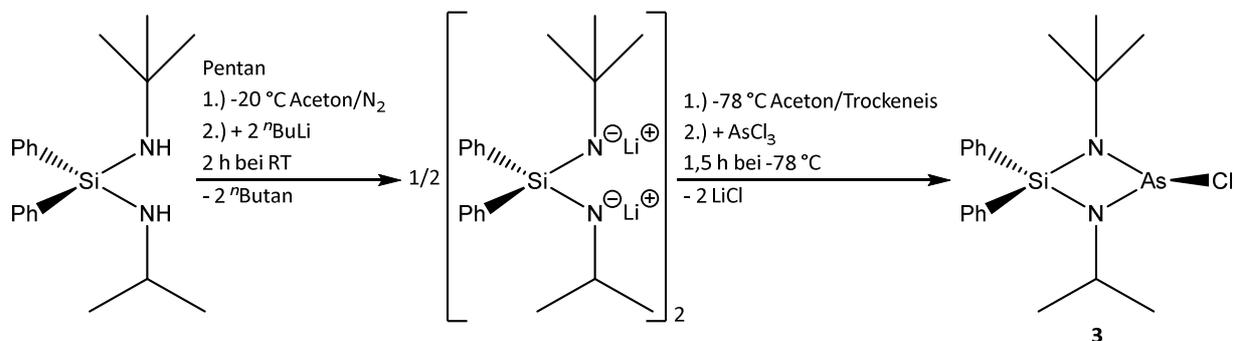
Tabelle 6: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in **2** mit **1** und einem literaturbekannten ähnlichen Diazarsasiletidin^[51].

Atome	1	2	Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ AsCl
As–Cl	2,3085(17)	2,2956(9)	2,345(1)
As–N	1,824(4)	1,838(2)	1,832(3)
Si–N	1,743(5)	1,741(2)	1,749(3)
N–As–N	81,1(2)	81,17(9)	81,4(1)
N–Si–N	85,7(2)	86,74(10)	86,1(1)
Si...As–Cl	108,41(6)	108,68(3)	104,1(0)

3. Eigene Ergebnisse

3.1.3 Synthese und Charakterisierung von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**3**)

Das 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin **3** kann ausgehend von *N-tert*-Butyl-*N'*-isopropyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin analog zum allgemeinen Schema 1 hergestellt werden. **3** kristallisiert als farbloser Feststoff aus.



Schema 4: Synthese von **3** durch Metallierung und Ringschluss.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **3**.

Im ¹H-NMR-Spektrum können den Phenylresten am Silicium analog zu den Verbindungen **1** und **2** zwei Dubletts für die *ortho*-ständigen CH-Gruppen bei 7,94 ppm (³J_{H,H} = 5,9 Hz) und 7,89 ppm (³J_{H,H} = 6,3 Hz) und ein Multiplett für die *meta*- und *para*-ständigen CH-Gruppen bei 7,48 ppm zugeordnet werden. Die Methylgruppen des *tert*-Butylrestes erzeugen ein Singulett bei 1,14 ppm und die Methylgruppen des Isopropylrestes ein Dublett durch Kopplung mit der benachbarten CH-Gruppe bei 1,11 ppm (³J_{H,H} = 6,3 Hz). Die besagte CH-Gruppe koppelt mit den Methylgruppen zu einem Heptett mit einer chemischen Verschiebung von 3,60 ppm (³J_{H,H} = 6,0 Hz).

3. Eigene Ergebnisse

Analog dazu können die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

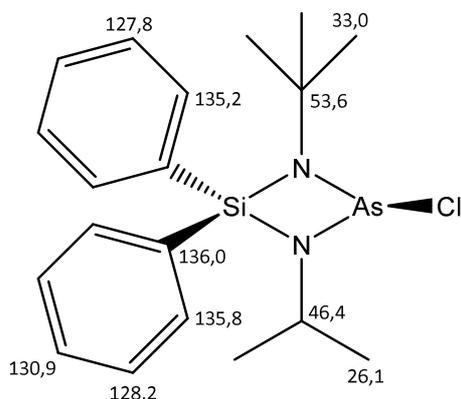


Abbildung 14: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3**.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak von Verbindung **3** bei $m/z = 421,1$ mit einer relativen Intensität von 35,79 % detektiert. Weitere gefundene Peaks können dem Molekül abzüglich eines Chloratoms, einer Methyl- oder Phenylgruppe zugeordnet werden und belegen weiter die erfolgreiche Synthese von **3**.

Die Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Es werden lediglich die üblichen geringen Abweichungen durch anhaftende Mutterlauge gefunden (berechnet: N 6,66 %, C 54,22 %, H 6,23 %; gefunden: N 6,21 %, C 55,63 %, H 6,78 %).

Die nach dem Einengen der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle werden aus Pentan nochmals umkristallisiert und werden anschließend bei -173 °C einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Strukturlösung erfolgt analog zu der Vorgehensweise bei **1**, jedoch gilt zu beachten, dass sowohl die Isopropyl- und die *tert*-Butylreste, als auch der Chlorsubstituent von Verbindung **3** anhand eines fehlgeordneten Modells beschrieben werden müssen. Hierfür werden die Kohlenstoffatome der *tert*-Butylreste und die Kohlenstoffatome der Isobutylreste mit Hilfe von „restraints“ des Typs DFIX je auf eine sinnvolle Position fixiert. Weitere Einzelheiten können Tabelle 7 entnommen werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 7: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **3**.

Verbindung	3
Empirische Formel	C ₂₀ H _{28,60} AsClN ₂ Si
Molare Masse	435,51 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Gitterkonstanten	$a = 12,9154(8) \text{ \AA}$ $b = 15,8267(9) \text{ \AA}$ $\beta = 95,806(3)^\circ$ $c = 10,2516(6) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	2084,8(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,388 g/cm ³
Messtemperatur	100 K
Messgerät	Bruker Apex II
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient	1,822 mm ⁻¹
F(000)	906
Messbereich	$2,042^\circ \leq \theta \leq 27,589^\circ$
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-12 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	30090
Unabhängige Reflexe	4723 [$R_{\text{int}} = 0,0469$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4133
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	4723 / 299 / 321
Max. shift / su.	0,000
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0332$, $wR2 = 0,0698^{1)}$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0431$, $wR2 = 0,0732$
Wichtungsschema	$a = 0,0381$, $b = 0,0000$
GOOF (GOOF _{restrained})	1,040 (1,044)

3. Eigene Ergebnisse

Restelektronendichte	0,552/-0,484 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	100 %

$$1) R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p))^{1/2}$$

Auch die Molekülstruktur von **3** zeichnet sich durch den charakteristischen SiN₂As-Vierring aus, der mit einem Faltungswinkel von 1,595(13)° nahezu planar ist (Abbildung 15). Die Koordinationsgeometrie der Stickstoffatome in **3** ist wie bei den vorherigen Verbindungen **1** und **2** mit Bindungswinkelsummen von 357,69° (N1) und 359,48° (N2) nahezu planar. Der geringere sterische Anspruch des Isopropylrestes ist in der kleineren Bindungswinkelsumme ersichtlich. Zudem weicht der Isopropylrest leichter als der *tert*-Butylrest der ungünstigen Planarität aus. Auf Grund der sehr guten Datenqualität konnte bei **3** der Chlorsubstituent anhand eines fehlgeordneten Modells verfeinert werden. Die Betrachtung der Packung in der Elementarzelle zeigt, dass Verbindung **3** wie Verbindung **1** Schichten ausbildet in denen die Moleküle alternierend um ca. 90° gedreht angeordnet sind (Abbildung 16).

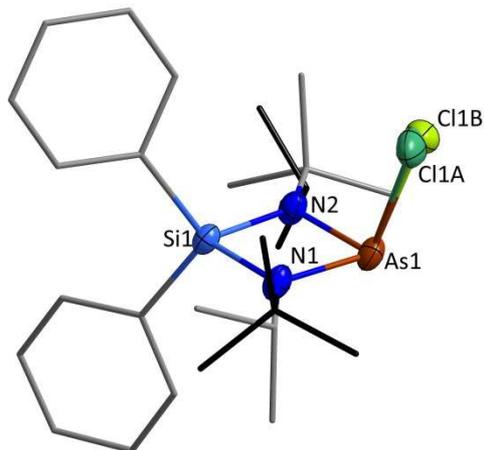


Abbildung 15: Darstellung der Molekülstruktur von **3**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz und die Chlorsubstituenten dunkel- bzw. hellgrün dargestellt.

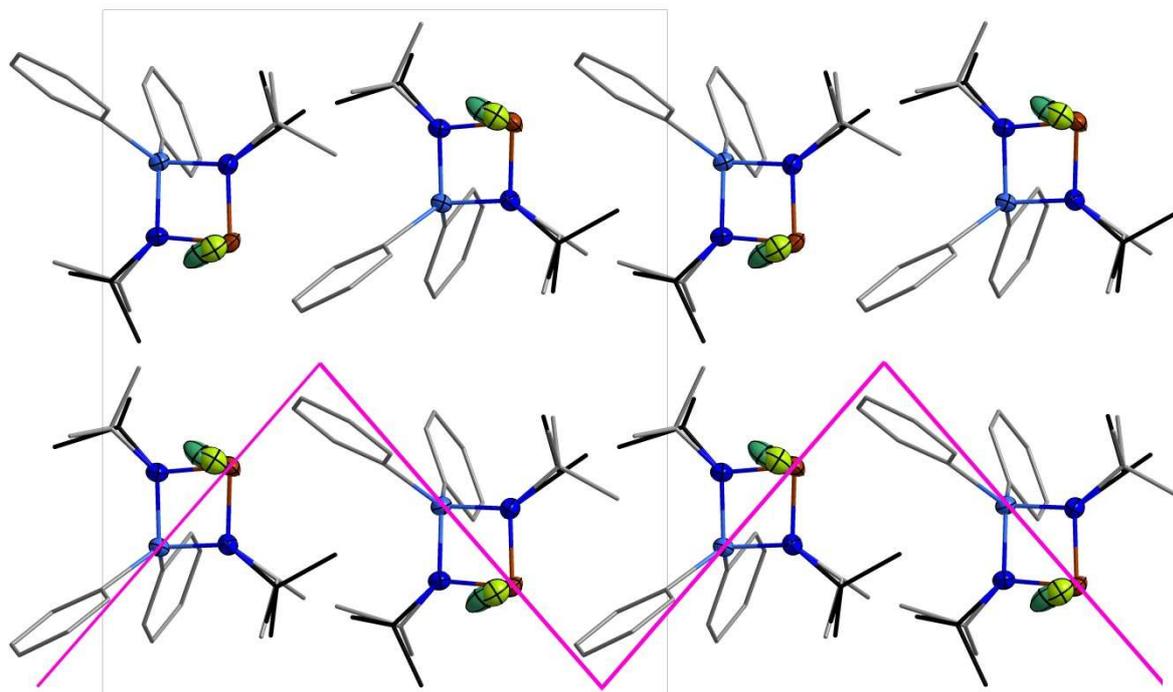


Abbildung 16: Alternierende Packung im Festkörper von **3**. Blickrichtung entlang $[0\ 0\ 1]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz und die Chlorreste dunkel- bzw. hellgrün dargestellt.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **3**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
As1–Cl1A	2,27(3)	N1–As1–Cl1A	97,6(6)
As1–Cl1B	2,328(11)	N1–As1–Cl1B	105,1(3)
As1–N1	1,832(4)	N2–As1–Cl1A	104,1(7)
As1–N2	1,817(3)	N2–As1–Cl1B	101,1(3)
As1…Si1*	2,6610(12)	N1–As1–N2	80,69(17)
Si1–N1	1,734(3)	N1–Si1–N2	85,81(17)
Si1–N2	1,736(4)	C1–Si1–N1	115,15(17)
Si1–C1	1,871(4)	C1–Si1–N2	115,83(19)
Si1–C7	1,854(5)	C7–Si1–N1	114,7(2)
N1–C13A	1,468(10)	C7–Si1–N2	112,6(2)
N1–C13B	1,39(3)	C1–Si1–C7	110,9(2)
N2–C17A	1,494(10)	C13A–N1–As1	126,0(3)
N2–C17B	1,38(3)	C13B–N1–As1	126,5(9)
		C13A–N1–Si1	135,2(3)
		C13B–N1–Si1	136,9(9)
		As1–N1–Si1	96,49(17)
		As1–N2–Si1	96,98(18)
		C17A–N2–As1	127,0(3)
AsN ₂ Si-Faltungswinkel	1,595(13)	C17B–N2–As1	123,7(10)
Winkel Si1…As1–Cl1A	105,0(7)	C17A–N2–Si1	135,5(3)
Winkel Si1…As1–Cl1B	108,1(3)	C17B–N2–Si1	134,5(11)

*: nicht bindend

3. Eigene Ergebnisse

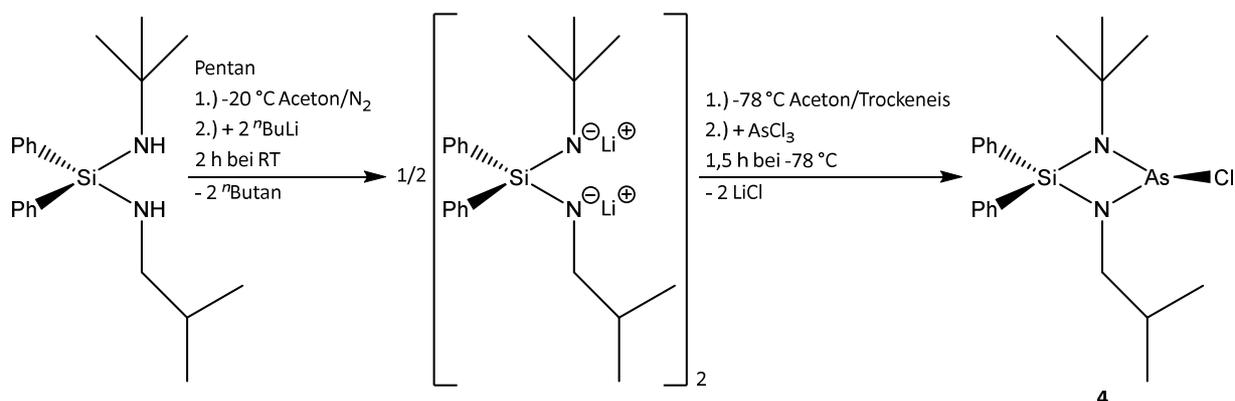
Tabelle 9: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in **3** mit **1**, **2** und einem literaturbekanntem ähnlichen Diazarsasiletidin^[51].

Atome	1	2	3	Me₂Si(N^tBu)₂AsCl
As–Cl	2,3085(17)	2,2956(9)	2,299(11)	2,345(1)
As–N	1,824(4)	1,838(2)	1,824(4)	1,832(3)
Si–N	1,743(5)	1,741(2)	1,735(4)	1,749(3)
N–As–N	81,1(2)	81,17(9)	80,69(17)	81,4(1)
N–Si–N	85,7(2)	86,74(10)	85,81(17)	86,1(1)
Si⋯As–Cl	108,41(6)	108,68(3)	106,55(7)	104,1(0)

3. Eigene Ergebnisse

3.1.4 Synthese und Charakterisierung von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasilolidin (**4**)

Auch **4** kann wie die vorhergehenden Verbindungen nach dem allgemeinen Schema 1 synthetisiert werden. In diesem speziellen Fall ausgehend von einem *N-tert*-Butyl-*N'*-isobutyl-*Si*,*Si*-diphenylsilandiamin. **4** wird als gelber kristalliner Feststoff erhalten und aus Pentan umkristallisiert.



Schema 5: Synthese von **4** durch Metallierung und Ringschluss.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **4**.

Im ¹H-NMR-Spektrum können analog zu den Verbindungen **1**, **2** und **3** den Phenylresten am Silicium zwei Dubletts (8,06 ppm, ³J_{H,H} = 4,9 Hz; 7,90 ppm, ³J_{H,H} = 5,7 Hz) und ein Multipllett (7,51 ppm) zugeordnet werden. Die Methylgruppen des *tert*-Butylrestes erzeugen ein Singulett bei 1,15 ppm und die des Isobutylrestes durch die Kopplung zur benachbarten CH-Gruppe ein Dublett bei 0,82 ppm (³J_{H,H} = 6,6 Hz). Die Wasserstoffatome der CH₂-Gruppe sind nicht äquivalent, dementsprechend werden zwei Dubletts erwartet. Jedoch kann bei der gegebenen Auflösung der CH₂-Gruppe nur ein Dublett bei 2,94 ppm (³J_{H,H} = 6,5 Hz) zugeordnet werden. Auf Grund der Kopplung zu den beiden benachbarten Methylgruppen und der CH₂-Gruppe wird für die CH-Gruppe ein Dublett vom Dublett vom Heptett erwartet. Dieses kann ebenfalls nicht vollständig aufgelöst werden und somit ist nur die Zuordnung des Heptetts (1,63 ppm, ³J_{H,H} = 6,6 Hz) möglich.

3. Eigene Ergebnisse

Analog dazu können die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

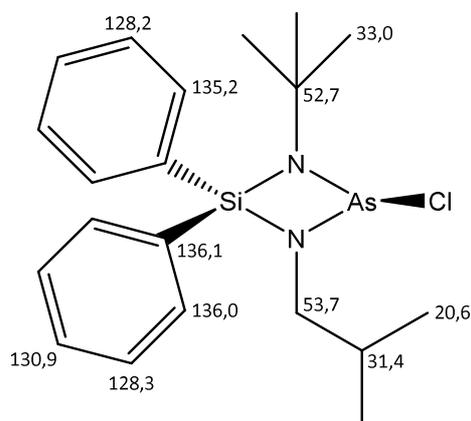


Abbildung 17: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4**.

Im EI-Massenspektrum ist wie bei **1** und **2** kein Molekülionenpeak zu detektieren. Jedoch wird ein Peak detektiert, der dem Molekül abzüglich einer Methylgruppe entspricht ($m/z = 419,0$; 96,73 %). Die weiteren Fragmentpeaks belegen zusätzlich die erfolgreiche Synthese von **4**.

Die Werte der Elementaranalyse zeigen leichte Abweichungen, belegen aber im Zusammenhang mit den restlichen Ergebnissen die Synthese von **4** (berechnet: N 6,44 %, C 55,23 %, H 6,49 %; gefunden: N 5,95 %, C 52,55 %, H 7,01 %).

Die durch Umkristallisation aus Pentan erhaltenen Kristalle liegen jeweils in einem Tropfen Mutterlauge vor, sind jedoch von ausreichender Qualität und werden bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Strukturlösung erfolgt analog zu der Vorgehensweise bei **1**. Bei den verwendeten Kristallen handelt es sich jedoch um Mischkristalle. Diese bestehen zu 50 % aus Verbindung **4** und zu 50 % aus Verbindung **1**. Der Grund für das Vorhandensein von **1** aber trotzdem eindeutiger Analytik-Ergebnisse, die die erfolgreiche Synthese von **4** belegen, ist damit zu erklären, dass es bei der Reaktion zu Umaminierung des Produktes kommt. Die Isobutylreste werden durch *tert*-Butylreste substituiert und als Nebenprodukte entstehen Verbindung **1** und ein weiteres Diazarsasiletidin mit zwei Isobutylresten. Da die Kristalle in Tröpfchen von Mutterlauge vorliegen, liegt die Vermutung nahe, dass entsprechendes Diazarsasiletidin mit zwei Isobutylresten nicht auskristallisiert und sich in der Mutterlauge befindet.

3. Eigene Ergebnisse

Weiter gilt zu beachten, dass die Isobutyl- und die *tert*-Butylreste von Verbindung **4** anhand eines fehlgeordneten Modells beschrieben werden müssen. Die U_{ij} -Komponenten der Kohlenstoffatome werden durch „restraints“ vom Typ „SIMU“ einander angeglichen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 10 entnommen werden.

Tabelle 10: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **4**.

Verbindung	4	
Empirische Formel	$C_{20}H_{28}AsClN_2Si$	
Molare Masse	108,73 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelb	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 12,030(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 97,47(3)^\circ$
	$b = 12,284(3) \text{ \AA}$	$\beta = 94,96(3)^\circ$
	$c = 15,085(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 91,47(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2200,3(8) \AA^3	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1,313 g/cm ³	
Messtemperatur	173 K	
Messgerät	Stoe IPDS	
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient	1,726 mm ⁻¹	
F(000)	904	
Messbereich	$2,015^\circ \leq \theta \leq 24,999^\circ$	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 13$	
	$-14 \leq k \leq 14$	
	$-17 \leq l \leq 17$	
Gemessene Reflexe	17261	
Unabhängige Reflexe	7730 [$R_{\text{int}} = 0,1737$]	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5412	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe/Parameter/Restraints	7730 / 531 / 0	

3. Eigene Ergebnisse

Max. shift / su.	0,000
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	$R1 = 0,1058, wR2 = 0,2659^{1)}$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,1434, wR2 = 0,2985$
Wichtungsschema	$a = 0,1269, b = 6,3493$
GOOF ($GOOF_{restrained}$)	1,150 (1,150)
Restelektronendichte	$0,713/-0,651 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Vollständigkeit	97,1 %

$$1) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; GOOF = S = \left(\frac{[\sum (F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right)^{1/2}$$

Die Molekülstruktur von **4** lässt sich mit den Strukturen der Verbindungen **1**, **2** und **3** sehr gut vergleichen. Auch bei **4** ist die Struktur durch den fast planaren SiN₂As-Vierring gekennzeichnet, die As-Cl-Bindung ist geringfügig kürzer als in den drei vorherigen Verbindungen. Der Grund hierfür ist das Substitutionsmuster der Verbindung. Durch den geringeren sterischen Anspruch des Isobutylrestes liegt der Chlorsubstituent unter größer werdendem Si...As-Cl-Winkel näher an dem Arsenatom (Tabelle 12). Der größere sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe wird bei der Betrachtung der Si-N-Bindungslängen deutlich. Diese resultiert in einer kürzeren Si-N-Bindung zum Stickstoffatom mit dem Isobutylrest von 1,730(8) Å (Si1-N1) und einer längeren Si-N-Bindung zum Stickstoffatom mit dem *tert*-Butylrest von 1,747(8) Å (S1-N2) (Tabelle 11). Wie bei Verbindung **3** wird der geringere sterische Anspruch des Isobutylrestes bei Betrachtung der Bindungswinkelsummen der Stickstoffatome deutlich. So beträgt die Bindungswinkelsumme am Stickstoffatom N1 mit *tert*-Butylrest 357,0° und die Koordinationsgeometrie ist nahezu trigonal-planar. Am Stickstoffatom N2 mit Isobutylrest beträgt die Bindungswinkelsumme lediglich 353,9°, was daran liegt, dass der Isobutylrest auf Grund des geringeren sterischen Anspruchs leichter aus der ungünstigen Planarität ausweicht. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung **4** und eins der Verbindung **1**. Bei der Betrachtung der Packung in der Elementarzelle von **4** ist zu erkennen, dass die Moleküle wie bei Verbindung **2** Schichten ausbilden. Analog zu **2** sind die Moleküle innerhalb einer Schicht immer gleich ausgerichtet, jedoch entgegengesetzt der Ausrichtung in den benachbarten Schichten (Abbildung 19).

3. Eigene Ergebnisse

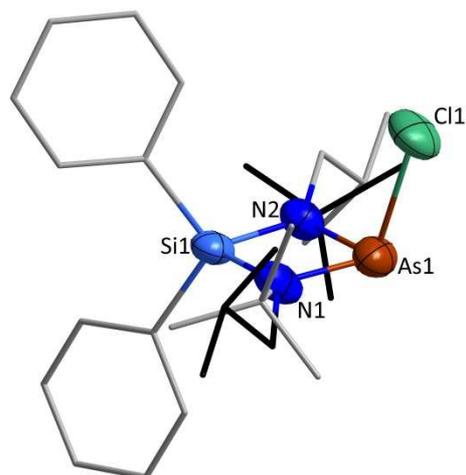


Abbildung 18: Darstellung der Molekülstruktur von **4**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.

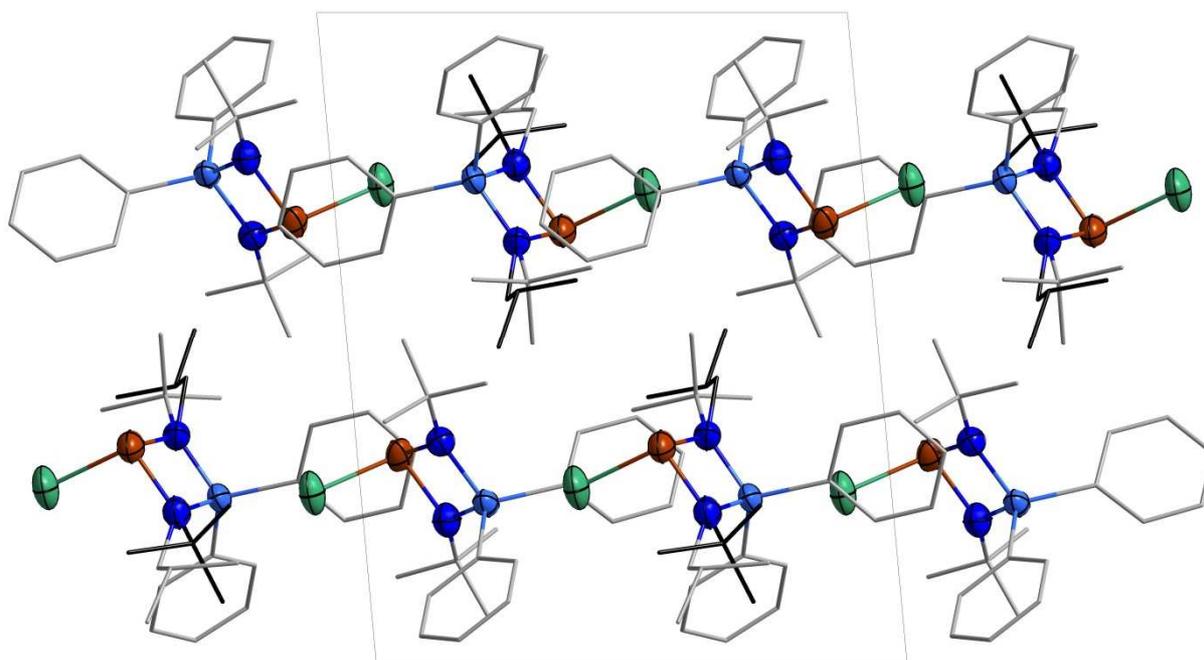


Abbildung 19: Packung im Festkörper von **4**. Blickrichtung entlang $[0\ 1\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **4**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
As1–Cl1	2,290(3)	N1–As1–Cl1	104,4(3)
As1–N1	1,831(8)	N2–As1–Cl1	99,8(3)
As1–N2	1,829(8)	N1–As1–N2	81,3(4)
As1...Si1*	2,655(3)	N1–Si1–N2	86,5(4)
Si1–N1	1,730(8)	C1–Si1–N1	116,3(4)
Si1–N2	1,749(8)	C1–Si1–N2	113,6(4)
Si1–C1	1,870(9)	C7–Si1–N1	112,7(4)
Si1–C7	1,872(9)	C7–Si1–N2	113,6(4)
N1–C13A	1,59(3)	C1–Si1–C7	112,0(4)
N1–C13B	1,47(2)	C13A–N1–As1	130,2(9)
N2–C17A	1,52(2)	C13B–N1–As1	123,5(12)
N2–C17B	1,47(2)	C13A–N1–Si1	130,5(10)
		C13B–N1–Si1	134,6(11)
		As1–N1–Si1	96,3(4)
		As1–N2–Si1	95,8(4)
		C17A–N2–As1	124,4(12)
		C17B–N2–As1	126,0(10)
AsN ₂ Si-Faltungswinkel	1,483(28)	C17A–N2–Si1	134,2(11)
Winkel Si1...As1–Cl1	106,68(11)	C17B–N2–Si1	130,0(9)

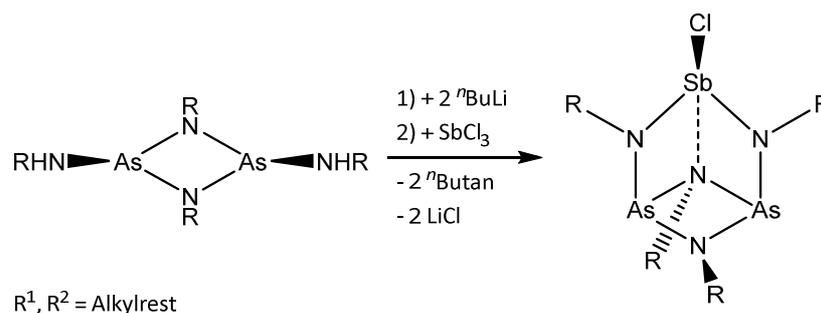
*: nicht bindend

Tabelle 12: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in **4** mit **1**, **2**, **3** und einem literaturbekanntem ähnlichen Diazarsasiletidin^[51].

Atome	1	2	3	4	Me ₂ Si(N ^t Bu) ₂ AsCl
As–Cl	2,3085(17)	2,2956(9)	2,299(11)	2,290(3)	2,345(1)
As–N	1,824(4)	1,838(2)	1,824(4)	1,830(9)	1,832(3)
Si–N	1,743(5)	1,741(2)	1,735(4)	1,739(8)	1,749(3)
N–As–N	81,1(2)	81,17(9)	80,69(17)	81,3(4)	81,4(1)
N–Si–N	85,7(2)	86,74(10)	85,81(17)	86,5(4)	86,1(1)
Si...As–Cl	108,41(6)	108,68(3)	106,5(7)	106,68(11)	104,1(0)

3.2 Polycyclische Amide des Arsens und Antimons mit *seco*-Norcuban-Struktur

Der einzige bisher publizierte Syntheseweg für polycyclische Amide mit *seco*-Norcuban-Struktur, in die zwei unterschiedliche Metall- bzw. Halbmetallsorten eingebaut sind, basiert auf der klassischen Salzeliminierungsreaktion ausgehend von einem $N^2,N^4,1,3$ -Tetraalkyl-1,3,2,4-diazadiarsetidin-2,4-diamin (Schema 6)^[17].



Schema 6: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von *seco*-Norcubanen mit Arsen und Antimon.

Funktioniert dieser Syntheseweg bei Verwendung eines Diazadiarsetidins mit *tert*-Butylresten unter Betrachtung der Ausbeuten und der Reinheit noch sehr gut, so werden diese beiden Faktoren bei Verwendung anderer Alkylreste zusehends schlechter.

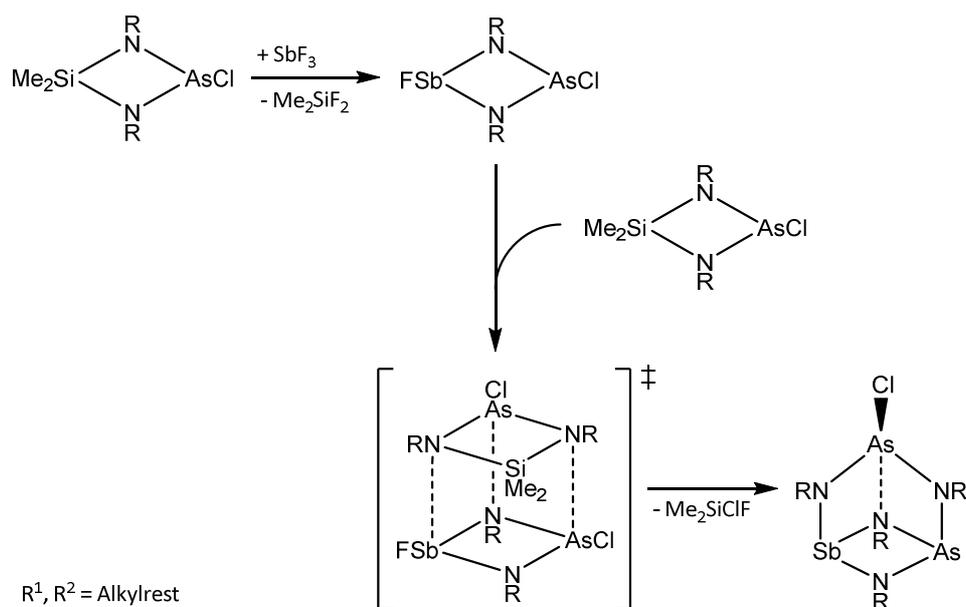
Bei Fluoridierungsversuchen an As-chlorfunktionalisierten Diazarsasiletidinen wurde beobachtet, dass es bei Verwendung von Antimon(III)-trifluorid als Fluoridierungsreagenz nicht möglich ist, das Chloratom am Arsen durch ein Fluoratom zu substituieren.^[52] Ferner neigt das SbF_3 dazu eine Metathesereaktion einzugehen, bei der das SiMe_2 -Fragment des SiN_2As -Vierringsystems ausgetauscht wird. Dies lässt sich anhand der Dissoziationsenergien für die einzelnen Bindungstypen in einem Diazarsasiletidin (Tabelle 13) erklären. Sowohl die $\text{As}-\text{Cl}$ - ($448 \text{ kJ/mol}^{[54]}$) als auch die $\text{Sb}-\text{F}$ -Bindung ($439 \text{ kJ/mol}^{[55]}$) sind stärker als die aus einer Fluoridierung am Arsen resultierende $\text{As}-\text{F}$ - ($104 \text{ kJ/mol}^{[56]}$) und $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Bindung ($360 \text{ kJ/mol}^{[55]}$). Jedoch resultieren aus einer Substitution der SiR_2 -Gruppe durch eine SbF -Gruppe zwei $\text{Si}-\text{F}$ -Bindungen ($540 \text{ kJ/mol}^{[55]}$) die sowohl stärker als $\text{Si}-\text{N}$ - ($439 \text{ kJ/mol}^{[55]}$) und auch $\text{Sb}-\text{F}$ -Bindungen ($439 \text{ kJ/mol}^{[55]}$) sind.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 13: Ausgewählte Dissoziationsenergien [kJ/mol].

Bindungen	ΔH_f_{298}
As–Cl	448 ^[54]
As–N	582 ^[54]
As–F	104 ^[56]
Si–C	435 ^[55]
Si–Cl	456 ^[55]
Si–N	439 ^[55]
Si–F	540 ^[55]
Sb–Cl	360 ^[55]
Sb–N	301 ^[55]
Sb–F	439 ^[55]

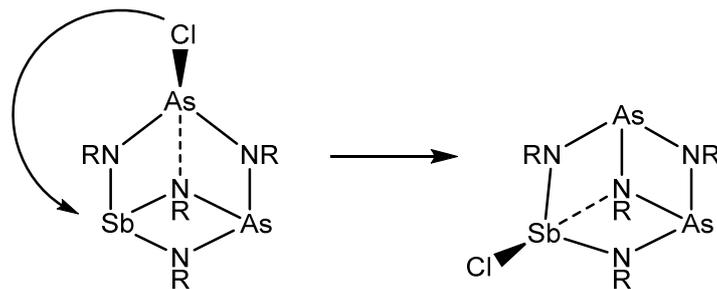
Auf Grund dieser Beobachtungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Syntheseroute ausgehend von Diazarsasiletidinen entwickelt, um gezielt *seco*-Norcubane mit Arsen und Antimon zu synthetisieren. Diese neue Syntheseroute basiert auf der schnell und gut ablaufenden Metathese der SiR_2 -Gruppe durch ein SbF -Fragment, sodass ein SbN_2As -Vierring-Molekül entsteht. Dieses reagiert in einer Folgereaktion mit einem weiteren SiN_2As -Vierring-Molekül unter Abspaltung einer Si-Spezies zu einem *seco*-Norcuban (Schema 7).



Schema 7: Neue Syntheseroute für *seco*-Norcubane ausgehend von Diazarsasiletidinen und SbF_3 .

3. Eigene Ergebnisse

Die *seco*-Norcubane, die im Laufe dieser Arbeit erhalten wurden, zeichnen sich dadurch aus, dass das Chloratom immer am Antimonatom sitzt. Hierfür muss eine Umlagerung stattfinden (Schema 8), welche anhand der Dissoziationsenergien (Tabelle 13) für die entsprechenden Bindungen erklärt werden kann. Die durch eine Abspaltung des Chlorsubstituenten entstehende kovalente As–N-Bindung ($582 \text{ kJ/mol}^{[54]}$) ist stärker als die As–Cl-Bindung ($448 \text{ kJ/mol}^{[54]}$) und die durch Aufnahme eines Chlorsubstituenten entstehende Sb–Cl-Bindung ($360 \text{ kJ/mol}^{[55]}$) ist stärker als die zuvor bestehende kovalente Sb–N-Bindung ($301 \text{ kJ/mol}^{[55]}$).

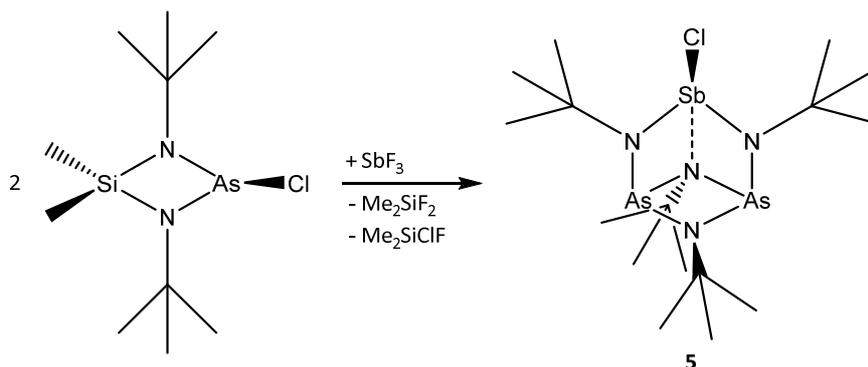


Schema 8: Umlagerung des Chlorsubstituenten in *seco*-Norcubanen.

Die ungewöhnliche Sb···N-Bindung wird in den folgenden Abschnitten anhand von empirischen Bindungsordnungsberechnungen weiter untersucht.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von 2,4,6,7-Tetra-*tert*-butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan (**5**)

Das *seco*-Norcuban **5** kann nach dem allgemeinen Schema 7 ausgehend von dem literaturbekannten 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin^[11] durch Zugabe eines halben Äquivalents Antimon(III)-trifluorid synthetisiert werden. Hierbei kristallisiert **5** als farbloser Feststoff aus.



