

**Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität von
ausgewählten Silyltriaminen von Elementen der
13. Gruppe**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

René Pascal Schloots
aus Düsseldorf

Düsseldorf, Oktober 2023

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank
2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 2023

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 der Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die interessante Themenstellung, für seine unentwegte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

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

R. P. Schloots, W. Frank, *Influence of bridging ligands between polycycles containing doubly deprotonated N,N',N''-tri-tert-butyl-1-methylsilanetriamine units in dimeric spirocyclic compounds*, **2022**, 21st Conference on Inorganic Chemistry, Marburg, Germany.

Der einfachste Versuch, den man selbst gemacht hat, ist besser als der schönste, den man nur sieht.

Michael Faraday (1791 bis 1867)

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Metallorganyle der 1., 2., und 13. Gruppe: Reaktivität und Bindungssituation.....	1
1.1.1. Elementorganyle der 1. Gruppe.....	1
1.1.2. Elementorganyle der 2. Gruppe.....	2
1.1.3. Elementorganyle der 13. Gruppe.....	2
1.1.4. Bimetallische Magnesium-,at-Komplexe“	3
1.2. Deprotonierte Bis(amino)silan-Spezies als Liganden für Metallfragmente.....	4
1.3. <i>N</i> -deprotonierte Tris(amino)silandiid-/triid-Liganden in mono- und bimetalischen Hauptgruppenmetallverbindungen	9
1.3.1. Monometallische Derivate des Tris(<i>tert</i> -butylamino)methylsilans	10
1.3.2. Bimetallische Derivate des Tris(<i>tert</i> -butylamino)methylsilans.....	11
1.4. Dynamische NMR-Spektroskopie: Lineshape-Analyse als Methode zur Bestimmung von Aktivierungsparametern für intra- und intermolekulare Austauschprozesse	13
2. Zielsetzung.....	15
3. Eigene Ergebnisse Teil I: Lithierungsstufen des 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2- <i>tert</i> -butylamino-2,4,4- trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (VIII).....	16
3.1. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza- 1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexans (XI).....	16
3.1.1. Synthese.....	16
3.1.2. NMR-Spektroskopie.....	16
3.1.3. Einkristallstrukturanalyse.....	18
3.2. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza- 6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptans (1)	25
3.2.1. Synthese.....	25
3.2.2. NMR-Spektroskopie.....	25
3.2.3. Einkristallstrukturanalyse.....	27

3.3. Herstellung und Charakterisierung von 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexan — 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (1/1) (2).....	35
3.3.1. Synthese.....	35
3.3.2. Einkristallstrukturanalyse.....	35
3.4. Zusammenfassende Erläuterung zur Isolierung sowie ¹ H-NMR-spektroskopischer Vergleich der Lithierungsstufen von VIII	43
4. Eigene Ergebnisse Teil II: Dimere μ_2 -verbrückte Magnesiumderivate des 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2- <i>tert</i> -butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (VIII).....	48
4.1. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (3).....	48
4.1.1. Synthese.....	48
4.1.2. NMR-Spektroskopie.....	48
4.1.3. Einkristallstrukturanalyse.....	65
4.2. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-2,2,4,6-tetramethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (XIII).....	72
4.2.1. Synthese.....	72
4.2.2. NMR-Spektroskopie.....	72
4.2.3. Einkristallstrukturanalyse.....	74
4.3. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-chlorido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (4).....	81
4.3.1. Synthese.....	81
4.3.2. NMR-Spektroskopie.....	81
4.3.3. Einkristallstrukturanalyse.....	83
4.4. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (XIV).....	89
4.4.1. Synthese.....	89
4.4.2. Einkristallstrukturanalyse.....	89
4.5. Einfluss der verbrückenden Liganden auf die Geometrie von dimeren, polycyclischen [MeSi(NH ^t Bu)(N ^t BuAlMe ₂)(N ^t BuMg)]-Einheiten.....	98

5. Eigene Ergebnisse Teil III: Weitere Metallierung der Magnesiumderivate des 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2- <i>tert</i> -butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (VIII).....	113
5.1. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4-magnesia-7-lithiia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptans (7)	113
5.1.1. Synthese.....	113
5.1.2. NMR-Spektroskopie.....	114
5.1.3. Einkristallstrukturanalyse	119
5.2. Syntheseversuch des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4-magnesia-7-sodia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptans	127
5.3. Herstellung und Charakterisierung von [Mg ₃ Br ₄ (OH) _x O _{1-x} (OEt ₂) ₆] ^{x+} [MeSi(N ^{<i>t</i>} BuAlMe ₂)(N ^{<i>t</i>} BuMgBr) ₂ Br _x] ^{x-} (8)	130
5.3.1. Synthese.....	130
5.3.2. NMR-Spektroskopie.....	131
5.3.3. Einkristallstrukturanalyse	132
6. Zusammenfassung.....	143
7. Summary	145
8. Experimenteller Teil.....	147
8.1. Allgemeine Arbeitstechniken.....	147
8.2. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	148
8.2.1. Chemikalien aus kommerziellen Quellen.....	148
8.2.2. Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen	148
8.3. Analyseverfahren	149
8.3.1. NMR-Spektroskopie.....	149
8.3.2. Schwingungsspektroskopie	150
8.3.3. Einkristallstrukturbestimmung	150
8.4. Synthesevorschriften	152
8.4.1. Synthese und Isolierung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexans (XI)	152
8.4.2. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithiia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptans (1).....	152

8.4.3. Synthese von 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- 2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexan — 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2,2,6-trimethyl- 1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptan (1/1) (2)	153
8.4.4. Synthese von Diethylmagnesium	154
8.4.5. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-3-aza- 1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (3)	154
8.4.6. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-2,2,4,6-tetramethyl-3-aza-1,5-diazonia- 4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (XIII)	156
8.4.7. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-chlorido-2,2,4-trimethyl-3-aza- 1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (4)	156
8.4.8. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza- 1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (XIV) bzw. des Mischkristalls 5	157
8.4.9. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-butyl-2,2,4-trimethyl-3-aza- 1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (6)	157
8.4.10. Synthese des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila- 2 λ^4 -alumina- 4-magnesia-7-lithia-tricyclo[3.1.1.0 ^{3,6}]heptans (7)	158
8.4.11. Umsetzung des 1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-5-hydro-6-butyl-2,2,4-trimethyl-3-aza- 1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (6) mit Natriumhydrid	159
8.4.12. Synthese von [Mg ₃ Br ₄ (OH) _x O _{1-x} (OEt ₂) ₆] ^{x+} [MeSi(N ^t BuAlMe ₂)(N ^t BuMgBr) ₂ Br _x] ^{x-} (8)	159
9. Literaturverzeichnis	160
10. Anhang	167
10.1. Abkürzungsverzeichnis	167
10.2. Angaben zur Berechnung empirischer Bindungsordnungen	169
10.3. Anhang zu Kapitel 3	170
10.3.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen im Rahmen der Darstellung von XI und 1	170
10.3.2. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von XI	170
10.3.3. Schwingungsspektroskopie von 1	172
10.3.4. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 1	173

10.3.5. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 2	180
10.4. Anhang zu Kapitel 4.....	185
10.4.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen im Rahmen der Darstellung von 3	185
10.4.2. Ausschnitte aus NMR-Spektren von 3 bei unterschiedlichen Temperaturen für die Lineshape-Analyse.....	186
10.4.3. Schwingungsspektroskopie von 3	189
10.4.4. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 3	190
10.4.5. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von XIII	192
10.4.6. Schwingungsspektroskopie von 4	195
10.4.7. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 4	196
10.4.8. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 5	198
10.5. Anhang zu Kapitel 5.....	201
10.5.1. Schwingungsspektroskopie von 7	201
10.5.2. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 7	202
10.5.3. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 8	204

1. Einleitung

1.1. Metallorganyle der 1., 2., und 13. Gruppe: Reaktivität und Bindungssituation

Als Metallorganyle werden definatorisch, nicht ganz trennscharf^[1], Verbindungen bezeichnet, die organische Verbindungen von Metallen darstellen bzw. direkte Metall–Kohlenstoff-Bindungen aufweisen.^[2] Im Wesentlichen erscheint in diesem Zusammenhang die Trennung zwischen Verbindungen von Hauptgruppenmetallen und Übergangsmetallen hinsichtlich der Bindungscharakteristik und der damit verbundenen Reaktivität grundsätzlich sinnvoll.^[3] Gegenüber kovalenten σ - und π -Metall-Kohlenstoffbindungen mit ausgeprägtem π -Rückbindungsanteil, wie sie bei den Elementen des d-Blocks vorwiegend zu beobachten sind, ist die Chemie der Hauptgruppenmetallorganyle durch ionogene oder kovalente σ -M–C-Bindungen bestimmt, wobei die Elemente Lithium, Beryllium, Magnesium, Bor und Aluminium bzw. deren metallorganische Verbindungen aufgrund von kovalenten Mehrzentrenbindungen im Rahmen der Hauptgruppenmetallorganyle gesondert hervorzuheben sind.^[2-3] Eng mit der Bindungssituation verknüpft, ergibt sich eine hohe Reaktivität, welche in der großen Relevanz dieser Verbindungsklassen für großtechnische Anwendungen im Bereich von beispielsweise katalysierten Reaktionen^[2, 4] resultiert.

1.1.1. Elementorganyle der 1. Gruppe

Lithiumorganyle sind in der Verbindungsklasse der Alkalimetallorganyle aufgrund ihrer Bedeutung und vielfältigen Einsetzbarkeit gegenüber den metallorganischen Verbindungen der schwereren Elemente aus der 1. Gruppe hervorzuheben.^[3] Die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten dieser Reagenzien reichen von der Verwendung als Base zur Deprotonierung in der enantioselektiven Synthese^[5-8] über Applikationen als Initiatoren in anionischen Polymerisationen^[9] bis hin zur Anwendung in der Totalsynthese von komplexen Molekülen^[10] und zeigen die Vielseitigkeit dieser Verbindungsklasse.^[11] Diese Reaktivität wird dabei stark durch die Polarität der Li–C-Bindung bestimmt, wobei diese in Abgrenzung zu schweren Gruppenhomologen nicht als eindeutig ionogen beschrieben werden kann.^[2, 12-13] Vielmehr können im Falle der Lithiumorganyle kovalente Mehrzentrenbindungen beobachtet werden, die für die Ausbildung von Oligomeren im Festkörper und in Lösung sorgen. Hierbei ist der Oligomerisierungsgrad vor allem vom organischen Rest und ggf. dem verwendeten Lösungsmittel abhängig.^[2-3] Da in den meisten Fällen monomere Spezies und seltener höhere Aggregate die reagierende Spezies darstellen, kann der Oligomerisierungsgrad demnach als wesentlicher Einflussfaktor auf die Reaktivität der Lithiumorganyle gesehen werden.^[3]

1.1.2. Elementorganyle der 2. Gruppe

Unter den Erdalkalimetallorganylanen nehmen die Verbindungen des Magnesiums aufgrund leichter Zugänglichkeit und hoher Reaktivität eine Sonderstellung im Hinblick auf die Anwendung in der synthetischen Chemie ein.^[2] Besonders die Grignard-Reagenzien, erstmals bereits 1900 von V. Grignard synthetisiert^[14], werden einerseits häufig in der präparativen organischen Synthese im Labormaßstab eingesetzt^[15-16], andererseits finden diese auch in der Industrie Anwendung^[17] und sind weiterhin Gegenstand aktueller Forschung^[18-19]. In diesem Zusammenhang ist die dynamische Situation in Lösung, bekannt als Schlenk-Gleichgewicht^[20], welches unter anderem von Konzentration und eingesetztem Lösungsmittel abhängig ist, auch nach mehr als 70 Jahren nach wie vor ein Forschungsfeld.^[21-22] Dabei sind verschiedene Spezies mit unterschiedlicher Koordinationsumgebung um das Erdalkalimetall nachzuweisen, die eine komplexe Situation in Lösung erzeugen. Die Wahl des Lösungsmittels hat diesbezüglich einen großen Einfluss. Während monomere Spezies vorwiegend in Tetrahydrofuran vorliegen, können in Diethylether eher oligomere Spezies beobachtet werden.^[2] Auch die Verbrückung in diesen Oligomeren ist komplex, da je nach organischem Rest verschiedene Beiträge durch die Halogenatome geleistet werden. Während bei den Methylmagnesiumhalogeniden in Lösung sowohl Methylgruppen als auch Halogenatome beteiligt sind, kann bei entsprechenden Ethyl- oder Phenyl-Verbindungen vorwiegend von der Oligomerisierung durch die Halogenatome ausgegangen werden.^[23] Auch im Festkörper verschiedener Grignard-Reagenzien werden dimere und oligomere Magnesiumspezies durch verbrückende Halogenatome ausgebildet.^[24-25] In diesem Zusammenhang sind verbrückende organische Reste, wie Methylgruppen, zwischen zwei Metallatomen und die damit verbundene Ausbildung von Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindungen zwar besonders bei prototypischen Elementverbindungen der 13. Gruppe untersucht worden, können aber auch in Verbindungen der zweiten Gruppe beobachtet werden.^[26-30] Aus diesem Grund soll im folgenden Kapitel beispielhaft auf die Ansätze zur Interpretation von Mehrzentrenbindungen in einer prototypischen Verbindung der 13. Gruppe genauer eingegangen werden.

1.1.3. Elementorganyle der 13. Gruppe

Aus der 13. Gruppe des Periodensystems sind zwar die Organyle und Hydride des Bors aufgrund von strukturchemischer Relevanz^[31-34] und besonderen Bindungseigenschaften^[35-37] sowie präparativer Einsetzbarkeit^[38-41] hervorzuheben, jedoch im Vergleich mit den Aluminiumorganylanen als Reagenzien und Präkursoren in verschiedenen großtechnischen Syntheseverfahren^[42-44] im industriellen Maßstab eher von geringerer Bedeutung.^[2] Darüber hinaus sind Aluminiumorganyle, wie Trimethylaluminium trotz der langen Bekanntheit dieser Verbindung^[45] sowie Charakterisierung mittels Röntgen-^[46-47] und Neutronenbeugungsexperimenten^[48] als auch computerchemischen^[49-51] Untersuchungen nach wie vor Gegenstand aktuellerer Forschung^[52-53]. Vor diesem Hintergrund wird die Bindungssituation zwischen den Metallatomen und den verbrückenden Methylgruppen in den dimeren Moleküleinheiten weiterhin diskutiert, wobei Deutungen unter Verwendung von Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindungen mit der Beteiligung sp³-hybridisierter Aluminiumatome der Interpretation im Sinne einer Zwei-Elektronen-

Vier-Zentrenbindung durch sp^2 -hybridisierte Metallatome gegenübergestellt werden.^[2, 52, 54] Die Bestimmung korrekter Wasserstoffatompositionen auf Basis von Einkristallröntgenbeugungsdaten ist daneben ein weiteres Feld, welches ebenfalls Beobachtung findet. Grundsätzlich sind in diesem Zusammenhang drei mögliche Orientierungen der brückenständigen Wasserstoffatome denkbar (s. Abbildung 1). Nachdem zunächst die Beteiligung der Wasserstoffatome in den verbrückenden Einheiten im Sinne einer agostischen $Al\cdots H-C$ -Wechselwirkung^[55-57] (s. Abbildung 1 A) angenommen wurde, konnte diese Vorstellung im Zuge weiterer Untersuchungen widerlegt und Orientierungen, bei denen die Wasserstoffatome nicht direkt an der Wechselwirkung mit den Metallatomen beteiligt sind^[58] (vgl. Abbildung 1 B und C) mit verschiedenen Methoden^[47-50, 52, 59], validiert werden. Diesbezüglich ist jedoch auf die bereits durch NMR-Untersuchungen^[60] ermittelte Rotation der Methylgruppen hinzuweisen, welche die Bestimmung der Wasserstoffatompositionen erschwert.^[52]