Schema 9: Synthese von **5**.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **5**.

Verbindung **5** erzeugt im ¹H-NMR-Spektrum genau zwei Signale bei 1,29 ppm und 1,26 ppm. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale beträgt 3:1. Das Signal bei 1,29 ppm ist den Methylgruppen der drei *tert*-Butylreste zuzuordnen, deren Amidfunktionen sowohl an das Antimonatom als auch an ein Arsenatom gebunden sind. Die Bindungssituation des formal vierbindigen Stickstoffatoms macht zwar auch den dazugehörigen *tert*-Butylrest formal chemisch inäquivalent, jedoch macht sich dieser Umstand nicht bis zu den Methylgruppen bemerkbar und die Signale sind überlagert. Dieser Sachverhalt wird auch schon 1980 von Veith bei Untersuchungen seines zinnhaltigen *seco*-Norcubans beobachtet und damit begründet, dass ein Zinnatom bzw. im Fall der arsen- und antimonhaltigen *seco*-Norcubane das Antimonatom bei einer intramolekularen Umlagerung auf die Position der unbesetzten Ecke wechselt.^[18, 19, 57] Dieses Phänomen wird auch bei *seco*-Norcubanen **5-9** beobachtet und erklärt die erhöhte Restelektronendichte bei den Strukturbestimmungen. Das Singulett bei 1,26 ppm kann den Methylresten des vierten *tert*-Butylrestes zugeordnet werden. Dieser besitzt durch die Amidbindung zu zwei Arsenatomen nicht die gleiche chemische Umgebung wie die anderen *tert*-Butylreste.

3. Eigene Ergebnisse

Im ^1H , ^{15}N -Cosy-NMR-Spektrum erzeugen drei *tert*-Butylreste ein 2D-Signal bei 1,22/105,25 ppm und der vierte *tert*-Butylrest eines bei 1,17/109,56 ppm. Die abweichenden Werte der chemischen Verschiebungen des ^1H -NMR-Spektrums kommen dadurch zustande, dass das Cosy-NMR-Spektrum nicht auf das Lösungsmittel geeicht werden kann.

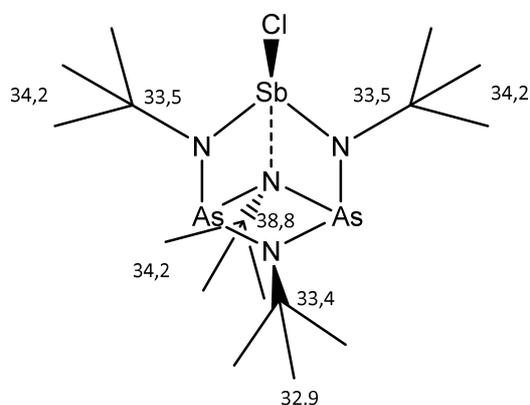


Abbildung 20: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5**.

Bei der Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird deutlich, dass in Verbindung **5** drei unterschiedliche *tert*-Butylreste vorliegen. Es können drei Singulets im Verhältnis 2:1:1 den tertiären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylreste zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen erzeugen wie im ^1H -NMR-Spektrum durch Signalüberlagerung lediglich zwei Signale, die analog zugeordnet werden.

Darüber hinaus wird im EI-Massenspektrum der Molekülionenpeak bei $m/z = 590$ mit einer relativen Intensität von unter 5 % gefunden. Weitere Peaks, die gefunden werden, belegen die erfolgreiche Synthese von **5** und können dem Molekül abzüglich einer Methylgruppe, eines Chloratoms oder einer *tert*-Butylgruppe zugeordnet werden.

Die Werte der Elementaranalyse zeigen Abweichungen, welche damit zu erklären sind, dass die Kristalle von **5** nur sehr schlecht von umgebender Mutterlauge zu trennen sind (berechnet: N 9,47 %, C 32,49 %, H 6,13 %; gefunden: N 8,26 %, C 34,01 %, H 6,80 %).

Die durch Einengen der Reaktionslösung erhaltenen würfelförmigen Kristalle sind von ausreichender Qualität und werden ohne weiteres Umkristallisieren einem Röntgenbeugungsexperiment bei -100 °C unterzogen. Die Kristalle sind verzwillingt und die Strukturlösung erfolgt unter der Verwendung einer Zwillingsmatrix (Tabelle 14). Die primäre Lösung der Struktur gelingt mittels Direkter Methoden, fehlende Atome werden durch sukzessive Differenz-Fouriersynthesen identifiziert. Die Verfeinerung wird anschließend zunächst mit isotropen und danach mit anisotropen Auslenkungsfaktoren

3. Eigene Ergebnisse

durchgeführt. Die Wasserstoffatome werden ideal-geometrisch auf berechneten Positionen generiert und bei der Verfeinerung nach dem Reiter-Modell mit den dazugehörigen Kohlenstoffatomen als starre Gruppen behandelt. Diesen wird ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter (U_{iso}) zugewiesen, welcher auf das 1,2-fache der U_{eq} -Werte der aromatischen Kohlenstoffatome und auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte der *tert*-Butylgruppe gesetzt wird. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **5** können Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **5**.

Verbindung	5
Empirische Formel	$C_{16}H_{36}As_2ClN_4Sb$
Molare Masse	591,53 g/mol
Kristallform, -farbe	Würfel, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Gitterkonstanten	$a = 9,3801(10) \text{ \AA}$ $b = 13,2888(12) \text{ \AA}$ $\beta = 93,520(9)^\circ$ $c = 9,5831(11) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1192,3(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Zwillingsmatrix	0 0 -1 0 -1 0 0
Berechnete Dichte	$1,648 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Xcalibur E
Strahlung und Wellenlänge	Mo- K_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient	$4,030 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	588
Messbereich	$2,950^\circ \leq \theta \leq 25,242^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	23564
Unabhängige Reflexe	2257 [$R_{int} = 0,1215$]

3. Eigene Ergebnisse

Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2069
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	2257 / 127 / 7
Max. shift / su.	0,000
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0856$, $wR2 = 0,2227^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0953$, $wR2 = 0,2391$
Wichtungsschema	$a = 0,0881$, $b = 10,5393$
GOOF ($GOOF_{\text{restrained}}$)	1,629 (1,628)
Restelektronendichte	4,020/-2,815 $e\text{\AA}^{-3}$
Vollständigkeit	99,8 %

$$1) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; GOOF = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

Die Molekülstruktur von **5** hat den für *seco*-Norcubane typischen verzerrt-würfelförmigen Aufbau mit einer unbesetzten Ecke und besteht aus einem As_2N_2 -Heterocyclus der von einem SbN_2 -Henkel überbrückt wird (Abbildung 21). Die Stickstoffatome bilden hierbei die Ecken eines Tetraeders bei dem drei der vier Tetraederflächen von je einem Arsen- bzw. Antimonatom überkappt sind. Besonders auffällig sind die Bindungslängenvariationen innerhalb des Moleküls. Die $Sb1-N3$ -Bindung ist mit 2,330(18) Å sehr viel länger als die $Sb1-N2$ -Bindung (2,091(13) Å), deren Länge gut mit der Einfachbindungslänge (2,05 Å^[50]) übereinstimmt. Bei der $Sb1-Cl1$ -Bindung (2,572(6) Å) handelt es sich ebenfalls um eine unerwartet lange Bindung, die fast 0,2 Å länger als die Einfachbindungslänge (2,38 Å^[50]) ist. Die $As-N$ -Bindungen in Verbindung **5** variieren zwischen 1,866(12) Å und 1,958(12) Å, wobei die Bindung von $As1$ zu $N3$ mit 1,958(12) Å die längste von den drei Bindungen ist. Diese Bindungslängenvariationen resultieren in dem verzerrten Aufbau von **5**. Die Koordinationsgeometrie am $N3$ -Atom ist mit einer Bindungswinkelsumme von 460,6° nahezu tetraedrisch, während das $N1$ - und das $N2$ -Atom mit einer Bindungswinkelsumme von 358,2° bzw. 356° nahezu trigonal-planar umgeben sind. Beim Vergleich der Struktur von **5** mit ähnlich aufgebauten literaturbekannten *seco*-Norcuban-Strukturen^[21, 24, 58] ist zu erkennen, dass auch bei diesen die $Sb-Cl$ -Bindungen und die jeweils gegenüberliegende $Sb-N$ -Bindung außergewöhnlich lang sind. Die Werte variieren für die $Sb-Cl$ -Bindung zwischen 2,431(1) Å^[24] und 2,636(3) Å^[58] und für die $Sb-N$ -Bindung von 2,362(9) Å^[58] bis 2,490(2) Å^[24]. Die Betrachtung der Packung in der Elementarzelle von **5** zeigt entlang der b -Achse alternierend angeordnete Moleküle die ein Zick-Zack-Muster bilden (Abbildung 22).

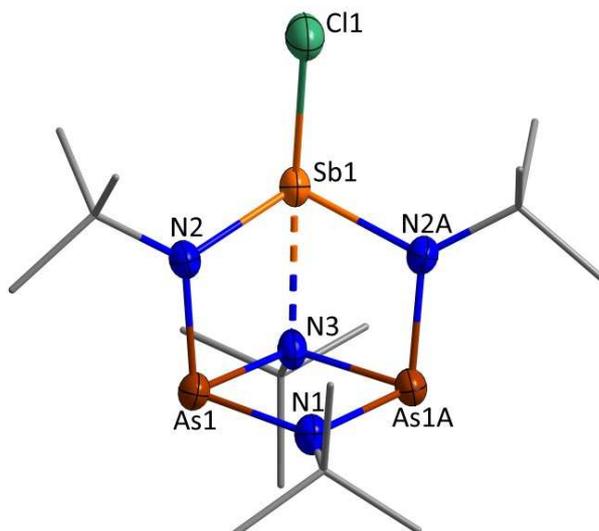


Abbildung 21: Darstellung der Molekülstruktur von **5**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

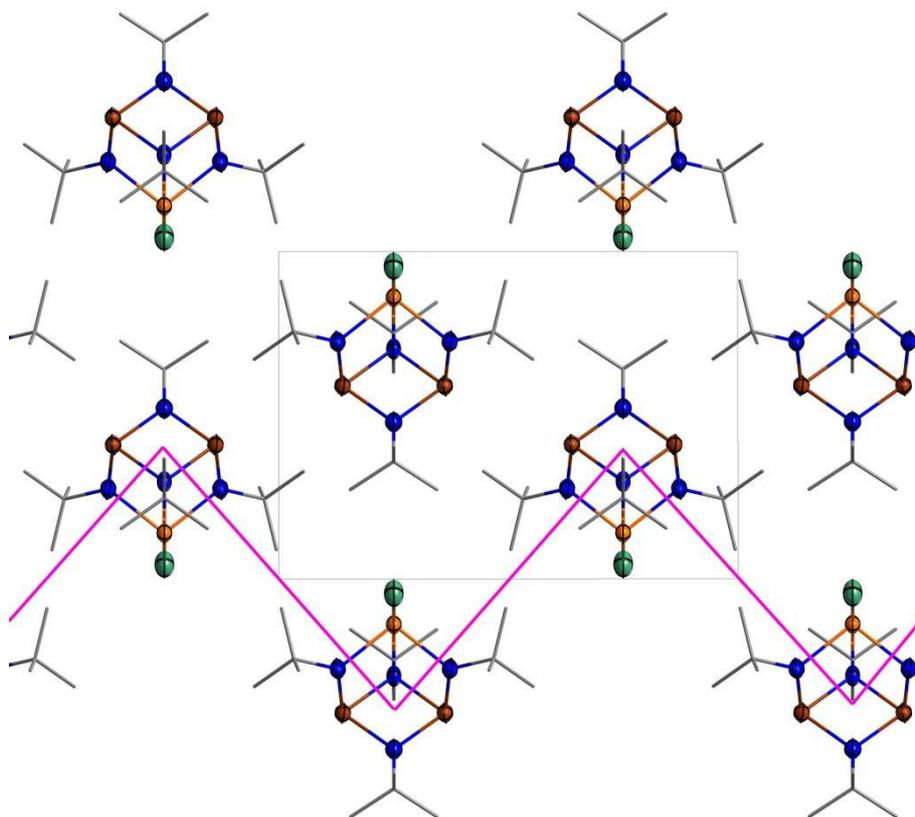


Abbildung 22: Packung im Festkörper von **5**. Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **5**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
Sb1–Cl1	2,572(6)	N2–Sb1–N2A	101,8(8)
Sb1–N2	2,091(13)	N2–Sb1–N3	71,9(4)
Sb1–N3	2,330(18)	N3–Sb1–Cl1	160,4(5)
As1–N1	1,896(13)	N1–As1–N2	104,3(7)
As1–N2	1,866(12)	N2–As1–N3	85,8(7)
As1–N3	1,958(12)	N1–As1–N3	79,3(6)
N1–C1	1,46(3)	As1–N2–Sb1	106,5(6)
N2–C4	1,498(19)	As1–N3–Sb1	95,1(6)
N3–C8	1,48(3)	As1–N1–As1A	102,8(10)
		As1–N3–As1A	98,3(8)
AsN ₂ Sb-Faltungswinkel	7,38(3)		
AsN ₂ As-Faltungswinkel	5,14(3)		

Tabelle 16: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in **5** mit drei literaturbekanntem ähnlichen *sec*-Norcubanen^[20, 21, 24, 58].

Atome	5	(P(N ^t Bu) ₂) ₂ SbCl ^[20, 21]	(PN ^t Bu) ₂ (NPh) ₂ SbCl ^[24]	(Sb(N ^t Bu) ₂) ₂ SbCl ^[58]
Sb–Cl	2,572(6)	2,492(2)	2,439(1)	2,636(3)
Sb–N	2,091(13)	2,094(5)	2,088(2)	2,071(6)
Sb–N3	2,330(18)	2,413(5)	2,490(2)	2,362(9)
El–N	1,881(12)	1,699(5)	1,699(2)	2,027(6)
El–N3	1,958(12)	1,772(6)	1,773(2)	2,092(6)
N–Sb–N	101,8(8)	103,5(2)	100,78(8)	104,3(3)
El–N3–El	98,3(8)	97,1(5)	96,5(9)	99,4(4)
N3–Sb–Cl	160,4(5)	147,2(1)	143,7(9)	164,4(2)

3. Eigene Ergebnisse

Für die genauere Untersuchung der Bindungsverhältnisse am Antimon- und N3-Atom bietet sich die Berechnung der empirischen Valenzen und Valenzsummen an. Für die Berechnung der Valenzen wird wie in Abschnitt 1.3 erläutert Gleichung 2 verwendet.

$$v = e^{((r_0-r)/B)} \quad (2)$$

Die entsprechenden r_0 -Werte können, soweit vorhanden, der Literatur entnommen werden (Tabelle 17). Im Fall des r_0 -Wertes für die Sb–N-Bindungen hat der auf unzureichender Datenbasis bestimmte Literaturwert (2,108 Å^[59]) zu große Valenzen und eine zu große Valenzsumme für das Antimonatom (3,179) zur Folge. Aus diesem Grund wurde auf Basis von 18 verschiedenen SbN₃/SbN₄-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database ein neuer r_0 -Wert von 2,050 Å berechnet. Der neu berechnete Wert liefert zwar Valenzen, die den Erwartungen entsprechen, ergibt aber bei der Valenzsumme vom Antimonatom einen zu kleinen Wert (2,798). Der neu berechnete r_0 -Wert für Sb–N-Bindungen ist besser geeignet, um die Bindungssituation am Antimonatom abzuschätzen. Ein r_0 -Wert für die As–N-Bindungen ist bisher nicht literaturbekannt und wurde aus diesem Grund auf Basis von 40 verschiedenen AsN₃-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database berechnet (1,888 Å). Die berechneten Valenzen für die Sb1–N3-Bindung (0,468) und für die Sb1–Cl1-Bindung (0,550) spiegeln den Sachverhalt der unerwartet langen Bindungen gut wieder.

Die für das Antimonatom berechnete Valenzsumme zeigt auf, dass sich die beiden verwendeten r_0 -Werte für die Sb–N-Bindungen nicht gut eignen, um eine genaue Aussage über die Oxidationsstufe zu treffen. Es liegt nahe, dass es sich in Verbindung **5** weiterhin um ein Antimonatom der Oxidationsstufe III und bei den Bindungen zwischen dem Antimonatom und dem Chloratom bzw. dem N3-Atom um formal halbe Bindungen handelt. Die leicht verlängerten Bindungen zwischen dem N3-Atom und den Arsenatomen, sowie dem Kohlenstoffatom spiegeln sich ebenfalls in den berechneten Valenzen wieder, die kleiner eins sind. Die für das N3-Atom berechnete Valenzsumme ergibt unter Verwendung des neu berechneten r_0 -Wertes für die Sb–N-Bindung einen Wert von nahezu drei (3,024).

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 17: Für 5 berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von 5*.

	r_o [Å]	5
ν (Sb1–N2)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,041/0,89
ν (Sb1–N3)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,547/0,468
ν (Sb1–Cl1)	2,35 ^[53]	0,550
ν (N3–As1)	1,888 ^{***}	0,827
ν (N3–C8)	1,442 ^[43]	0,902
$\Sigma \nu$ (Sb1)		3,179/2,798
$\Sigma \nu$ (N3)		3,103/3,024

* unkorrigiert bzgl. thermischer Bewegung

** berechnet auf Basis von 18 SbN₃/SbN₄-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database

(Referenzcodes.: YEPZUO, UTUYIS, UTUXUD, RAFSUM, NOMPEK, NOMPIO, MAZDEW, MOQFIH, MOQFON, CAWBAF, CAWBAF01)

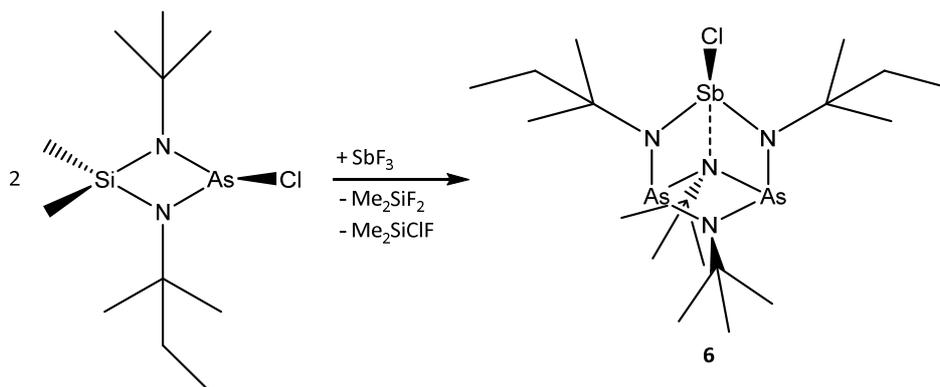
*** berechnet auf Basis von 40 AsN₃-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database

(Referenzcodes.: AVIHES, BADGIX, BADGOD, BADGUJ, BEYCIR, DAMWOD, DIGZOI, DIHKIO, DIZSUB, DIZTAI, DOQNIG, EGATUB, FILMES, GOSSOW, HIXGOK, HMATAS, HONYIS, LUHRUC, MPHLAS, QEBMIT, QEBMOZ, QEBMUF, QICFIS, QICFOY, SABZAW, WIJSAL, WUBQER, YAJWIP, YAJWOV, YAJWUB)

3. Eigene Ergebnisse

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-di-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-tri-aza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuida-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**6**)

Das gemischt-substituierte *seco*-Norcuban **6** kann ausgehend von dem literaturbekannten 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-*tert*-pentyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin^[12] ebenfalls nach dem allgemeinen Schema 7 synthetisiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert **6** als farbloser Feststoff aus.



Schema 10: Synthese von **6**.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **6**.

Im ¹H-NMR-Spektrum erzeugen die Methylgruppen der beiden *tert*-Butylreste nur ein breites Singulett bei 1,30 ppm. Die chemische Inäquivalenz der beiden *tert*-Butylreste kann durch Überlagerung mit dem Singulett der tertiären Methylgruppen der beiden *tert*-Pentylreste bei 1,29 ppm nicht wie bei Verbindung **5** aufgelöst werden. Die CH₂-Gruppen der *tert*-Pentylreste erzeugen durch die Kopplung mit den endständigen Methylgruppen ein Quartett bei 1,63 ppm (³J_{H,H} = 7,6 Hz) und die endständigen Methylgruppen entsprechend ein Triplet bei 0,96 ppm (³J_{H,H} = 7,4 Hz).

Die *tert*-Pentylreste erzeugen im ¹H,¹⁵N-Cosy-NMR-Spektrum ein 2D-Signal bei 1,22/106,37 ppm und die *tert*-Butylreste eines bei 1,46/162,37 ppm.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können die Signale analog zu **5** zugeordnet werden. Auch bei Verbindung **6** sind die tertiären Kohlenstoffe der beiden *tert*-Butylreste chemisch inäquivalent, während die beiden *tert*-Pentylreste chemisch äquivalent sind.

3. Eigene Ergebnisse

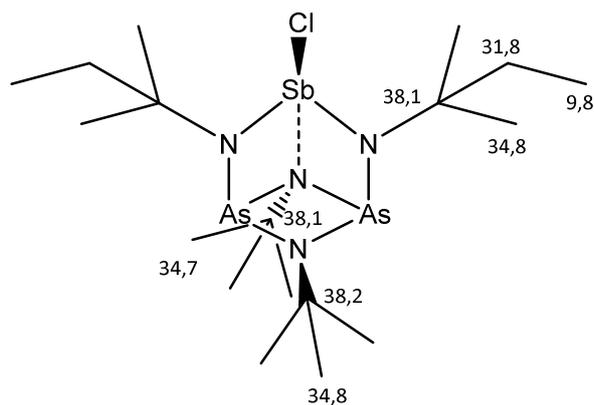


Abbildung 23: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6**.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 618,0$ mit einer relativen Intensität von unter 5 % detektiert. Weitere gefundene Peaks können dem Molekül abzüglich einer Methyl- und auch Ethylgruppe zugeordnet werden.

Die Werte der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den berechneten Werten für **6** überein (berechnet: N 9,04 %, C 34,89 %, H 6,51 %; gefunden: N 9,06 %, C 34,50 %, H 6,78 %).

Die erhaltenen würfelförmigen Kristalle werden bei -100 °C einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Kristalle sind verzwillingt und die Strukturlösung erfolgt analog zu **5** ebenfalls unter Verwendung einer Zwillingsmatrix (Tabelle 18). Weiter gilt zu beachten, dass die *tert*-Pentylreste von Verbindung **6** anhand eines fehlgeordneten Modells beschrieben werden müssen, da diese statistisch verteilt zu 30 % durch Umaminierung von *tert*-Butylgruppen substituiert werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 18: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **6**.

Verbindung	6
Empirische Formel	C ₁₇ H ₃₈ As ₂ ClN ₄ Sb
Molare Masse	605,55 g/mol
Kristallform, -farbe	Würfel, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/m</i>
Gitterkonstanten	$a = 9,5438(19) \text{ \AA}$ $b = 13,447(3) \text{ \AA}$ $\beta = 93,85(3)^\circ$ $c = 9,6246(19) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	1232,4(4) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
Zwillingsmatrix (BASF)	0 0 1 0 -1 0 1 0 0 (0,27613)
Berechnete Dichte	1,632 g/cm ³
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient	3,901 mm ⁻¹
F(000)	604
Messbereich	$2,121^\circ \leq \theta \leq 25,233^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	9702
Unabhängige Reflexe	2333 [$R_{\text{int}} = 0,1690$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2322
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	2333 / 147 / 77
Max. shift / su.	0,000
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0617$, $wR2 = 0,1621^{1)}$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0621$, $wR2 = 0,1623$
Wichtungsschema	$a = 0,1123$, $b = 2,0421$

3. Eigene Ergebnisse

GOOF (GOOF _{restrained})	1,018 (1,004)
Restelektronendichte	1,523/-1,729 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	99,9 %

$$1) R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p))^{1/2}$$

Das Molekül von **6** weist wie das von Verbindung **5** den verzerrt würfelförmigen Aufbau eines *seco*-Norcubans auf (Abbildung 24). Durch den geringen Unterschied zwischen Verbindung **5** und **6**, der nur in dem formalen Austausch zweier *tert*-Butylreste gegen zwei *tert*-Pentylreste besteht, sind die experimentell bestimmten Bindungslängen gut miteinander zu vergleichen (Tabelle 20). Die bereits in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Bindungslängenvariationen sind auch in der Molekülstruktur von **6** vorzufinden (Tabelle 19). Die Sb1–N3-Bindung beträgt 2,398(11) Å und ist damit 0,07 Å länger als die Sb1–N3-Bindung in **5** (2,330(18) Å). Dies resultiert entsprechend in einer 0,02 Å kürzeren Sb1–Cl1-Bindung (2,559(3) Å) als in Verbindung **5** (2,572(6) Å). Die Koordinationsgeometrie an den Stickstoffatomen ist wie bei **5** am N3-Atom mit einer Bindungswinkelsumme von 463,8° nahezu tetraedrisch und am N1- bzw. am N2-Atom mit einer Bindungswinkelsumme von 357,8° und 358,9° trigonal-planar. Die Packung im Festkörper von **6** unterscheidet sich zu **5** nur insofern, dass bei Betrachtung entlang der *a*-Achse die Abstände zwischen den Molekülen entlang der *b*-Achse auf Grund des größeren sterischen Anspruchs der *tert*-Pentylreste aufgeweitet sind. Dadurch wird das erkennbare Zick-Zack-Muster im Vergleich zu dem in Verbindung **5** flacher (Abbildung 25).

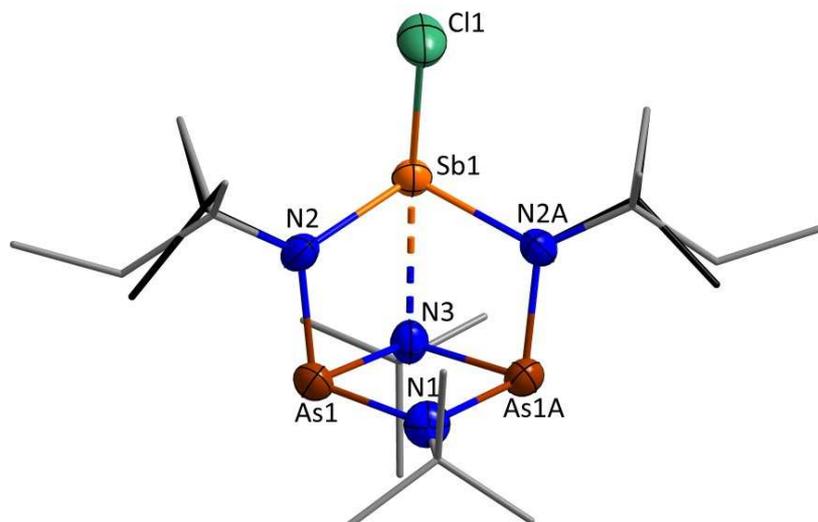


Abbildung 24: Darstellung der Molekülstruktur von **6**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.

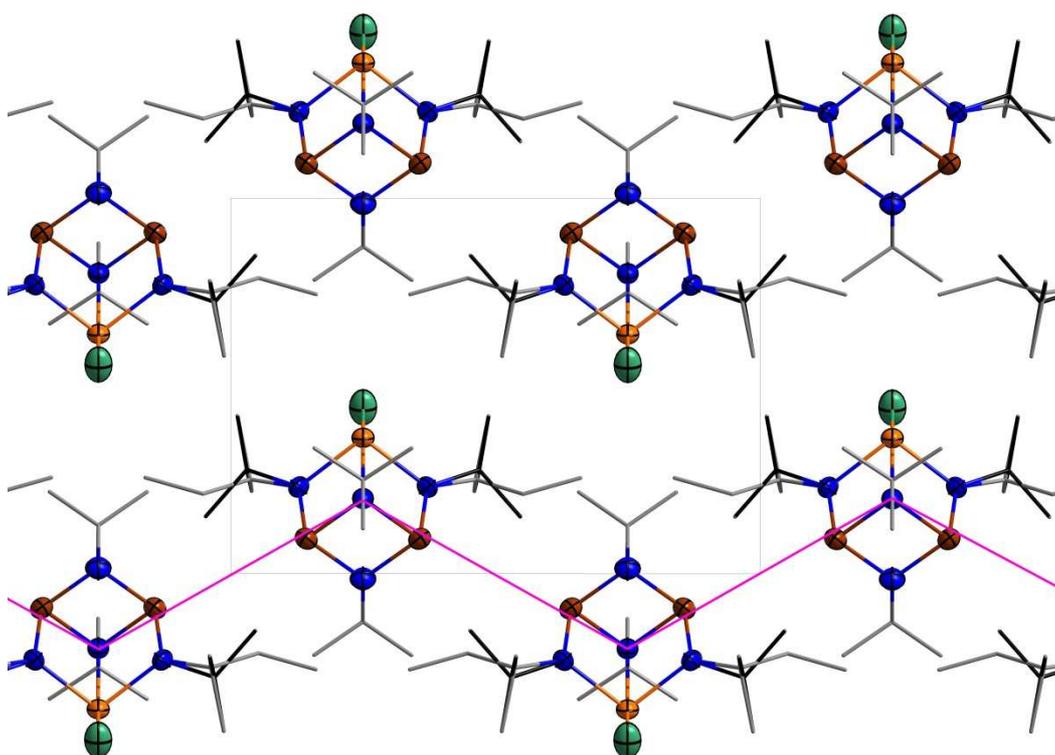


Abbildung 25: Packung im Festkörper von **6**. Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **6**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
Sb1–Cl1	2,559(3)	N2–Sb1–N2A	103,9(4)
Sb1–N2	2,072(7)	N2–Sb1–N3	71,6(2)
Sb1–N3	2,398(11)	N3–Sb1–Cl1	157,4(3)
As1–N1	1,857(6)	N1–As1–N2	105,5(4)
As1–N2	1,845(6)	N2–As1–N3	88,2(4)
As1–N3	1,931(6)	N1–As1–N3	80,6(3)
N1–C1	1,454(15)	As1–N2–Sb1	106,5(3)
N2–C7	1,47(2)	As1–N3–Sb1	92,4(4)
N3–C4	1,461(15)	As1–N1–As1A	101,8(5)
		As1–N3–As1A	96,5(4)
AsN ₂ Sb-Faltungswinkel	11,10(16)		
AsN ₂ As-Faltungswinkel	7,961(6)		

Tabelle 20: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in **6** mit **5**.

Atome	5	6
Sb–Cl	2,572(6)	2,559(3)
Sb–N	2,091(13)	2,072(7)
Sb–N3	2,330(18)	2,398(11)
As–N	1,881(12)	1,851(6)
As–N3	1,958(12)	1,931(6)
N–Sb–N	101,8(8)	103,9(4)
As–N3–As	98,3(8)	96,5(4)
N3–Sb–Cl	160,4(5)	157,4(3)

3. Eigene Ergebnisse

Bei der Betrachtung der berechneten Valenzen und Valenzsummen für **6** (Tabelle 21) fällt auf, dass die Valenz für die Sb1–N3-Bindung auf Grund der längeren Bindung wie erwartet kleiner ist, als die für Verbindung **5**. Die Valenz für die Sb1–Cl1-Bindung fällt entsprechend größer aus. Die für das Antimonatom berechnete Valenzsumme zeigt wie zuvor auf, dass sich die beiden verwendeten r_o -Werte nicht gut eignen, um eine genaue Aussage über die Oxidationsstufe des Antimonatoms zu treffen. Dass es sich aber auch hier weiterhin um ein Antimonatom der Oxidationsstufe III handeln muss, wird durch die Valenzsumme für das N3-Atom (3,120) bestärkt.

Tabelle 21: Für **6** berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von **6*** und der Vergleich mit **5**.

	r_o [Å]	5	6
ν (Sb1–N2)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,041/0,89	1,102/0,942
ν (Sb1–N3)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,547/0,468	0,456/0,390
ν (Sb1–Cl1)	2,35 ^[53]	0,550	0,568
ν (N3–As1)	1,888 ^{***}	0,827	0,890
ν (N3–C8)	1,442 ^[43]	0,902	
ν (N3–C4)	1,442 ^[43]		0,950
$\Sigma \nu$ (Sb1)		3,179/2,798	3,228/2,842
$\Sigma \nu$ (N3)		3,103/3,024	3,186/3,120

* unkorrigiert bzgl. thermischer Bewegung

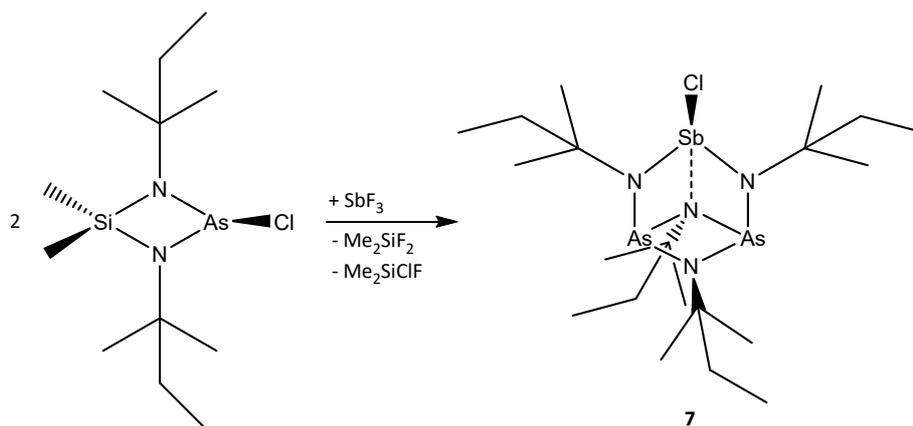
** berechnet auf Basis von 18 SbN₃/SbN₄-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database (Referenzcode.: YEPZUO, UTUYIS, UTUXUD, RAFSUM, NOMPEK, NOMPIO, MAZDEW, MOQFIH, MOQFON, CAWBAF, CAWBAF01)

*** berechnet auf Basis von 40 AsN₃-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database (Referenzcode.: AVIHES, BADGIX, BADGOD, BADGUJ, BEYCIR, DAMWOD, DIGZOI, DIHKIO, DIZSUB, DIZTAI, DOQNIG, EGATUB, FILMES, GOSSOW, HIXGOK, HMATAS, HONYIS, LUHRUC, MPHAS, QEBMIT, QEBMOZ, QEBMUF, QICFIS, QICFOY, SABZAW, WIJSAL, WUBQER, YAJWIP, YAJWOV, YAJWUB)

3. Eigene Ergebnisse

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von 2,4,6,7-Tetra-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan (**7**)

Ausgehend von dem literaturbekannten 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin^[12] kann das *seco*-Norcuban **7** analog zu **5** nach dem allgemeinen Schema 7 synthetisiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert **7** als farbloser Feststoff aus.



Schema 11: Synthese von **7**.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **7**.

Wie erwartet erzeugen die *tert*-Pentylreste im ¹H-NMR-Spektrum drei Signale. Das Quartett bei 1,48 ppm (³J_{H,H} = 7,6 Hz) kann der CH₂-Gruppe und das Triplett bei 0,85 ppm (³J_{H,H} = 7,5 Hz) der endständigen Methylgruppe zugeordnet werden. Den tertiären Methylgruppen ist das Singulett bei 1,24 ppm zuzuordnen. Auch bei dieser Verbindung kann die chemische Inäquivalenz der verschiedenen *tert*-Pentylreste nicht aufgelöst werden.

Im ¹H,¹⁵N-Cosy-NMR-Spektrum erzeugen die *tert*-Pentylreste genau ein 2D-Signal bei 1,29/93,24 ppm.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum hingegen können den *tert*-Pentylresten die Signale entsprechend ihrer chemischen Inäquivalenz zugeordnet werden (Abbildung 26).

3. Eigene Ergebnisse

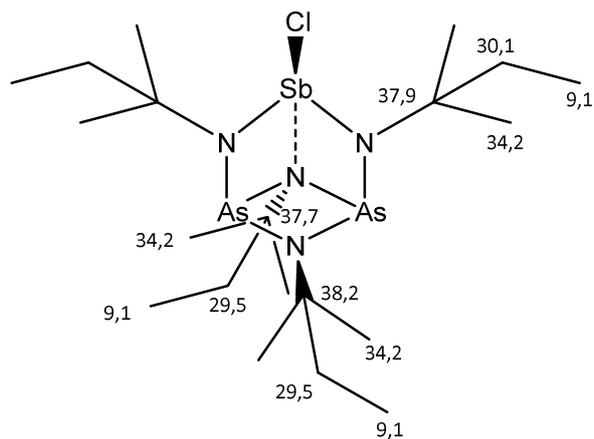


Abbildung 26: Zuordnung der Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **7**.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak von **7** bei $m/z = 646,0$ mit einer relativen Intensität von unter 5 % detektiert. Weitere Fragmente entsprechen ähnlich wie auch bei den Verbindungen **5** und **6** dem Molekül abzüglich einer Methyl-, Ethyl-, *tert*-Pentylgruppe oder eines Chloratoms.

Die Werte der Elementaranalyse stimmen zufriedenstellend mit den berechneten Werten für **7** überein (berechnet: N 8,65 %, C 37,09 %, H 6,85 %; gefunden: N 8,27 %, C 37,43 %, H 7,12 %).

Die durch Einengen der Reaktionslösung erhaltenen farblosen und würfelförmigen Kristalle von **7** sind im Vergleich zu denen von Verbindung **5** und **6** nicht verzwilligt und werden bei -100 °C einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Strukturlösung erfolgt analog zu der Vorgehensweise bei **5**. Weitere Einzelheiten können Tabelle 22 entnommen werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 22: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **7**.

Verbindung	7
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₄ As ₂ ClN ₄ Sb
Molare Masse	647,63 g/mol
Kristallform, -farbe	Würfel, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 16,0275(5) Å <i>b</i> = 14,2500(5) Å β = 107,226(2)° <i>c</i> = 12,1681(4) Å
Volumen der Elementarzelle	2654,44(15) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,621 g/cm ³
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , λ = 0,71073 Å
Absorptionskoeffizient	3,628 mm ⁻¹
F(000)	1304
Messbereich	2,261° ≤ θ ≤ 25,242°
Indexgrenzen	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	20466
Unabhängige Reflexe	4807 [<i>R</i> _{int} = 0,1078]
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4245
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	4807 / 265 / 10
Max. shift / su.	0,000
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0620, <i>wR</i> 2 = 0,1369 ¹⁾
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0,0714, <i>wR</i> 2 = 0,1412
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0298, <i>b</i> = 11,095097
GOOF (GOOF _{restrained})	1,354 (1,354)

3. Eigene Ergebnisse

Restelektronendichte	1,399/-1,043 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	99,9 %

$$1) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

Die Molekülstruktur von Verbindung **7** unterscheidet sich kaum von den Strukturen der Verbindungen **5** und **6** (Abbildung 27). Die Sb1–N3-Bindungslänge zeigt ähnliche Tendenz und ist geringfügig kleiner als in den beiden anderen Verbindungen (Tabelle 24). Dies kann über den größeren +I-Effekt der *tert*-Pentylreste erklärt werden. Durch diesen befindet sich eine größere Elektronendichte am N3-Atom und steht der Sb1–N3-Bindung zur Verfügung. Auf Grund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der Gruppen am N1- und N3-Atom, bei Verbindung **5** und **6** *tert*-Butylreste und bei **7** *tert*-Pentylreste, scheint die Packung im Festkörper sich auf den ersten Blick komplett zu unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass auch bei Verbindung **7** das zuvor beschriebene Zick-Zack-Muster zu erkennen ist. Allerdings liegt die zweite Ebene in α -Richtung nicht deckend hinter der ersten Schicht, wodurch zum ersten Zick-Zack-Muster entlang der α -Achse nach hinten versetzt ein zweites zu erkennen ist (Abbildung 28). Die dritte Ebene liegt dann wieder deckend mit der ersten Ebene.

3. Eigene Ergebnisse

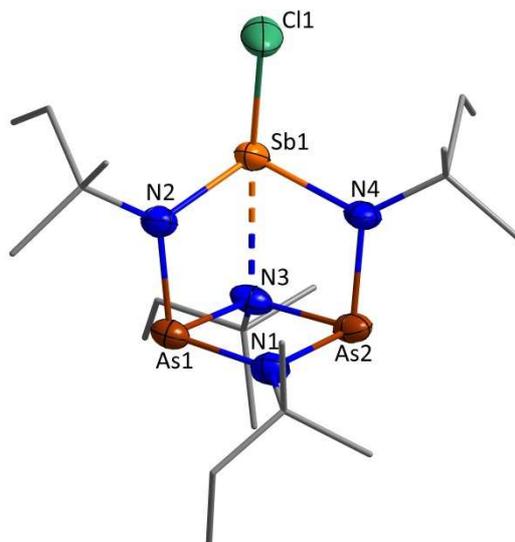


Abbildung 27: Darstellung der Molekülstruktur von **7**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

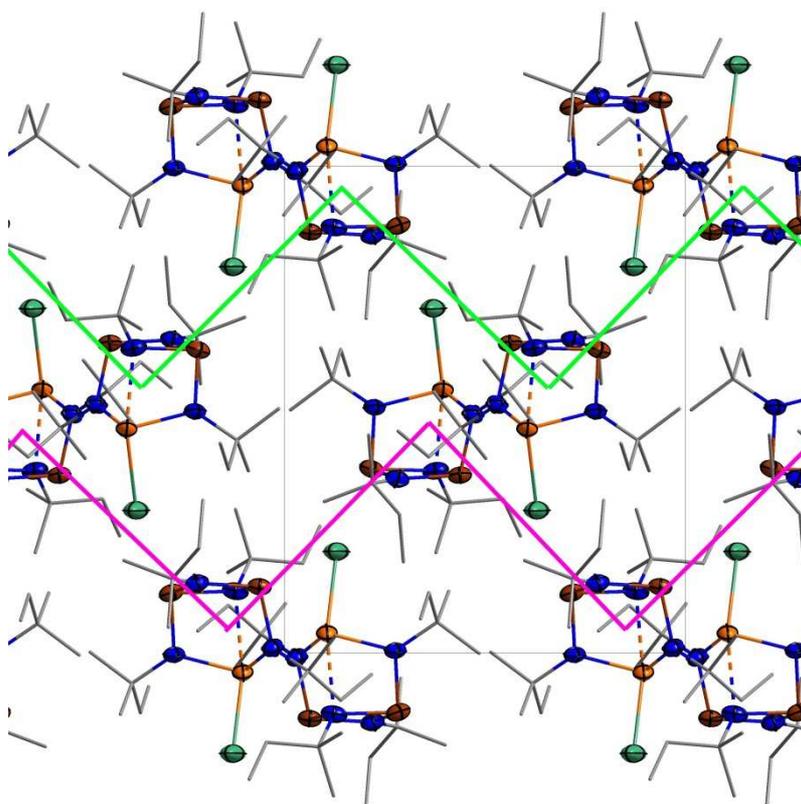


Abbildung 28: Packung im Festkörper von **7**. Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Pink: Packung vordere Ebene; Grün: Packung hintere Ebene.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **7**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
Sb1–Cl1	2,545(2)	N2–Sb1–N4	102,7(2)
Sb1–N2	2,056(6)	N2–Sb1–N3	70,2(2)
Sb1–N3	2,385(6)	N3–Sb1–N4	70,3(2)
Sb1–N4	2,068(6)	N3–Sb1–Cl1	155,46(17)
As1–N1	1,851(7)	N1–As1–N2	105,8(3)
As1–N2	1,835(6)	N1–As2–N4	105,9(3)
As1–N3	1,915(6)	N2–As1–N3	86,3(3)
As2–N1	1,850(6)	N4–As2–N3	86,9(3)
As2–N3	1,916(7)	N1–As1–N3	79,4(3)
As2–N4	1,831(6)	N1–As2–N3	79,4(3)
N1–C1	1,473(10)	As1–N2–Sb1	108,8(3)
N2–C6	1,509(10)	As2–N4–Sb1	108,0(3)
N3–C11	1,491(9)	As1–N3–Sb1	94,0(2)
N4–C16	1,509(9)	As2–N3–Sb1	93,8(2)
AsN ₂ Sb-Faltungswinkel	9,787(14)	As1–N1–As2	102,7(3)
AsN ₂ As-Faltungswinkel	6,524(11)	As1–N3–As2	98,0(3)

Tabelle 24: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in **7** mit **5** und **6**.

Atome	5	6	7
Sb–Cl	2,572(6)	2,559(3)	2,545(2)
Sb–N	2,091(13)	2,072(7)	2,062(6)
Sb–N3	2,330(18)	2,398(11)	2,385(6)
As–N	1,881(12)	1,851(6)	1,842(6)
As–N3	1,958(12)	1,931(6)	1,915(6)
N–Sb–N	101,8(8)	103,9(4)	102,7(2)
As–N3–As	98,3(8)	96,5(4)	98,0(3)
N3–Sb–Cl	160,4(5)	157,4(3)	155,46(17)

3. Eigene Ergebnisse

Die berechneten Valenzen und Valenzsummen für **7** (Tabelle 25) zeigen die erwarteten Tendenzen und lassen wie zuvor auf ein Antimonatom der Oxidationsstufe III schließen. Weiter zeichnet sich ab, dass die Beschreibung der Sb–N- und der Sb–Cl-Bindungen als formal halbe Bindungen richtig ist. Trotz geringer Abweichungen der Valenzsummen von den erwarteten Werten erfüllen die anhand der Kristallstrukturdaten berechneten Werte ihren Zweck bei der Validierung der Richtigkeit der Molekülstrukturen.

Tabelle 25: Für **7** berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von **7*** und der Vergleich mit **5** und **6**.

	r_o [Å]	5	6	7
ν (Sb1–N2)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,041/0,89	1,102/0,942	1,151/0,984
ν (Sb1–N4)				1,114/0,953
ν (Sb1–N3)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,547/0,468	0,456/0,390	0,473/0,404
ν (Sb1–Cl1)	2,35 ^[53]	0,550	0,568	0,590
ν (N3–As1)	1,888 ^{***}	0,827	0,890	0,930
ν (N3–As2)				0,927
ν (N3–C8)	1,442 ^[43]	0,902		
ν (N3–C4)			0,950	
ν (N3–C11)				0,876
$\Sigma \nu$ (Sb1)		3,179/2,798	3,228/2,842	3,328/2,931
$\Sigma \nu$ (N3)		3,103/3,024	3,186/3,120	3,206/3,137

* unkorrigiert bzgl. thermischer Bewegung

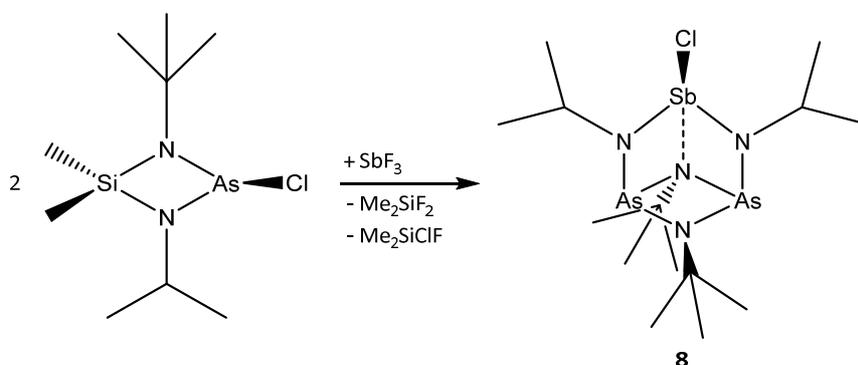
** berechnet auf Basis von 18 SbN₃/SbN₄-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database (Referenzcode.: YEPZUO, UTUYIS, UTUXUD, RAFSUM, NOMPEK, NOMPIO, MAZDEW, MOQFIH, MOQFON, CAWBAF, CAWBAF01)

*** berechnet auf Basis von 40 AsN₃-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database (Referenzcode.: AVIHES, BADGIX, BADGOD, BADGUJ, BEYCIR, DAMWOD, DIGZOI, DIHKIO, DIZSUB, DIZTAI, DOQNIG, EGATUB, FILMES, GOSSOW, HIXGOK, HMATAS, HONYIS, LUHRUC, MPHLAS, QEBMIT, QEBMOZ, QEBMUF, QICFIS, QICFOY, SABZAW, WIJSAL, WUBQER, YAJWIP, YAJWOV, YAJWUB)

3. Eigene Ergebnisse

3.2.4 Synthese von 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**8**)

8 kann ausgehend von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin analog zum allgemeinen Schema 7 synthetisiert werden. Hierbei kristallisiert **8** als farbloser Feststoff aus.



Schema 12: Synthese von **8**.

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **8**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **8** wird die chemische Inäquivalenz der Alkylreste genau so deutlich, wie bei Verbindung **5**. Die Methylgruppen der *tert*-Butylreste von **8** erzeugen zwei Singulets im Verhältnis 1:1 bei 1,29 ppm und 1,27 ppm. Wobei das Singulett bei 1,29 ppm dem *tert*-Butylrest zuzuordnen ist, dessen Amidfunktion die Bindung zum Antimon eingeht. Die CH-Gruppen der Isopropylreste erzeugen durch Kopplung mit den Methylgruppen ein Heptett bei 4,28 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz) und die CH_3 -Gruppen entsprechend ein Dublett bei 1,36 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz).

Im ^1H , ^{15}N -Cosy-NMR-Spektrum ist ein 2D-Signal bei 1,34/79,53 ppm der N-H-Kopplung der CH_3 -Gruppen und eins bei 3,42/111,21 ppm der N-H-Kopplung der CH-Gruppen der beiden Isopropylreste zuzuordnen. Die zwei *tert*-Butylreste erzeugen je ein 2D-Signal. Der Rest mit der Bindung zum Antimon bei 1,22/111,21 ppm und der andere bei 1,21/141,39 ppm.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können die Signale analog zu **6** zugeordnet werden. Auch bei Verbindung **8** sind die tertiären Kohlenstoffe der beiden *tert*-Butylreste chemisch inäquivalent, während die beiden Isopropylreste chemisch äquivalent sind.

3. Eigene Ergebnisse

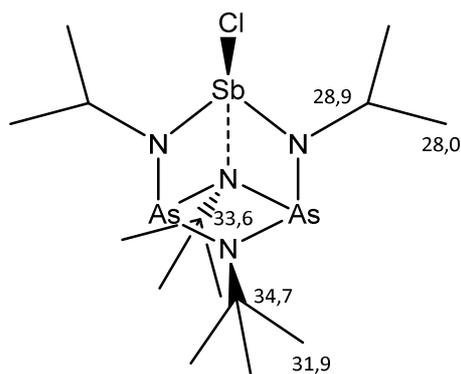


Abbildung 29: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8**.

Darüber hinaus wird im EI-Massenspektrum der Molekülionenpeak bei $m/z = 563,0$ und einer relativen Intensität von unter 5 % gefunden. Weitere Peaks, die gefunden werden, belegen die erfolgreiche Synthese von **8** und können dem Molekül abzüglich einer Methylgruppe oder eines Chloratoms zugeordnet werden.

Die Werte der Elementaranalyse stimmen zufriedenstellend mit den berechneten Werten für **8** überein (berechnet: N 9,94 %, C 29,84 %, H 5,72 %; gefunden: N 9,81 %, C 30,24 %, H 6,13 %).

Die erhaltenen farblosen würfelförmigen Kristalle von **8** sind zu groß für ein Röntgenbeugungsexperiment. Sie werden daher zunächst passend geschnitten und anschließend bei -100 °C dem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Strukturlösung erfolgt analog zu den vorherigen Verbindungen. Die Struktur von **8** wird gelöst, jedoch betragen der $R1 = 17,35$ und der $wR2 = 0,4794$ (Tabelle 26). Anhand der Reflexmuster ist zu erkennen, dass es sich offenbar um einen Kristall mit schichtartigem Aufbau handelt, dessen Schichten beim Schneiden gegen einander verschoben wurden. Die resultierende schlechte Datenqualität fällt besonders bei den Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel auf (Tabelle 27). Aus diesem Grund können die verschiedenen Bindungslängen und -winkel nicht als verlässlich genug für eine Diskussion betrachtet werden. Beim Vergleich mit den Werten der anderen Verbindungen wird jedoch deutlich, dass **8** die gleichen Tendenzen wie **5-7** aufweist (Tabelle 28).

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 26: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **8**.

Verbindung	8	
Empirische Formel	C ₁₄ H ₃₂ As ₂ ClN ₄ Sb	
Molare Masse	224,99 g/mol	
Kristallform, -farbe	Würfel, farblos	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 9,5108(19) \text{ \AA}$	$\alpha = 83,19(3)$
	$b = 9,872(2) \text{ \AA}$	$\beta = 86,68(3)^\circ$
	$c = 11,897(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 84,46(3)$
Volumen der Elementarzelle	1102,7(4) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	1,697 g/cm ³	
Messtemperatur	173 K	
Messgerät	Stoe IPDS	
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient	4,353 mm ⁻¹	
F(000)	556	
Messbereich	$2,086^\circ \leq \theta \leq 24,998^\circ$	
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 14$	
Gemessene Reflexe	8535	
Unabhängige Reflexe	3881 [$R_{\text{int}} = 0,2163$]	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2872	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe/Parameter/Restraints	3881 / 210 / 48	
Max. shift / su.	0,000	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,1735, wR2 = 0,4795^{1)}$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,2010, wR2 = 0,5022$	
Wichtungsschema	$a = 0,2000, b = 0,0000$	
GOOF (GOOF _{restrained})	1,863 (1,852)	

3. Eigene Ergebnisse

Restelektronendichte	2,447/-2,776 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	98,3 %

$$1) R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p))^{1/2}$$

Trotz der schlechten Datenqualität kann die Molekülstruktur von **8** gelöst werden (Abbildung 30). Das Molekül von **8** weist die üblichen Merkmale eines *sec*-Norcubans auf und die Ergebnisse der Strukturlösung decken sich mit den Erkenntnissen, die bezüglich der Bindungslängenvariationen bereits aus den Betrachtungen der Molekülstrukturen von **5-7** gewonnen wurden. Auch die Packung im Festkörper weist das bekannte Zick-Zack-Muster auf (Abbildung 31).

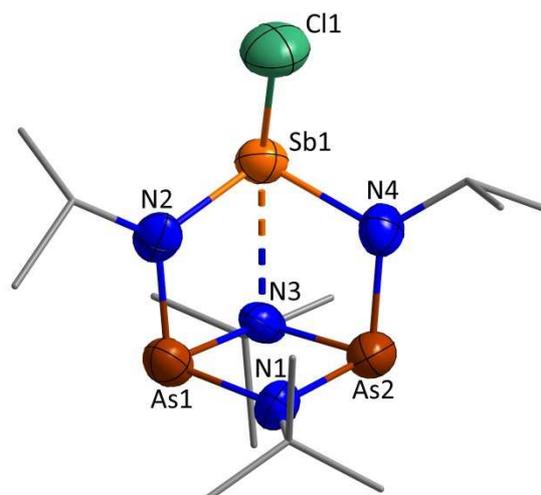


Abbildung 30: Darstellung der Molekülstruktur von **8**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

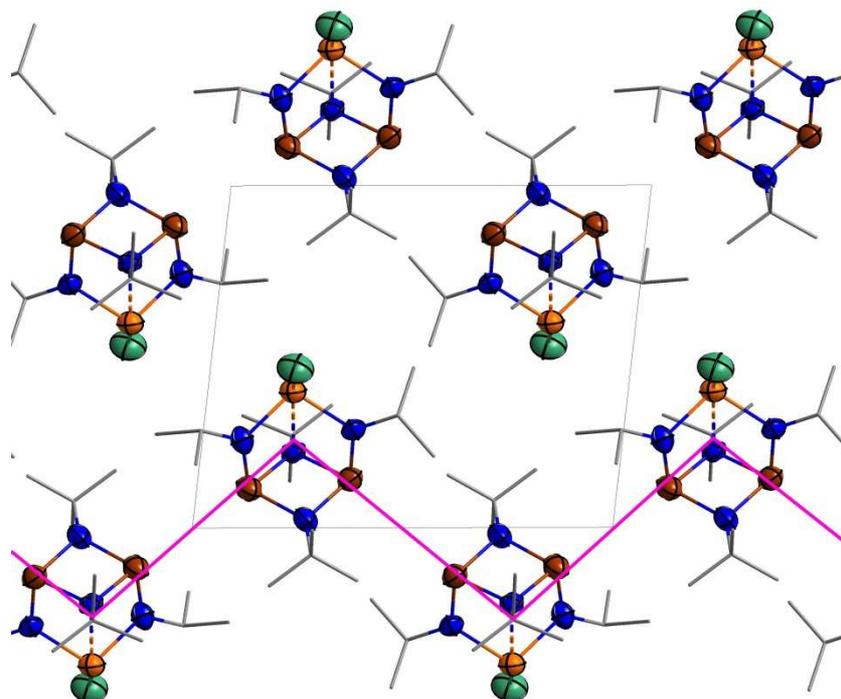


Abbildung 31: Packung im Festkörper von **8**. Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **8**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
Sb1–Cl1	2,497(8)	N2–Sb1–N4	101,8(8)
Sb1–N2	2,043(19)	N2–Sb1–N3	70,7(8)
Sb1–N3	2,45(2)	N3–Sb1–N4	69,7(7)
Sb1–N4	2,05(2)	N3–Sb1–Cl1	149,9(6)
As1–N1	1,87(2)	N1–As1–N2	103,9(10)
As1–N2	1,86(2)	N1–As2–N4	103,9(10)
As1–N3	1,91(2)	N2–As1–N3	88,1(8)
As2–N1	1,91(3)	N4–As2–N3	88,4(9)
As2–N3	1,87(2)	N1–As1–N3	80,4(11)
As2–N4	1,85(2)	N1–As2–N3	80,4(10)
N1–C1	1,43(5)	As1–N2–Sb1	108,4(10)
N2–C9	1,46(4)	As2–N4–Sb1	108,2(9)
N3–C5	1,50(4)	As1–N3–Sb1	92,2(9)
N4–C12	1,45(4)	As2–N3–Sb1	93,0(7)
AsN ₂ Sb-Faltungswinkel	8,125(23)	As1–N1–As2	99,2(13)
AsN ₂ As-Faltungswinkel	6,930(42)	As1–N3–As2	99,5(10)

Tabelle 28: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in **8** mit **5**, **6** und **7**.

Atome	5	6	7	8
Sb–Cl	2,572(6)	2,559(3)	2,545(2)	2,497(8)
Sb–N	2,091(13)	2,072(7)	2,062	2,05(2)
Sb–N3	2,330(18)	2,398(11)	2,385(6)	2,45(2)
As–N	1,881(12)	1,851(6)	1,842(6)	1,87(2)
As–N3	1,958(12)	1,931(6)	1,915(6)	1,89(2)
N–Sb–N	101,8(8)	103,9(4)	102,7(2)	101,8(8)
As–N3–As	98,3(8)	96,5(4)	98,0(3)	99,5(10)
N3–Sb–Cl	160,4(5)	157,4(3)	155,46(17)	149,9(6)

3. Eigene Ergebnisse

Auf Grund der nicht verlässlich diskutierbaren Bindungslängen von **8** können ebenfalls die daraus berechneten Valenzen und Valenzsummen (Tabelle 29) nur in einen groben Kontext zu den bereits berechneten Werten der Verbindungen **5-7** gesetzt werden. Wie zuvor fällt auf, dass die Werte tendenziell mit den Werten der anderen Verbindungen gut übereinstimmen und auch hier die Valenzsummen in gewissem Umfang von den erwarteten Werten abweichen.

Tabelle 29: Für **8** berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von **8*** und der Vergleich mit **5, 6 und 7**.

	r_o [Å]	5	6	7	8
ν (Sb1–N2)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,041/0,89	1,102/0,942	1,151/0,984	1,192/1,019
ν (Sb1–N4)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}			1,114/0,953	1,169/1,000
ν (Sb1–N3)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,547/0,468	0,456/0,390	0,473/0,404	0,396/0,339
ν (Sb1–Cl1)	2,35 ^[53]	0,550	0,568	0,590	0,672
ν (N3–As1)	1,888 ^{***}	0,827	0,890	0,930	0,942
ν (N3–As2)	1,888 ^{***}			0,927	1,049
ν (N3–C8)	1,442 ^[43]	0,902			
ν (N3–C4)	1,442 ^[43]		0,950		
ν (N3–C11)	1,442 ^[43]			0,876	
ν (N3–C5)	1,442 ^[43]				0,854
$\Sigma \nu$ (Sb1)		3,179/2,798	3,228/2,842	3,328/2,931	3,429/3,030
$\Sigma \nu$ (N3)		3,103/3,024	3,186/3,120	3,206/3,137	3,241/3,184

* unkorrigiert bzgl. thermischer Bewegung

** berechnet auf Basis von 18 SbN₃/SbN₄-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database

(Referenzcode.: YEPZUO, UTUYIS, UTUXUD, RAFSUM, NOMPEK, NOMPIO, MAZDEW, MOQFIH, MOQFON, CAWBAF, CAWBAF01)

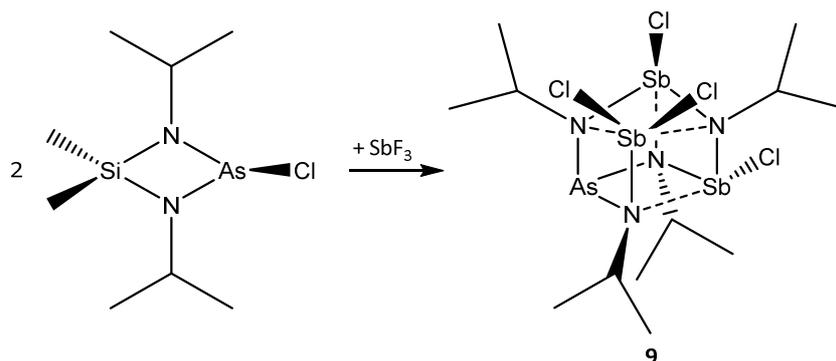
*** berechnet auf Basis von 40 AsN₃-Umgebungen aus der Cambridge Structural Database

(Referenzcode.: AVIHES, BADGIX, BADGOD, BADGUJ, BEYCIR, DAMWOD, DIGZOI, DIHKIO, DIZSUB, DIZTAI, DOQNIG, EGATUB, FILMES, GOSSOW, HIXGOK, HMATAS, HONYIS, LUHRUC, MPHAS, QEBMIT, QEBMOZ, QEBMUF, QICFIS, QICFOY, SABZAW, WIJSAL, WUBQER, YAJWIP, YAJWOV, YAJWUB)

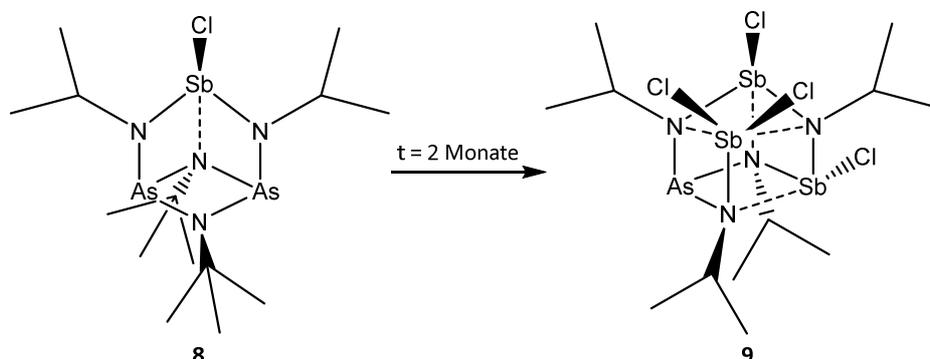
3. Eigene Ergebnisse

3.2.5 Synthese von 4,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetraazonia-2 λ^3 -arsa-4 λ^5 ,6 λ^4 ,8 λ^4 -tristibanuidapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]-octan (**9**)

Verbindung **9** kann einerseits ausgehend von 2-Chlor-1,3-diisopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin analog zum allgemeinen Schema 7 synthetisiert werden (Schema 13). Andererseits kann **9** durch zweimonatige Alterung von **8** erhalten werden (Schema 14). In beiden Fällen kristallisiert **9** als weißer Feststoff aus. Der strukturelle Aufbau von **9** ähnelt eher dem eines Cubans, jedoch bildet das Antimonatom mit den zwei Chlorsubstituenten nur eine kovalente Sb–N-Bindung aus. Zu den beiden anderen benachbarten Stickstoffen ist der jeweilige Atomabstand so groß (Tabelle 31), dass hier lediglich von einer koordinativen Wechselwirkung gesprochen werden kann. Der strukturelle Aufbau (Abbildung 34) macht deutlich, dass es sich bei **9** weder um ein *seco*-Norcuban noch um ein richtiges Cuban handelt. Die Stöchiometrie der anfallenden Nebenprodukte ist bislang noch nicht geklärt. Es werden in der Mutterlauge neben Silazanen und Aminen sowohl Siliciumfluoride als auch Arsenfluoride unbekannter Zusammensetzung detektiert.



Schema 13: Synthese von **9**.

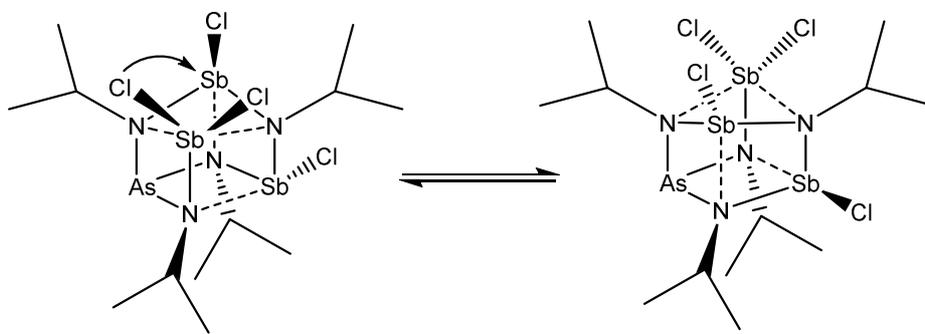


Schema 14: Alterung von **8** zu **9**.

3. Eigene Ergebnisse

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **9**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **9** erzeugen die CH-Gruppen der Isopropylreste drei sich überlagernde Heptetts bei 4,31 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz), 4,28 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz) und 4,26 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz) und die Methylgruppen entsprechend drei Dupletts bei 1,36 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz), 1,16 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz) und 1,09 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz). Bei Betrachtung des strukturellen Aufbaus wird zwar erwartet, dass alle vier Isopropylreste in Verbindung **9** chemisch inäquivalent sind, jedoch kann durch eine intramolekulare Chlorumlagerung (Schema 15) das Spiegelbild der Verbindung erhalten werden. Beide Formen liegen in der Festkörperstruktur von **9** vor (Abbildung 35). Dadurch werden die Isopropylreste in horizontaler Ausrichtung im Probenquerschnitt chemisch äquivalent und erzeugen nur ein Signal.



Schema 15: Intramolekulare Chlorumlagerung führt zum Spiegelbild.

Im ^1H , ^{15}N -Cosy-NMR-Spektrum können den N-H-Kopplungen der CH-Gruppen zwei sich überlagernde 2D-Signale bei 3,42/111,12 ppm und eins bei 3,30/110,54 ppm zugeordnet werden. Die Signale der N-H-Kopplungen mit den CH_3 -Gruppen erzeugen 2D-Signale bei 1,35/83,88 ppm, 1,16/78,93 ppm und 1,09/80,83 ppm.

Analog dazu können die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

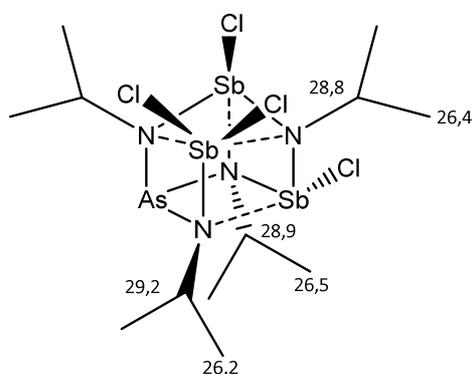


Abbildung 32: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9**.

3. Eigene Ergebnisse

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 806,0$ mit einer relativen Intensität von unter 5 % detektiert. Weitere gefundene Peaks können dem Molekül abzüglich eines Chloratoms oder eines SbCl_2 -Restes zugeordnet werden.

Auch die Werte der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den für **9** berechneten Werten überein (berechnet: N 6,91 %, C 17,79 %, H 3,48 %; gefunden: N 6,84 %, C 17,95 %, H 3,60 %).

Die würfelförmigen Kristalle von **9** werden bei -100 °C einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen und die Strukturlösung erfolgt analog zu den vorherigen Verbindungen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 30 entnommen werden.

Tabelle 30: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **9**.

Verbindung	9
Empirische Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AsCl}_4\text{N}_4\text{Sb}_3$
Molare Masse	294,67 g/mol
Kristallform, -farbe	Würfel, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 9,1929(18)\text{ Å}$ $b = 17,229(3)\text{ Å}$ $\beta = 95,45(3)^\circ$ $c = 14,846(3)\text{ Å}$
Volumen der Elementarzelle	$2340,8(8)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$2,299\text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073\text{ Å}$
Absorptionskoeffizient	$5,302\text{ mm}^{-1}$
F(000)	1528
Messbereich	$2,364^\circ \leq \theta \leq 24,998^\circ$
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 10$ $-20 \leq k \leq 20$ $-17 \leq l \leq 17$

3. Eigene Ergebnisse

Gemessene Reflexe	19353
Unabhängige Reflexe	4121 [$R_{\text{int}} = 0,1375$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4072
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	4121 / 225 / 0
Max. shift / su.	0,000
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0479$, $wR2 = 0,1171$ ¹⁾
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0486$, $wR2 = 0,1176$
Wichtungsschema	$a = 0,0192$, $b = 13,5237$
GOOF ($GOOF_{\text{restrained}}$)	1,335 (1,335)
Restelektronendichte	1,831/-1,188 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	97,7 %

$$1) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; GOOF = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

Bei der Betrachtung der Molekülstruktur von **9** (Abbildung 33) und den daraus erhaltenen geometrischen Parametern (Tabelle 31) wird deutlich, dass alle Antimonatome über mindestens eine koordinative Wechselwirkung zu einem Stickstoffatom verfügen. Das Antimonatom Sb1 ist über zwei kovalente Bindungen mit Bindungslängen von 2,115(6) Å (Sb1–N2) und 2,104(7) Å (Sb1–N4) an zwei Stickstoffe gebunden und ist wie bei den *seco*-Norcubanen über eine schwächere Bindung (2,491(6) Å) an ein drittes Stickstoffatom N3 gebunden. Für das Antimonatom Sb2 können ähnliche Variationen der Bindungslängen zu den benachbarten Stickstoffatomen festgestellt werden. So betragen die Bindungslängen zu den Stickstoffatomen 2,090(7) Å (Sb2–N3) bzw. 2,057(6) Å (Sb2–N4) und 2,551(6) Å (Sb2–N1). Somit ist die schwache Bindung zwischen Sb2 und N1 länger als die zwischen Sb1 und N3. Beide Bindungen sind nochmals länger und somit schwächer als die bereits beobachteten schwachen Sb–N-Bindungen in den Verbindungen **5-8** (Tabelle 32).

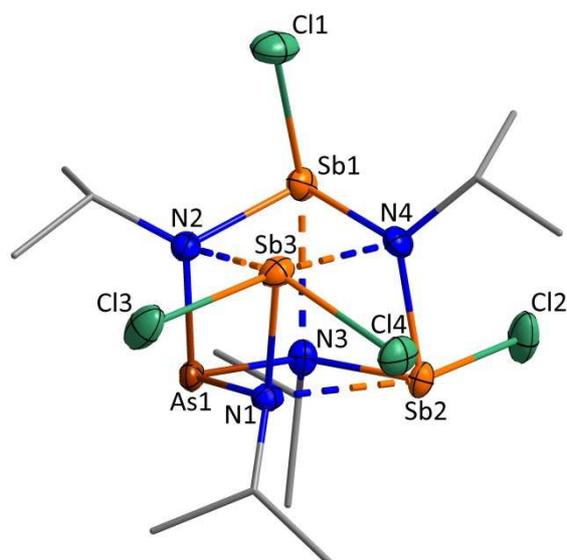


Abbildung 33: Darstellung der Molekülstruktur von **9**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Bindungssituation des Sb3-Atoms unterscheidet sich gänzlich von denen der anderen Antimonatome. Dieses ist über eine kovalente Bindung (2,114(5) Å) an das N1-Atom gebunden und verfügt noch über zwei leicht aufgeweitete Bindungen zu Chloratomen (2,476(2) Å (Sb3–Cl3) und 2,441(2) Å (Sb3–Cl4)). Darüber hinaus wird bei Betrachtung des strukturellen Aufbaus in der Seitenansicht (Abbildung 34) und der Position des Sb3-Atoms innerhalb der cubanartigen Struktur klar, dass es zusätzlich von den beiden benachbarten Stickstoffatomen N2 und N4 über sehr lange und schwache Bindungen (2,642(7) Å (Sb3–N2) und 2,597(7) Å (Sb3–N4)) koordiniert werden muss. Auch die Positionen der beiden Chloratome Cl3 und Cl4 zeigen, dass das Sb3-Atom unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares verzerrt oktaedrisch umgeben ist und somit die beiden Stickstoffatome N2 und N4 einen koordinativen Bindungsanteil haben müssen (Abbildung 34).

Wie bereits bei der Zuordnung der chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren beschrieben kann durch eine intramolekulare Chlorumlagerung das Spiegelbild der Verbindung entstehen. Hierfür kommt es zur Umlagerung eines der Chlorsubstituenten Cl3 oder Cl4 vom Sb3-Atom an das Sb1-Atom. Bild und Spiegelbild von Verbindung **9** sind beide in der Festkörperstruktur von **9** enthalten (Abbildung 35).

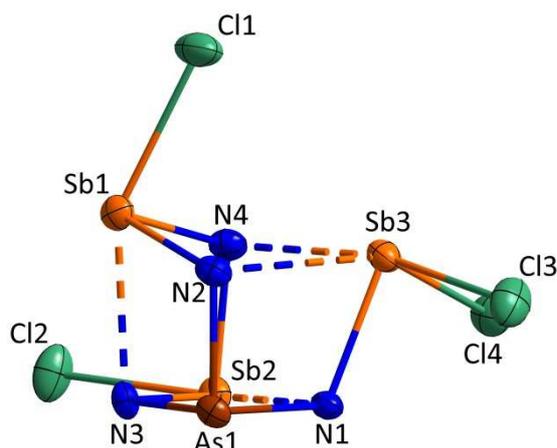


Abbildung 34: Darstellung der Molekülstruktur von **9** in der Seitenansicht zur Verdeutlichung der Koordination am Sb3-Atom. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die C- und H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

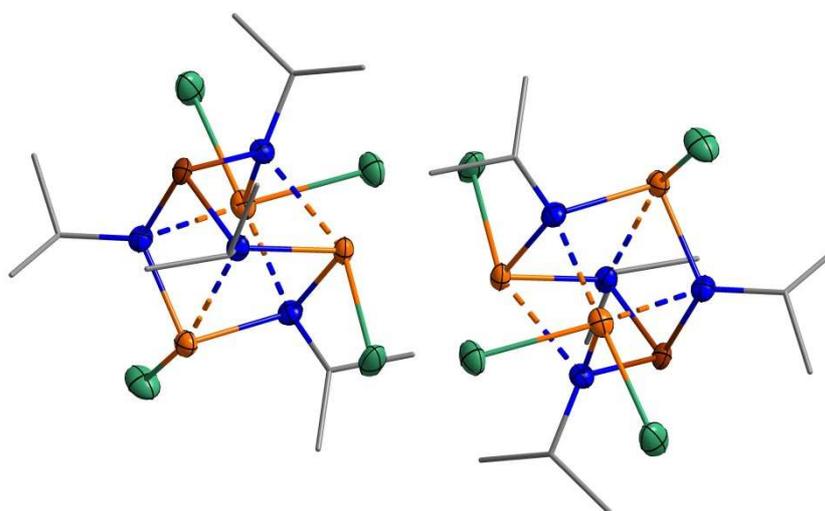


Abbildung 35: Bild und Spiegelbild in der Festkörperstruktur von **9**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Auf Grund des anderen strukturellen und chemischen Aufbaus von **9** unterscheidet sich die Packung im Festkörper grundlegend von denen der *seco*-Norcubane **5-8**. In Blickrichtung $[1\ 0\ 0]$ ist eine Schichtbildung entlang der *a*-Achse zu erkennen (Abbildung 36), wobei eine Schicht vollständig aus **9** (die untere Schicht in Abbildung 36) und die andere Schicht aus dem Spiegelbild besteht. Die Moleküle innerhalb der jeweiligen Schicht sind alternierend entlang der *b*-Achse um 180° gedreht.