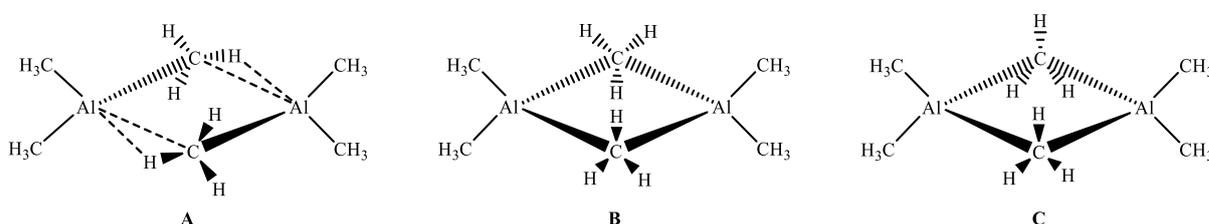


Abbildung 1: Mögliche Orientierungen der Wasserstoffatome der verbrückenden Methylgruppen im Hexamethyldialuminium, wobei A eine frühere, bereits widerlegte Modellvorstellung zeigt.

1.1.4. Bimetallische Magnesium-,at-Komplexe“

Als Magnesium-at-Komplexe können metallorganische Verbindungen des Typs $M_xMg_yR_z$ (M = Metall der 1., 2. oder 13. Gruppe) bezeichnet werden.^[2] Vergleichend mit in den vorangegangenen Kapiteln erwähnten Metallorganen bildet diese Verbindungsklasse das „Bindeglied“ zwischen metallorganischen Verbindungen sowohl der Alkali- und der Erdalkalimetalle als auch der Triaie. In diesem Zusammenhang können Bindungssituationen wie die Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung, welche in Kapitel 1.1.3. bereits aufgeführt wurde, auch auf mehrkernige gemischtmetallische Verbindungen ausgeweitet bzw. auch zwischen verschiedenen Metallen beobachtet werden. Beispielhaft konnte neben dem bereits 1951 von Wittig *et al.*^[61] synthetisierten Bis[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium]-[di- μ -phenyl-bis(diphenylmagnesi)], welches mittels Einkristallröntgendiffraktometrie einige Jahre später untersucht wurde^[62], auch das entsprechende, durch Methylgruppen verbrückte Derivat^[63] hergestellt und strukturanalytisch charakterisiert werden (s. Abbildung 2). In diesen Verbindungen wird eine Stabilisierung einerseits durch Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindungen zwischen den Erdalkalimetallatomen selbst, andererseits jedoch auch durch vergleichbare Wechselwirkungen zwischen den Lithium- und Magnesiumatomen erreicht. Aus der 13. Gruppe ist besonders das Octamethyldialuminiummonomagnesium^[64] (s. Abbildung 3) hervorzuheben, welches prototypische Mehrzentrenbindungen zwischen den Aluminiumatomen und dem Magnesiumatom über verbrückende Methylgruppen aufweist.

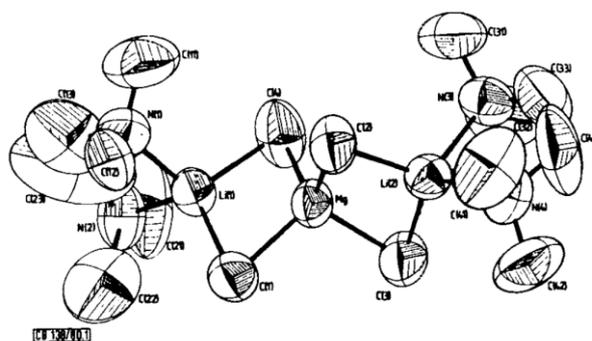


Abbildung 2: Molekularstellung von Bis[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)-lithium]-tetra- μ -methylmagnesiats^[63] (entnommen aus Greiser *et al.*^[63]).

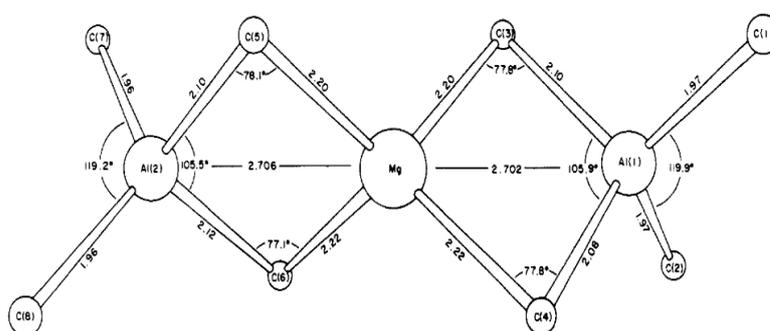


Abbildung 3: Molekularstellung von Octamethyldialuminiummonomagnesium^[64] (entnommen aus Atwood *et al.*^[64]).

1.2. Deprotonierte Bis(amino)silan-Spezies als Liganden für Metallfragmente

Bis(amino)silane können durch Umsetzung mit Elementorganyle oder Elementhalogeniden ggf. in mehrstufigen Reaktionen unter formaler Bildung von *N*-deprotonierten Bis(amino)silandiid-Liganden als deprotonierte Form zur Koordination von zahlreichen (Halb-)^[65], Metall^[66-70] sowie Nichtmetallfragmenten^[71-77] eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang werden entweder bei Laborbedingungen in der Regel gasförmige Produkte oder in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Metallsalze gebildet, welche in beiden Fällen aus dem Gleichgewicht entfernt werden und die Triebkraft der Reaktion erhöhen. Neben Molekülen, die als zentrale Baueinheit einen viergliedrigen Heterocyclen besitzen (vgl. Abbildung 4 A bis D), wurde in der Literatur ebenfalls über spirocyclische Verbindungen berichtet (vgl. Abbildung 4 E). Vorwiegend sind in diesem Zusammenhang Ringschlussreaktionen mit (Halb-) Metallen in den Oxidationsstufen +II, +III oder +IV der 13. bis 15. Gruppe des Periodensystems literaturbekannt. Die Anzahl der Verbindungen mit Elementen aus der 2. Gruppe bzw. des d-Blocks fällt hingegen geringer aus (vgl. Abbildung 4).

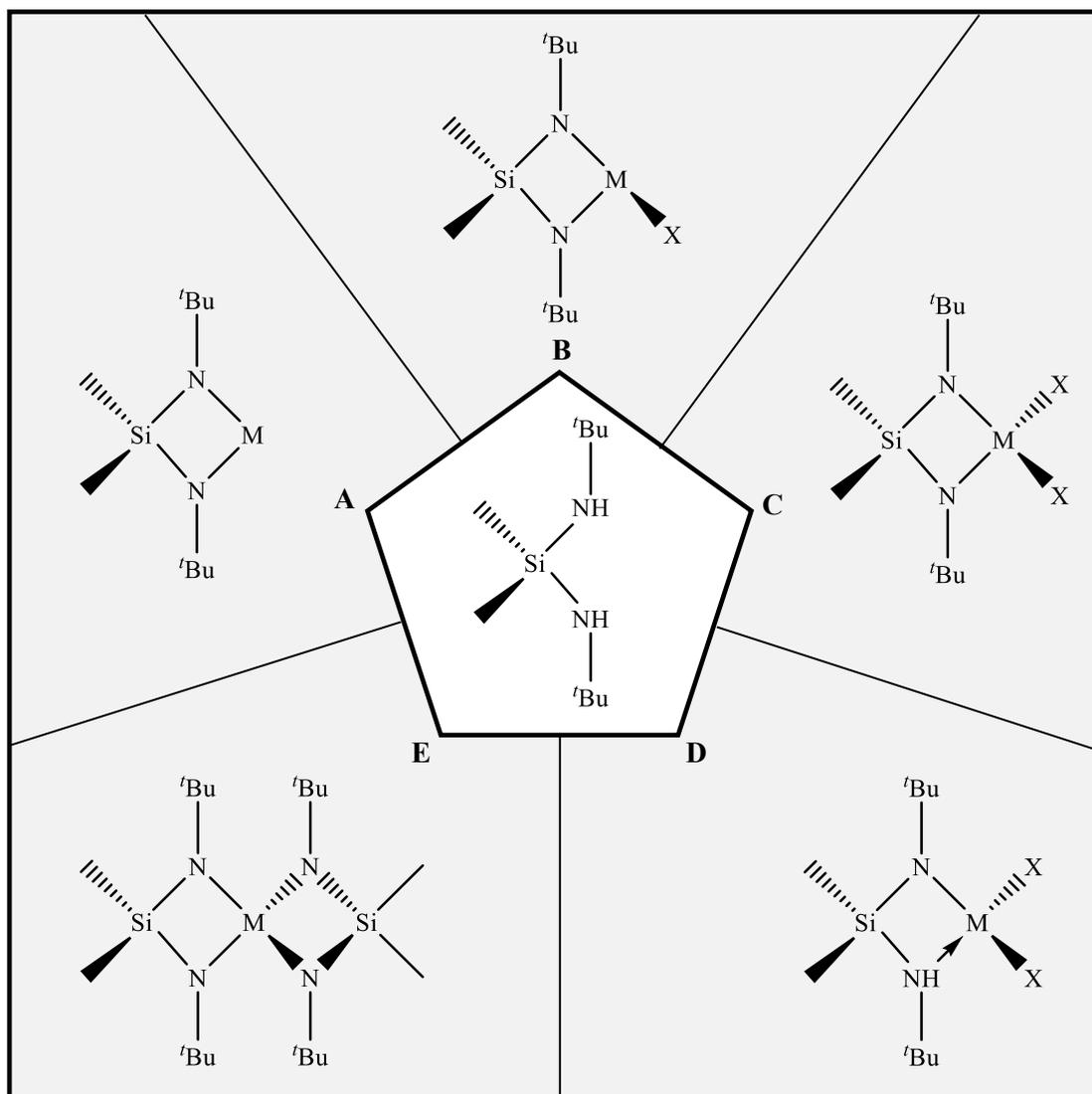
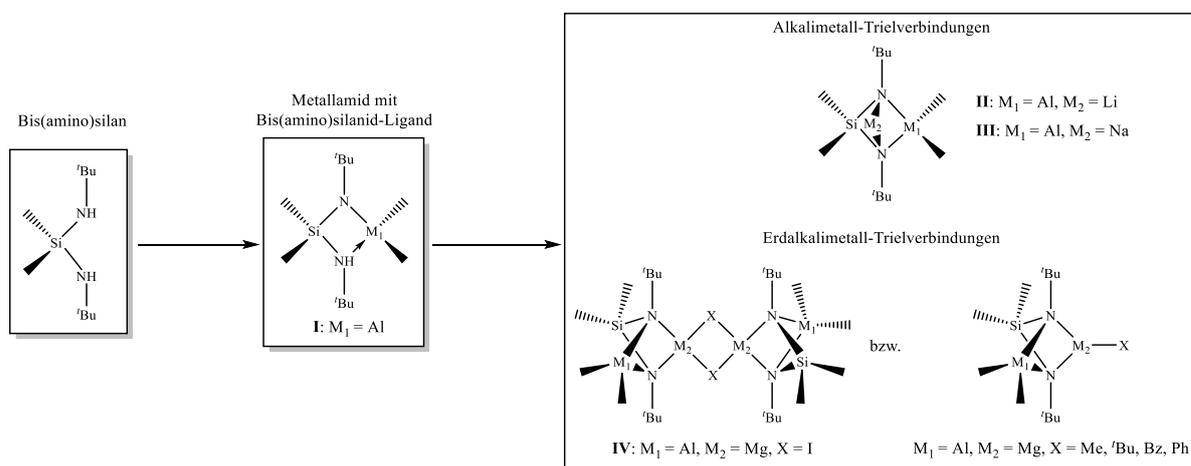


Abbildung 4: Ausgewählte Koordinationsumgebungen verschiedener (Halb-)Metalle, welche durch einen Silanid- bzw. Silandiid-Liganden als *N*-deprotonierte Formen des Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilans koordiniert werden.

- A)** $M = \text{Mg} \leftarrow \text{THF}^{[69-70]}$, $\text{Ge}^{[67]}$, $\text{Sn}^{[66]}$, $\text{Pb}^{[67]}$
- B)** $X = \text{Me}$; $M = \text{B}^{[78]}$, $\text{Al}^{[68]}$, $\text{Ga}^{[79]}$, $\text{In}^{[68]}$
 $X = \text{Cl}$; $M = \text{Ga}^{[79]}$, $\text{As}^{[65]}$, $\text{Sb}^{[65]}$, $\text{Bi}^{[65]}$
- C)** $X = \text{Cl}$; $M = \text{Ti}^{[80]}$, $\text{Ge}^{[81]}$, $\text{Sn}^{[66]}$
 $X = \text{Br}$, I ; $M = \text{Ge}^{[81]}$
- D)** $X = \text{Me}$; $M = \text{B}^{[68]}$, $\text{Al}^{[68]}$, $\text{Ga}^{[68]}$, $\text{In}^{[68]}$, $\text{Tl}^{[68]}$
 $X = \text{Cl}$; $M = \text{B}^{[68]}$, $\text{Al}^{[68, 82-83]}$, $\text{Ga}^{[68]}$, $\text{In}^{[68]}$
- E)** $M = \text{Ti}^{[84-85]}$, $\text{V}^{[86]}$, $\text{Zr}^{[85]}$, $\text{Sn}^{[66]}$, $\text{Hf}^{[86]}$

Darüber hinaus kann der *N*-deprotonierte Bis(amino)silandiid-Ligand auch zur Koordination von verschiedenen Metallatomen unter Bildung bicyclischer Verbindungen eingesetzt werden. Dazu wird eine zweistufige Reaktion durchgeführt, bei der im ersten Schritt der *N*-deprotonierte Bis(amino)silanid-Ligand zur Koordination eines Metalls genutzt wird. In dem angeschlossenen Reaktionsschritt kann das verbliebene stickstoffgebundene Wasserstoffatom ebenfalls abgespalten und der *N*-deprotonierte Bis(amino)silandiid-Ligand erhalten werden (s. Schema 1).



Schema 1: Syntheseroute zu Darstellung bimettischer Amide mit *N*-deprotonierten Bis(amino)silandiid-Liganden.^[68, 70, 73, 82, 87]

Derartige bimettische Verbindungen sind hervorzuheben, da die in der Literatur beschriebenen Verbindungen Metalle aus unterschiedlichen Gruppen des Periodensystems enthalten und sich aus den unterschiedlichen Eigenschaften der Metalle verschiedene Bindungssituationen innerhalb der bicyclischen Verbindungen ergeben. Unter den literaturbekanntesten Verbindungen dieser Klasse finden sich zwei Monomere.^[70, 73, 82, 87] In beiden Fällen gelang die Bestimmung der Kristallstruktur einige Jahre nach der ersten Erwähnung in der Literatur.^[73, 87] Im Falle des Lithiumamids II^[70, 73] konnte die verzerrte, trigonale Bipyramide, bestehend aus dem Silicium-, den beiden Stickstoff- sowie den beiden Metallatomen bereits 1987 postuliert^[70] und fast 25 Jahre später bestätigt^[73] werden (s. Abbildung 5). Eine vergleichbare Entwicklung kann auch im Falle des schwereren natriumhaltigen Homologs festgestellt werden (s. Abbildung 6).^[70, 82, 87]

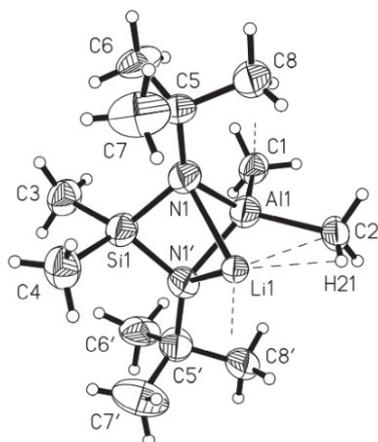


Abbildung 5: Moleküldarstellung von **II**^[70, 73] (entnommen aus Dissertationsschrift^[73]).