3. Eigene Ergebnisse

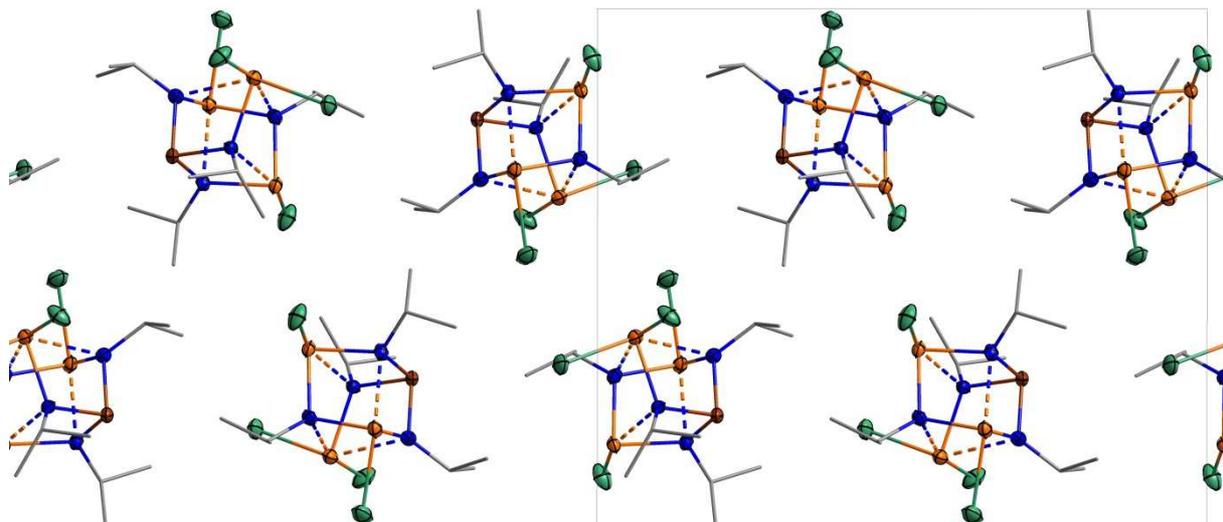


Abbildung 36: Packung im Festkörper von **9**. Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] in **9**.

Atome	Abstände [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Sb1–Cl1	2,456(2)	N2–Sb1–N4	90,7(3)
Sb1–N2	2,115(6)	N2–Sb1–N3	70,5(2)
Sb1–N3	2,491(6)	N3–Sb1–N4	73,5(2)
Sb1–N4	2,104(7)	N3–Sb1–Cl1	150,71(15)
Sb2–Cl2	2,512(2)	N1–Sb2–Cl2	156,62(15)
Sb2–N1	2,551(6)	N3–Sb2–N4	83,7(2)
Sb2–N3	2,090(7)	Cl3–Sb3–Cl4	93,58(8)
Sb2–N4	2,057(6)	N1–As1–N2	91,5(3)
Sb3–Cl3	2,476(2)	N2–As1–N3	90,8(3)
Sb3–Cl4	2,441(2)	N1–As1–N3	90,2(3)
Sb3–N1	2,114(5)	As1–N2–Sb1	106,2(3)
Sb3–N2	2,642(7)	As1–N3–Sb1	92,5(2)
Sb3–N4	2,597(7)	As1–N1–Sb2	92,2(2)
As1–N1	1,879(6)	As1–N3–Sb2	108,1(3)
As1–N2	1,871(6)	As1–N1–Sb3	109,4(3)

3. Eigene Ergebnisse

As1–N3	1,890(6)	Sb1–N3–Sb2	93,4(2)
N1–C1	1,511(9)	Sb1–N4–Sb2	107,1(3)
N2–C7	1,503(10)	Sb2–N1–Sb3	98,4(2)
N3–C4	1,501(9)	N3…N1–Sb3	109,010(6)
N4–C10	1,499(10)	AsN ₂ Sb2-Faltungswinkel	2,418(16)
AsN ₂ Sb1-Faltungswinkel	0,903(15)	Sb1N ₂ Sb2-Faltungswinkel	14,850(15)

Tabelle 32: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in **9** mit **5**, **6**, **7** und **8**.

Atome	5	6	7	8	9
Sb–Cl	2,572(6)	2,559(3)	2,545(2)	2,497(8)	2,471(2)
Sb–N	2,091(13)	2,072(7)	2,062(6)	2,05(2)	2,091(7)
Sb1–N3	2,330(18)	2,398(11)	2,385(6)	2,45(2)	2,491(6)
Sb2–N1					2,551(6)
Sb3–N2					2,642(7)
Sb3–N4					2,597(7)
As–N	1,881(12)	1,851(6)	1,842(6)	1,87(2)	1,875(6)
As–N3	1,958(12)	1,931(6)	1,915(6)	1,89(2)	1,890(6)
N–Sb–N	101,8(8)	103,9(4)	102,7(2)	101,8(8)	90,7(3)
As–N3–As	98,3(8)	96,5(4)	98,0(3)	99,5(10)	
As–N3–Sb2					108,1(3)
N3–Sb1–Cl1	160,4(5)	157,4(3)	155,46(17)	149,9(6)	150,71(15)
N1–Sb2–Cl2					156,62(15)

3. Eigene Ergebnisse

Wie auch die Bindungslänge zeigt die Berechnung der einzelnen Valenzen (Tabelle 33), dass die koordinativen Sb–N-Bindungen in **9** mit Werten von 0,303 (ν (Sb1–N3)), 0,258 (ν (Sb2–N1)), 0,201 (ν (Sb3–N2)) und 0,228 (ν (Sb3–N4)) sehr viel schwächer sind bzw. viel weniger Bindungscharakter aufweisen als in den Verbindungen **5-8**. Entsprechend stärker sind die jeweils gegenüberliegenden Sb–Cl-Bindungen. Die These der vorhandenen Bindungen zwischen dem Antimonatom Sb3 und den Stickstoffatomen N2 und N4 wird durch die berechneten Valenzsummen für die einzelnen Atome weiter gestützt. Ohne die Einbeziehung der Valenzen für die Sb3–N2- (0,201) und die Sb3–N4-Bindung (0,228) wird für die Valenzsumme des Sb3-Atoms kein zufriedenstellender Wert erhalten ($\Sigma\nu$ (Sb3) = 2,538 ohne N2 und N4). Unter Einbeziehung der beiden Valenzen lässt sich jedoch auf ein Antimon der Oxidationsstufe III schließen ($\Sigma\nu$ (Sb3) = 2,762). Auch die Valenzsummen für die beiden Stickstoffatome N2 und N4 ergeben nur unter Einbeziehung der berechneten Valenzen für die Sb3–N2-Bindung und die Sb3–N4-Bindung schlüssige Werte. Weiter lässt sich sagen, dass auch die Antimonatome Sb1 und Sb2 in der Oxidationsstufe III vorliegen. Trotz anderen strukturellen Aufbaus passen die für **9** berechneten Valenzsummen insgesamt gut in die Reihe der *seco*-Norcubane (Tabelle 34).

Tabelle 33: Für **9** berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von **9**^{*}.

	r_o [Å]	9		r_o [Å]	9
ν (Sb1–N2)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,981/0,838	ν (Sb3–N4)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,266/0,228
ν (Sb1–N3)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,355/0,303	ν (Sb3–Cl3)	2,35 ^[53]	0,711
ν (Sb1–N4)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,010/0,864	ν (Sb3–Cl4)	2,35 ^[53]	0,781
ν (Sb1–Cl1)	2,35 ^[53]	0,750	ν (N1–As1)	1,888 ^{***}	1,024
ν (Sb2–N1)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,302/0,258	ν (N1–C1)	1,442 ^[43]	0,829
ν (Sb2–N3)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,049/0,897	ν (N2–As1)	1,888 ^{***}	1,047
ν (Sb2–N4)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	1,147/0,981	ν (N2–C7)	1,442 ^[43]	0,848
ν (Sb2–Cl2)	2,35 ^[53]	0,645	ν (N3–As1)	1,888 ^{***}	0,994
ν (Sb3–N1)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,983/0,841	ν (N3–C4)	1,442 ^[43]	0,852
ν (Sb3–N2)	2,108 ^[59] /2,050 ^{**}	0,236/0,201	ν (N4–C7)	1,442 ^[43]	0,852

3. Eigene Ergebnisse

$\Sigma\nu(\text{Sb1})$		3,096/2,755	$\Sigma\nu(\text{N1})$		3,138/2,952
$\Sigma\nu(\text{Sb2})$		3,143/2,781	$\Sigma\nu(\text{N2})$		3,112/2,934
$\Sigma\nu(\text{Sb3})$		2,977/2,762	$\Sigma\nu(\text{N3})$		3,250/3,046
			$\Sigma\nu(\text{N4})$		

* unkorrigiert bzgl. thermischer Bewegung

** berechnet auf Basis von 18 $\text{SbN}_3/\text{SbN}_4$ -Umgebungen aus der Cambridge Structural Database

(Referenzcode.: YEPZUO, UTUYIS, UTUXUD, RAFSUM, NOMPEK, NOMPIO, MAZDEW, MOQFIH, MOQFON, CAWBAF, CAWBAF01)

*** berechnet auf Basis von 40 AsN_3 -Umgebungen aus der Cambridge Structural Database

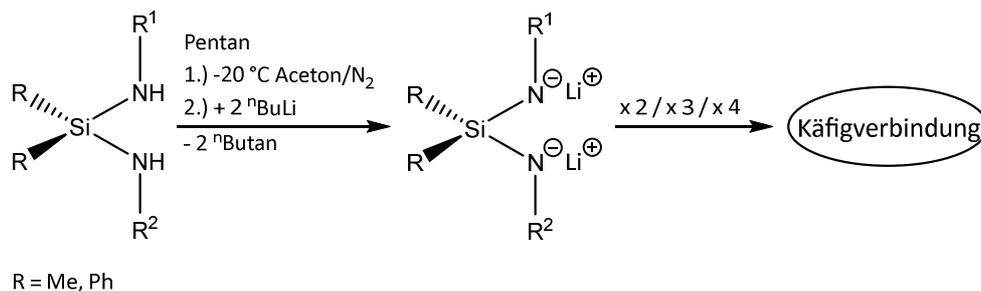
(Referenzcode.: AVIHES, BADGIX, BADGOD, BADGUJ, BEYCIR, DAMWOD, DIGZOI, DIHKIO, DIZSUB, DIZTAI, DOQNIG, EGATUB, FILMES, GOSSOW, HIXGOK, HMATAS, HONYIS, LUHRUC, MPHAS, QEBMIT, QEBMOZ, QEBMUF, QICFIS, QICFOY, SABZAW, WIJAL, WUBQER, YAJWIP, YAJWOV, YAJWUB)

Tabelle 34: Vergleich der berechneten Valenzsummen der Verbindungen 5-9.

	5	6	7	8	9
$\Sigma\nu(\text{Sb1})$	3,179/2,798	3,228/2,842	3,328/2,931	3,429/3,030	3,096/2,755
$\Sigma\nu(\text{Sb2})$					3,143/2,781
$\Sigma\nu(\text{Sb3})$					2,977/2,762
$\Sigma\nu(\text{N3})$	3,103/3,024	3,186/3,120	3,206/3,137	3,241/3,184	3,250/3,046
$\Sigma\nu(\text{N1})$					3,138/2,952
$\Sigma\nu(\text{N2})$					3,112/2,934
$\Sigma\nu(\text{N4})$					3,275/2,925

3.3 Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Silicium

Ausgehend von Bis(amino)silanen können durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium die Lithiumsalze der eingesetzten Silane erhalten werden. Diese können durch Dimerisierung, Trimerisierung und auch Tetramerisierung Käfigverbindungen ausbilden (Schema 16), wobei die Dimerisierung bei den Bis(amino)silanen am häufigsten vertreten ist und die Trimerisierung bevorzugt bei Tris(amino)silanen abläuft (Vgl. Abschnitt 1.2).

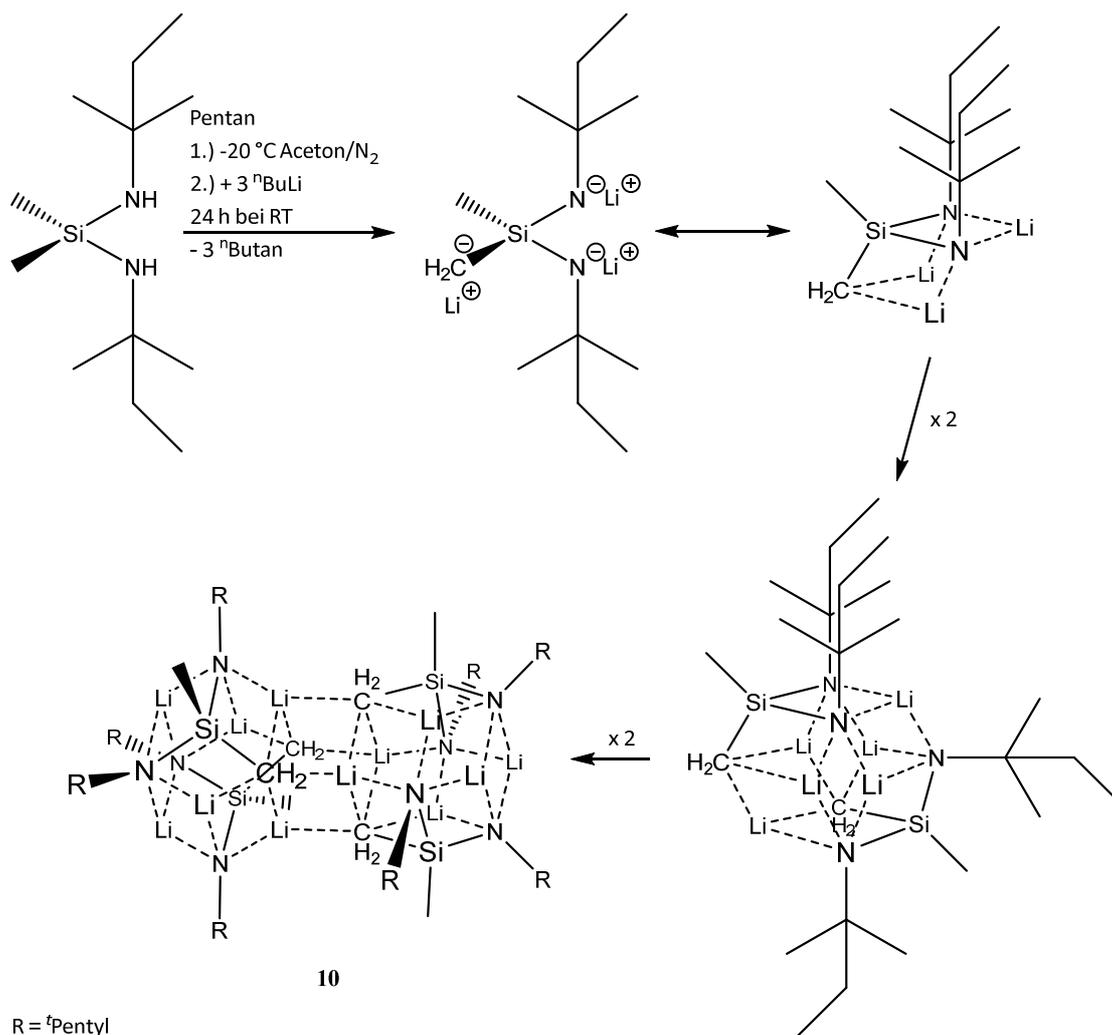


Schema 16: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Silicium.

3.3.1 Synthese von tetramerem Tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)dimethylsilandiamin (**10**)

Abweichend zum allgemeinen Schema 16 kann das Tetramer des dreifach lithiierten Bis(*tert*-pentylamino)dimethylsilans **10** ausgehend von dem literaturbekannten *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin^[60] erhalten werden. Hierfür wird dieses mit der dreifachen äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium umgesetzt und das Tetramer **10** des Lithiumsalzes kristallisiert nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff aus (Schema 17).

3. Eigene Ergebnisse



Schema 17: Synthese von **10** durch Metallierung und Tetramerisierung (R = *tert*-Pentyl).

Die Ergebnisse der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen belegen die erfolgreiche Synthese von **10**.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** kann der Methylgruppe am Silicium ein Singulett bei 0,37 ppm und der Methylengruppe ein Singulett bei -1,40 ppm zugeordnet werden. Den tertiären Methylgruppen der *tert*-Pentylreste können zwei Singuletts bei 1,28 ppm und 1,27 ppm zugeordnet werden. Daraus ist zu schließen, dass auch bei **10** die Drehung um die N–C-Bindung der *tert*-Pentylreste wie bei Verbindung **2** sterisch gehindert wird (Vgl. Abschnitt 3.1.2). Die beiden Wasserstoffkerne der CH₂-Gruppen erzeugen durch Kopplung mit der endständigen Methylgruppe zwei sich überlagernde Quartetts bei 1,62 ppm und 1,58 ppm (³J_{H,H} = 7,4 Hz und ³J_{H,H} = 7,2 Hz). Den endständigen Methylgruppen kann entsprechend ein Triplett bei 0,90 ppm (³J_{H,H} = 7,4 Hz) zugeordnet werden, da die Auflösung nicht ausreicht beide sich überlagernde Triplets zu unterscheiden.

3. Eigene Ergebnisse

Analog dazu können die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

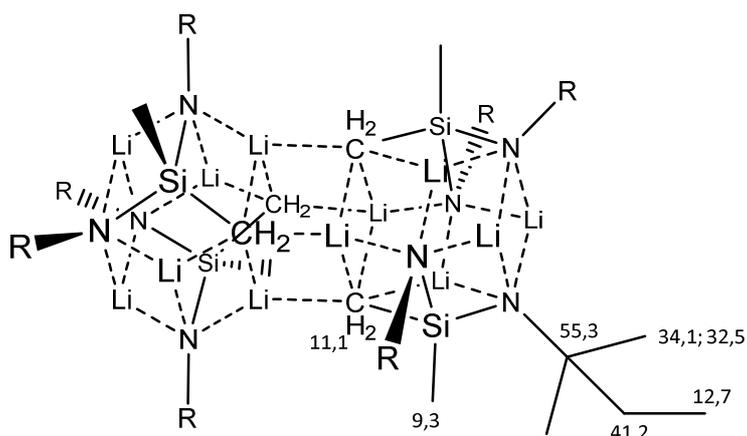


Abbildung 37: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** (R = *tert*-Pentyl).

Die Kohlenstoffkerne der tertiären Kohlenstoffe, tertiären Methylgruppen und CH_2 -Gruppen der *tert*-Pentylreste und der Methylengruppen am Silicium koppeln mit den Lithiumkernen und erzeugen dadurch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Dubletts bei den entsprechenden Verschiebungen.

Im $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Cosy-NMR-Spektrum können lediglich die Wasserstoffkern-Stickstoffkern-Kopplungen der tertiären Methylgruppen der *tert*-Pentylreste aufgelöst werden (1,18/73,72 ppm und 1,16/82,88 ppm).

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann den Siliciumatomen in **10** ein Singulett bei 10,20 ppm zugeordnet werden.

Im EI-Massenspektrum wird kein Molekülionenpeak detektiert. Jedoch weisen die gefundenen Fragmentpeaks auf eine erfolgreiche Synthese des Tetramers **10** hin. So kann $m/z = 438,4$ dem Dimer des Tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)silans abzüglich einer Ethylgruppe und $m/z = 248,2$ dem Monomer zugeordnet werden.

Die Werte der Elementaranalyse weichen auf Grund der anhaftenden Mutterlauge etwas stärker von den berechneten Werten ab, dienen aber dennoch der Verifizierung von **10** (berechnet: N 11,38 %, C 58,53 %, H 10,23 %; gefunden: N 7,69 %, C 54,69 %, H 11,51 %).

Die durch Einengen der Reaktionslösung erhaltenen farblosen würfelförmigen Kristalle sind von ausreichender Qualität und können ohne Umkristallisieren bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen werden. Die primäre Lösung der Struktur gelingt mit Hilfe

3. Eigene Ergebnisse

Direkter Methoden, fehlende Atome werden durch sukzessive Differenz-Fouriersynthesen identifiziert. Anschließend wird die Verfeinerung zunächst mit isotropen und danach mit anisotropen Auslenkungsfaktoren durchgeführt. Die Wasserstoffatome werden ideal-geometrisch auf berechneten Positionen generiert und bei der Verfeinerung nach dem Reiter-Modell mit den dazugehörigen Kohlenstoffatomen als starre Gruppen behandelt. Diesen wird ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter (U_{iso}) zugewiesen, welcher auf das 1,2-fache der U_{eq} -Werte der aromatischen Kohlenstoffatome und auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte der *tert*-Butylgruppe gesetzt wird. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **10** können Tabelle 35 entnommen werden.

Tabelle 35: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **10**.

Verbindung	10
Empirische Formel	$C_{48}H_{108}Li_{12}N_8Si_4$
Molare Masse	993,06 g/mol
Kristallform, -farbe	Würfel, farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
Gitterkonstanten	$a = 19,826(3) \text{ \AA}$ $b = 19,826(3) \text{ \AA}$ $c = 15,298(3) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$6013(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,097 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo- K_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient	$0,136 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2176
Messbereich	$2,635^\circ \leq \theta \leq 24,998^\circ$
Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 23$ $-23 \leq k \leq 23$ $-17 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	25726
Unabhängige Reflexe	2635 [$R_{int} = 0,1475$]

3. Eigene Ergebnisse

Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2485
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe/Parameter/Restraints	2635 / 179 / 0
Max. shift / su.	0,000
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0901$, $wR2 = 0,2308$ ¹⁾
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0941$, $wR2 = 0,2331$
Wichtungsschema	$a = 0,0793$, $b = 24,895899$
GOOF ($GOOF_{restrained}$)	1,202 (1,335)
Restelektronendichte	0,465/-0,357 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	96,8 %

$$1) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; GOOF = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

Die Betrachtung der Monomerstruktur von **10**, welche zugleich der asymmetrischen Einheit entspricht, verdeutlicht die Koordination der drei Lithiumatome an den beiden Stickstoffatomen und dem einfach deprotonierten Methylrest (Abbildung 38). Im Vergleich zu den SiN₂As-Vierringen der Verbindungen **1-4** sind die Winkel im SiN₂Li-Vierring von **10** grundlegend anders. So variieren in **1-4** die N1–Si1–N2-Winkel von 85,81(17)°–86,74(10)° während der Winkel in **10** mit 106,37(17)° sehr viel größer ist. N–Si–N-Winkel in literaturbekannten Bis(alkylamino)silanen ähnlichen Aufbaus betragen zwischen 111,3(2)^[61] und 114,2(7)^[47]. Durch die Koordination des Li1-Atoms an die beiden Stickstoffatome N1 und N2 ist der N1–Si1–N2-Winkel größer als in einem mit Arsen geschlossenem Vierringsystem, aber kleiner als in den Bis(alkylamino)silanen. Die Li–N-Abstände in Verbindung **10** betragen zwischen 2,033(8) Å (N1–Li2#1, Li2–N1#1) und 2,112(9) Å (N2–Li1#1) und liegen damit in der Nähe der Summe der Valenzradien von Stickstoff (1,32 Å^[50]) und Lithiumionen der Koordinationszahl 4 (0,73 Å^[50]). Bei den Li–C-Abständen verhält es sich etwas anders. Diese betragen 2,126(9) Å (C2–Li2) und 2,146(9) Å (C2–Li3), während die Summe der Kovalenzradien bei 1,5 Å^[50] liegt. Jedoch weisen literaturbekannte Verbindungen, welche Fragmente enthalten, die der Monomerstruktur von **10** ähnlich sind, Li–C-Abstände auf, die zwischen 2,090(9) Å und 2,416(5) Å liegen.^[62-66] Das Fragment, das der Lithiumverknüpfung in der Monomerstruktur von **10** am nächsten kommt, besteht aus einem Siliciumatom mit zwei Methylgruppen und zwei weiteren Bindungen zu einem tertiären Kohlenstoffatom und einer Aminogruppe mit *tert*-Butylrest. Hierbei wird das Stickstoffatom von zwei Lithiumatomen koordiniert, wovon eines zusätzlich das tertiäre

3. Eigene Ergebnisse

Kohlenstoffatom koordiniert. Die Li–N-Abstände betragen in dieser Verbindung von Carpentier 1,974(6) Å und 2,002(5) Å, was sehr gut mit den Abständen in Verbindung **10** übereinstimmt.^[63] Der Li–C-Abstand ist jedoch mit 2,396(6) Å^[63] größer als die Li–C-Abstände, die in Verbindung **10** gefunden werden, was damit zusammenhängt, dass hier keine tertiären Kohlenstoffatome vorliegen, sondern deprotonierte Methylgruppen. Mit Li – C-Abständen von 2,199(5) Å und 2,365(4) Å reicht zumindest eine Verbindung in die Nähe der Abstände in **10**.^[65] In dieser Verbindung von Bauer liegen zwei TMS-Moleküle vor, bei denen jeweils eine Methylgruppe einfach deprotoniert wurde und von einem Lithiumatom koordiniert wird. Diese beiden Moleküle dimerisieren, sodass ein (CH₂Li)-Vierring vorliegt und somit einen sehr guten Vergleich für die Verhältnisse der Li–C-Koordination in **10** liefert.

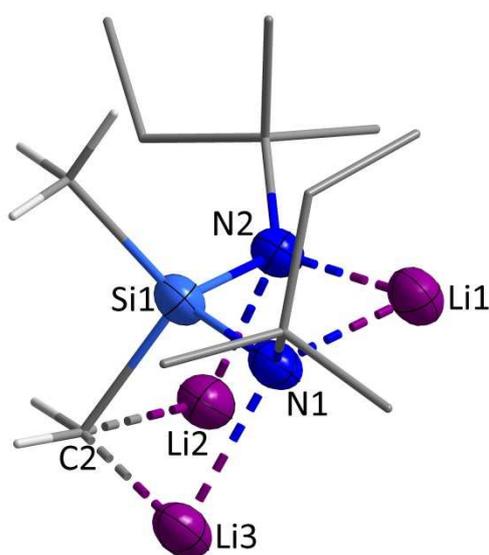


Abbildung 38: Monomerstruktur von **10**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die H-Atome der *tert*-Pentylreste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Koordinationssphären an den einzelnen Lithiumatomen variieren bezüglich der Koordinationszahlen zwischen vier und fünf. Das Li1-Atom koordiniert drei Stickstoffatome und zwei Kohlenstoffatome von angrenzenden *tert*-Pentylresten. Daraus ergibt sich eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre (Abbildung 39). Die Atome Li2 und Li3 sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Während das Li2-Atom zwei Stickstoffatome, ein Kohlenstoffatom von einem angrenzendem *tert*-Pentylrest und ein Kohlenstoffatom von einem Methylenrest koordiniert, so koordiniert das Li3-Atom ein Stickstoffatom und drei Kohlenstoffatome von drei Methylenresten (Abbildung 39).

3. Eigene Ergebnisse

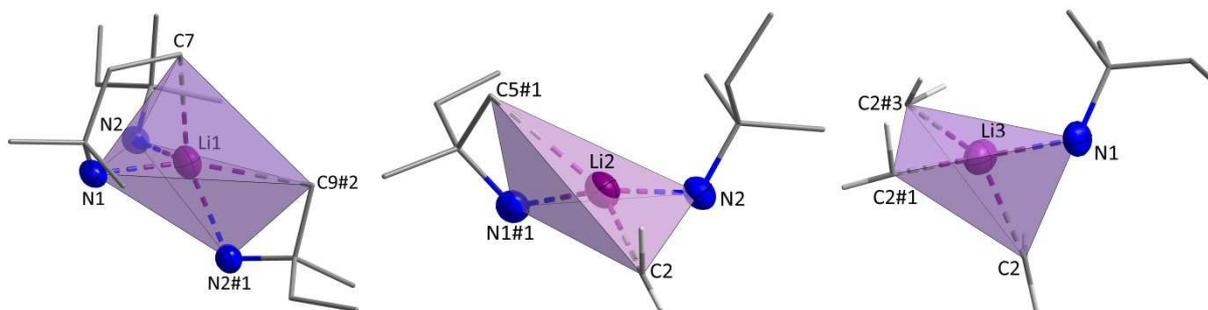


Abbildung 39: Verdeutlichung der Koordinationssphären der Lithiumatome in **10**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die H-Atome der *tert*-Pentylreste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Monomere von **10** dimerisieren zu einem Käfig in Form eines Rhombendodekaeders. Die dimeren Käfigverbindungen werden durch zwei Silicium-, vier Stickstoff-, sechs Lithium- und den zwei Kohlenstoffatomen der deprotonierten Methylreste gebildet. Dabei entsteht ein C_2Li_2 -Vierring (Abbildung 40).

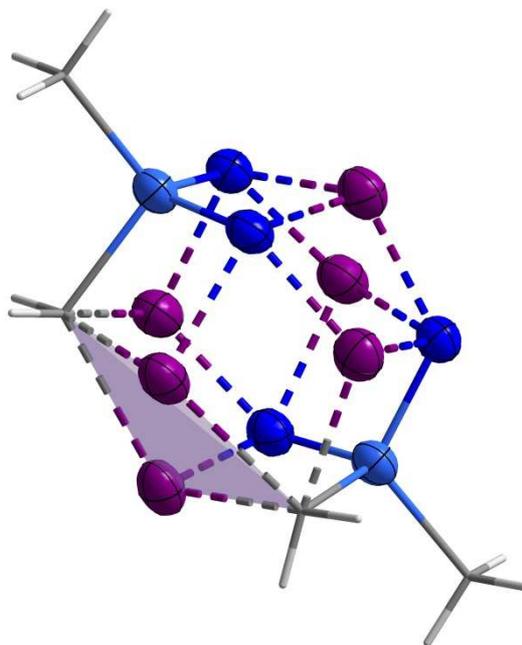


Abbildung 40: Dimerstruktur von **10**. Lila Fläche: C_2Li_2 -Ebene über die zwei Dimere zum Tetramer verknüpft werden. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die *tert*-Pentylreste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die tetramere Struktur von Verbindung **10** ist entsprechend aus zwei Rhombendodekaedern aufgebaut (Abbildung 41). Dabei ist ein Rhombendodekaeder um 90° gedreht, wodurch zwischen den Rhombendodekaedern aus den beiden C_2Li_2 -Vierringebenen eine verzernte C_4Li_4 -Cubanstruktur

3. Eigene Ergebnisse

gebildet wird (Abbildung 42). Die beiden Rhombendodekaeder sind über das C_4Li_4 -Cuban flächenverknüpft. Die Li–C-Abstände in dieser cubanartigen Struktureinheit reichen von 2,146(9) Å (C2–Li3) bis 2,537(9) Å (C2–Li2#1) und sind damit nur geringfügig länger als die Li–C-Abstände der literaturbekannten Organolithiumtetramere von Stalke aus dem Jahr 2010, die von 2,090(14) Å^[37] bis 2,395(11) Å^[37] reichen.

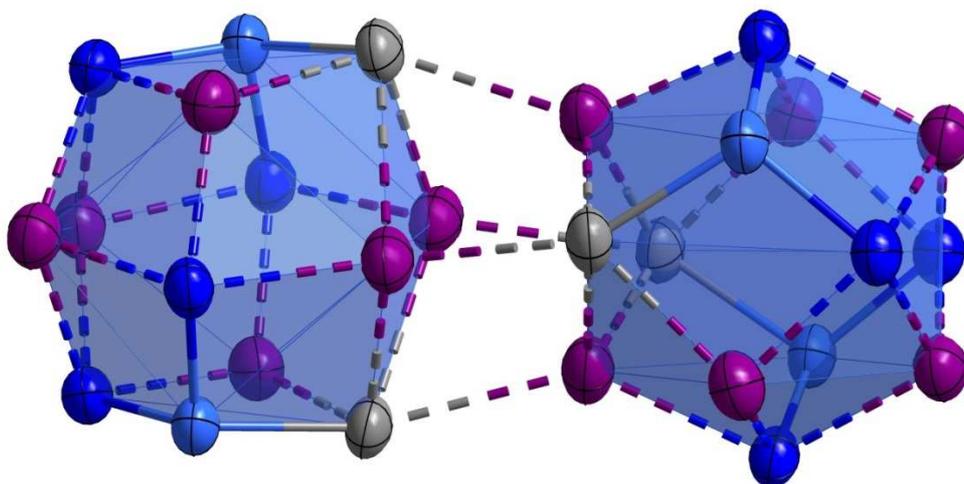


Abbildung 41: Tetramerstruktur von **10**. Blaue Flächen: Verdeutlichung der zwei Rhombendodekaeder-Einheiten in der tetrameren Struktur. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die *tert*-Pentyl- und Methylreste, sowie Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

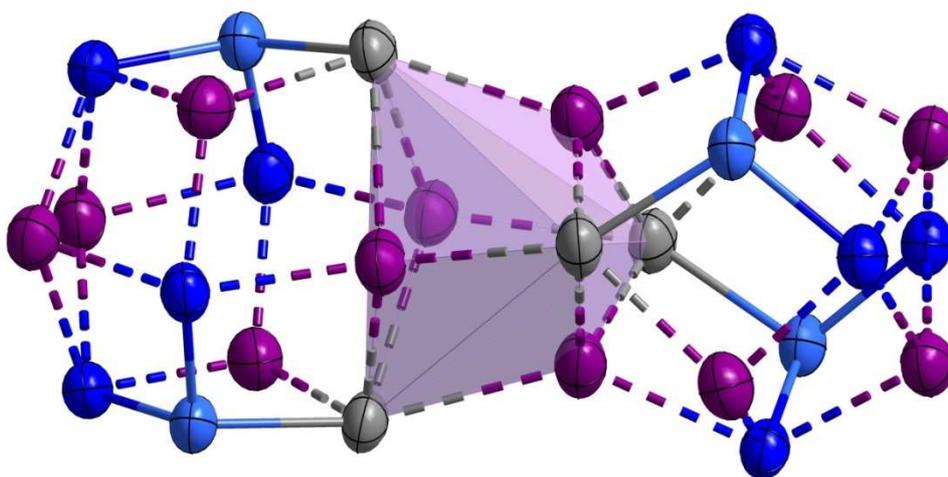


Abbildung 42: Tetramerstruktur von **10**. Lila Flächen: Verdeutlichung der verzernten Cuban-Einheit in der tetrameren Struktur. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die *tert*-Pentyl- und Methylreste, sowie Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3. Eigene Ergebnisse

Die Betrachtung der Packung im Festkörper von **10** zeigt auf, dass die Moleküle in Blickrichtung entlang der *a*-Achse (Abbildung 43) und entlang der *b*-Achse (Abbildung 44) in Schichten angeordnet sind. In Blickrichtung entlang der *c*-Achse hingegen sind die Moleküle in Form einer tetragonalen Stabpackung angeordnet und bilden Kanäle aus, deren Weite an den engsten Stellen 2,35 Å beträgt (Abbildung 45). Die Käfige werden nach außen hin von den *tert*-Pentylresten abgeschirmt, wodurch zwischen den Strängen hydrophobe Bereiche entstehen.

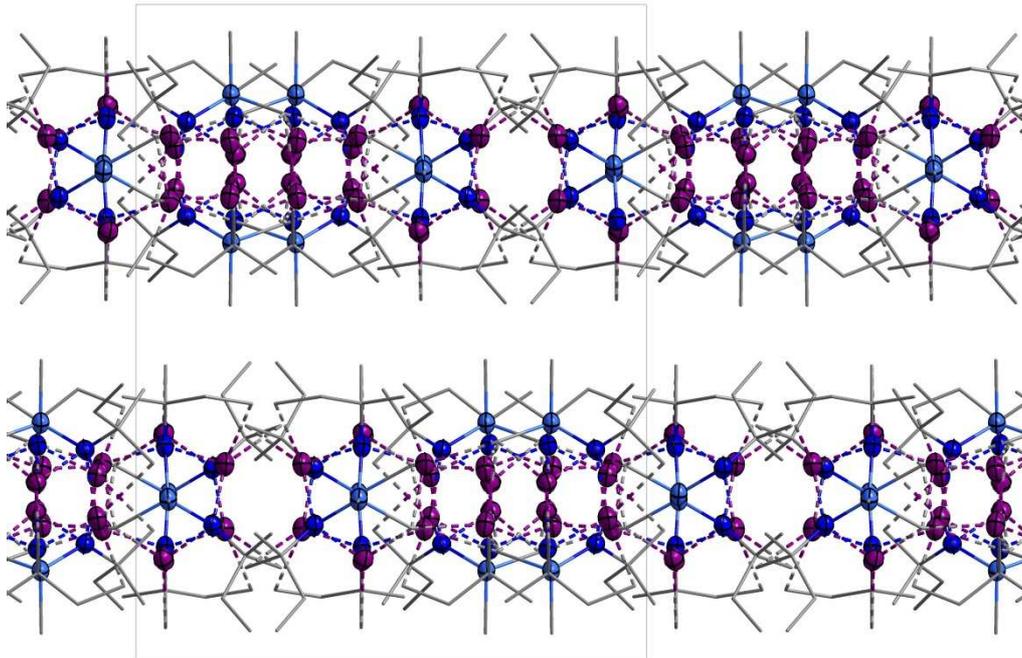


Abbildung 43: Packung im Festkörper von **10**. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3. Eigene Ergebnisse

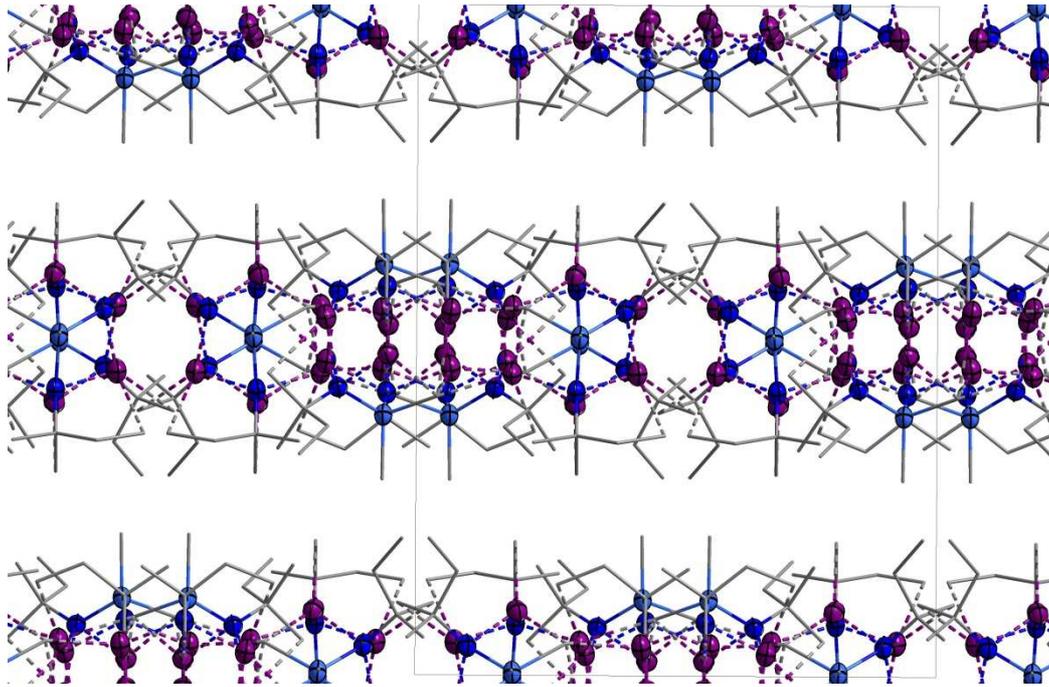


Abbildung 44: Packung im Festkörper von **10**. Blickrichtung entlang $[0\ 1\ 0]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

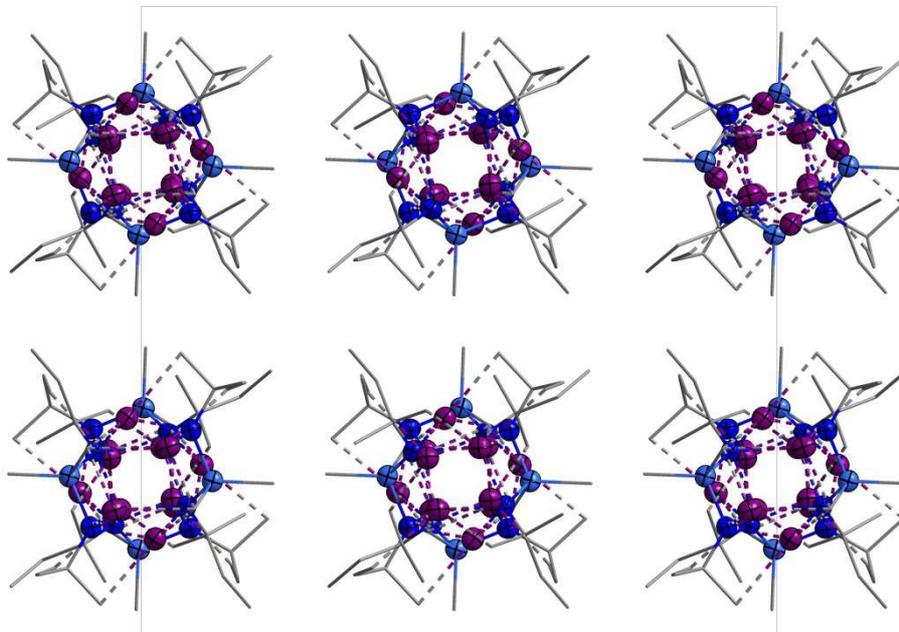


Abbildung 45: Packung im Festkörper von **10**. Blickrichtung entlang $[0\ 0\ 1]$. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **10**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
Si1–N1	1,745(4)	N1–Si1–N2	106,37(17)
Si1–N2	1,752(4)	N1–Li1–N2	85,8(3)
Si1–C1	1,887(5)	C1–Si1–N1	114,8(2)
Si1–C2	1,899(4)	C1–Si1–N2	115,68(19)
Si1…Li1*	2,544(8)	C2–Si1–N1	105,46(19)
Si1…Li2*	2,561(8)	C2–Si1–N2	106,9(2)
Si1…Li3*	2,640(7)	C1–Si1–C2	106,9(2)
N1–C3	1,484(6)	C3–N1–Si1	127,5(3)
N1–Li1	2,079(8)	C3–N1–Li1	116,1(3)
N1–Li2#1	2,033(8)	C8–N2–Si1	125,9(3)
N1–Li3	2,087(8)	C8–N2–Li1	126,9(3)
N2–C8	1,480(5)	Si1–N1–Li1	82,9(3)
N2–Li1	2,035(9)	Si1–N2–Li1	84,0(3)
N2–Li1#1	2,112(9)	C2–Li2–N2	89,4(3)
N2–Li2	2,046(8)	C2–Li3–N1	86,5(3)
C2–Li2	2,126(9)	Li2–C2–Li3	107,7(4)
C2–Li3	2,146(9)	SiN ₂ Li1-Faltungswinkel	11,074
C2–Li3#1	2,537(9)	SiCNLi2-Faltungswinkel	8,355
C2–Li3#2	2,304(8)	SiCNLi3-Faltungswinkel	4,291

*: nicht bindend

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Edukte und Produkte werden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre^[67, 68] (Argon N50, Air Liquide; Fremdgasanteile: $N_2 \leq 5$ ppmv, $O_2 \leq 2$ ppmv, $H_2O \leq 3$ ppmv) mit trockenen Lösungsmitteln^[69] an einer Glasvakuumapparatur mit Young-PTFE-Hähnen (bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) durchgeführt.^[70-75] Sowohl das Trocknen von Substanzen als auch das Entfernen von Lösungsmitteln erfolgt an der Glasvakuumapparatur. Glasgeräte werden vor Gebrauch dreimal nacheinander evakuiert, ausgeheizt und mit Schutzgas geflutet. Die Zugabe und Entnahme aller Flüssigkeiten erfolgt im Schutzgasgegenstrom unter Verwendung von Spritzen, Stahlkanülen und Teflonschläuchen. Alle verwendeten Glasgeräte, Stahlkanülen und Teflonschläuche werden vor ihrer Benutzung bei 110 °C in einem Trockenschrank gelagert. Lösungsmittel werden über Molekularsieb getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Oxidations- und hydrolyseempfindliche Feststoffe werden in einer Inertgasbox MB 30G der Firma MBraun unter Schutzgasatmosphäre der Qualität N50 gelagert und abgefüllt. Kältebäder werden aus einer Mischung aus technischem Aceton mit Trockeneis oder mit flüssigem Stickstoff hergestellt.

Folgende Waagen finden Verwendung:

- Kern PCB 1000-2 (Wägebereich: Max. 1000 g; Ablesbarkeit 0,01 g)
- Kern PCB 250-3 (Wägebereich: Max. 250 g; Ablesbarkeit 0,001 g)
- Sartorius L420S (Wägebereich: Max. 424 g; Ablesbarkeit 0,001 g)
- Sartorius BP121S (Wägebereich: Max. 120 g; Ablesbarkeit 0,0001 g)

4. Experimenteller Teil

4.2 Verwendete Chemikalien

Die für die Synthesen benötigten Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich oder werden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt (Tabelle 37).

Tabelle 37: Hersteller- und Literaturangaben der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller/Literatur
Antimontrifluorid	99,8 %	Aldrich
Arsenrichlorid	99,5 %	Acros
<i>n</i> -Butyllithium in Hexan	1,6 M	Aldrich
<i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin		[47]
<i>N-tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -isopropyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin		[13]
<i>N,N'</i> -Diisopropyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin		[13]
<i>N-tert</i> -Butyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -pentyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin		[76]
<i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -pentyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin		[76]
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin		[12]
1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin		[12]
2-Chlor-1,3-diisopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin		[12]
2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin		[12]
1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin		[77]
2-Chlor-1,3-diisopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ ³ ,4-diazarsasiletidin		[12]
CDCl ₃	99,8 %	Eurisotop
C ₇ D ₈	99,5 %	VWR
1,2-Dimethoxyethan (DME)	99 %	Grüssing
<i>n</i> -Pentan	≥ 99 %	Grüssing

4.3 Analyseverfahren

4.3.1 Elementaranalyse

Zur Bestimmung des Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts werden die Proben unter Schutzgasatmosphäre in verschließbaren Probengläsern gelagert, vor der Messung unter Schutzgasgegenstrom in Tiegel eingewogen und mittels eines HEKAtech Euro EA 3000, CHNS-Analysators untersucht.

4.3.2 NMR-Spektroskopie

Sämtliche NMR-Spektren werden mit einem Bruker Avance DRX-500 MHz Spektrometer, einem Bruker Avance III 400 MHz oder 600 MHz Spektrometer aufgenommen. Die Proben werden zuvor unter inerten Bedingungen in Norell S-5-200-7 oder Wilmad 507-PP-7 NMR-Röhrchen mit Young-PTFE-Spindel abgefüllt und in deuteriertem Lösungsmittel gelöst.

Als interner Standard dient das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels.

- CDCl_3 : $^1\text{H } \delta = 7,26 \text{ ppm}$; $^{13}\text{C } \delta = 77,16 \text{ ppm}$ ^[78]
- C_7D_8 : $^1\text{H } \delta = 7,09 \text{ ppm}$; $^{13}\text{C } \delta = 137,86 \text{ ppm}$ ^[79]

Die chemischen Verschiebungen werden auf TMS ($\delta = 0 \text{ ppm}$; extern) referenziert. NMR-Resonanzen, welche relativ zum Standard ($\delta = 0 \text{ ppm}$) zu tieferen Referenzen verschoben erzeugt werden, werden mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt charakterisiert:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, hep = Heptett, m = Multipllett, J = Kopplungskonstante (Betrag in Hz).

Die Kopplungskonstanten werden direkt aus den Signalmaxima bestimmt.

Zur Bearbeitung und Darstellung der NMR-Spektren wird das Programm MestReNova verwendet.

4.2.3 Schwingungsspektroskopie

Sämtliche IR-Spektren werden mit einem Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer der Firma Bio-Rad mittels ATR-Technik (abgeschwächte Total-Reflexion) aufgenommen.^[80] Das Gerät verfügt über einen peltiergekühlten Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat, einen Strahlteiler aus KBr und einen ATR-Kristall aus ZnSe. Der Messbereich beträgt 7500 bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} .

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgt mit einem Multi-Ram Spektrometer der Firma Bruker, welches mit einem ungekühlten InGaAs-Detektor und einem Nd:YAG-Laser mit einer maximalen Leistung von 500 mW und einer Wellenlänge von 1064 nm ausgestattet ist. Der Messbereich beträgt 4000 bis 70 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} .

Die Proben werden für die Messungen unter inerten Bedingungen in Schraubdeckelgefäße abgefüllt. Während die Ramanmessungen durch die Probenbehälter erfolgt, werden diese für die IR-Messungen direkt am Gerät geöffnet und die Proben an der Luft gemessen.

Für die Beschreibung der IR-Banden und der Ramanlinien werden folgende Abkürzungen genutzt:

vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark,
v = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, ρ = Schaukelschwingung. Alle Werte sind in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) angegeben.^[81, 82]

4.2.4 Massenspektrometrie

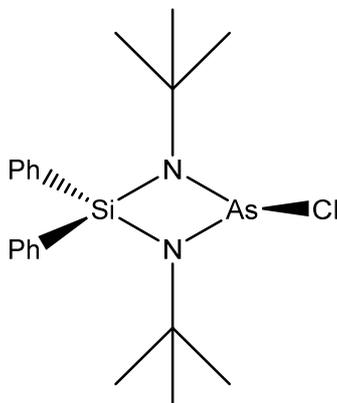
Die Massenspektren werden mit der EI-Technik (electron impact ionization) an einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan MAT; m/z bis 4000) aufgenommen. Die Proben werden unter inerten Bedingungen in Aluminiumtiegel abgefüllt, unter Schutzgasatmosphäre bis zur Messung aufbewahrt und per Direkteinlass dem Gerät zugeführt.

4.2.5 Kristallstrukturanalysen

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und entweder auf einem einkreisigen Stoe IPDS Diffraktometer der Firma Stoe & Cie GmbH, einem Xcalibur E Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction oder einem Bruker Apex II Diffraktometer mit jeweils vierkreisigem Kappa-Goniometer unter Kühlung untersucht. Die Integration und Datenreduktion erfolgen bei dem Xcalibur E Diffraktometer mit dem Programm CrysAlis PRO.^[83] Bei dem Diffraktometer der Firma Bruker wird die Integration mit dem Programm SAINT und die Datenreduktion mit dem Programm SADABS vorgenommen.^[84, 85]

Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt mit dem Programmpaket SHELX-2013^[86, 87] unter Verwendung der Benutzeroberfläche ShelXle^[88]. Dabei werden für die Strukturlösung Direkte Methoden angewendet. Die Verfeinerung verläuft über die Minimierung der Fehlerquadratsummen in mehreren Zyklen. Bei einigen Strukturen erweist es sich als notwendig unter Verwendung starrer Gruppen („constraints“) oder geometrischer Einschränkungen („restraints“) zu verfeinern. Die Wasserstoffatome werden soweit nicht anders erwähnt auf berechneten Positionen generiert und mit vorgegebenen Bindungslängen und –winkeln verfeinert. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Abbildungen von Kristallstrukturen werden unter Verwendung eines Grafikhilfsprogramms erstellt.^[89]

4.4 Synthesevorschriften der Diazaphosphasiletidine

4.4.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**1**)Abbildung 46: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin **1**.

Es werden 6,53 g (0,02 mol; $M = 326,56 \text{ g/mol}$) *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 20 ml Pentan gelöst. Dann werden bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 ml (1,6 mol/l in Hexan; 0,04 mol) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,69 ml (0,02 mol; $M = 181,27 \text{ g/mol}$; $\rho = 2,15 \text{ g/cm}^3$) Arsenrichlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für 1,5 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wird kalt über einen Inertglasfilter (Por.4) abfiltriert. Hiernach wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, das Produkt als weißer kristalliner Feststoff erhalten und aus Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{AsClN}_2\text{Si}$

Molare Masse: 434,91 g/mol

Ausbeute: 6,08 g (0,014 mol) an **1** (70 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 38: Elementaranalyse von **1**.

	%N	%C	%H
berechnet	6,44	55,23	6,49
gefunden	4,87	56,60	7,62

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

1 in CDCl₃ bei 25 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8,08 (d, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,87 (d, ³J_{H,H} = 6,6 Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,46 (m, 6H; Phenylring *m*-, *p*-CH), 1,14 (s, 18H; *tert*-Butyl CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 136,2 (s, 2C; Phenylring Si-C), 135,8 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 135,0 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 130,9 (s, 2C; Phenylring *p*-C), 128,3 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 127,9 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 53,6 (s, 2C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 33,0 (s, 6C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃).

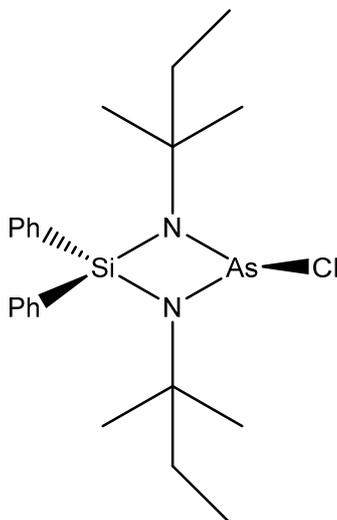
IR (ν, cm⁻¹): 2963 (vs, ν(CH₃)); 2924 (s, ν(CH₃)); 2870 (m, ν(CH₃)); 1587 (w, ν(C=C)); 1462 (m, δ(CH₃)); 1427 (s, δ(SiC)); 1209 (s, δ(NSiN)).

Raman (ν, cm⁻¹): 3051 (s, ν(CH₃)); 2908 (m, ν(CH₃)); 1589 (m, ν(C=C)); 1484 (w, δ(CH₃)).

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 39: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **1**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M - Me] ⁺	C ₁₉ H ₂₅ AsClN ₂ Si	419,0	419,0	4,61
[HSi(N ^t Bu) ₂ As] ⁺	C ₈ H ₁₇ AsN ₂ Si	245,9	246,0	18,87
[Ph ₂ SiNCH(CH ₃) ₂] ⁺	C ₁₅ H ₁₇ NSi	239,1	239,0	17,93
[SiN ₂ H(^t Bu)As ³⁷ Cl] ⁺	C ₄ H ₁₀ As ³⁷ ClN ₂ Si	226,0	225,9	3,88
[SiN ₂ H(^t Bu)As ³⁵ Cl] ⁺	C ₄ H ₁₀ As ³⁵ ClN ₂ Si	224,0	223,9	12,03
[As(N ^t Bu) ₂] ⁺	C ₈ H ₁₈ AsN ₂	216,9	216,9	21,49
[PhSiN ₂ (^t Bu)] ⁺	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Si	190,0	190,0	29,86
[Ph ₂ SiH] ⁺	C ₁₂ H ₁₁ Si	183,1	183,0	70,14
[PhSiN ^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉ AsClN	181,0	180,9	14,34
[PhSiNCH] ⁺	C ₇ H ₆ NSi	132,9	132,9	22,90
[PhSi] ⁺	C ₆ H ₅ Si	105,0	104,9	38,03
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,1	100,00

4.4.2 Synthese von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**2**)Abbildung 47: 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin **2**.

Es werden 7,09 g (0,02 mol; $M = 354,61 \text{ g/mol}$) *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 20 ml Pentan gelöst. Dann werden bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 ml (1,6 mol/l in Hexan; 0,04 mol) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,69 ml (0,02 mol; $M = 181,27 \text{ g/mol}$; $\rho = 2,15 \text{ g/cm}^3$) Arsenrichlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für 1,5 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wird kalt über einen Inertglasfilter (Por.4) abfiltriert. Hiernach wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten und aus Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{AsClN}_2\text{Si}$

Molare Masse: 462,97 g/mol

Ausbeute: 6,16 g (0,013 mol) an **2** (66 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 40: Elementaranalyse von **2**.

	%N	%C	%H
berechnet	6,05	57,08	6,97
gefunden	5,56	56,44	7,60

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

2 in CDCl₃ bei 25 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8,09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3,2$ Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3,6$ Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,45 (m, 6H; Phenylring *m*-, *p*-CH), 1,46 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$ Hz, 2H; *tert*-Pentyl CH₂), 1,43 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ Hz, 2H; *tert*-Pentyl CH₂), 1,07 (s, 6H; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 1,05 (s, 6H; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 0,74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,44$ Hz, 6H; *tert*-Pentyl CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 136,2 (s, 2C; Phenylring Si-C), 135,9 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 135,9 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 130,8 (s, 2C; Phenylring *p*-C), 128,1 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 128,07 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 56,5 (s, 2C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 38,0 (s, 2C; *tert*-Pentyl CH₂), 30,0 (s, 2C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 29,5 (s, 2C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 9,4 (s, 2C; *tert*-Pentyl CH₂CH₃).

IR (ν , cm⁻¹): 2967 (vs, $\nu(\text{CH}_3)$); 2926 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2878 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 1589 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$); 1429 (s, $\delta(\text{SiC})$); 1170 (s, $\delta(\text{NSiN})$).

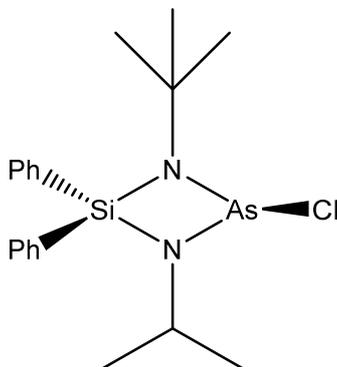
Raman (ν , cm⁻¹): 3051 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2904 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 1589 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$); 1481 (w, $\delta(\text{CH}_3)$).

4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 41: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **2**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M - Et] ⁺	C ₂₀ H ₂₇ As ³⁷ ClN ₂ Si	434,9	435,0	8,95
[M - Et] ⁺	C ₂₀ H ₂₇ As ³⁵ ClN ₂ Si	433,1	433,0	24,69
[HSi(N ^t Pe) ₂ As] ⁺	C ₁₀ H ₂₃ AsN ₂ Si	274,0	274,0	32,74
[Si(N ^t Pe)(N ^t Bu)As] ⁺	C ₉ H ₂₀ AsN ₂ Si	259,0	258,8	20,70
[Si(N ^t Bu)(N ^t Pr)As] ⁺	C ₇ H ₁₄ AsN ₂ Si	229,1	229,0	19,74
[Si(NCCH ₂) ₂ As ³⁷ Cl] ⁺	C ₄ H ₄ As ³⁷ ClN ₂ Si	218,9	218,9	30,62
[Si(NCCH ₂) ₂ As ³⁵ Cl] ⁺	C ₄ H ₄ As ³⁵ ClN ₂ Si	217,0	216,9	50,61
[PhSi(NC)As] ⁺	C ₇ H ₆ AsNSi	207,0	206,9	17,89
[SiN ₂ (^t Pe)As] ⁺	C ₅ H ₁₁ AsN ₂ Si	201,9	201,8	10,91
[Ph ₂ SiN] ⁺	C ₁₂ H ₁₀ NSi	196,0	195,9	19,86
[(NCCH ₂) ₂ As ³⁷ Cl] ⁺	C ₄ H ₂ As ³⁷ ClN ₂	190,0	189,9	10,47
[(NCCH ₂) ₂ As ³⁵ Cl] ⁺	C ₄ H ₂ As ³⁵ ClN ₂	188,1	187,9	27,82
[Ph ₂ SiH] ⁺	C ₁₂ H ₁₁ Si	183,0	182,9	42,10
[PhSiN ₂] ⁺	C ₆ H ₅ N ₂ Si	132,9	133,0	23,39
[SiN ₂ As] ⁺	AsN ₂ Si	131,0	130,9	17,86
[PhSi] ⁺	C ₆ H ₅ Si	105,1	105,0	17,83
[^t Pe] ⁺	C ₅ H ₁₁	71,0	71,1	10,76
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,1	100,0

4.4.3 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**3**)Abbildung 48: 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin **3**.

Es werden 6,53 g (0,02 mol; $M = 326,56 \text{ g/mol}$) *N-tert*-Butyl-*N'*-isopropyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 20 ml Pentan gelöst. Dann werden bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 ml (1,6 mol/l in Hexan; 0,04 mol) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,69 ml (0,02 mol; $M = 181,27 \text{ g/mol}$; $\rho = 2,15 \text{ g/cm}^3$) Arsenrichlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für 1,5 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wird kalt über einen Inertglasfilter (Por.4) abfiltriert. Hiernach wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff erhalten und aus Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{AsClN}_2\text{Si}$

Molare Masse: 420,89 g/mol

Ausbeute: 5,47 g (0,13 mol) an **3** (65 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 42: Elementaranalyse von **3**.

	%N	%C	%H
berechnet	6,66	54,22	6,23
gefunden	6,21	55,63	6,78

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

3 in CDCl₃ bei 25 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7,94 (d, ³J_{H,H} = 5,9 Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,89 (d, ³J_{H,H} = 6,3 Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,48 (m, 6H; Phenylring *m*-, *p*-CH), 3,60 (hep, ³J_{H,H} = 6,0 Hz, 1H; Isopropyl CH(CH₃)₂), 1,14 (s, 9H; *tert*-Butyl CH₃), 1,11 (d, ³J_{H,H} = 6,3 Hz, 6H; Isopropyl CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 136,0 (s, 2C; Phenylring Si-C), 135,8 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 135,2 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 130,9 (s, 2C; Phenylring *p*-C), 128,2 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 127,8 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 53,6 (s, 1C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 46,4 (s, 1C; Isopropyl CH(CH₃)₂), 33,0 (s, 3C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 26,1 (s, 2C; Isopropyl CH(CH₃)₂).

IR (ν, cm⁻¹): 2963 (vs, ν(CH₃)); 2927 (s, ν(CH₃)); 2867 (m, ν(CH₃)); 1588 (w, ν(C=C)); 1460 (m, δ(CH₃)); 1428 (s, δ(SiC)); 1210 (s, δ(NSiN)).

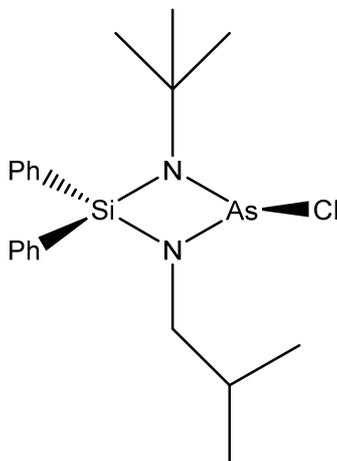
Raman (ν, cm⁻¹): 3048 (s, ν(CH₃)); 2902 (m, ν(CH₃)); 1589 (m, ν(C=C)); 1483 (w, δ(CH₃)).

4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 43: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **3**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M] ⁺	C ₁₉ H ₂₆ As ³⁷ ClN ₂ Si	423,0	423,1	11,54
[M] ⁺	C ₁₉ H ₂₆ As ³⁵ ClN ₂ Si	421,1	421,1	35,79
[M - Me] ⁺	C ₁₈ H ₂₃ AsClN ₂ Si	404,9	405,1	28,25
[M - Cl] ⁺	C ₁₉ H ₂₆ AsN ₂ Si	385,0	385,1	8,34
[M - Ph] ⁺	C ₁₃ H ₂₁ AsClN ₂ Si	343,0	343,0	< 5
[Ph ₂ SiN ⁱ Pr] ⁺	C ₁₅ H ₁₇ NSi	238,9	239,1	< 5
[^t BuNAsCl] ⁺	C ₄ H ₉ AsClN	181,0	181,0	13,70
[PhSiN ⁱ Pr] ⁺	C ₉ H ₁₂ NSi	162,1	162,0	9,85
[PhSiN ₂] ⁺	C ₆ H ₅ N ₂ Si	133,1	132,9	16,66
[PhSiNC] ⁺	C ₇ H ₆ NSi	132,0	131,9	23,99
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,0	100,00
[N ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇ N	57,0	57,0	100,00
[ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇	43,0	43,0	10,23

4.4.4 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**4**)Abbildung 49: 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin **4**.

Es werden 6,53 g (0,02 mol; $M = 326,56 \text{ g/mol}$) *N-tert*-Butyl-*N'*-isobutyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 20 ml Pentan gelöst. Dann werden bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 ml (1,6 mol/l in Hexan; 0,04 mol) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,69 ml (0,02 mol; $M = 181,27 \text{ g/mol}$; $\rho = 2,15 \text{ g/cm}^3$) Arsentrichlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für 1,5 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wird kalt über einen Inertglasfilter (Por.4) abfiltriert. Hiernach wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten und aus Pentan umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{AsClN}_2\text{Si}$

Molare Masse: 434,91 g/mol

Ausbeute: 4,32 g (0,010 mol) an **4** (50 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 44: Elementaranalyse von **4**.

	%N	%C	%H
berechnet	6,44	55,23	6,49
gefunden	5,95	52,55	7,01

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

4 in CDCl₃ bei 25 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8,06 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4,9 Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,90 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 5,7 Hz, 2H; Phenylring *o*-CH), 7,51 (m, 6H; Phenylring *m*-, *p*-CH), 2,94 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6,5 Hz, 2H; Isobutyl CH₂), 1,63 (hep, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6,6 Hz, 1H; Isobutyl CH), 1,15 (s, 9H; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 0,82 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6,6 Hz, 6H; Isobutyl C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 136,1 (s, 2C; Phenylring Si-C), 136,0 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 135,2 (s, 2C; Phenylring *o*-C), 130,9 (s, 2C; Phenylring *p*-C), 128,3 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 128,2 (s, 2C; Phenylring *m*-C), 53,6 (s, 1C; Isobutyl CH₂), 52,7 (s, 1C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 33,0 (s, 3C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 31,4 (s, 1C; Isobutyl CH(CH₃)₂), 20,6 (s, 2C; Isobutyl CH(CH₃)₂).

IR (ν , cm⁻¹): 2959 (vs, ν (CH₃)); 2922 (s, ν (CH₃)); 2870 (m, ν (CH₃)); 1589 (w, ν (C=C)); 1429 (s, δ (SiC)); 1209 (s, δ (NSiN)).

Raman (ν , cm⁻¹): 3051 (s, ν (CH₃)); 2900 (m, ν (CH₃)); 1589 (m, ν (C=C)); 1478 (w, δ (CH₃)).

4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 45: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 4.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M - Me] ⁺	C ₁₉ H ₂₅ As ³⁷ ClN ₂ Si	421,0	421,0	36,64
[M - Me] ⁺	C ₁₉ H ₂₅ As ³⁵ ClN ₂ Si	419,1	419,0	96,73
[M - Cl] ⁺	C ₂₀ H ₂₈ AsN ₂ Si	399,0	399,0	21,05
[Ph ₂ Si(N ^t Bu)(NCH ₂)As] ⁺	C ₁₇ H ₂₁ AsClN ₂ Si	390,9	391,0	16,12
[PhSi(N ^t Bu)(N ⁱ Bu)] ⁺	C ₁₄ H ₂₃ N ₂ Si	247,1	246,9	20,96
[HSi(N ^t Bu)(N ⁱ Bu)As] ⁺	C ₈ H ₁₉ AsN ₂ Si	246,0	245,9	78,52
[PhSiNAsCl]	C ₆ H ₅ AsClNSi	229,0	228,9	22,26
[Si(NCCH ₂) ₂ As ³⁷ Cl] ⁺	C ₄ H ₄ As ³⁷ ClN ₂ Si	219,0	218,9	35,57
[Si(NCCH ₂) ₂ As ³⁵ Cl] ⁺	C ₄ H ₄ As ³⁵ ClN ₂ Si	216,9	216,9	100,00
[Ph ₂ SiH]	C ₁₂ H ₁₁ Si	182,9	183,0	21,19
[(N ^t Bu)AsCl] ⁺	C ₄ H ₉ AsClN	181,1	181,0	42,05
[(N ⁱ Bu)AsCl] ⁺	C ₄ H ₉ AsClN	181,1	181,0	42,05
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,0	30,62

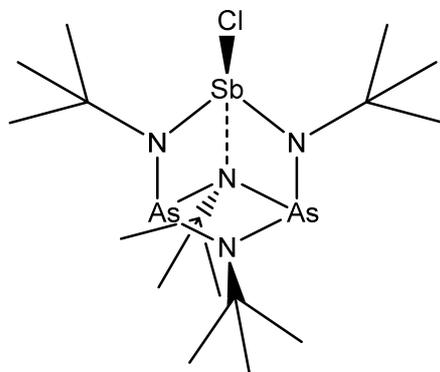
4.5 Synthesevorschriften der *seco*-Norcubane4.5.1 Synthese von 2,4,6,7-Tetra-*tert*-butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**5**)

Abbildung 50: 2,4,6,7-Tetra-*tert*-butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan **5**.

Es werden 1,78 g (0,01 mol, $M = 178,75 \text{ g/mol}$) Antimontrifluorid in 15 ml Pentan suspendiert. Anschließend werden 6,22 g (0,02 mol, $M = 310,77 \text{ g/mol}$) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin gelöst in 10 ml DME langsam hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 μ) abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{ClN}_4\text{Sb}$

Molare Masse: 591,55 g/mol

Ausbeute: 4,14 g (0,007 mol) an **5** (70 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 46: Elementaranalyse von **5**.

	%N	%C	%H
berechnet	9,47	32,49	6,13
gefunden	8,26	34,01	6,80

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

5 in CDCl_3 bei 25 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1,29$ (s, 27H; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,26 (s, 9H; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 38,8$ (s, 1C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,2 (s, 9C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,5 (s, 2C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,4 (s, 1C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32,9 (s, 3C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Cosy-NMR (600 MHz, 60 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1,22/105,25$ (*tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -**N**-Kopplung), 1,17/109,56 (*tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -**N**-Kopplung).

IR (ν , cm^{-1}): 2958 (vs, $\nu(\text{CH}_3)$); 2928 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2861 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 600 (w, $\nu(\text{AsN}_3)$); 586 (w, $\nu(\text{SbN})$).

Raman (ν , cm^{-1}): 2965 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2900 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 1463 (w, $\delta(\text{CH}_3)$); 601 (vw, $\nu(\text{AsN}_3)$), 336 (w, $\nu(\text{SbCl})$), 282 (m, $\delta(\text{SbN}_3)$).

4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 47: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 5.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M] ⁺	C ₁₆ H ₃₆ As ₂ ClN ₄ Sb	590,1	590,0	< 5
[M - CH ₃] ⁺	C ₁₅ H ₃₃ As ₂ ClN ₄ Sb	574,9	574,9	< 5
[M - Cl] ⁺	C ₁₆ H ₃₆ As ₂ N ₄ Sb	555,1	555,0	< 5
[M - ^t Bu] ⁺	C ₁₂ H ₂₇ As ₂ ClN ₄ Sb	533,0	532,9	< 5
[ClSb(N ^t Bu) ₂] ⁺	C ₈ H ₁₈ ClN ₂ Sb	297,0	296,9	26,92
[As ₂ (N ^t Bu)(NC(CH ₃) ₂)] ⁺	C ₇ H ₁₅ As ₂ N ₂	275,9	276,0	17,30
[As ₂ (N ^t Bu) ₂ (NCCH ₃)] ⁺	C ₆ H ₁₂ As ₂ N ₃	275,1	275,0	100,00
[Sb(N ^t Bu)(NC)] ⁺	C ₅ H ₁₀ N ₂ Sb	218,9	218,9	15,58
[HSbNCCH ₃] ⁺	C ₂ H ₄ NSb	163,0	162,8	30,97
[AsN ^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉ AsN	146,1	145,8	24,34
[H ₂ N ^t Bu] ⁺	C ₄ H ₁₁ N	73,0	72,9	22,38
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,0	70,05

4. Experimenteller Teil

4.5.2 Synthese von 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-di-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**6**)

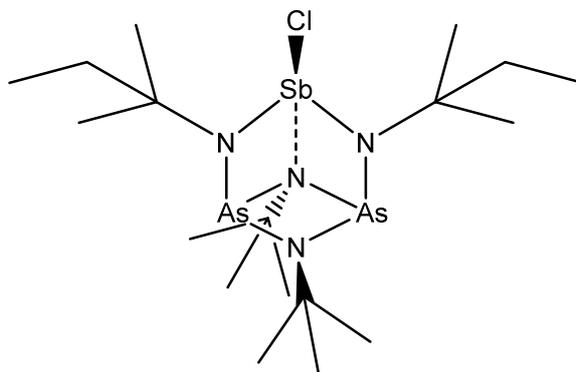


Abbildung 51: 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-di-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan **6**.

Es werden 1,78 g (0,01 mol, $M = 178,75 \text{ g/mol}$) Antimontrifluorid in 15 ml Pentan suspendiert. Anschließend werden 6,49 g (0,02 mol, $M = 324,80 \text{ g/mol}$) 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-*tert*-pentyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin gelöst in 10 ml DME langsam hinzuge tropft. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 μ) abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

Summenformel: $C_{18}H_{40}As_2ClN_4Sb$

Molare Masse: 619,60 g/mol

Ausbeute: 3,90 g (0,0063 mol) an **6** (63 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 48: Elementaranalyse von **6**.

	%N	%C	%H
berechnet	9,04	34,89	6,51
gefunden	9,06	34,50	6,78

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

6 in CDCl₃ bei 25 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1,63 (q, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, 4H; *tert*-Pentyl CH₂), 1,30 (s, 18H; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 1,29 (s, 12H; , *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 0,96 (t, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 6H; *tert*-Pentyl CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 38,2 (s, 1C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 38,1 (s, 1C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 38,1 (s, 2C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 34,8 (s, 3C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 34,8 (s, 4C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 34,7 (s, 3C; *tert*-Butyl C(CH₃)₃), 31,8 (s, 2C; *tert*-Pentyl CH₂) 9,8 (s, 2C; *tert*-Pentyl CH₂CH₃).

¹H,¹⁵N-Cosy-NMR (600 MHz, 60 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1,22/106,37 (*tert*-Pentyl C(CH₃)₂-N-Kopplung), 1,46/162,37 (*tert*-Butyl C(CH₃)₃-N-Kopplung).

IR (ν, cm⁻¹): 2961 (vs, ν(CH₃)); 2921 (s, ν(CH₃)); 2890 (s, ν(CH₃)); 642 (w, ν(AsN₃)); 598 (w, ν(SbN)).

Raman (ν, cm⁻¹): 2968 (s, ν(CH₃)); 2900 (m, ν(CH₃)); 1463 (w, δ(CH₃)); 601 (vw, ν(AsN₃)), 334 (w, ν(SbCl)), 281 (m, δ(SbN₃)).

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 49: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **6**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M] ⁺	C ₁₈ H ₄₀ As ₂ ClN ₄ Sb	618,1	618,0	< 5
[M - CH ₃] ⁺	C ₁₇ H ₃₇ As ₂ ClN ₄ Sb	603,0	603,0	< 5
[M - C ₂ H ₅] ⁺	C ₁₆ H ₃₅ As ₂ ClN ₄ Sb	588,9	589,0	< 5
[³⁷ CISb(NC(CH ₃) ₂ CH ₂) ₂] ⁺	C ₈ H ₁₆ ³⁷ ClN ₂ Sb	297,0	296,9	37,70
[³⁵ CISb(NC(CH ₃) ₂ CH ₂) ₂] ⁺	C ₈ H ₁₆ ³⁵ ClN ₂ Sb	295,1	294,9	100,00
[AsN ^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉ AsN	146,0	145,8	6,88
[H ₂ N ^t Bu] ⁺	C ₄ H ₁₁ N	73,0	72,9	19,50
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,0	15,75

4. Experimenteller Teil

4.5.3 Synthese von 2,4,6,7-Tetra-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia- $1\lambda^3,5\lambda^3$ -diarsa- $3\lambda^4$ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**7**)

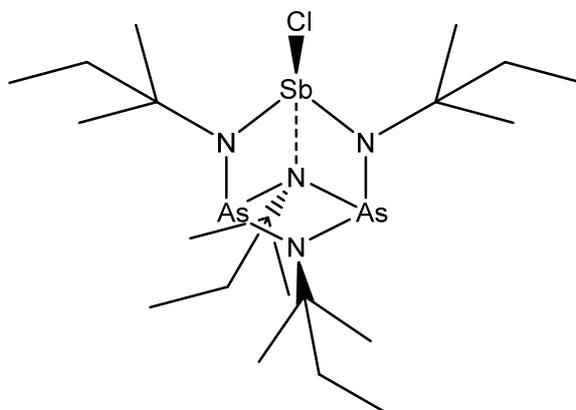


Abbildung 52: 2,4,6,7-Tetra-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia- $1\lambda^3,5\lambda^3$ -diarsa- $3\lambda^4$ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan **7**.