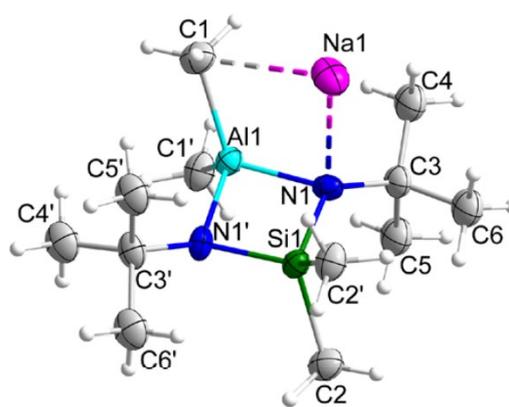


Abbildung 6: Moleküldarstellung von **III**^[70, 82, 87] (entnommen aus Dissertationsschrift^[87]).

Neben intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallatomen und dem chelatisierend wirkenden Ligandensystem bzw. den Methylgruppen des Aluminiumatoms werden bei diesen Verbindungen ebenfalls starke intermolekulare Wechselwirkungen durch das Alkalimetall und die oben genannten Methylgruppen aufgebaut, sodass im Festkörper eine supramolekulare Strangstruktur ausgebildet wird (s. Abbildung 7).

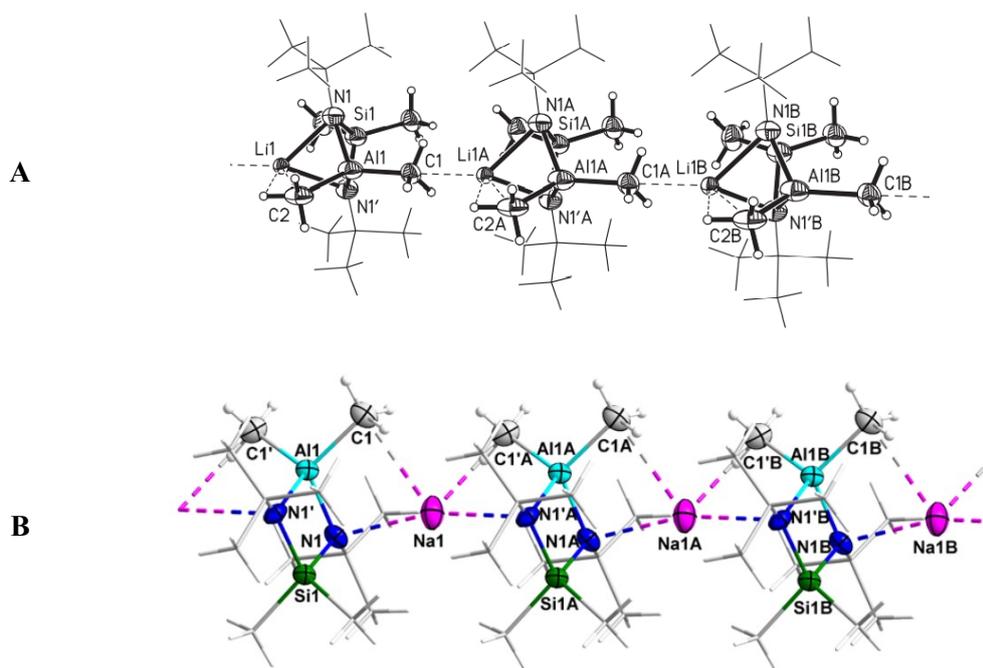


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **II**^[70, 73] (**A**) (entnommen aus Dissertationsschrift^[73]) und **III**^[70, 82, 87] (**B**) (entnommen aus Dissertationsschrift^[87]).

Darüber hinaus konnten ausgehend von **II**^[70, 73] auch Lösungsmitteladdukte synthetisiert und zum Teil röntgenographisch untersucht werden. In diesen koordinieren Tetrahydrofuran-Moleküle das Lithiumatom, wobei unterschiedliche THF-Gehalte denkbar sind (s. Abbildung 8).

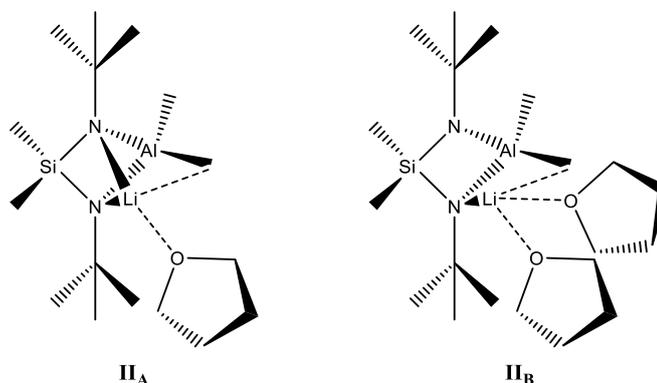


Abbildung 8: Molekülstrukturen der Tetrahydrofuran-Addukte von **II**^[70, 73] (in Anlehnung an Dissertationsschrift^[73]).

Während die Kristallstruktur des doppelt mit THF abgesättigten Solvats (s. Abbildung 8 **II**_B^[73]) aufgeklärt werden konnte, ist die Verbindung mit nur einem koordinierenden THF-Molekül (s. Abbildung 8 **II**_A^[73]) ausschließlich NMR- und schwingungsspektroskopisch untersucht.^[73] In beiden Fällen sind in Lösung intermolekulare Austauschreaktionen des Lithiumions zu beobachten. Mittels verschiedener ¹H-NMR-Experimente über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich konnten intramolekulare Austauschprozesse, die ebenfalls zu einer Vereinfachung des Spektrums bei höheren Temperaturen führen würden, ausgeschlossen werden. Auch der THF-Gehalt der Verbindungen beeinflusst den intermolekularen Austausch des Li⁺-Kations. Im Zuge eines Vergleichs konnte einerseits festgestellt werden, dass durch die Koordination eines weiteren Tetrahydrofuranmoleküls gegenüber **II**_A^[73], die Bindung zwischen Kation und dem Gerüst, welches als formales Anion betrachtet werden kann, geschwächt wird. In beiden Fällen konnten aus den NMR-Daten die Aktivierungsparameter für den Austauschprozess bestimmt werden.^[73]

Neben den oben genannten Alkalimetalldiazasilaluminaten sind in der Literatur auch entsprechende Erdalkalimetallverbindungen aufgeführt. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt durch die Umsetzung der aluminiumhaltigen Vorstufe **I**^[68] (s. Schema 1) mit Magnesiumorganylen wie beispielsweise Diphenylmagnesium oder Methylmagnesiumiodid in Diethylether. Während für Verbindungen, in denen das Magnesiumatom einen organischen Rest trägt, zugänglich durch die Umsetzungen von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutan (**I**^[68]) mit Dialkyl- bzw. Diarylmagnesium, auf Basis einer Molmassenbestimmung ausschließlich monomere Spezies in Lösung beobachtet werden, erfolgt bei **IV**^[70, 82] (s. Abbildung 9) die Bildung von dimeren Moleküleinheiten. Die Aufklärung der Kristallstruktur gelang dabei nur bei letztgenannter Verbindung (**IV**^[70, 82]). Die Ergebnisse des durchgeführten Röntgenbeugungsexperiments belegen die Bildung von Dimeren auch im Festkörper. Dabei werden zwei der durch den *N*-deprotonierten Bis(amino)silandiid-

Liganden und die Metallatome aufgespannten Ringsysteme über brückenständige Halogenatome miteinander verbunden. Das Gerüst kann ebenfalls als eine Art spirocyclisches System verstanden werden, bei dem die Magnesiumatome als Anknüpfungspunkte und somit als Spiroatome dienen. In diesem Zuge wird aufgrund des relativ kurzen Abstands zwischen einer der Methylgruppen am Aluminiumatom und dem Erdalkalimetallatom auch von schwach bindenden Wechselwirkungen gesprochen, die sich aus der Notwendigkeit der elektronischen Absättigung des Magnesiumatoms ergeben. Der Mg–C4-Abstand ist zwar kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome, jedoch ist dieser im Vergleich mit dem aus Kapitel 1.1.4. bereits bekannten Octamethyldialuminiummonomagnesium^[64] (s. Abbildung 3) von der typischen Bindungslänge einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung durch eine Methylbrücke zwischen einem Aluminium- und einem Magnesiumatom weit entfernt (s. Abbildung 9).

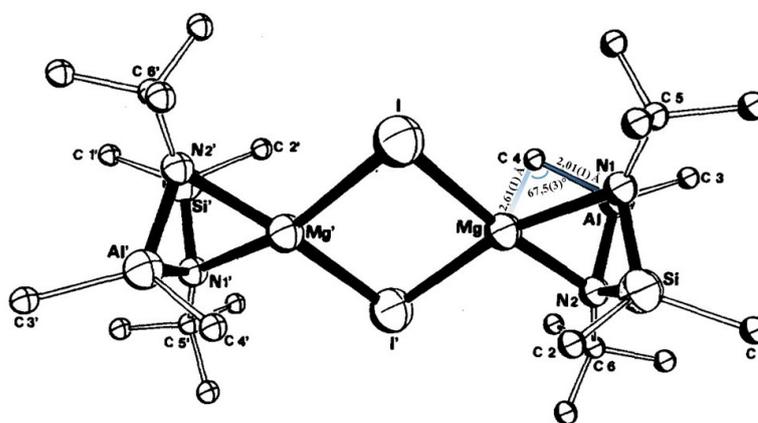


Abbildung 9: Moleküldarstellung von IV^[70, 82] (in Anlehnung an Veith *et al.*^[70]). Relevante Wechselwirkungen sind farbig hervorgehoben und dienen dem Vergleich mit Abbildung 3.

1.3. *N*-deprotonierte Tris(amino)silandiid-/triid-Liganden in mono- und bimetallichen Hauptgruppenmetallverbindungen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel bereits auf die Relevanz der Bis(amino)silane und ihrer deprotonierten Formen als Chelatliganden für Hauptgruppenmetallfragmente eingegangen wurde, soll im Folgenden der Stand der Forschung zu deprotonierten Tris(amino)silanen, welche durch die höhere Zähigkeit eine vielfältigere Einsetzbarkeit als Liganden ermöglichen, dargelegt werden. Wie bei den Bis(amino)silanen ergibt sich zwar die Möglichkeit zur Variation des Substituenten am Silicium- bzw. der Alkyl- oder Arylreste an den Stickstoffatomen, jedoch sind in der Literatur im Wesentlichen Verbindungen des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans^[88-90] aufgeführt, da sich die Kombination von Si-Methyl- und *N-tert*-Butyl-Substituenten bei den Arbeiten an Bis(amino)silanen anscheinend als besonders geeignet erwiesen hat. Aus diesem Grund wird im Folgenden vorwiegend auf Verbindungen dieses Ligandengerüsts eingegangen.

1.3.1. Monometallische Derivate des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans

In der Literatur^[89-90] wird bereits über monometallische Derivate des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans^[88-90] mit Elementen der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems berichtet. Durch die Umsetzung des Tris(amino)silans mit drei Äquivalenten *n*-Butyllithium kann die polycyclische, käfigartig aufgebaute Verbindung **V**^[89-90] erhalten werden, welche sich als dimere Molekülverbindung beschreiben lässt (s. Abbildung 10). Diese Käfigstruktur kann ebenfalls für vergleichbare Verbindungen mit abgewandeltem Alkylrest (2-Methyl-2-butyl-Rest) an den Stickstoffatomen beobachtet werden (s. Abbildung 11).^[91]

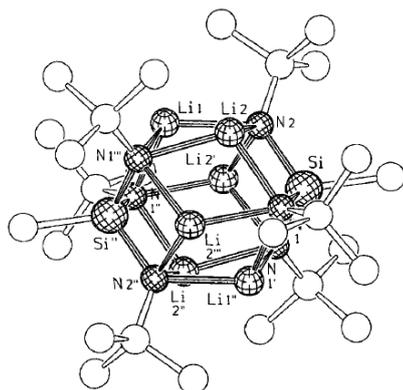


Abbildung 10: Moleküldarstellung des Trilithiumtriamidsalzes des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans (**V**^[89-90]) (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

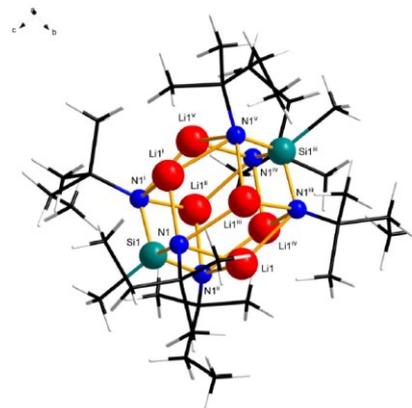


Abbildung 11: Moleküldarstellung des Trilithiumtriamidsalzes des Tris(2-methyl-2-butylamino)methylsilans^[91] (entnommen aus Abschlussarbeit^[91]).

Auch aus der zweiten Gruppe des Periodensystems sind derartige monometallische Verbindungen bekannt, wobei sich dies ausschließlich auf Derivate des Magnesiums beschränkt. Während die Umsetzung des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans^[88-90] mit einem Überschuss Methylmagnesiumiodid in einem Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisch zur Bildung des Salzes **VI**^[89-90] (s. Abbildung 12) führt, kann **V**^[89-90] als Ausgangsverbindung für die Synthese von **VII**^[89-90] (s. Abbildung 13) im Sinne eines Metall-Metall-Austauschs eingesetzt werden. Charakteristisch für diese Verbindungen ist der *sec*-norbicanartige Aufbau. In diesem sind alle Erdalkalimetallatome jeweils chelatisierend von den Stickstoffatomen des Ligandengerüsts umgeben. Im Zuge dessen ist zu erwähnen, dass bei der ionisch aufgebauten Verbindung **VI**^[89-90] die Koordinationssphäre der Magnesiumatome Mg1 und Mg2 in dem komplexen Anion aufgrund fehlender Möglichkeit zur Dimerisierung durch ein verbrückendes Element abgesättigt wird. Die Struktur des Anions ist demnach als neutraler THF-kordinierter MeSi(*N*^tBu)₃(MgI)₃-Polycyclus und dem CH₃⁻-Carbanion zu verstehen (s. Abbildung 12). Das Carbanion ist teilweise ebenfalls durch ein Iodidion ersetzt.^[89-90] Das Kation in **VI**^[89-90] ist ein durch fünf THF-Moleküle solvatisiertes MgI⁺-Fragment.