Es werden 1,78 g (0,01 mol, $M = 178,75 \text{ g/mol}$) Antimontrifluorid in 15 ml Pentan suspendiert. Anschließend werden 6,77 g (0,02 mol, $M = 338,83 \text{ g/mol}$) 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin gelöst in 10 ml DME langsam hinzutropft. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 μ) abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{ClN}_4\text{Sb}$

Molare Masse: 647,65 g/mol

Ausbeute: 4,21 g (0,0065 mol) an **7** (65 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 50: Elementaranalyse von **7**.

	%N	%C	%H
berechnet	8,65	37,09	6,85
gefunden	8,27	37,43	7,12

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

7 in CDCl₃ bei 25 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1,48 (q, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, 8H; *tert*-Pentyl CH₂), 1,24 (s, 24H; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 0,85 (t, ³J_{H,H} = 7,5 Hz, 12H; *tert*-Pentyl CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 38,18 (s, 1C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 37,90 (s, 2C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 37,88 (s, 1C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₃), 34,16 (s, 8C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₃), 30,11 (s, 2C; *tert*-Pentyl CH₂), 29,45 (s, 2C; *tert*-Pentyl CH₂), 9,07 (s, 4C; *tert*-Pentyl CH₂CH₃).

¹H,¹⁵N-Cosy-NMR (600 MHz, 60 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1,29/93,24 (*tert*-Pentyl C(CH₃)₂-N-Kopplung).

IR (ν, cm⁻¹): 2959 (vs, ν(CH₃)); 2920 (s, ν(CH₃)); 2879 (m, ν(CH₃)); 617 (w, ν(AsN₃)); 587 (w, ν(SbN)).

Raman (ν, cm⁻¹): 2972 (s, ν(CH₃)); 2900 (m, ν(CH₃)); 1459 (w, δ(CH₃)); 601 (vw, ν(AsN₃)), 334 (w, ν(SbCl)), 281 (m, δ(SbN₃)).

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 51: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **7**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M] ⁺	C ₂₀ H ₄₄ As ₂ ClN ₄ Sb	646,1	646,0	< 5
[M - CH ₃] ⁺	C ₁₉ H ₄₁ As ₂ ClN ₄ Sb	630,9	631,0	< 5
[M - C ₂ H ₅] ⁺	C ₁₈ H ₃₉ As ₂ ClN ₄ Sb	617,0	617,0	< 5
[M - Cl] ⁺	C ₂₀ H ₄₄ As ₂ N ₄ Sb	611,0	611,0	< 5
[M - ^t Pe] ⁺	C ₁₅ H ₃₃ As ₂ ClN ₄ Sb	574,1	574,0	< 5
[ClSb(N ^t Pe)(NC(CH ₃) ₂ CH ₂)] ⁺	C ₉ H ₁₉ ClN ₂ Sb	310,9	310,9	35,49
[HSb(NC(CH ₃) ₂) ₂ As] ⁺	C ₆ H ₁₁ AsN ₂ Sb	308,9	308,9	100,00
[AsN ^t Bu] ⁺	C ₅ H ₁₁ AsN	160,1	159,9	18,85
[^t Pe] ⁺	C ₅ H ₁₁	71,0	71,0	19,83

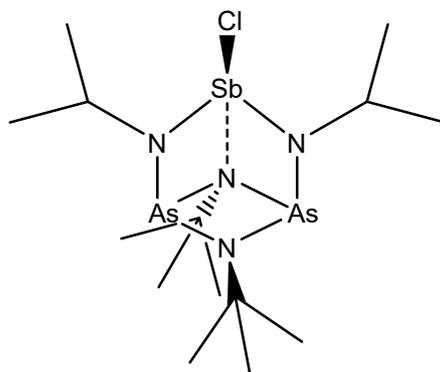
4.5.4 Synthese von 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**8**)

Abbildung 53: 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan **8**.

Es werden 1,78 g (0,01 mol, $M = 178,75 \text{ g/mol}$) Antimontrifluorid in 15 ml Pentan suspendiert. Anschließend werden 5,93 g (0,02 mol, $M = 296,75 \text{ g/mol}$) 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin gelöst in 10 ml DME langsam hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 μ) abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

Summenformel: $C_{14}H_{32}As_2ClN_4Sb$

Molare Masse: 563,49 g/mol

Ausbeute: 3,38 g (0,006 mol) an **8** (60 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 52: Elementaranalyse von **8**.

	%N	%C	%H
berechnet	9,94	29,84	5,72
gefunden	9,81	30,24	6,13

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

8 in CDCl_3 bei 25 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 4,28$ (hep, $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz, 2H; Isopropyl CH), 1,36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 12H; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,29 (s, 9H; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,27 (s, 9H; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 34,7$ (s, 1C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,6 (s, 1C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32,5 (s, 3C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,9 (s, 3C; *tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28,9 (s, 2C; Isopropyl CH), 28,0 (s, 4C; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Cosy-NMR (600 MHz, 60 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3,42/111,21$ (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -N-Kopplung), 1,34/79,53 (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -N-Kopplung), 1,22/111,21 (*tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -N-Kopplung), 1,21/141,39 (*tert*-Butyl $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -N-Kopplung).

IR (ν , cm^{-1}): 2954 (vs, $\nu(\text{CH}_3)$); 2924 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2872 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 620 (w, $\nu(\text{AsN}_3)$); 588 (w, $\nu(\text{SbN})$).

Raman (ν , cm^{-1}): 2966 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2902 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 1461 (w, $\delta(\text{CH}_3)$); 591 (vw, $\nu(\text{AsN}_3)$), 331 (w, $\nu(\text{SbCl})$), 283 (m, $\delta(\text{SbN}_3)$).

4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 110 °C

Tabelle 53: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **8**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M] ⁺	C ₁₄ H ₃₂ As ₂ ClN ₄ Sb	562,9	563,0	< 5
[M - CH ₃] ⁺	C ₁₃ H ₂₉ As ₂ ClN ₄ Sb	546,9	547,0	6,46
[M - Cl] ⁺	C ₁₄ H ₃₂ AsN ₄ Sb	527,0	527,0	37,65
[As ₂ N ₄ SbCl] ⁺	As ₂ ClN ₄ Sb	361,0	360,9	9,04
[As ₂ N ₄ Sb] ⁺	As ₂ N ₄ Sb	326,0	325,9	< 5
[AsN ^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉ AsN	146,0	145,9	9,93
[AsN ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇ AsN	131,9	131,9	10,31
[AsN] ⁺	AsN	88,9	89,0	26,54
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57,0	57,0	100,00
[N ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇ N	57,0	57,0	100,00
[ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇	43,0	43,0	18,31

4. Experimenteller Teil

4.5.5 Synthese von 4,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetraazonia-2 λ^3 -arsa-4 λ^5 ,6 λ^4 ,8 λ^4 -tristibanuidapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]-octan (**9**)

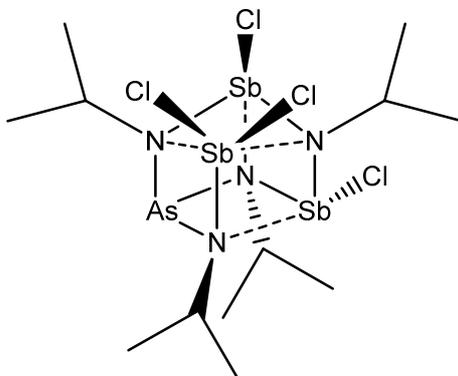


Abbildung 54: 4,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetraazonia-2 λ^3 -arsa-4 λ^5 ,6 λ^4 ,8 λ^4 -tristibanuidapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan **9**.

Es werden 1,78 g (0,01 mol, M = 178,75 g/mol) Antimontrifluorid in 15 ml Pentan suspendiert. Anschließend werden 5,65 g (0,02 mol, M = 282,72 g/mol) 2-Chlor-1,3-diisopropyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin gelöst in 10 ml DME langsam hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 μ) abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

Summenformel: C₁₂H₂₈AsCl₄N₄Sb₃

Molare Masse: 810,39 g/mol

Ausbeute: 1,62 g (0,002 mol) an **9** (20 % d. Th.)

Elementaranalyse:

Tabelle 54: Elementaranalyse von **9**.

	%N	%C	%H
berechnet	6,91	17,79	3,48
gefunden	6,84	17,95	3,60

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

9 in CDCl_3 bei 25 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 4,31$ (hep, $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz, 1H; Isopropyl CH), 4,28 (hep, $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz, 2H; Isopropyl CH), 4,26 (hep, $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz, 1H; Isopropyl CH), 1,36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 12H; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 6H; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 6H; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 29,2$ (s, 1C; Isopropyl CH), 28,9 (s, 1C; Isopropyl CH), 28,8 (s, 2C; Isopropyl CH), 26,5 (s, 2C; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,4 (s, 4C; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,2 (s, 2C; Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^1\text{H}, ^{15}\text{N}\text{-Cosy-NMR}$ (600 MHz, 60 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3,42/111,12$ (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ -Kopplung), 3,30/110,54 (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ -Kopplung), 1,35/83,88 (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ -Kopplung), 1,16/78,93 (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ -Kopplung), 1,09/80,83 (Isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ -Kopplung).

IR (ν , cm^{-1}): 2955 (vs, $\nu(\text{CH}_3)$); 2922 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2861 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 612 (w, $\nu(\text{AsN}_3)$); 587 (w, $\nu(\text{SbN})$).

Raman (ν , cm^{-1}): 2965 (s, $\nu(\text{CH}_3)$); 2902 (m, $\nu(\text{CH}_3)$); 1460 (w, $\delta(\text{CH}_3)$); 595 (vw, $\nu(\text{AsN}_3)$), 332 (w, $\nu(\text{SbCl})$), 281 (m, $\delta(\text{SbN}_3)$).

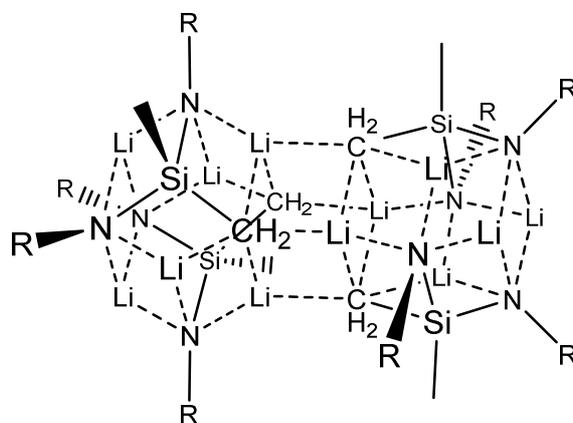
4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 110 °C

Tabelle 55: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 9.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
[M] ⁺	C ₁₂ H ₂₈ AsCl ₄ N ₄ Sb ₃	805,7	806,0	< 5
[M - Cl] ⁺	C ₁₂ H ₂₈ AsCl ₄ N ₄ Sb ₃	770,7	771,0	< 5
[M - SbCl ₂] ⁺	C ₁₂ H ₂₈ AsCl ₂ N ₄ Sb ₂	614,9	614,9	< 5
[AsN ₄ Sb ₂] ⁺	AsN ₄ Sb ₂	372,7	372,9	< 5
[SbCl ₂ (N ⁱ Pr)] ⁺	C ₃ H ₇ Cl ₂ NSb	247,9	248,0	7,75
[AsN ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇ AsN	131,9	131,9	37,15
[AsN] ⁺	AsN	88,9	89,0	26,54
[ⁱ Pr] ⁺	C ₃ H ₇	43,0	43,0	18,31

4.6 Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Silicium

4.6.1 Synthese von tetramerem Tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)dimethylsilandiamin (**10**)R = *t*-Pentyl**Abbildung 55:** Tetrameres Tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)dimethylsilandiamin **10** (R = *tert*-Pentyl).

Es werden 2,30 g (0,01 mol, M = 230,47 g/mol) *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin in 20 ml Pentan gelöst. Dann werden bei -20 °C 18,75 ml (1,6 mol/l in Hexan; 0,03 mol) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

Summenformel: C₄₈H₁₀₀Li₁₂N₈Si₄**Molare Masse:** 985,00 g/mol**Ausbeute:** 7,29g (0,0074 mol) an **10** (74 % d. Th.)**Elementaranalyse:****Tabelle 56:** Elementaranalyse von **10**.

	%N	%C	%H
berechnet	11,38	58,53	10,23
gefunden	7,69	54,69	11,51

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie:

10 in C₇D₈ bei 25 °C

¹H-NMR (600 MHz, C₇D₈, ppm): δ = 1,62 (q, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 8H; *tert*-Pentyl CH₂), 1,58 (q, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 8H; *tert*-Pentyl CH₂), 1,28 (s, 24H; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 1,27 (s, 24H; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 0,90 (t, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 24H; *tert*-Pentyl CH₂CH₃), 0,37 (s, 12H; SiCH₃), -1,40 (s, 8H; SiCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₇D₈, ppm): δ = 55,3 (d, ²J_{C,Li} = 30,2 Hz, 8C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 41,2 (d, ³J_{C,Li} = 25,0 Hz, 8C; *tert*-Pentyl CH₂), 34,1 (d, ³J_{C,Li} = 34,3 Hz, 8C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 32,5 (d, ³J_{C,Li} = 34,0 Hz, 8C; *tert*-Pentyl C(CH₃)₂), 12,7 (s, 8C; *tert*-Pentyl CH₂CH₃), 11,1 (d, ¹J_{C,Li} = 19,8 Hz, 4C; SiCH₂), 9,3 (s, 4C; SiCH₃).

¹H,¹⁵N-Cosy-NMR (600 MHz, 60 MHz, C₇D₈, ppm): δ = 1,18/73,72 (*tert*-Pentyl C(CH₃)₂-N-Kopplung), 1,16/82,88 (*tert*-Pentyl C(CH₃)₂-N-Kopplung).

²⁹Si{¹H}-NMR (119 MHz, C₇D₈, ppm): δ = 10,20 (s; Si).

IR (ν, cm⁻¹): 2959 (vs, ν(CH₃)); 2930 (s, ν(CH₃)); 2874 (m, ν(CH₃)); 1605 (w, ν(LiC)); 1463 (m, δ(CH₃)); 1377 (s, δ(SiC)); 1200 (s, δ(NSiN)).

Raman (ν, cm⁻¹): 2939 (s, ν(CH₃)); 2899 (m, ν(CH₃)); 1446 (w, δ(CH₃)).

4. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: EI-Direkteinlass, 30 °C

Tabelle 57: Fragmentzuordnung im Massenspektrum von **10**.

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	Rel. Intensität
$[M/2 - 2 C_2H_5]^+$	$C_{20}H_{44}Li_6N_4Si_2$	438,4	437,9	< 5
$[M/2 - 4 C_2H_5]^+$	$C_{16}H_{34}Li_6N_4Si_2$	380,3	380,0	< 5
$[M/2 - 2 {}^tPe]^+$	$C_{14}H_{32}Li_6N_4Si_2$	354,3	353,9	< 5
$[M/4]^+$	$C_{12}H_{27}Li_3N_2Si$	248,2	248,0	96,64
$[M/4 - 2 CH_3]^+$	$C_{10}H_{21}Li_3N_2Si$	218,2	217,9	15,93
$[M/4 - 2 C_2H_5]^+$	$C_8H_{17}Li_3N_2Si$	190,1	189,9	100,00
$[Me_2Si(NH{}^tPe)]^+$	$C_7H_{17}NSi$	144,1	144,0	70,65
$[(C_3H_6N)Li(NC_4H_8)]^+$	$C_7H_{14}LiN_2$	133,1	132,8	80,25
$[Me_2Si(N{}^tPe)]^+$	$C_6H_{14}NSi$	128,0	127,9	30,01
$[NLi(N{}^tPe)]^+$	$C_5H_{11}LiN_2$	106,1	105,8	85,38
$[NH_2{}^tBu]^+$	$C_5H_{13}N$	73,0	72,9	24,79
$[MeSiCH_2]^+$	C_2H_5Si	57,0	57,0	83,7

5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich drei Themengebieten zuordnen, die durch die verwendeten Edukte untereinander verknüpft sind. Der erste Teil umfasst die Verbesserung der Syntheserouten und die Strukturaufklärung verschiedener literaturbekannter *Si,Si*-Diphenyldiazarsasiletidine^[13]. Dabei gelingt durch Anpassung der einzelnen Reaktionszeiten eine Ausbeutenverbesserung um bis zu 100 % und in der Folge die Lösung der Molekülstrukturen von vier unterschiedlich *N*-alkylsubstituierten Diphenyldiazarsasiletidinen (Abbildung 56).

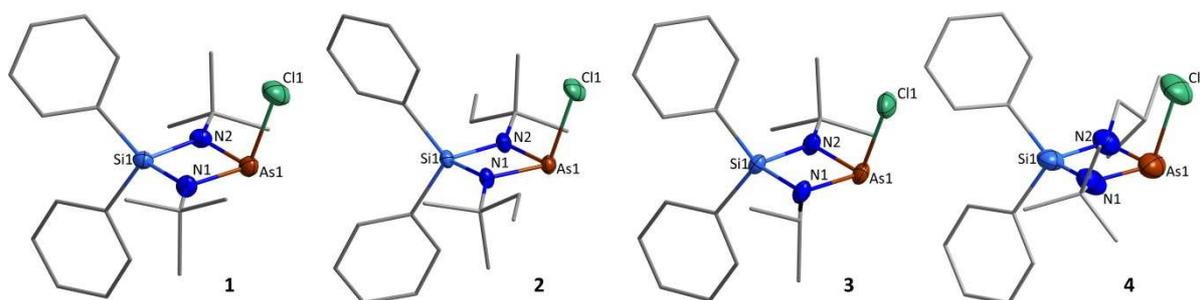
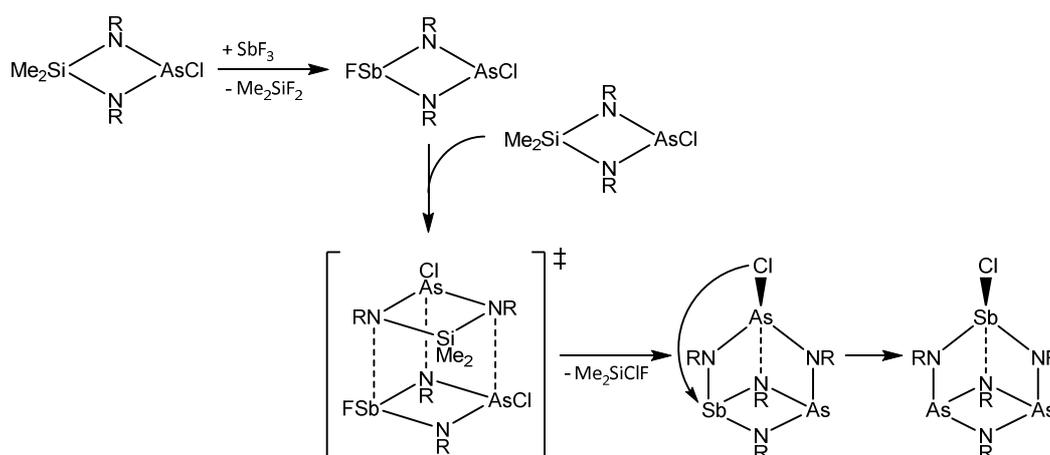


Abbildung 56: Übersicht der aufgeklärten Diphenyldiazarsasiletidin-Strukturen 1-4.

Der zweite Teil und Schwerpunkt dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer polycyclischer Amide des Arsens und Antimons mit *seco*-Norcuban-Struktur. Dabei kann eine grundlegend neue Syntheseroute für diese Art von Substanzen ausgehend von verschiedenen alkylsubstituierten *Si,Si*-Dimethyldiazarsasiletidinen entwickelt werden, die befriedigende Ausbeuten von bis zu 70 % liefert (Schema 18).

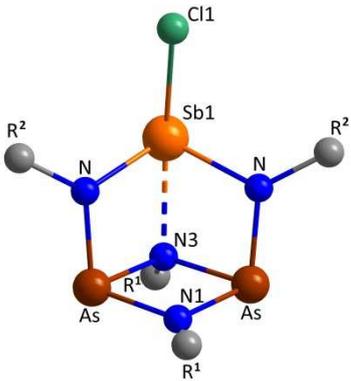
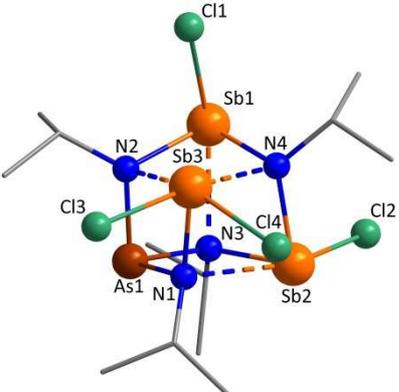


Schema 18: Allgemeine Syntheseroute für arsen- und antimonhaltige *seco*-Norcubane ausgehend von Dimethyldiazarsasiletidinen.

5. Zusammenfassung

Auf diesem Wege können die Verbindungen **5-9** (Tabelle 58) synthetisiert und umfassend *via* NMR- und Schwingungsspektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Im Zuge dieser Untersuchungen wird erstmals auf der Basis von 40 AsN₃-Umgebungen ein r_D -Wert für die As^{III}-N-Bindung (1,888) berechnet, der sich bei der Berechnung der Bindungsordnung als sehr zuverlässig erweist. Hingegen hat sich herausgestellt, dass sich weder der literaturbekannte (2,108^[59]), noch der neu berechnete r_D -Wert (2,050) für die Sb^{III}-N-Bindung dazu eignen, die Oxidationsstufe des Antimonatoms in den Verbindungen **5-9** genau zu bestimmen. Jedoch kann mit Bestimmtheit gesagt werden, dass es sich bei den Wechselwirkungen zwischen dem Antimonatom Sb1 und Stickstoffatom N3 um Bindungen handelt. Die berechneten Valenzen weisen auf Bindungsstärken hin, die formal in etwa einer Drittel bis halben Einfachbindung entsprechen (Tabelle 58).

Tabelle 58: Übersicht der arsen- und antimonhaltigen polycyclischen Amide **5-9** und der berechneten Sb–N-Valenzen.

5	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,468$	 <p>5: R¹, R² = ^tBu 6: R¹ = ^tBu, R² = ^tPe 7: R¹, R² = ^tPe 8: R¹ = ^tBu, R² = ⁱPr</p>
6	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}(\text{N}^t\text{Pe})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,390$	
7	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Pe})_2\text{SbCl}(\text{N}^t\text{Pe})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,404$	
8	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}(\text{N}^i\text{Pr})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,339$	
9	$\text{As}(\text{N}^i\text{Pr})_2(\text{SbCl}(\text{N}^i\text{Pr}))_2\text{SbCl}_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,303$ $\nu(\text{Sb2-N1}) = 0,258$ $\nu(\text{Sb3-N2}) = 0,201$ $\nu(\text{Sb3-N4}) = 0,228$	

5. Zusammenfassung

Der dritte Teil widmet sich der Untersuchung der lithiierten Zwischenprodukte der Bis(amino)silan-Reaktionen. Im Laufe dieser Arbeit gelingt es, das Tetramer eines dreifach lithiierten *N,N'*-Di-*tert*-pentylamino-*Si,Si*-dimethylsilandiamins zu isolieren. Besonders charakteristisch sind die in der Tetramerstruktur vorkommenden Baueinheiten (Abbildung 57). Das Tetramer lässt sich in zwei Rhombendodekaeder, welche aus je zwei Silicium-, vier Stickstoff-, sechs Lithium- und einem Kohlenstoffatom aufgebaut sind, unterteilen. Diese beiden Rhombendodekaeder sind über eine verzerrte Li_4C_4 -Cuban-Baueinheit verknüpft.

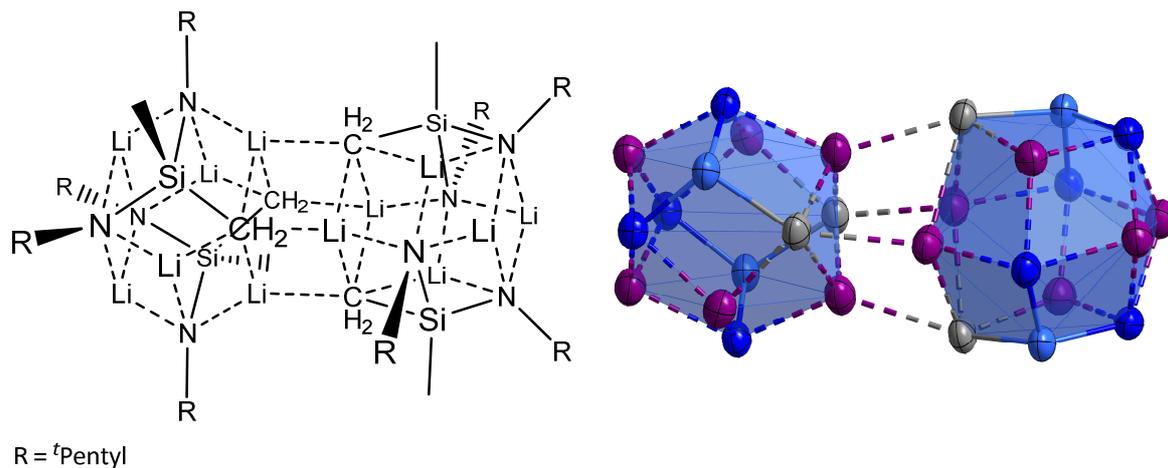


Abbildung 57: Tetrameres Tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)dimethylsilandiamin und Verdeutlichung der Rhombendodekaeder-Baueinheiten.

6. SUMMARY

The results of this thesis can be divided into three main parts which are linked by the used reactants. The first part includes the improvement of the synthesis route and the characterization of various *Si,Si*-diphenyldiazarsasiletidines known from literature^[13]. Thereby the yield is improved up to 100 % by reaction time adaptation and the molecular structures of four different *N*-alkylsubstituted diphenyldiazarsasiletidines are obtained (Figure 58).

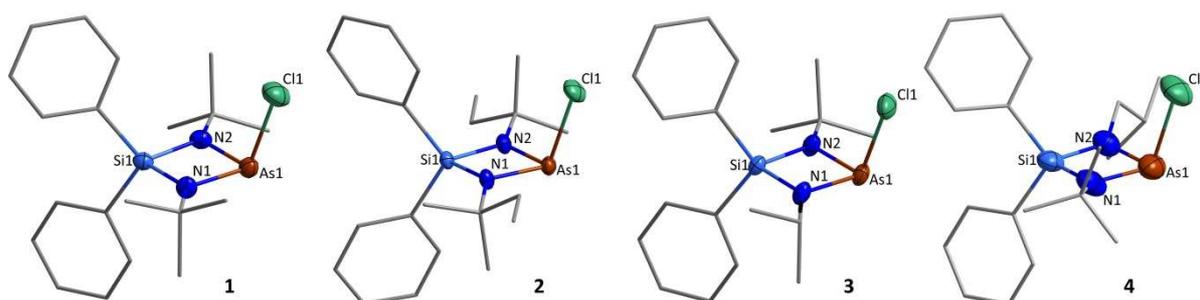
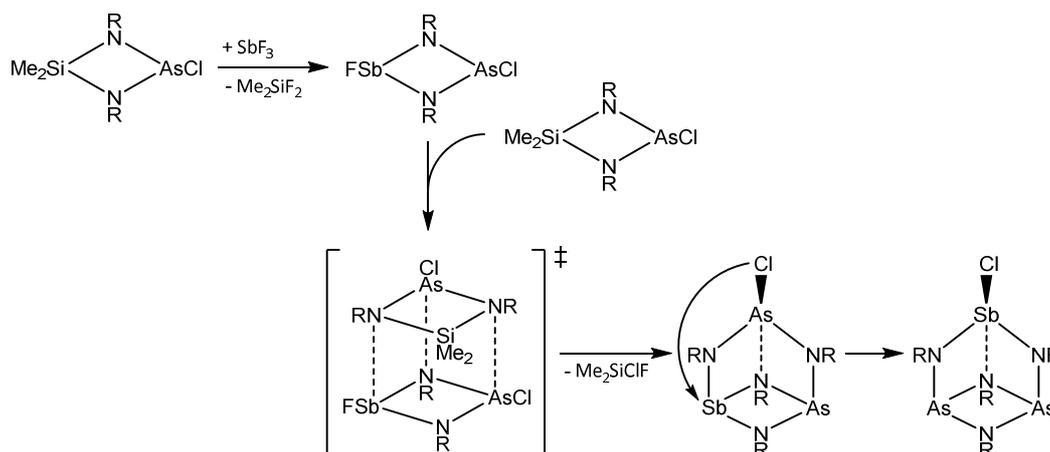


Figure 58: Molecular structures of the Diphenyldiazarsasiletidines 1-4.

The second and main part of this thesis deals with the synthesis and characterization of novel polycyclic amides of the *seco*-norcubane structure containing arsenic and antimony. Thereby a new synthesis route is developed starting from different alkylsubstituted *Si,Si*-dimethyldiazarsasiletidines and supplying yields up to 70 % (Scheme 19).

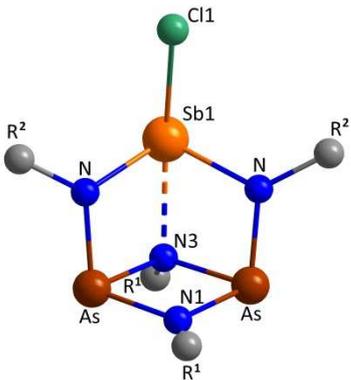
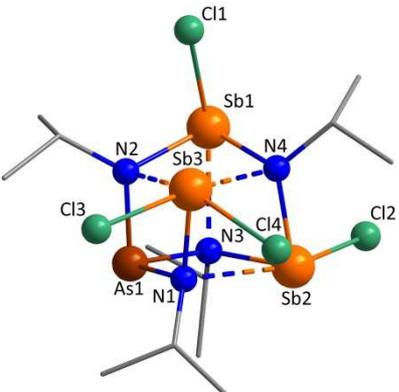


Scheme 19: General synthesis route for *seco*-norcubanes containing arsenic and antimony starting from Dimethyldiazarsasiletidines.

6. Summary

Compounds **5-9** can be obtained using this method and are extensively characterized *via* NMR and vibration spectroscopy as well as mass spectrometry, elemental analysis and X-ray diffraction crystal structure analysis. In the course of these studies, for the first time a r_0 value for the As^{III}-N bond (1,888) is calculated on the basis of 40 AsN₃ environments. It proves itself as very useful for the calculation of the bond order. However it turns out that neither the r_0 value (2,108^[59]) known from literature for the Sb^{III}-N bond nor the new calculated r_0 value (2,050) are suitable to reliably determine the oxidation state of the antimony atom in compounds **5-9**. However, with reasonable certainty the interaction between the antimony atom Sb1 and the nitrogen atom N3 can be described as a bond. The calculated bond valences show formal bonding strengths corresponding to one third to one half of a single bond (Table 59).

Table 59: Overview of the polycyclic Amides containing arsenic and antimony **5-9** and the calculated Sb-N bond valences.

5	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,468$	 <p>5: R¹, R² = ^tBu 6: R¹ = ^tBu, R² = ^tPe 7: R¹, R² = ^tPe 8: R¹ = ^tBu, R² = ⁱPr</p>
6	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}(\text{N}^t\text{Pe})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,390$	
7	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Pe})_2\text{SbCl}(\text{N}^t\text{Pe})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,404$	
8	$\text{As}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}(\text{N}^i\text{Pr})_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,339$	
9	$\text{As}(\text{N}^i\text{Pr})_2(\text{SbCl}(\text{N}^i\text{Pr}))_2\text{SbCl}_2$ $\nu(\text{Sb1-N3}) = 0,303$ $\nu(\text{Sb2-N1}) = 0,258$ $\nu(\text{Sb3-N2}) = 0,201$ $\nu(\text{Sb3-N4}) = 0,228$	

6. Summary

The aim of the third part is dedicated to study lithiated intermediates of the bis(amino)silane reactions. In the course of this thesis the tetramer of a triple lithiated *N,N'*-di-*tert*-pentylamino-*Si,Si*-dimethylsilanediimine can be isolated. The tetramer structure is built up from especially characteristic units (Figure 59). The tetramer can be divided into two rhombododecahedrons each built up from two silicon, four nitrogen, six lithium atoms and one carbon atom. Those rhombododecahedrons are linked by a distorted Li_4C_4 cubane unit.

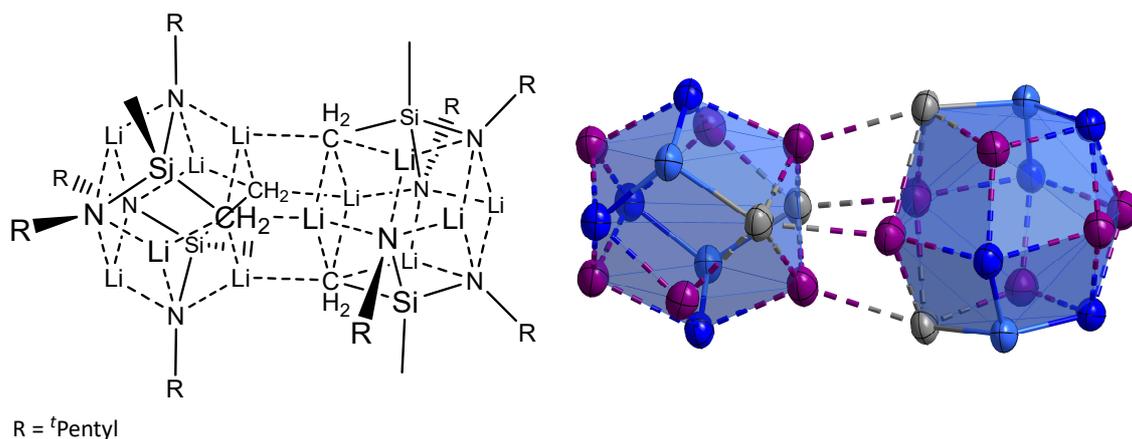


Figure 59: Tetrameric tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)dimethylsilanediimine and clarification of the rhombododecahedrons units.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Grüttner, M. Wiernik, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 1473.
- [2] A. J. Ashe, T. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7861.
- [3] O. Mundt, G. Becker, H. J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70.
- [4] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *26*, 203.
- [5] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, M. K. M. Abdul, *Chem. Commun.* **1996**, 631.
- [6] H. J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 417.
- [7] H. J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 218.
- [8] H. J. Vetter, H. Nöth, U. Hayduk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *331*, 35.
- [9] H. J. Vetter, H. Nöth, W. Jahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 144.
- [10] R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 1150.
- [11] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73.
- [12] L. Belter, Masterarbeit thesis, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2012**.
- [13] M. Dorn, Bachelorarbeit thesis, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2014**.
- [14] J. Weiss, W. Eisenhuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *350*, 9.
- [15] D. V. Khasnis, H. Zhang, M. Lattman, *Organometallics* **1992**, *11*, 3748.
- [16] M. Herberhold, B. Distler, K. Schamel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *73*, 249.
- [17] M. Veith, A. Rammo, M. Hans, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 197.
- [18] M. Veith, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *41*, 195.
- [19] M. Veith, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 20.
- [20] O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 427.
- [21] O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 404.
- [22] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 846.
- [23] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 767.
- [24] D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 751.

7. Literaturverzeichnis

- [25] T. Chivers, G. Schatte, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *41*, 1002.
- [26] A. Bashall, M. A. Beswick, H. Ehlenberg, S. J. Kidd, M. McPartlin, J. S. Palmer, P. R. Raithby, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2000**, 749.
- [27] J. F. Bickley, A. D. Bond, F. Garcia, K. Jantos, G. T. Lawson, M. McPartlin, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4629.
- [28] D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *45*, 10734.
- [29] T. L. Brown, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *23*, 447.
- [30] H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664.
- [31] J. N. Hay, J. F. McCabe, J. C. Robbe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1972**, *68*, 1.
- [32] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5321.
- [33] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4627.
- [34] G. W. Klumpp, M. Vos, F. J. J. De Kanter, C. Slob, H. Krabbendam, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8292.
- [35] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119.
- [36] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 943.
- [37] T. Tatic, K. Meindl, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4562.
- [38] B.-D. Lechner, S. Hahn, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2597.
- [39] S. D. Cosham, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772-773*, 27.
- [40] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010.
- [41] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
- [42] G. Donnay, R. ALLMAN, *Am. Mineral.* **1970**, *55*, 1003.
- [43] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [44] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858.
- [45] C. Preiser, J. Loesel, I. D. Brown, M. Kunz, A. Skowron, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 698.
- [46] S. Adams, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 278.
- [47] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 352.
- [48] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339.
- [49] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, 8th ed. ed., Allyn & Bacon, Boston, **1991**.

7. Literaturverzeichnis

- [50] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102th ed. ed., de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [51] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7.
- [52] L. Belter, W. Frank, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, 191, 675.
- [53] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [54] B. D. Darwent, *NSRDS 31 Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*, National Bureau of Standards, Washington, **1970**.
- [55] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworth, London, **1958**.
- [56] Q. Li, H. F. Schaefer, W. Xu, G. Li, G. Yu, Y. Zhao, Y. Xie, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 258.
- [57] M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2581.
- [58] M. Nieger, F. Borchert, B. Ross, *Private Communication* **2004**.
- [59] S.-Z. Hu, L.-D. Tu, Y.-Q. Huang, Z.-X. Li, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 232, 161.
- [60] G. Sommer, Bachelorarbeit thesis, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2011**.
- [61] H.-L. Dong, H.-B. Tong, X.-H. Wei, S.-P. Huang, D.-S. Liu, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, o1354.
- [62] P. v. Ragué Schleyer, K. Sorger, D. Stalke, R. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6924.
- [63] J.-F. Carpentier, C. W. Lehmann, E. Kirillov, L. Toupet, A. Razavi, *Organometallics* **2003**, 22, 4479.
- [64] C. Strohmann, C. Däschlein, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4048.
- [65] J. O. Bauer, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4304.
- [66] M. R. Buchmeiser, M. Wang, G. Xu, D. Wang, Y. Zou, W. Frey, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3290.
- [67] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, in *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., Canada, **1986**, pp. 30-40.
- [68] H. Willner, in *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Wuppertal, **2004**, pp. 9-20.
- [69] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed., Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [70] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 154.
- [71] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 143.
- [72] A. Stock, E. Kuß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3313.
- [73] A. Stock, E. Kuß, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3315.
- [74] A. Stock, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3109.