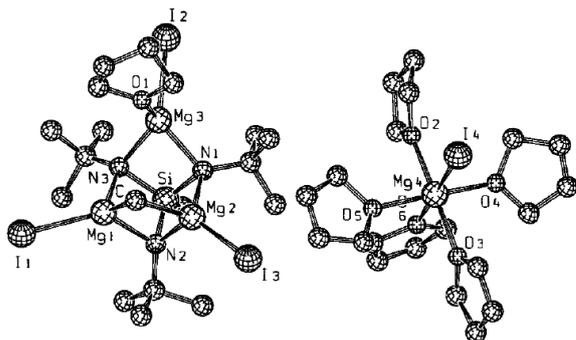


Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **VI**^[89-90] (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

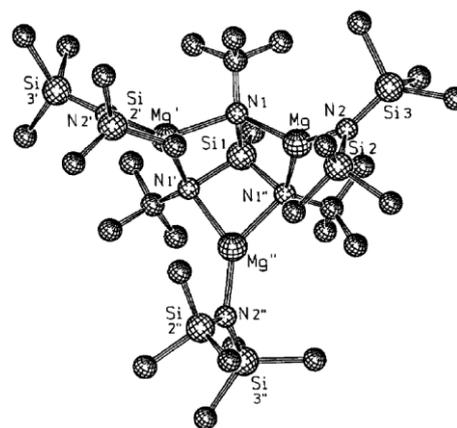
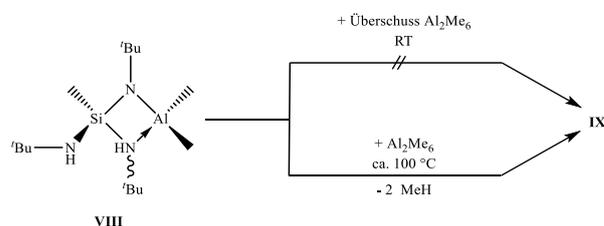


Abbildung 13: Moleküldarstellung von **VII**^[89-90] (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

Aus der 13. Gruppe kann eine vergleichbare *seco*-norcubanartig aufgebaute Verbindung durch Umsetzung des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans^[88-90] mit einem Überschuss Trimethylaluminium erhalten werden. Dabei ist die Umsetzung zu **IX**^[89-90] (s. Abbildung 14) ausschließlich zu beobachten, wenn die Aktivierungsbarriere durch Refluxieren in Toluol überwunden wird. Andernfalls kommt die Reaktion bei Raumtemperatur nach der Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung des Aluminiummonoamids **VIII**^[89-90] ($\text{MeSi}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)$) zum Erliegen (vgl. Schema 2).



Schema 2: Übersicht über denkbare Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **IX**^[89-90] (die unterschiedlichen Strukturisomere von **VIII**^[89-90] sind nicht dargestellt).

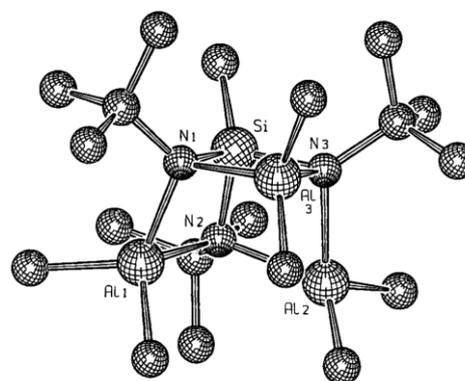


Abbildung 14: Moleküldarstellung von **IX**^[89-90] (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

1.3.2. Bimetallische Derivate des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans

Ähnlich wie bei den Bis(amino)silanen können in einer zweistufigen Reaktion unter formaler doppelter Deprotonierung des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans^[88-90] cyclische Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Metallfragmenten erhalten werden (vgl. Schema 1).

Aus der Gruppe der Alkalimetalle wurde unter anderem über die Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit Natriumhydrid berichtet. Die Strukturbestimmung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie konnte in

diesem Zusammenhang ebenfalls durchgeführt werden, wobei ein sechsatomiger Bicyclus, bestehend aus dem Silicium-, den drei Stickstoffatomen, dem Aluminium- und dem Natriumatom als wesentliches Strukturmerkmal zu erkennen ist (**X**^[89-90]) (s. Abbildung 15). Ähnlich wie bei **II**^[70, 73] und **III**^[70, 82, 87] wird der Festkörper besonders durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Alkalimetallatom und einer am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppe bestimmt, wobei diese in **X**^[89-90] verglichen mit M–C-Wechselwirkungen in prototypischen Alkalimetallorganen, wie Methyl-^[92-94] oder Ethylnatrium^[95], deutlich schwächer ausfallen.^[89-90] Obwohl Versuche zur Darstellung eines vergleichbaren Lithiumderivats bereits 1988 unternommen wurden^[89], gelang die Synthese der Verbindung **XI**^[96] (s. Abbildung 16) erst ca. 30 Jahre später. Im Zuge dessen konnte ausschließlich der Aufbau des Festkörpers mittels röntgenographischer Methoden untersucht werden. Demgegenüber berichtete A. Spaniol^[89] jedoch im Zuge seiner Arbeiten zu den Lithiierungsstufen des Aluminiummonoamids **VIII**^[89-90] bereits über die vollständige Metallierung der Stickstoffatome in **VIII**^[89-90] durch den Einsatz von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium. Da Einkristalle dieser Verbindung zum damaligen Zeitpunkt jedoch noch nicht zugänglich waren, ist die Festkörperstruktur dieser Verbindung weiterhin ungeklärt.

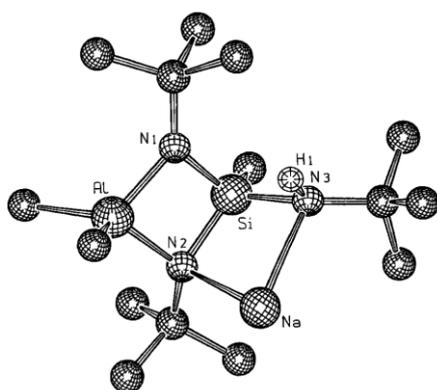


Abbildung 15: Moleküldarstellung von **X**^[89-90] (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

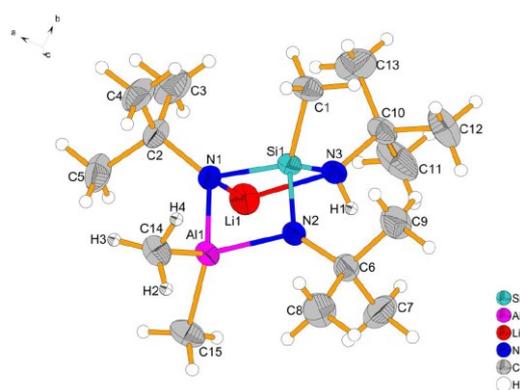


Abbildung 16: Moleküldarstellung von **XI**^[96] (entnommen aus Abschlussarbeit^[96]).

Neben den bereits aufgeführten Reaktionen mit Metallierungsreagenzien der 1. Gruppe konnten durch die Umsetzung mit Metallorganen der Erdalkalimetalle, wie Diethylmagnesium oder Methylmagnesiumiodid in Diethylether, auch Metallfragmente der 2. Gruppe eingeführt werden. In diesen Fällen werden ausschließlich dimere Spezies erhalten, was durch die Wertigkeit des Metalls sowie die unzureichende koordinative Absättigung im Falle monomerer Einheiten begründet werden kann. Neben Verbindung **XII**^[89-90] mit verbrückenden Iodatomen (s. Abbildung 17), welche im Hinblick auf intramolekulare Wechselwirkungen eine ähnliche Charakteristik wie **IV**^[70, 82] aufweist, ist auch eine Verbindung **XIII**^[89-90] mit verbrückenden Methylgruppen (s. Abbildung 18) über die Umsetzung mit Diethylmagnesium zugänglich. In diesem Fall kann eine Zwischenstufe mit an dem Magnesiumatom gebundenen Ethylgruppen ausschließlich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Offenbar führt der Austausch von Organylresten an den Metallatomen zur Bildung von **XIII**^[89-90]. Derartige

Austauschphänomene sind bereits in der Literatur beschrieben.^[70] Aus dieser Gruppe von Verbindungen konnte ebenfalls ein bromhaltiges Derivat (**XIV**^[96]) synthetisiert und ein vorläufiges Festkörperstrukturmodell entwickelt werden, wobei ein mit **XII**^[89-90] vergleichbares Strukturmotiv beobachtet werden kann.^[96] Beim Vergleich dieser Verbindungen können starke Geometrieunterschiede des Gerüsts in Abhängigkeit von der verbrückenden Einheit beobachtet werden.^[89] Diese könnten auf elektronische Effekte, die sich aus der stärkeren Elektronegativität der Halogene gegenüber einer Methylgruppe ergeben, zurückzuführen sein.