7. Literaturverzeichnis

- [75] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111.
- [76] D. Mo, Bachelorarbeit thesis, Universität Düsseldorf **2012**.
- [77] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 273.
- [78] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organomet.* **2010**, 29, 2176.
- [79] S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman, *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 11th ed., Merck Co., Inc. Rahway, New Jersey, USA, **1989**.
- [80] M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec(R) analytic equipment, **1999**.
- [81] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [82] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., Wiley, New York [u.a.], **1997**.
- [83] Oxford, Diffraction, *CrysAlis PRO*, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton England, **2009**.
- [84] Bruker, AXS, Inc., Version 6.45 ed., Madison, Wisconsin, USA, **2003**.
- [85] G. M. Sheldrick, *SADABS-2009/1: Program for Area Detector Absorption Correction*, Universität Göttingen, **2009**.
- [86] G. M. Sheldrick, *A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures, SHELX-97*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [87] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
- [88] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281.
- [89] K. Brandenburg, in *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2012**.

8. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Tabelle 60: Verwendete Abkürzungen.

ⁱ Bu	Isobutyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
ⁿ BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
d	Dublett
DME	1,2-Dimethoxyethan
h	Stunden
hep	Heptett
Me	Methyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz (-Spektroskopie) (engl.: Nuclear magnetic resonance)
Ph	Phenyl
^t Pe	<i>tert</i> -Pentyl
ppm	parts per million
ⁱ Pr	Isopropyl
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

9. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Arsenheterocyclen.....	1
Abbildung 2:	Monocyclische Amide mit Arsen.....	2
Abbildung 3:	Polycyclische Amide mit Arsen.....	3
Abbildung 4:	Vergleich der seco-Norcuban-Struktur mit der Cuban-Struktur. ^[18]	4
Abbildung 5:	Amide mit Arsen und Antimon der seco-Norcuban- und Cuban-Struktur.....	5
Abbildung 6:	Lithium-Käfigverbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff.....	7
Abbildung 7:	Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse des formal vierbindigen Stickstoffs bzw. Antimons.	9
Abbildung 8:	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1.	12
Abbildung 9:	Darstellung der Molekülstruktur von 1. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.....	15
Abbildung 10:	Packung im Festkörper von 1. Blickrichtung entlang [0 0 1]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.	15
Abbildung 11:	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 2.	18
Abbildung 12:	Darstellung der Molekülstruktur von 2. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	21
Abbildung 13:	Packung im Festkörper von 2. Blickrichtung entlang [0 1 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	21
Abbildung 14:	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 3.	24

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 15:	Darstellung der Molekülstruktur von 3. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz und die Chlor-substituenten dunkel- bzw. hellgrün dargestellt. ...	27
Abbildung 16:	Alternierende Packung im Festkörper von 3. Blickrichtung entlang [0 0 1]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz und die Chlor-substituenten dunkel- bzw. hellgrün dargestellt.	27
Abbildung 17:	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 4.	31
Abbildung 18:	Darstellung der Molekülstruktur von 4. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.	34
Abbildung 19:	Packung im Festkörper von 4. Blickrichtung entlang [0 1 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.	34
Abbildung 20:	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 5.	40
Abbildung 21:	Darstellung der Molekülstruktur von 5. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	43
Abbildung 22:	Packung im Festkörper von 5. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	43
Abbildung 23:	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6.	48
Abbildung 24:	Darstellung der Molekülstruktur von 6. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.	51

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 25: Packung im Festkörper von 6. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordneten Alkylreste sind grau bzw. schwarz dargestellt.	51
Abbildung 26: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 7.	55
Abbildung 27: Darstellung der Molekülstruktur von 7. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	58
Abbildung 28: Packung im Festkörper von 7. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Pink: Packung vordere Ebene; Grün: Packung hintere Ebene.....	58
Abbildung 29: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 8.	62
Abbildung 30: Darstellung der Molekülstruktur von 8. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	65
Abbildung 31: Packung im Festkörper von 8. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	65
Abbildung 32: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 9.	69
Abbildung 33: Darstellung der Molekülstruktur von 9. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.....	72
Abbildung 34: Darstellung der Molekülstruktur von 9 in der Seitenansicht zur Verdeutlichung der Koordination am Sb ₃ -Atom. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die C- und H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	73

9. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 35: Bild und Spiegelbild in der Festkörperstruktur von 9. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen..... 73
- Abbildung 36: Packung im Festkörper von 9. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen..... 74
- Abbildung 37: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 10 (R = tert-Pentyl)..... 80
- Abbildung 38: Monomerstruktur von 10. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die H-Atome der tert-Pentylreste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. 83
- Abbildung 39: Verdeutlichung der Koordinationssphären der Lithiumatome in 10. Die Ellipsoide der anisotropen Atom-auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die H-Atome der tert-Pentylreste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. 84
- Abbildung 40: Dimerstruktur von 10. Lila Fläche: C_2Li_2 -Ebene über die zwei Dimere zum Tetramer verknüpft werden. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die tert-Pentylreste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. 84
- Abbildung 41: Tetramerstruktur von 10. Blaue Flächen: Verdeutlichung der zwei Rhombendodekaeder-Einheiten in der tetrameren Struktur. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthalts-wahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die tert-Pentyl- und Methylreste, sowie Wasser-stoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. 85
- Abbildung 42: Tetramerstruktur von 10. Lila Flächen: Verdeutlichung der verzerrten Cuban-Einheit in der tetrameren Struktur. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthalts-wahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die tert-Pentyl- und Methylreste, sowie Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. 85
- Abbildung 43: Packung im Festkörper von 10. Blickrichtung entlang [1 0 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Über-sichtlichkeit weggelassen. 86

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 44:	Packung im Festkörper von 10. Blickrichtung entlang [0 1 0]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	87
Abbildung 45:	Packung im Festkörper von 10. Blickrichtung entlang [0 0 1]. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.	87
Abbildung 46:	1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin 1.	94
Abbildung 47:	2-Chlor-1,3-di-tert-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin 2.	96
Abbildung 48:	1-tert-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin 3.	99
Abbildung 49:	1-tert-Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazarsasiletidin 4.	102
Abbildung 50:	2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]-heptan 5.	105
Abbildung 51:	6,7-Di-tert-butyl-2,4-di-tert-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuida-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan 6.	108
Abbildung 52:	2,4,6,7-Tetra-tert-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]-heptan 7.	110
Abbildung 53:	6,7-Di-tert-butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuida-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan 8.	112
Abbildung 54:	4,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetra-azonia-2 λ^3 -arsa-4 λ^5 ,6 λ^4 ,8 λ^4 -tristibanuidapenta-cyclo[4.2.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]octan 9.	115
Abbildung 55:	Tetrameres Tris(lithio)-bis(tert-pentylamino)dimethylsilandiamin 10 (R = tert-Pentyl). 118	
Abbildung 56:	Übersicht der aufgeklärten Diphenyldiazarsasiletidin-Strukturen 1-4.	121
Abbildung 57:	Tetrameres Tris(lithio)-bis(tert-pentylamino)dimethylsilandiamin und Verdeutlichung der Rhomben-dodekaeder-Baueinheiten.	123
Figure 58:	Molecular structures of the Diphenyldiazarsasiletidines 1-4.	124

9. Abbildungsverzeichnis

Figure 59: Tetrameric tris(lithio)-bis(tert-pentylamino)dimethylsilanedi-amine and clarification of the rhombo-dodecahedrons units. 126

10. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 1.....	13
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 1.....	16
Tabelle 3: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in 1 mit literaturbekannten ähnlichen Cyclodisilazanen ^[51]	16
Tabelle 4: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 2.....	19
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 2.....	22
Tabelle 6: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in 2 mit 1 und einem literaturbekannten ähnlichen Diazarsasiletidin ^[51]	22
Tabelle 7: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 3.....	25
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 3.....	28
Tabelle 9: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in 3 mit 1, 2 und einem literaturbekannten ähnlichen Diazarsasiletidin ^[51]	29
Tabelle 10: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 4.....	32
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 4.....	35
Tabelle 12: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in 4 mit 1, 2, 3 und einem literaturbekannten ähnlichen Diazarsasiletidin ^[51]	35
Tabelle 13: Ausgewählte Dissoziationsenergien [kJ/mol].....	37
Tabelle 14: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 5.....	41
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 5.....	44
Tabelle 16: Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in 5 mit drei literaturbekannten ähnlichen seco-Norcubanen ^[20, 21, 24, 57]	44
Tabelle 17: Für 5 berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von 5*	46

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 18:	Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 6.....	49
Tabelle 19:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 6.....	52
Tabelle 20:	Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in 6 mit 5.....	52
Tabelle 21:	Für 6 berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von 6* und der Vergleich mit 5.....	53
Tabelle 22:	Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 7.....	56
Tabelle 23:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 7.....	59
Tabelle 24:	Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in 7 mit 5 und 6.....	59
Tabelle 25:	Für 7 berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von 7* und der Vergleich mit 5 und 6.....	60
Tabelle 26:	Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 8.....	63
Tabelle 27:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 8.....	66
Tabelle 28:	Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in 8 mit 5, 6 und 7.....	66
Tabelle 29:	Für 8 berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von 8* und der Vergleich mit 5, 6 und 7.....	67
Tabelle 30:	Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 9.....	70
Tabelle 31:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 9.....	74
Tabelle 32:	Vergleich der wichtigsten Abstände [Å], Winkel [°] in 9 mit 5, 6, 7 und 8.....	75
Tabelle 33:	Für 9 berechnete Valenzen unter Verwendung geometrischer Parameter aus der Kristallstruktur von 9*.....	76
Tabelle 34:	Vergleich der berechneten Valenzsummen der Verbindungen 5-9.....	77
Tabelle 35:	Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 10.....	81
Tabelle 36:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 10.....	88

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 37:	Hersteller- und Literaturangaben der verwendeten Chemikalien.	90
Tabelle 38:	Elementaranalyse von 1.	94
Tabelle 39:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 1.	95
Tabelle 40:	Elementaranalyse von 2.	96
Tabelle 41:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 2.	98
Tabelle 42:	Elementaranalyse von 3.	99
Tabelle 43:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 3.	101
Tabelle 44:	Elementaranalyse von 4.	102
Tabelle 45:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 4.	104
Tabelle 46:	Elementaranalyse von 5.	105
Tabelle 47:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 5.	107
Tabelle 48:	Elementaranalyse von 6.	108
Tabelle 49:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 6.	109
Tabelle 50:	Elementaranalyse von 7.	110
Tabelle 51:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 7.	111
Tabelle 52:	Elementaranalyse von 8.	112
Tabelle 53:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 8.	114
Tabelle 54:	Elementaranalyse von 9.	115
Tabelle 55:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 9.	117
Tabelle 56:	Elementaranalyse von 10.	118
Tabelle 57:	Fragmentzuordnung im Massenspektrum von 10.	120

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 58: Übersicht der arsen- und antimonhaltigen polycyclischen Amide 5-9 und der berechneten Sb–N-Valenzen.....	122
Table 59: Overview of the polycyclic Amides containing arsenic and antimony 5-9 and the calculated Sb–N bond valences.....	125
Tabelle 60: Verwendete Abkürzungen.....	131
Tabelle 61: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 1. 143	
Tabelle 62: U_{ij} -Werte [Å^2] von 1.....	146
Tabelle 63: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 2. 147	
Tabelle 64: U_{ij} -Werte [Å^2] von 2.....	151
Tabelle 65: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 3. 153	
Tabelle 66: U_{ij} -Werte [Å^2] von 3.....	155
Tabelle 67: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 4. 157	
Tabelle 68: U_{ij} -Werte [Å^2] von 4.....	161
Tabelle 69: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 5. 164	
Tabelle 70: U_{ij} -Werte [Å^2] von 5.....	165
Tabelle 71: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 6. 166	
Tabelle 72: U_{ij} -Werte [Å^2] von 6.....	168
Tabelle 73: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 7. 169	

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 74:	U_{ij} -Werte [\AA^2] von 7.....	172
Tabelle 75:	Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 8. 173	
Tabelle 76:	U_{ij} -Werte [\AA^2] von 8.....	175
Tabelle 77:	Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 9. 176	
Tabelle 78:	U_{ij} -Werte [\AA^2] von 9.....	178
Tabelle 79:	Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 10. 179	
Tabelle 80:	U_{ij} -Werte [\AA^2] von 10.....	181

11. ANHANG

11.1 Anhang für 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**1**)Tabelle 61: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von **1**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
As(1)	3004(1)	8315(1)	731(1)	28(1)
Si(1)	1746(1)	7173(1)	1558(1)	24(1)
Cl(1)	2686(2)	8421(1)	-1489(2)	53(1)
N(1)	1743(3)	8255(3)	1283(5)	29(1)
N(2)	2944(4)	7180(3)	997(4)	27(1)
C(1)	1800(4)	6873(3)	3298(5)	31(1)
C(2)	2304(5)	7403(4)	4218(6)	38(1)
H(2)	2546	7920	3961	46
C(3)	2450(6)	7174(5)	5511(6)	51(2)
H(3)	2797	7533	6110	61
C(4)	2083(6)	6417(5)	5910(6)	51(2)
H(4)	2171	6271	6781	62
C(5)	1588(6)	5878(5)	5032(7)	51(2)
H(5)	1345	5364	5302	62
C(6)	1451(5)	6104(4)	3734(6)	41(1)
H(6)	1119	5733	3140	49
C(7)	744(4)	6569(3)	553(5)	29(1)
C(8)	836(4)	6443(4)	-762(5)	35(1)
H(8)	1391	6667	-1122	42
C(9)	111(5)	5987(4)	-1543(7)	45(1)
H(9)	189	5904	-2414	53
C(10)	-715(6)	5661(4)	-1026(8)	54(2)
H(10)	-1190	5345	-1542	65
C(11)	-848(5)	5799(5)	259(8)	56(2)
H(11)	-1422	5592	597	67

11. Anhang

C(12)	-126(4)	6247(4)	1048(6)	41(1)
H(12)	-219	6334	1913	49
C(13)	986(4)	8929(4)	1300(6)	38(1)
C(17)	3756(5)	6563(4)	905(7)	41(1)
C(18)	3593(7)	6111(6)	-392(10)	76(3)
H(18A)	2945	5836	-470	115
H(18B)	4118	5699	-445	115
H(18C)	3615	6513	-1079	115
C(19)	3692(8)	5894(6)	1926(11)	79(3)
H(19A)	3876	6134	2765	119
H(19B)	4148	5441	1781	119
H(19C)	3011	5681	1881	119
C(20)	4773(6)	7010(6)	1014(14)	85(4)
H(20A)	4918	7233	1872	128
H(20B)	4751	7462	398	128
H(20C)	5293	6617	841	128
C(14A)	1504(8)	9774(5)	1294(13)	50(3)
H(14A)	1002	10213	1220	76
H(14B)	1901	9804	573	76
H(14C)	1937	9845	2084	76
C(15A)	380(10)	8803(8)	2416(13)	66(4)
H(15A)	-184	9186	2346	100
H(15B)	799	8907	3209	100
H(15C)	133	8233	2412	100
C(16A)	265(8)	8840(7)	25(13)	57(3)
H(16A)	-253	9264	0	85
H(16B)	-43	8291	-7	85
H(16C)	647	8909	-704	85
C(14B)	1110(20)	9606(16)	340(40)	66(10)
H(14D)	633	10050	439	99
H(14E)	995	9378	-521	99
H(14F)	1788	9828	471	99

11. Anhang

C(15B)	1210(20)	9323(17)	2750(20)	65(9)
H(15D)	728	9763	2862	97
H(15E)	1882	9550	2861	97
H(15F)	1143	8888	3377	97
C(16B)	-66(16)	8587(14)	1250(20)	48(6)
H(16D)	-528	9036	1393	72
H(16E)	-95	8165	1906	72
H(16F)	-253	8341	414	72

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 62: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 1.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	25(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
Si(1)	26(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
Cl(1)	71(1)	56(1)	32(1)	6(1)	12(1)	-1(1)
N(1)	27(2)	24(2)	39(2)	0(2)	7(2)	5(2)
N(2)	29(2)	26(2)	26(3)	0(1)	2(2)	5(2)
C(1)	36(3)	32(2)	26(2)	-1(2)	4(2)	2(2)
C(2)	45(3)	41(3)	30(3)	-4(2)	4(2)	-5(2)
C(3)	56(4)	68(4)	25(3)	-9(3)	-7(3)	2(3)
C(4)	56(4)	74(4)	25(3)	7(3)	5(3)	4(3)
C(5)	60(4)	54(4)	40(3)	13(3)	7(3)	-4(3)
C(6)	50(3)	42(3)	30(3)	2(2)	0(2)	-5(3)
C(7)	27(2)	24(2)	35(3)	0(2)	1(2)	3(2)
C(8)	37(3)	36(3)	30(3)	-1(2)	-4(2)	3(2)
C(9)	47(3)	44(3)	39(3)	-5(3)	-14(3)	1(3)
C(10)	47(4)	45(4)	63(4)	-6(3)	-23(3)	-7(3)
C(11)	34(3)	51(4)	80(5)	14(4)	-2(3)	-11(3)
C(12)	34(3)	41(3)	48(3)	6(3)	6(2)	-2(2)
C(13)	31(3)	30(3)	53(4)	-1(2)	8(2)	10(2)
C(17)	33(3)	40(3)	50(3)	-2(3)	9(2)	16(2)
C(18)	57(5)	71(5)	101(7)	-31(5)	6(5)	25(4)
C(19)	76(6)	67(5)	96(7)	23(5)	17(5)	38(5)
C(20)	29(3)	63(5)	162(11)	-25(6)	3(5)	10(3)
C(14A)	41(5)	24(4)	84(8)	-9(4)	-8(5)	7(3)
C(15A)	67(8)	61(7)	77(8)	7(6)	36(7)	35(6)
C(16A)	40(5)	43(5)	83(8)	-4(5)	-14(5)	15(4)
C(14B)	48(14)	41(12)	110(30)	35(15)	30(16)	23(11)
C(15B)	60(15)	70(16)	60(15)	-48(13)	-17(11)	32(13)
C(16B)	36(10)	48(12)	61(14)	-18(10)	9(9)	10(9)

11.2 Anhang für 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (2)

Tabelle 63: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 2.

Atom	x	y	z	U _{eq} ¹⁾ bzw. U _{iso} ²⁾
As(1)	4197(1)	5901(1)	3286(1)	23(1)
As(2)	9226(1)	-51(1)	3213(1)	25(1)
Si(1)	2626(1)	5044(1)	2524(1)	19(1)
Si(2)	7632(1)	1195(1)	2481(1)	20(1)
Cl(1)	5922(1)	5460(1)	2704(1)	39(1)
Cl(2)	10937(1)	690(1)	2624(1)	43(1)
N(1)	3420(2)	6225(2)	2301(1)	22(1)
N(2)	3367(2)	4651(2)	3449(1)	22(1)
N(3)	8384(2)	1104(2)	3401(1)	22(1)
N(4)	8441(2)	135(2)	2234(1)	25(1)
C(1)	2857(2)	4191(2)	1684(2)	22(1)
C(2)	3884(2)	4281(2)	1168(2)	30(1)
H(2)	4411	4786	1233	35
C(3)	4128(3)	3632(3)	562(2)	36(1)
H(3)	4818	3700	231	43
C(4)	3343(3)	2877(2)	446(2)	37(1)
H(4)	3501	2453	30	45
C(5)	2327(3)	2766(2)	957(2)	35(1)
H(5)	1802	2261	886	42
C(6)	2089(2)	3409(2)	1577(2)	28(1)
H(6)	1411	3318	1924	33
C(7)	1110(2)	5275(2)	2798(2)	22(1)
C(8)	282(2)	5270(2)	2218(2)	28(1)
H(8)	474	5096	1671	34
C(9)	-821(2)	5519(3)	2443(2)	36(1)
H(9)	-1359	5502	2050	44
C(10)	-1120(2)	5790(3)	3246(2)	40(1)

11. Anhang

H(10)	-1859	5956	3394	48
C(11)	-318(3)	5814(3)	3830(2)	39(1)
H(11)	-515	6005	4369	47
C(12)	778(2)	5554(2)	3610(2)	30(1)
H(12)	1308	5564	4011	36
C(13)	3296(2)	7303(2)	1760(2)	25(1)
C(14)	2772(3)	7159(3)	926(2)	40(1)
H(14A)	2613	7852	581	60
H(14B)	2090	6748	1090	60
H(14C)	3285	6789	586	60
C(15)	2536(3)	7978(3)	2268(2)	44(1)
H(15A)	2458	8681	1910	67
H(15B)	2860	8042	2799	67
H(15C)	1814	7637	2416	67
C(16)	4470(2)	7816(2)	1514(2)	36(1)
H(16A)	4766	7930	2050	43
H(16B)	4954	7307	1280	43
C(17)	4536(3)	8879(3)	847(2)	48(1)
H(17A)	5287	9160	777	72
H(17B)	4034	9383	1055	72
H(17C)	4329	8764	291	72
C(18)	3514(2)	3630(2)	4066(2)	24(1)
C(19)	4428(3)	2977(3)	3677(3)	48(1)
H(19A)	4515	2307	4081	73
H(19B)	5121	3374	3579	73
H(19C)	4221	2838	3127	73
C(20)	3814(4)	3867(3)	4939(2)	56(1)
H(20A)	3852	3205	5362	84
H(20B)	3252	4316	5152	84
H(20C)	4527	4231	4854	84
C(21)	2401(3)	3023(3)	4187(2)	41(1)
H(21A)	1821	3477	4386	49

11. Anhang

H(21B)	2226	2903	3617	49
C(22)	2351(3)	1950(3)	4830(3)	55(1)
H(22A)	1593	1685	4930	83
H(22B)	2610	2039	5378	83
H(22C)	2818	1446	4588	83
C(23)	7843(2)	2480(2)	1656(2)	24(1)
C(24)	8859(2)	2666(2)	1140(2)	30(1)
H(24)	9395	2129	1183	36
C(25)	9083(3)	3647(2)	559(2)	36(1)
H(25)	9766	3762	219	43
C(26)	8293(3)	4449(2)	487(2)	37(1)
H(26)	8438	5095	88	44
C(27)	7291(3)	4295(2)	1003(2)	34(1)
H(27)	6769	4843	964	41
C(28)	7061(2)	3315(2)	1586(2)	28(1)
H(28)	6382	3213	1933	33
C(29)	6125(2)	832(2)	2764(2)	24(1)
C(30)	5288(2)	1139(2)	2193(2)	30(1)
H(30)	5475	1583	1646	36
C(31)	4182(2)	795(3)	2424(2)	38(1)
H(31)	3639	1018	2035	46
C(32)	3889(2)	123(3)	3231(2)	42(1)
H(32)	3151	-108	3386	50
C(33)	4700(3)	-202(3)	3806(2)	40(1)
H(33)	4507	-657	4347	48
C(34)	5804(2)	148(2)	3577(2)	32(1)
H(34)	6341	-75	3971	38
C(35)	8531(2)	1814(2)	4026(2)	26(1)
C(36)	9428(3)	2666(3)	3634(3)	54(1)
H(36A)	9493	3147	4030	81
H(36B)	9223	3063	3078	81
H(36C)	10133	2322	3549	81

11. Anhang

C(37)	8855(5)	1136(3)	4889(3)	65(1)
H(37A)	8941	1591	5303	98
H(37B)	9549	783	4786	98
H(37C)	8280	608	5124	98
C(38)	7412(3)	2357(3)	4160(2)	42(1)
H(38A)	6847	1802	4380	50
H(38B)	7214	2742	3590	50
C(39)	7365(3)	3142(4)	4789(3)	54(1)
H(39A)	6615	3400	4860	81
H(39B)	7864	3738	4550	81
H(39C)	7587	2781	5352	81
C(40)	8312(2)	-657(2)	1670(2)	31(1)
C(41)	7861(3)	-44(3)	818(2)	46(1)
H(41A)	7788	-526	423	68
H(41B)	8370	531	542	68
H(41C)	7142	247	955	68
C(42)	7494(3)	-1550(3)	2134(3)	46(1)
H(42A)	7402	-2045	1753	69
H(42B)	6784	-1244	2273	69
H(42C)	7783	-1924	2668	69
C(43)	9467(3)	-1107(3)	1463(2)	43(1)
H(43A)	9724	-1506	2008	52
H(43B)	9983	-508	1243	52
C(44)	9526(4)	-1842(4)	791(3)	60(1)
H(44A)	10264	-2133	744	91
H(44B)	9360	-1435	227	91
H(44C)	8990	-2419	983	91

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 64: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 2.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	19(1)	25(1)	25(1)	-7(1)	-4(1)	-4(1)
As(2)	20(1)	21(1)	31(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
Si(1)	15(1)	22(1)	20(1)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
Si(2)	17(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
Cl(1)	17(1)	46(1)	54(1)	-10(1)	0(1)	-2(1)
Cl(2)	18(1)	46(1)	63(1)	-10(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	19(1)	22(1)	24(1)	-1(1)	-5(1)	-5(1)
N(2)	18(1)	25(1)	22(1)	-3(1)	-4(1)	-3(1)
N(3)	17(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
N(4)	21(1)	23(1)	30(1)	-5(1)	-4(1)	3(1)
C(1)	20(1)	23(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	26(1)	32(1)	29(1)	-4(1)	2(1)	-4(1)
C(3)	35(1)	40(2)	30(1)	-7(1)	9(1)	2(1)
C(4)	50(2)	33(1)	31(1)	-13(1)	0(1)	6(1)
C(5)	42(2)	31(1)	35(1)	-14(1)	-2(1)	-6(1)
C(6)	27(1)	29(1)	28(1)	-8(1)	-2(1)	-4(1)
C(7)	16(1)	24(1)	26(1)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
C(8)	22(1)	34(1)	30(1)	-6(1)	-6(1)	-3(1)
C(9)	20(1)	42(2)	46(2)	-4(1)	-10(1)	-4(1)
C(10)	19(1)	46(2)	51(2)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(11)	28(1)	50(2)	38(1)	-11(1)	6(1)	5(1)
C(12)	21(1)	40(2)	32(1)	-12(1)	-2(1)	1(1)
C(13)	26(1)	19(1)	29(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
C(14)	45(2)	32(1)	40(2)	3(1)	-19(1)	-7(1)
C(15)	47(2)	28(1)	56(2)	-8(1)	8(2)	6(1)
C(16)	30(1)	34(1)	40(1)	4(1)	-4(1)	-13(1)
C(17)	50(2)	37(2)	50(2)	9(1)	-2(2)	-18(2)
C(18)	23(1)	23(1)	25(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
C(19)	36(2)	32(2)	70(2)	0(2)	12(2)	8(1)
C(20)	96(3)	39(2)	35(2)	-1(1)	-29(2)	-4(2)

11. Anhang

C(21)	28(1)	35(2)	51(2)	12(1)	-5(1)	-7(1)
C(22)	50(2)	39(2)	63(2)	20(2)	-5(2)	-11(2)
C(23)	22(1)	23(1)	24(1)	0(1)	-4(1)	-2(1)
C(24)	26(1)	31(1)	30(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
C(25)	36(1)	36(2)	32(1)	-1(1)	3(1)	-13(1)
C(26)	50(2)	28(1)	28(1)	3(1)	-8(1)	-12(1)
C(27)	43(2)	24(1)	35(1)	0(1)	-11(1)	1(1)
C(28)	28(1)	26(1)	28(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
C(29)	18(1)	23(1)	30(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
C(30)	22(1)	34(1)	35(1)	-8(1)	-7(1)	0(1)
C(31)	22(1)	44(2)	52(2)	-17(1)	-11(1)	0(1)
C(32)	20(1)	50(2)	58(2)	-21(2)	5(1)	-11(1)
C(33)	27(1)	44(2)	44(2)	-2(1)	5(1)	-12(1)
C(34)	23(1)	32(1)	36(1)	1(1)	-1(1)	-6(1)
C(35)	24(1)	26(1)	28(1)	-4(1)	-4(1)	-2(1)
C(36)	41(2)	43(2)	82(3)	-29(2)	11(2)	-21(2)
C(37)	112(4)	48(2)	43(2)	-11(2)	-41(2)	24(2)
C(38)	30(1)	54(2)	49(2)	-28(2)	-7(1)	6(1)
C(39)	47(2)	67(3)	57(2)	-36(2)	-5(2)	9(2)
C(40)	30(1)	27(1)	38(1)	-11(1)	-2(1)	0(1)
C(41)	54(2)	46(2)	41(2)	-16(1)	-13(1)	5(2)
C(42)	46(2)	31(2)	63(2)	-16(1)	4(2)	-11(1)
C(43)	36(2)	47(2)	53(2)	-26(2)	-3(1)	9(1)
C(44)	56(2)	63(3)	71(3)	-34(2)	-3(2)	13(2)

11.3 Anhang für 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isopropyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**3**)Tabelle 65: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von **3**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
As(1)	7252(1)	8374(1)	427(1)	28(1)
Si(1)	5996(1)	7201(1)	1254(1)	23(1)
Cl(1A)	6720(20)	8541(18)	-1740(30)	47(4)
Cl(1B)	6947(8)	8456(8)	-1846(11)	37(1)
N(1)	5961(3)	8285(2)	1006(4)	28(1)
N(2)	7214(3)	7239(2)	678(4)	28(1)
C(1)	4978(3)	6587(2)	226(4)	22(1)
C(2)	5096(3)	6444(2)	-1093(5)	26(1)
H(2)	5684	6673	-1455	31
C(3)	4380(3)	5979(3)	-1886(5)	30(1)
H(3)	4472	5892	-2784	36
C(4)	3521(3)	5639(3)	-1352(5)	35(1)
H(4)	3032	5304	-1879	42
C(5)	3383(3)	5788(3)	-70(5)	33(1)
H(5)	2788	5564	282	39
C(6)	4099(3)	6261(3)	729(5)	28(1)
H(6)	3988	6362	1618	33
C(7)	6059(3)	6871(3)	2996(4)	28(1)
C(8)	5725(4)	6083(3)	3426(5)	34(1)
H(8)	5386	5704	2802	40
C(9)	5871(4)	5841(3)	4717(5)	38(1)
H(9)	5618	5309	4972	45
C(10)	6381(4)	6364(3)	5646(5)	40(1)
H(10)	6498	6188	6535	48
C(11)	6725(4)	7152(3)	5267(5)	42(1)
H(11)	7070	7520	5901	50
C(12)	6563(3)	7400(3)	3963(5)	34(1)

11. Anhang

H(12)	6798	7940	3719	40
C(13A)	5140(6)	8929(5)	867(7)	41(2)
C(14A)	5638(5)	9799(3)	852(10)	86(3)
H(14A)	6013	9854	71	130
H(14B)	6127	9870	1640	130
H(14C)	5097	10233	834	130
C(15A)	4517(7)	8821(5)	2035(10)	61(2)
H(15A)	4281	8234	2077	92
H(15B)	3912	9198	1939	92
H(15C)	4955	8961	2842	92
C(16A)	4424(6)	8813(5)	-389(9)	63(2)
H(16A)	4120	8245	-406	94
H(16B)	4823	8885	-1145	94
H(16C)	3866	9235	-427	94
C(17A)	8080(5)	6625(5)	572(8)	35(2)
H(17B)	8647	7014	377	64
C(18A)	9112(4)	7093(4)	626(8)	67(2)
H(18A)	9670	6692	492	100
H(18B)	9258	7365	1484	100
H(18C)	9075	7524	-64	100
C(19A)	7975(9)	5924(7)	1561(14)	96(4)
H(19A)	8445	5459	1393	144
H(19B)	7256	5718	1478	144
H(19C)	8157	6142	2449	144
C(20A)	7898(8)	6129(8)	-695(11)	77(4)
H(20A)	8388	5655	-673	116
H(20B)	8006	6499	-1436	116
H(20C)	7184	5913	-795	116
C(13B)	5274(16)	8945(18)	1180(20)	56(6)
H(13B)	5355	9386	497	67
C(15B)	5470(30)	9350(20)	2530(30)	122(10)
H(15D)	5155	9912	2506	182

11. Anhang

H(15E)	6220	9394	2772	182
H(15F)	5156	8997	3170	182
C(16B)	4147(14)	8655(14)	1060(30)	65(6)
H(16D)	3694	9140	1180	98
H(16E)	4056	8231	1736	98
H(16F)	3964	8408	192	98
C(17B)	8090(20)	6733(14)	830(20)	54(6)
C(19B)	8560(20)	6470(20)	2190(20)	83(7)
H(19D)	8754	6975	2711	125
H(19E)	9176	6122	2114	125
H(19F)	8044	6144	2621	125
C(20B)	7806(15)	5910(13)	120(30)	62(6)
H(20D)	7559	6028	-793	93
H(20E)	7255	5625	549	93
H(20F)	8421	5544	161	93

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

Tabelle 66: U_{ij} -Werte [\AA^2] von **3**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	26(1)	24(1)	34(1)	1(1)	-2(1)	-8(1)
Si(1)	22(1)	18(1)	29(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Cl(1A)	59(11)	45(8)	36(6)	10(5)	3(5)	-21(7)
Cl(1B)	44(3)	39(2)	29(2)	0(1)	6(2)	-6(2)
N(1)	25(2)	18(2)	40(2)	1(2)	2(2)	-1(1)
N(2)	21(2)	23(2)	40(3)	-2(2)	5(2)	-2(2)
C(1)	20(2)	14(2)	32(2)	2(2)	-1(2)	0(2)
C(2)	27(2)	18(2)	32(2)	4(2)	-1(2)	0(2)
C(3)	31(2)	25(2)	32(3)	1(2)	-7(2)	4(2)
C(4)	31(2)	25(2)	46(3)	4(2)	-13(2)	-4(2)
C(5)	21(2)	30(2)	46(3)	8(2)	-2(2)	-4(2)

11. Anhang

C(6)	24(2)	26(2)	34(3)	2(2)	3(2)	-1(2)
C(7)	28(2)	27(2)	30(2)	-3(2)	2(2)	-2(2)
C(8)	35(2)	31(2)	34(3)	1(2)	0(2)	-6(2)
C(9)	37(3)	40(3)	35(3)	9(2)	0(2)	-7(2)
C(10)	36(3)	53(3)	32(3)	2(2)	1(2)	-1(2)
C(11)	35(3)	56(3)	33(3)	-13(2)	-1(2)	-11(2)
C(12)	31(2)	33(2)	37(3)	-7(2)	2(2)	-8(2)
C(13A)	19(3)	19(3)	81(6)	3(4)	-6(3)	2(3)
C(14A)	48(3)	29(3)	181(9)	5(4)	9(4)	2(2)
C(15A)	44(4)	43(5)	98(7)	-13(5)	13(5)	4(4)
C(16A)	40(4)	39(4)	105(7)	9(4)	-10(4)	2(3)
C(17A)	21(3)	27(4)	60(5)	-21(3)	9(3)	1(3)
C(18A)	26(3)	52(4)	122(6)	-17(3)	6(3)	-4(2)
C(19A)	67(7)	62(6)	166(11)	25(6)	42(7)	29(5)
C(20A)	44(6)	84(8)	104(8)	-43(6)	13(6)	-4(5)
C(13B)	47(8)	36(8)	84(11)	0(7)	5(7)	7(6)
C(15B)	107(18)	130(20)	128(16)	-60(16)	5(13)	26(15)
C(16B)	48(8)	56(11)	92(15)	-10(11)	14(8)	9(7)
C(17B)	48(8)	55(9)	60(11)	7(7)	14(7)	11(6)
C(19B)	63(14)	118(18)	68(11)	9(10)	7(9)	41(13)
C(20B)	21(9)	60(10)	105(16)	-10(10)	6(11)	27(8)

11.4 Anhang für 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-isobutyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazarsasiletidin (**4**)Tabelle 67: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von **4**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
As(1)	4252(1)	6144(1)	1659(1)	59(1)
As(2)	794(1)	10018(1)	8216(1)	52(1)
Si(1)	2672(2)	5179(2)	2442(2)	46(1)
Si(2)	2340(2)	8790(2)	7478(2)	44(1)
Cl(1)	5927(2)	5631(3)	2285(2)	78(1)
Cl(2)	-913(2)	9249(2)	7634(2)	73(1)
N(1)	3370(6)	4884(8)	1488(6)	61(2)
N(2)	3501(6)	6391(7)	2666(5)	54(2)
N(3)	1573(7)	9903(6)	7221(6)	54(2)
N(4)	1588(6)	8828(6)	8418(5)	49(2)
C(1)	2901(7)	4239(7)	3316(6)	47(2)
C(2)	3938(8)	4294(8)	3805(7)	53(2)
H(2)	4484	4797	3694	63
C(3)	4174(8)	3614(9)	4457(7)	58(2)
H(3)	4869	3668	4784	70
C(4)	3371(10)	2851(9)	4618(7)	65(3)
H(4)	3521	2400	5060	77
C(5)	2341(8)	2764(9)	4117(7)	59(2)
H(5)	1802	2252	4222	71
C(6)	2120(8)	3431(8)	3470(7)	54(2)
H(6)	1437	3347	3124	65
C(7)	1155(7)	5414(8)	2178(6)	50(2)
C(8)	342(8)	5366(8)	2780(6)	53(2)
H(8)	548	5154	3339	64
C(9)	-732(9)	5614(9)	2582(7)	61(3)
H(9)	-1247	5588	3005	73
C(10)	-1067(8)	5911(10)	1738(8)	66(3)

11. Anhang

H(10)	-1808	6065	1591	79
C(11)	-294(9)	5973(12)	1131(9)	82(4)
H(11)	-508	6189	575	99
C(12)	811(9)	5714(11)	1338(7)	70(3)
H(12)	1324	5741	914	84
C(13A)	3506(19)	3750(20)	877(16)	53(6)
C(14A)	3490(20)	4120(20)	-69(14)	77(7)
H(14A)	3459	3484	-515	115
H(14B)	4157	4555	-105	115
H(14C)	2849	4550	-173	115
C(15A)	4585(11)	3103(14)	997(12)	102(5)
H(15A)	4450	2358	717	152
H(15B)	4800	3108	1626	152
H(15C)	5173	3440	724	152
C(16A)	2500(20)	3020(20)	911(15)	65(6)
H(16A)	2512	2389	464	98
H(16B)	1838	3415	797	98
H(16C)	2511	2787	1495	98
C(17A)	3940(20)	7131(19)	3519(17)	71(7)
H(17A)	3609	6875	4023	86
H(17B)	4739	7059	3612	86
C(18A)	3700(20)	8317(17)	3517(17)	65(6)
H(18A)	4005	8562	2990	78
C(19A)	4250(20)	9007(19)	4338(17)	78(7)
H(19A)	4062	9760	4326	116
H(19B)	5046	8949	4350	116
H(19C)	3996	8754	4863	116
C(20A)	2460(20)	8450(30)	3430(30)	107(11)
H(20A)	2298	9209	3430	161
H(20B)	2139	8181	3929	161
H(20C)	2136	8033	2880	161
C(13B)	3100(20)	4220(30)	605(17)	72(7)

11. Anhang

H(13A)	3558	4464	166	86
H(13B)	2318	4296	398	86
C(14B)	3320(30)	3050(30)	740(16)	75(9)
H(14B)	2931	2861	1246	90
C(15B)	2860(30)	2300(20)	-132(17)	102(10)
H(15A)	2174	1939	-33	153
H(15B)	3399	1753	-285	153
H(15C)	2736	2731	-613	153
C(16B)	4585(11)	3103(14)	997(12)	102(5)
H(16A)	4736	3420	1614	152
H(16B)	4948	3546	620	152
H(16C)	4862	2373	920	152
C(17B)	3257(16)	7472(17)	3137(16)	59(6)
C(18B)	2496(18)	8111(17)	2560(20)	74(7)
H(18A)	2470	8854	2847	111
H(18B)	1759	7775	2486	111
H(18C)	2777	8110	1984	111
C(19B)	2790(20)	7298(19)	4022(16)	80(7)
H(19A)	2723	7997	4377	120
H(19B)	3281	6855	4345	120
H(19C)	2064	6934	3898	120
C(20B)	4480(20)	8060(20)	3270(20)	83(8)
H(20A)	4447	8780	3598	124
H(20B)	4747	8109	2699	124
H(20C)	4981	7630	3608	124
C(21)	2100(7)	7526(8)	6639(6)	46(2)
C(22)	1111(9)	7420(9)	6063(7)	60(3)
H(22)	603	7979	6094	72
C(23)	893(10)	6483(9)	5448(7)	70(3)
H(23)	240	6431	5064	84
C(24)	1601(11)	5637(9)	5389(7)	71(3)
H(24)	1440	5015	4969	85

11. Anhang

C(25)	2590(9)	5723(8)	5980(7)	58(2)
H(25)	3089	5157	5954	69
C(26)	2807(8)	6655(8)	6594(6)	54(2)
H(26)	3448	6698	6990	65
C(27)	3862(8)	9113(8)	7755(6)	51(2)
C(28)	4702(8)	8765(9)	7199(6)	53(2)
H(28)	4501	8340	6650	64
C(29)	5819(8)	9039(9)	7449(8)	61(3)
H(29)	6359	8770	7081	74
C(30)	6131(9)	9707(9)	8239(7)	62(3)
H(30)	6883	9890	8403	74
C(31)	5333(9)	10109(10)	8793(8)	67(3)
H(31)	5543	10579	9319	81
C(32)	4209(8)	9802(9)	8554(7)	62(3)
H(32)	3677	10061	8934	75
C(33)	1435(9)	8073(9)	9108(7)	62(3)
C(34)	577(12)	7182(12)	8720(10)	91(4)
H(34A)	513	6663	9139	137
H(34B)	804	6813	8168	137
H(34C)	-132	7503	8607	137
C(35)	1061(17)	8720(12)	9959(9)	111(6)
H(35A)	903	8223	10377	167
H(35B)	401	9105	9809	167
H(35C)	1645	9239	10225	167
C(36)	2547(10)	7519(13)	9310(10)	88(4)
H(36A)	2468	7061	9773	133
H(36B)	3125	8072	9508	133
H(36C)	2739	7077	8776	133
C(37)	1695(9)	10735(9)	6606(8)	68(3)
C(38)	2194(11)	10227(11)	5754(8)	76(3)
H(38A)	2240	10767	5351	114
H(38B)	1726	9614	5467	114

11. Anhang

H(38C)	2927	9981	5909	114
C(39)	2483(12)	11652(10)	7081(10)	88(4)
H(39A)	2547	12216	6701	132
H(39B)	3205	11365	7211	132
H(39C)	2197	11956	7631	132
C(40)	553(12)	11177(14)	6355(12)	102(5)
H(40A)	640	11772	6008	154
H(40B)	212	11437	6891	154
H(40C)	87	10602	6007	154

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

Tabelle 68: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 4.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	41(1)	77(1)	63(1)	19(1)	6(1)	8(1)
As(2)	42(1)	48(1)	63(1)	-8(1)	6(1)	10(1)
Si(1)	34(1)	59(2)	45(1)	6(1)	-2(1)	7(1)
Si(2)	36(1)	49(1)	44(1)	-3(1)	1(1)	6(1)
Cl(1)	37(1)	91(2)	107(2)	14(2)	-2(1)	8(1)
Cl(2)	36(1)	74(2)	107(2)	11(2)	-2(1)	9(1)
N(1)	36(4)	89(6)	54(5)	-9(4)	5(3)	-1(4)
N(2)	40(4)	56(5)	63(5)	5(4)	3(3)	4(3)
N(3)	48(4)	51(4)	63(5)	8(4)	4(4)	4(3)
N(4)	46(4)	52(4)	49(4)	4(3)	3(3)	1(3)
C(1)	45(5)	44(5)	49(5)	1(4)	-3(4)	7(4)
C(2)	40(5)	45(5)	69(6)	1(4)	-9(4)	3(4)
C(3)	46(5)	64(6)	64(6)	10(5)	-10(4)	6(4)
C(4)	82(8)	59(6)	56(6)	18(5)	4(5)	14(5)
C(5)	46(5)	58(6)	73(7)	16(5)	-3(5)	3(4)
C(6)	39(5)	60(6)	60(6)	-4(4)	-4(4)	10(4)
C(7)	34(4)	67(6)	51(5)	7(4)	2(4)	8(4)

11. Anhang

C(8)	45(5)	64(6)	52(5)	11(4)	5(4)	-5(4)
C(9)	58(6)	71(7)	55(6)	12(5)	5(5)	16(5)
C(10)	29(4)	87(8)	84(7)	24(6)	-2(5)	9(5)
C(11)	42(6)	122(11)	88(8)	49(8)	-14(6)	-1(6)
C(12)	43(5)	116(10)	57(6)	27(6)	2(4)	12(6)
C(13A)	52(12)	52(14)	66(14)	34(12)	21(10)	43(12)
C(14A)	86(17)	110(20)	35(11)	14(11)	0(11)	4(14)
C(15A)	54(7)	118(12)	140(13)	54(10)	-6(8)	14(7)
C(16A)	61(14)	80(16)	57(13)	5(11)	18(11)	18(12)
C(17A)	73(16)	57(13)	83(16)	7(11)	-3(13)	4(12)
C(18A)	83(18)	37(11)	79(15)	21(10)	4(13)	0(11)
C(19A)	74(15)	62(14)	85(17)	-26(12)	1(13)	-2(11)
C(20A)	72(18)	110(20)	130(30)	-20(20)	6(18)	27(17)
C(13B)	47(12)	100(20)	64(16)	9(14)	-2(11)	-4(13)
C(14B)	120(30)	54(16)	55(13)	0(12)	6(13)	38(17)
C(15B)	150(30)	80(17)	66(16)	-24(13)	-9(17)	14(18)
C(16B)	54(7)	118(12)	140(13)	54(10)	-6(8)	14(7)
C(17B)	36(10)	51(12)	96(16)	31(11)	2(10)	5(8)
C(18B)	53(12)	47(11)	120(20)	10(12)	-7(12)	20(9)
C(19B)	110(20)	57(13)	76(15)	7(11)	29(14)	3(13)
C(20B)	72(17)	54(14)	120(20)	18(13)	-23(16)	4(12)
C(21)	36(4)	57(5)	45(5)	1(4)	1(4)	6(4)
C(22)	51(5)	72(7)	53(6)	-10(5)	-1(4)	11(5)
C(23)	70(7)	70(7)	59(6)	-16(5)	-19(5)	6(6)
C(24)	89(8)	62(7)	57(6)	-8(5)	8(6)	4(6)
C(25)	63(6)	48(5)	62(6)	2(4)	10(5)	14(5)
C(26)	53(5)	59(6)	48(5)	-1(4)	2(4)	14(4)
C(27)	47(5)	52(5)	53(5)	10(4)	3(4)	-2(4)
C(28)	42(5)	70(6)	48(5)	7(4)	4(4)	1(4)
C(29)	46(5)	56(6)	84(7)	11(5)	13(5)	13(4)
C(30)	50(6)	68(7)	67(6)	12(5)	-2(5)	-9(5)
C(31)	52(6)	74(7)	69(7)	1(5)	-17(5)	-8(5)

11. Anhang

C(32)	49(5)	72(7)	58(6)	-19(5)	2(4)	-4(5)
C(33)	52(6)	63(6)	71(7)	7(5)	8(5)	15(5)
C(34)	85(9)	99(10)	88(9)	15(8)	-6(7)	-11(8)
C(35)	188(18)	84(10)	66(8)	1(7)	45(10)	31(10)
C(36)	59(7)	108(11)	103(10)	24(8)	13(7)	20(7)
C(37)	60(6)	55(6)	89(8)	12(5)	-2(6)	2(5)
C(38)	79(8)	84(8)	69(7)	17(6)	13(6)	14(6)
C(39)	81(9)	64(7)	116(11)	7(7)	-2(8)	-1(6)
C(40)	71(8)	112(11)	131(13)	53(10)	-16(8)	15(8)

11.5 Anhang für 2,4,6,7-Tetra-*tert*-butyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia- $1\lambda^3,5\lambda^3$ -diarsa- $3\lambda^4$ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan (5)

Tabelle 69: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 5.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Sb(1)	2757(2)	2500	1399(2)	31(1)
As(1)	4091(2)	3615(1)	4103(2)	29(1)
Cl(1)	132(7)	2500	449(7)	47(2)
N(1)	3600(20)	2500	5210(20)	35(4)
N(2)	2578(15)	3721(9)	2753(14)	34(3)
N(3)	4751(19)	2500	2973(19)	30(2)
C(1)	2710(30)	2500	6410(30)	40(5)
C(2)	1120(30)	2500	5950(30)	53(7)
H(21)	553	2500	6771	80
H(22)	896	3102	5385	80
H(23)	896	1898	5385	80
C(3)	3070(30)	3442(15)	7270(20)	58(5)
H(31)	2765	4038	6726	88
H(32)	4104	3473	7487	88
H(33)	2574	3421	8136	88
C(4)	1775(18)	4678(11)	2440(20)	40(4)
C(5)	2480(20)	5534(12)	3280(20)	62(6)
H(51)	2009	6170	3023	93
H(52)	3495	5575	3081	93
H(53)	2405	5409	4282	93
C(6)	1870(20)	4943(13)	900(20)	55(5)
H(61)	2875	5045	707	82
H(62)	1333	5562	692	82
H(63)	1471	4393	323	82
C(7)	229(19)	4576(13)	2790(20)	44(4)
H(71)	182	4366	3763	66
H(72)	-242	4071	2173	66

11. Anhang

H(73)	-255	5225	2647	66
C(8)	6210(30)	2500	2480(30)	36(5)
C(9)	7370(30)	2500	3670(30)	42(6)
H(91)	8313	2500	3291	63
H(92)	7265	3102	4251	63
H(93)	7265	1898	4251	63
C(10)	6390(20)	3434(14)	1550(20)	48(4)
H(101)	5668	3423	770	71
H(102)	7347	3428	1187	71
H(103)	6278	4044	2107	71

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

Tabelle 70: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 5.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	40(1)	18(1)	35(1)	0	-4(1)	0
As(1)	34(1)	19(1)	33(1)	1(1)	-4(1)	2(1)
Cl(1)	47(3)	29(3)	64(4)	0	-10(3)	0
N(1)	45(11)	23(9)	37(10)	0	-7(8)	0
N(2)	42(8)	19(6)	38(7)	-2(5)	-10(6)	-2(5)
N(3)	34(7)	16(4)	40(6)	0	-3(4)	0
C(1)	54(15)	28(12)	39(12)	0	4(11)	0
C(2)	71(19)	48(17)	42(15)	0	15(14)	0
C(3)	92(16)	35(10)	49(11)	-18(9)	16(10)	-7(10)
C(4)	43(9)	15(7)	60(11)	-3(7)	-9(7)	-2(6)
C(5)	81(15)	19(7)	81(15)	-13(9)	-25(11)	6(8)
C(6)	63(12)	18(8)	82(14)	16(8)	-9(10)	7(7)
C(7)	49(10)	27(8)	56(11)	-3(8)	2(8)	9(7)
C(8)	43(13)	27(12)	39(12)	0	3(10)	0
C(9)	44(13)	21(11)	59(15)	0	-15(11)	0
C(10)	45(10)	35(10)	62(12)	14(9)	3(9)	-4(8)

11.6 Anhang für 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-di-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-tri-aza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuida-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (6)

Tabelle 71: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 6.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Sb(1)	2257(1)	7500	3618(1)	30(1)
As(1)	968(1)	6428(1)	927(1)	34(1)
Cl(1)	4865(4)	7500	4433(5)	56(1)
N(1)	1487(11)	7500	-142(11)	37(2)
N(2)	2391(8)	6287(5)	2307(7)	37(2)
N(3)	234(11)	7500	1999(10)	34(2)
C(1)	2415(18)	7500	-1280(15)	58(4)
C(2)	2096(18)	6581(12)	-2173(15)	82(4)
H(21)	2785	6527	-2880	123
H(22)	1151	6638	-2632	123
H(23)	2147	5987	-1582	123
C(3)	3980(20)	7500	-720(20)	84(7)
H(31)	4574	7712	-1458	126
H(32)	4254	6828	-411	126
H(33)	4108	7960	71	126
C(4)	-1180(13)	7500	2496(13)	40(3)
C(5)	-1371(10)	6583(9)	3342(13)	55(3)
H(51)	-1440	6002	2726	83
H(52)	-2233	6642	3835	83
H(53)	-566	6503	4020	83
C(6)	-2265(14)	7500	1204(15)	52(3)
H(61)	-1959	7969	506	78
H(62)	-3188	7700	1494	78
H(63)	-2326	6831	801	78
C(7)	3210(20)	5369(14)	2510(30)	33(5)
C(8)	3098(13)	5127(8)	4200(13)	60(3)
H(81)	3568	5655	4756	72

11. Anhang

H(82)	3551	4488	4429	72
H(83)	2107	5095	4407	72
C(9)	4641(15)	5396(11)	2200(14)	79(4)
H(91)	5086	5992	2615	94
H(92)	4704	5411	1189	94
H(93)	5121	4802	2584	94
C(10)	2180(30)	4475(14)	2120(30)	59(6)
H(101)	1262	4676	2449	71
H(102)	2065	4469	1093	71
C(11)	2380(80)	3390(20)	2560(60)	220(40)
H(111)	1982	2958	1807	335
H(112)	1889	3267	3404	335
H(113)	3378	3247	2733	335
C(7A)	2980(30)	5304(16)	2770(30)	43(7)
C(10A)	2550(30)	4529(13)	1520(30)	48(4)
H(104)	3291	4026	1475	58
H(105)	2449	4889	633	58
H(106)	1663	4205	1698	58

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 72: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 6.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	36(1)	30(1)	24(1)	0	3(1)	0
As(1)	43(1)	31(1)	29(1)	-4(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	37(2)	47(2)	82(2)	0	-11(2)	0
N(1)	35(5)	41(5)	37(5)	0	10(4)	0
N(2)	52(4)	29(3)	28(3)	1(3)	-4(3)	8(3)
N(3)	44(5)	27(4)	31(5)	0	8(4)	0
C(1)	63(9)	71(10)	44(8)	0	28(7)	0
C(2)	91(10)	104(10)	54(7)	-38(7)	28(6)	1(8)
C(3)	56(10)	150(20)	51(9)	0	5(7)	0
C(4)	33(6)	49(7)	38(6)	0	8(5)	0
C(5)	30(4)	70(7)	67(6)	10(5)	8(4)	-6(4)
C(6)	30(6)	75(10)	48(7)	0	-16(6)	0
C(8)	62(6)	54(6)	63(7)	30(5)	3(5)	4(5)
C(9)	78(8)	91(9)	68(8)	-8(7)	9(6)	48(7)
C(10)	66(10)	52(8)	57(9)	-11(8)	-9(8)	11(8)
C(11)	390(90)	101(17)	200(50)	80(30)	210(60)	140(40)
C(10A)	63(11)	26(7)	56(11)	-10(8)	-5(9)	8(8)

11.7 Anhang für 2,4,6,7-Tetra-*tert*-pentyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia- $1\lambda^3,5\lambda^3$ -diarsa- $3\lambda^4$ -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan (7)

Tabelle 73: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 7.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Sb(1)	6791(1)	4597(1)	6051(1)	35(1)
As(1)	7859(1)	6354(1)	5628(1)	30(1)
As(2)	7528(1)	6226(1)	7833(1)	34(1)
Cl(1)	7377(2)	2925(2)	6294(2)	75(1)
N(1)	8424(4)	6425(4)	7190(6)	34(1)
N(2)	7694(4)	5099(4)	5299(6)	34(1)
N(3)	6886(4)	6263(4)	6232(6)	32(1)
N(4)	7332(4)	4958(4)	7761(5)	32(1)
C(1)	9362(5)	6519(6)	7804(7)	40(2)
C(2)	9830(8)	5528(9)	7900(13)	93(4)
H(21)	10440	5587	8373	139
H(22)	9811	5308	7129	139
H(23)	9529	5076	8256	139
C(3)	9493(6)	6894(7)	9007(8)	51(2)
H(31)	10103	7086	9339	77
H(32)	9351	6403	9486	77
H(33)	9110	7436	8975	77
C(4)	9796(7)	7154(8)	7134(10)	70(3)
H(41)	10435	7145	7511	84
H(42)	9690	6893	6350	84
C(5)	9496(9)	8129(9)	7036(12)	88(4)
H(51)	9722	8459	6478	132
H(52)	9709	8436	7787	132
H(53)	8856	8143	6776	132
C(6)	8037(5)	4622(5)	4414(7)	36(2)
C(7)	8365(6)	5354(6)	3726(8)	48(2)
H(71)	8537	5044	3107	72

11. Anhang

H(72)	8870	5682	4235	72
H(73)	7898	5807	3393	72
C(8)	8822(6)	3994(7)	5020(9)	55(2)
H(81)	9050	3696	4443	83
H(82)	8634	3509	5467	83
H(83)	9280	4377	5537	83
C(9)	7321(6)	4024(6)	3599(7)	46(2)
H(91)	7588	3662	3095	55
H(92)	7109	3567	4067	55
C(10)	6533(7)	4550(8)	2836(8)	63(3)
H(101)	6087	4099	2430	94
H(102)	6714	4929	2274	94
H(103)	6293	4961	3312	94
C(11)	6139(5)	6930(6)	5847(9)	52(2)
C(12)	5443(6)	6649(7)	6417(10)	57(3)
H(121)	4952	7088	6184	86
H(122)	5696	6667	7256	86
H(123)	5237	6012	6177	86
C(13)	6455(8)	7941(6)	6221(13)	82(4)
H(131)	5984	8387	5876	124
H(132)	6964	8087	5963	124
H(133)	6616	7989	7062	124
C(14)	5755(7)	6839(9)	4548(10)	79(4)
H(141)	5509	6202	4349	95
H(142)	6217	6938	4171	95
C(15)	5013(8)	7598(9)	4118(11)	80(3)
H(151)	4864	7658	3279	120
H(152)	5220	8204	4477	120
H(153)	4494	7404	4329	120
C(16)	7384(5)	4370(5)	8810(6)	36(2)
C(17)	8187(6)	3739(7)	9096(8)	53(2)
H(171)	8182	3323	9735	80

11. Anhang

H(172)	8716	4126	9316	80
H(173)	8180	3361	8419	80
C(18)	7464(8)	5011(7)	9850(8)	63(3)
H(181)	7437	4631	10510	95
H(182)	6983	5465	9663	95
H(183)	8022	5346	10041	95
C(19)	6560(5)	3769(5)	8599(8)	43(2)
H(191)	6515	3363	7923	51
H(192)	6632	3352	9271	51
C(20)	5705(7)	4301(7)	8393(11)	68(3)
H(201)	5221	3854	8266	101
H(202)	5613	4703	7714	101
H(203)	5729	4690	9066	101

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 74: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 7.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	41(1)	28(1)	34(1)	0(1)	9(1)	-12(1)
As(1)	28(1)	22(1)	42(1)	2(1)	12(1)	0(1)
As(2)	38(1)	25(1)	46(1)	-8(1)	20(1)	-4(1)
Cl(1)	151(3)	26(1)	60(2)	1(1)	53(2)	3(1)
N(1)	31(3)	31(3)	42(1)	-4(3)	13(2)	-4(2)
N(2)	37(4)	28(3)	39(4)	-2(3)	15(3)	-5(3)
N(3)	25(3)	23(3)	51(2)	5(3)	14(2)	1(2)
N(4)	38(3)	20(3)	40(4)	1(2)	13(3)	-3(2)
C(1)	29(4)	44(4)	45(5)	-9(4)	7(3)	-5(3)
C(2)	57(7)	97(8)	112(10)	-27(7)	6(6)	20(6)
C(3)	52(5)	55(5)	46(5)	-10(4)	15(4)	-7(4)
C(4)	54(6)	94(8)	63(7)	-7(6)	20(5)	-25(6)
C(5)	109(10)	75(8)	88(9)	-12(7)	42(8)	-26(7)
C(6)	37(4)	37(4)	34(4)	-2(3)	9(3)	-3(3)
C(7)	47(5)	48(5)	59(6)	-8(4)	30(4)	-10(4)
C(8)	56(6)	49(5)	61(6)	-11(4)	19(5)	16(4)
C(9)	53(5)	43(4)	37(5)	-9(4)	8(4)	-15(4)
C(10)	59(6)	80(7)	41(5)	-10(5)	2(4)	-17(5)
C(11)	33(4)	40(5)	90(7)	27(5)	28(5)	17(4)
C(12)	35(5)	60(6)	88(7)	30(5)	35(5)	16(4)
C(13)	83(8)	32(5)	161(12)	28(6)	80(9)	18(5)
C(14)	42(5)	116(10)	82(8)	61(7)	24(5)	28(6)
C(15)	63(7)	89(8)	77(8)	17(7)	5(6)	21(6)
C(16)	38(4)	43(4)	28(4)	4(3)	10(3)	-3(3)
C(17)	45(5)	62(6)	51(6)	25(4)	13(4)	5(4)
C(18)	81(7)	70(6)	43(5)	-9(5)	26(5)	-24(6)
C(19)	43(5)	35(4)	51(5)	4(4)	15(4)	0(3)
C(20)	54(6)	64(6)	89(8)	24(6)	28(6)	-3(5)

11.8 Anhang für 6,7-Di-*tert*-butyl-2,4-diisopropyl-3-chlor-2,4,7-triaza-6-azonia-1 λ^3 ,5 λ^3 -diarsa-3 λ^4 -stibanuidatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (**8**)Tabelle 75: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von **8**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Sb(1)	2098(2)	6001(2)	7975(1)	55(1)
As(1)	853(3)	8580(3)	6376(2)	57(1)
As(2)	871(3)	8844(3)	8763(2)	61(1)
Cl(1)	4700(9)	5347(10)	7979(8)	85(2)
N(1)	1460(30)	9760(20)	7331(19)	69(7)
N(2)	2260(20)	7130(20)	6427(16)	51(4)
N(3)	110(20)	7780(20)	7799(16)	49(4)
N(4)	2280(20)	7440(20)	9053(16)	51(4)
C(1)	2430(50)	10790(40)	7100(40)	94(7)
C(2)	3880(40)	10080(60)	7140(40)	106(13)
H(2A)	4541	10713	7257	156
H(2B)	4121	9702	6439	156
H(2C)	3910	9346	7753	156
C(3)	2290(40)	11690(30)	8010(40)	90(12)
H(3A)	1401	12241	7964	136
H(3B)	3049	12272	7926	136
H(3C)	2324	11142	8732	136
C(4)	2300(50)	11540(40)	5950(40)	94(7)
H(4A)	1530	12238	5956	142
H(4B)	2126	10906	5428	142
H(4C)	3162	11943	5718	142
C(5)	-1350(30)	7310(30)	7880(30)	68(7)
C(6)	-1520(40)	6420(30)	7020(30)	72(8)
H(6A)	-1416	6921	6283	108
H(6B)	-2447	6097	7117	108
H(6C)	-819	5655	7094	108
C(7)	-2470(40)	8620(40)	7810(40)	96(12)

11. Anhang

H(7A)	-2148	9308	7233	143
H(7B)	-2558	8985	8526	143
H(7C)	-3369	8373	7621	143
C(8)	-1640(30)	6720(50)	9090(30)	84(10)
H(8A)	-1128	5834	9232	126
H(8B)	-2637	6629	9225	126
H(8C)	-1347	7317	9597	126
C(9)	3030(40)	6710(40)	5410(30)	89(5)
H(9)	4039	6644	5565	107
C(10)	2720(50)	5330(40)	5160(30)	89(5)
H(10A)	1806	5396	4851	133
H(10B)	2731	4719	5852	133
H(10C)	3426	4998	4629	133
C(11)	2800(40)	7900(40)	4460(30)	89(5)
H(11A)	3687	8231	4196	133
H(11B)	2186	8630	4740	133
H(11C)	2364	7581	3839	133
C(12)	3100(40)	7150(40)	10060(30)	74(5)
H(12)	3559	6214	10091	89
C(13)	4190(40)	8120(40)	10090(30)	74(5)
H(13A)	4953	7921	9551	111
H(13B)	4543	8036	10834	111
H(13C)	3777	9042	9895	111
C(14)	1970(40)	7250(30)	11110(20)	74(8)
H(14A)	1389	8103	10999	111
H(14B)	2457	7203	11796	111
H(14C)	1382	6504	11154	111

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_i -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 76: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 8.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	61(1)	44(1)	59(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
As(1)	66(2)	49(2)	54(1)	1(1)	-11(1)	-7(1)
As(2)	70(2)	54(2)	59(2)	-14(1)	-10(1)	9(1)
Cl(1)	64(5)	84(5)	105(6)	-14(5)	-6(4)	12(4)
N(1)	104(19)	51(12)	52(11)	-19(10)	-13(11)	5(12)
N(2)	65(13)	40(10)	48(10)	-3(8)	7(8)	-18(9)
N(3)	57(11)	39(9)	50(10)	1(8)	-18(8)	-1(8)
N(4)	46(11)	62(12)	49(10)	-13(9)	-7(8)	-7(9)
C(1)	105(13)	73(11)	106(12)	2(10)	-21(11)	-14(10)
C(2)	60(20)	130(40)	130(30)	-10(30)	-20(20)	-30(20)
C(3)	80(20)	46(15)	160(40)	-16(19)	-30(20)	-5(14)
C(4)	105(13)	74(11)	106(12)	2(10)	-21(11)	-14(10)
C(5)	54(15)	52(14)	100(20)	-11(14)	-15(14)	8(12)
C(6)	67(18)	60(17)	90(20)	4(15)	-7(15)	-27(14)
C(7)	80(20)	90(30)	110(30)	-10(20)	7(19)	40(20)
C(8)	47(15)	120(30)	75(18)	-2(19)	19(12)	-2(17)
C(9)	87(9)	96(9)	86(8)	-18(8)	14(7)	-19(8)
C(10)	87(9)	96(9)	86(8)	-18(8)	14(7)	-19(8)
C(11)	87(9)	96(9)	86(8)	-18(8)	14(7)	-19(8)
C(12)	73(11)	79(11)	71(10)	-11(9)	-11(9)	-3(9)
C(13)	73(11)	80(11)	71(10)	-11(9)	-11(9)	-3(9)
C(14)	90(20)	66(17)	54(14)	23(13)	0(13)	2(16)

11.9 Anhang für 3,5-Dichlor-2-(dichlorstibanyl)-2,4,6,7-tetra-isopropyl-4,7-diaza-2,6-diazonia-1 λ^3 -arsa-3 λ^4 ,5 λ^4 -distibanuidatricyclo-[3.1.1.0^{3,6}]heptan (9)

Tabelle 77: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von 9.

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Sb(1)	6265(1)	6360(1)	8125(1)	22(1)
Sb(2)	4328(1)	5272(1)	6576(1)	20(1)
Sb(3)	2840(1)	5625(1)	8653(1)	22(1)
As(1)	3238(1)	6966(1)	7145(1)	18(1)
Cl(1)	6443(2)	6153(1)	9769(1)	38(1)
Cl(2)	6756(2)	5084(1)	5960(2)	38(1)
Cl(3)	506(2)	6179(2)	9062(1)	37(1)
Cl(4)	1721(2)	4403(1)	8125(1)	32(1)
N(1)	2333(6)	6004(4)	7305(4)	19(1)
N(2)	4251(7)	6908(4)	8297(4)	21(1)
N(3)	4787(6)	6460(4)	6634(4)	20(1)
N(4)	5201(7)	5287(4)	7904(4)	22(1)
C(1)	796(8)	5903(5)	6863(5)	24(2)
H(1)	266	5585	7270	29
C(2)	768(9)	5474(6)	5978(5)	36(2)
H(2A)	-222	5434	5710	53
H(2B)	1166	4963	6083	53
H(2C)	1341	5751	5576	53
C(3)	-23(9)	6679(6)	6738(6)	39(2)
H(3A)	440	6998	6318	59
H(3B)	-1	6940	7310	59
H(3C)	-1018	6584	6509	59
C(4)	5386(8)	6872(5)	5859(5)	23(2)
H(4)	6207	6570	5668	28
C(5)	5938(10)	7674(5)	6150(5)	33(2)
H(5A)	6477	7892	5688	50

11. Anhang

H(5B)	6563	7633	6704	50
H(5C)	5123	8003	6242	50
C(6)	4214(10)	6943(5)	5051(5)	31(2)
H(6A)	4664	7107	4525	47
H(6B)	3494	7318	5189	47
H(6C)	3753	6448	4936	47
C(7)	4278(9)	7598(5)	8918(5)	29(2)
H(7)	4527	7415	9538	34
C(8)	2800(11)	7978(6)	8873(7)	42(2)
H(8A)	2630	8263	8318	62
H(8B)	2766	8325	9376	62
H(8C)	2061	7587	8898	62
C(9)	5458(10)	8192(6)	8689(7)	41(2)
H(9A)	6404	7952	8768	61
H(9B)	5440	8632	9084	61
H(9C)	5261	8359	8073	61
C(10)	5954(9)	4598(5)	8356(6)	32(2)
H(10)	5710	4590	8984	38
C(11)	7614(10)	4641(6)	8378(7)	43(2)
H(11A)	7893	4621	7772	64
H(11B)	8042	4211	8719	64
H(11C)	7952	5119	8659	64
C(12)	5419(10)	3841(6)	7920(7)	40(2)
H(12A)	5665	3825	7306	60
H(12B)	4378	3806	7926	60
H(12C)	5875	3413	8251	60

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 78: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 9.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	23(1)	16(1)	25(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
Sb(2)	24(1)	14(1)	24(1)	-4(1)	5(1)	-2(1)
Sb(3)	28(1)	21(1)	17(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
As(1)	25(1)	12(1)	18(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Cl(1)	46(1)	37(1)	28(1)	8(1)	-9(1)	-6(1)
Cl(2)	29(1)	31(1)	55(1)	-14(1)	16(1)	1(1)
Cl(3)	34(1)	44(1)	36(1)	-15(1)	12(1)	-4(1)
Cl(4)	40(1)	22(1)	34(1)	2(1)	0(1)	-9(1)
N(1)	23(3)	18(3)	16(3)	3(2)	-1(2)	-2(3)
N(2)	26(3)	18(4)	17(3)	1(2)	1(2)	1(3)
N(3)	21(3)	16(3)	23(3)	1(2)	8(2)	-2(3)
N(4)	26(3)	17(4)	23(3)	4(2)	-2(2)	3(3)
C(1)	22(4)	27(5)	23(3)	-1(3)	2(3)	-4(3)
C(2)	24(4)	55(6)	27(4)	-8(4)	-1(3)	-5(4)
C(3)	23(4)	44(6)	48(5)	2(4)	-10(4)	8(4)
C(4)	29(4)	20(4)	21(3)	0(3)	7(3)	-6(3)
C(5)	49(5)	18(4)	31(4)	2(3)	-2(4)	-13(4)
C(6)	47(5)	23(5)	23(4)	5(3)	4(3)	-8(4)
C(7)	37(4)	25(5)	25(4)	-2(3)	3(3)	2(4)
C(8)	50(5)	25(5)	53(5)	-10(4)	26(4)	-4(4)
C(9)	42(5)	21(5)	56(5)	-16(4)	-5(4)	-1(4)
C(10)	37(4)	15(4)	44(5)	5(4)	2(4)	2(4)

11.10 Anhang für tetrameres Tris(lithio)-bis(*tert*-pentylamino)silan (**10**)**Tabelle 79:** Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von **10**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Si(1)	3874(1)	7462(1)	9367(1)	37(1)
N(1)	4212(2)	8273(2)	9428(2)	38(1)
N(2)	4282(2)	7061(2)	8493(2)	38(1)
Li(1)	4670(4)	7994(4)	8260(5)	43(2)
Li(2)	4779(4)	6543(4)	9453(5)	44(2)
Li(3)	4576(4)	7999(4)	10658(5)	45(2)
C(1)	2923(2)	7425(3)	9351(3)	45(1)
H(1A)	2749	7615	9882	68
H(1B)	2780	6965	9301	68
H(1C)	2757	7678	8861	68
C(2)	4160(2)	7019(2)	10404(3)	40(1)
H(2A)	3860(30)	7170(30)	10850(40)	52(14)
H(2B)	4040(20)	6540(30)	10360(30)	50(14)
C(3)	3841(2)	8923(2)	9420(3)	39(1)
C(4)	3407(3)	9023(3)	10241(3)	49(1)
H(4A)	3692	9024	10749	74
H(4B)	3086	8663	10286	74
H(4C)	3173	9446	10202	74
C(5)	4366(2)	9493(2)	9416(3)	46(1)
H(5A)	4630	9471	9941	69
H(5B)	4140	9921	9386	69
H(5C)	4657	9443	8918	69
C(6)	3362(2)	9028(2)	8634(3)	47(1)
H(6A)	2980	8728	8708	56
H(6B)	3191	9486	8663	56
C(7)	3639(3)	8919(3)	7734(3)	55(1)
H(7A)	3782	8458	7675	83
H(7B)	4017	9213	7643	83

11. Anhang

H(7C)	3296	9015	7309	83
C(8)	3961(2)	6605(2)	7849(3)	39(1)
C(9)	4489(2)	6419(2)	7165(3)	47(1)
H(9A)	4855	6186	7442	70
H(9B)	4655	6822	6892	70
H(9C)	4288	6132	6731	70
C(10)	3372(3)	6934(3)	7348(3)	48(1)
H(10A)	3522	7348	7088	71
H(10B)	3009	7026	7746	71
H(10C)	3218	6633	6899	71
C(11)	3705(2)	5948(2)	8302(3)	46(1)
H(11A)	4096	5707	8521	55
H(11B)	3438	6079	8805	55
C(12)	3290(3)	5459(3)	7763(4)	57(1)
H(12A)	3247	5040	8072	85
H(12B)	3509	5382	7213	85
H(12C)	2850	5647	7663	85

1) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; 2) für alle H-Atome.

11. Anhang

Tabelle 80: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 10.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	40(1)	45(1)	25(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	40(2)	46(2)	27(2)	2(2)	-2(1)	2(2)
N(2)	39(2)	45(2)	29(2)	0(2)	-2(1)	-4(2)
Li(1)	49(4)	49(4)	31(4)	-1(3)	3(3)	0(3)
Li(2)	48(4)	51(4)	35(4)	4(3)	-4(3)	-3(3)
Li(3)	59(5)	45(4)	30(4)	1(3)	-3(3)	-5(3)
C(1)	44(2)	56(3)	36(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
C(2)	50(3)	45(3)	24(2)	4(2)	2(2)	-3(2)
C(3)	46(2)	41(2)	30(2)	2(2)	-2(2)	2(2)
C(4)	56(3)	54(3)	37(2)	-3(2)	4(2)	8(2)
C(5)	49(3)	49(3)	39(2)	-2(2)	-5(2)	1(2)
C(6)	54(3)	49(3)	38(2)	5(2)	-5(2)	0(2)
C(7)	58(3)	67(3)	40(3)	1(2)	-3(2)	8(2)
C(8)	45(2)	47(2)	25(2)	-3(2)	-3(2)	0(2)
C(9)	51(3)	54(3)	35(2)	-7(2)	-1(2)	-2(2)
C(10)	56(3)	55(3)	32(2)	-3(2)	-10(2)	1(2)
C(11)	48(3)	51(3)	38(2)	1(2)	-4(2)	-2(2)
C(12)	53(3)	53(3)	64(3)	-5(2)	-2(2)	-5(2)

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt allen voran Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die spannende Aufgabenstellung und die gewährte Freiheit zur selbständigen Gestaltung dieser Arbeit.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens geht mein ausdrücklicher Dank an Herrn Prof. Dr. Christian Ganter.

Ich danke Frau E. Hammes, Herrn P. Roloff, Herrn Dr. G. Reiß, Herrn Dr. W. Poll und Herrn D. Dethmann für die Durchführung und Unterstützung bei diversen physikalischen Messungen, bei technischen Problemen und der ständigen Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt meinen Bürokollegen Frau Dr. Verena Breuers, Frau Dr. Cora Helmbrecht und Herrn Luca Küppers für die tolle Arbeitsatmosphäre und für die schöne gemeinsame Zeit.

Aber auch allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Instituts gilt mein Dank für das stets angenehme Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft.

Ich danke meiner Frau und meiner Familie, die mich stets unterstützt und meine Launen ertragen haben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingebracht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 17.08.2016

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'L. Belter', with a long horizontal stroke extending to the right.

(Lukas Belter)