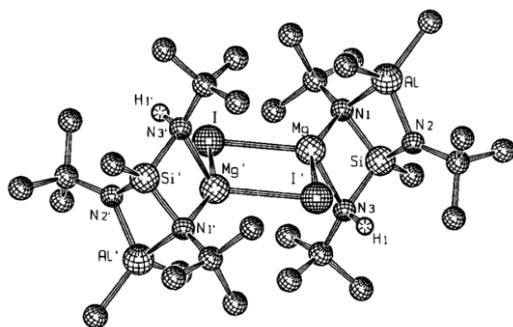


Abbildung 17: Moleküldarstellung von **XII**^[89-90] (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

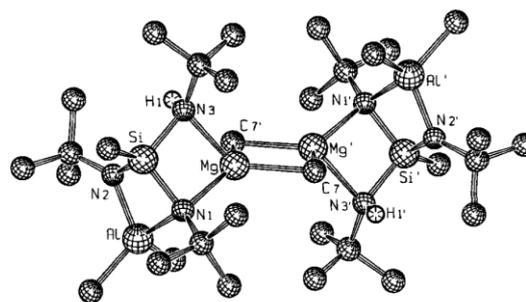
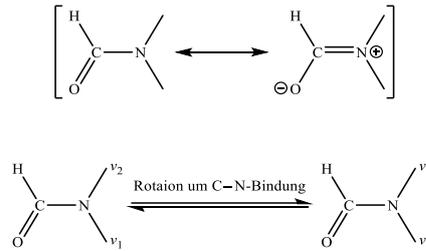


Abbildung 18: Moleküldarstellung von **XIII**^[89-90] (entnommen aus Veith *et al.*^[90]).

1.4. Dynamische NMR-Spektroskopie: Lineshape-Analyse als Methode zur Bestimmung von Aktivierungsparametern für intra- und intermolekulare Austauschprozesse

Die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie ist seit ihrer Entwicklung zu einer der wichtigsten Analysemethoden sowie Methode zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen geworden und wird nach wie vor weiterentwickelt.^[97] Darüber hinaus können mit dieser Methode inter- und intramolekulare Austauschprozesse in Lösung untersucht werden. Für intramolekulare Prozesse kann das Verhalten von Dimethylformamid als Lehrbuchbeispiel^[97-98] herangezogen werden: Bei Raumtemperatur werden für die beiden Methylgruppen getrennte Signale beobachtet, welche sich bei Temperaturen oberhalb von 120 °C zu einem Singulett vereinigen. In diesem Fall können die beiden Methylgruppen nicht mehr unterschieden werden. Die Temperatur, ab der die einzelnen Signale nicht mehr voneinander unterschieden werden können, wird als Koaleszenztemperatur (T_c) bezeichnet. Die Ursache für dieses Verhalten und die Veränderung des Spektrums bei steigender Temperatur wird in dem partiellen Doppelbindungscharakter der C–N-Bindung des DMF-Moleküls gesehen, wobei die Frequenz der Rotation um diese Bindungsachse erst bei höheren Temperaturen so weit zunimmt, dass die Resonanzsignale der Methylgruppen nicht mehr getrennt detektiert werden können (s. Schema 3).



Schema 3: Übersicht über mesomere Grenzstrukturen des Dimethylformamidmoleküls (oben) sowie mögliche Zustände, die sich aus der Rotation um die C–N-Bindung ergeben (unten) (in Anlehnung an H. Günther^[97]).

Demzufolge wird die Linienform des Signals unter anderem durch den Austauschprozess beeinflusst. Durch eine Linienformanalyse der Spektren über einen weiten Temperaturbereich können im Anschluss mittels Computerprogrammen Geschwindigkeitskonstanten für derartige Prozesse bestimmt werden. Dazu wird das Spektrum vollständig simuliert, möglichst gut an das gemessene Spektrum angepasst und bestimmt, inwiefern die Verbreiterung des Signals durch den Austauschprozess oder durch intrinsische Effekte, wie beispielsweise die veränderte Viskosität der Lösung bei den unterschiedlichen Temperaturen, beeinflusst wird. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k steht dabei im direkten Zusammenhang mit der Verweildauer τ_1 in einem Zustand.

$$k = \frac{1}{\tau_1} [\text{s}^{-1}] \quad (1)$$

Bei der Koaleszenztemperatur ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante auch ohne eine Analyse der Linienform möglich. Diese kann mit der folgenden Formel näherungsweise bestimmt werden.

$$k_C = 2,22 \times \Delta\nu [\text{s}^{-1}] \quad (2)$$

Die Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ist über die Eyring-Gleichung möglich.

$$\Delta G^\ddagger = R \times T_C \left(22,96 + \ln \frac{T_C}{\Delta\nu} \right) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (3)$$

Darüber hinaus können die Entropieänderung ΔS^\ddagger über den Ordinatenabschnitt und die Enthalpieänderung ΔH^\ddagger über die Steigung einer linearen graphischen Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ ermittelt werden.

$$\ln \frac{k}{T} = 23,76 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \times \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad (4)$$

Auch die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A sowie des Frequenzfaktors A wird durch eine graphische Auftragung ermöglicht. Dazu wird $\ln(k)$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Steigung und der y-Achsenabschnitt können im Anschluss dazu verwendet werden, um nach der Arrhenius-Gleichung die oben genannten Parameter zu bestimmen.

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad (5)$$

2. Zielsetzung

Aufbauend auf dem in Kapitel 1.3. dargelegten Stand der Forschung zu deprotonierten Tris(amino)silan-Spezies als Liganden für Metallfragmente der 1., 2. und 13. Gruppe des Periodensystems sollen in dieser Arbeit unter anderem die Lithiierungsstufen des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (**VIII**^[89-90]) genauer untersucht und charakterisiert werden. In diesem Zuge ist die Kristallisation und einkristalldiffraktometrische Untersuchung der bereits von A. Spaniol^[89] erwähnten, aus der doppelten Deprotonierung mit *n*-Butyllithium erhaltenen Verbindung, als vorrangiges Ziel zu definieren. Vergleichende Betrachtungen, bei denen Verwandtschaftsbeziehungen zwischen beiden Lithiierungsstufen herausgearbeitet werden sollen, bieten darüber hinaus die Möglichkeit, ein tiefergehendes Verständnis für den Aufbau dieser Verbindungsklassen im Festkörper zu gewinnen.

Darüber hinaus soll durch die Synthese und Kristallstrukturbestimmung weiterer dimerer, spirocyclischer Verbindungen des Typs $[\text{MeSi}(\text{NH}'\text{Bu})(\text{N}'\text{BuAlMe}_2)\text{N}'\text{BuMgX}]_2$ mit μ_2 -verbrückenden Halogenido- oder Organylliganden zwischen den Mg-Atomen der Einfluss dieser Einheiten auf die Geometrie des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Rückgrads untersucht werden. Im Zuge dessen sollen NMR-spektroskopische Messungen weiterführende Erkenntnisse zu dynamischen Prozessen dieser Verbindungsklasse in Lösung geben.

Neben den dargelegten Syntheseaspekten bietet die Neubestimmung der Kristallstruktur von **XIII**^[89-90] zur Verfeinerung von Wasserstoffatompositionen der brückenständigen Methylgruppen ein weiteres Feld, welches in dieser Arbeit abgedeckt werden soll.

Da in den zuvor genannten Verbindungen die koordinative Absättigung der Magnesiumatome durch Dimerisierung erreicht wird, ist weiterführend zu überprüfen, ob durch den Einbau einer weiteren Mg–X-Einheit ggf. verbrückende carbanionische Fragmente (vgl. **VI**^[89-90]) die Koordinationsumgebung des Erdalkalimetallatoms vervollständigen oder die bei Verbindung **XII**^[89-90] bereits angedeutete Mg \cdots Me–Al-Wechselwirkung in Richtung der prototypischen Bindungssituation im Octamethyldialuminiummonomagnesium^[64] weiter verstärkt wird.

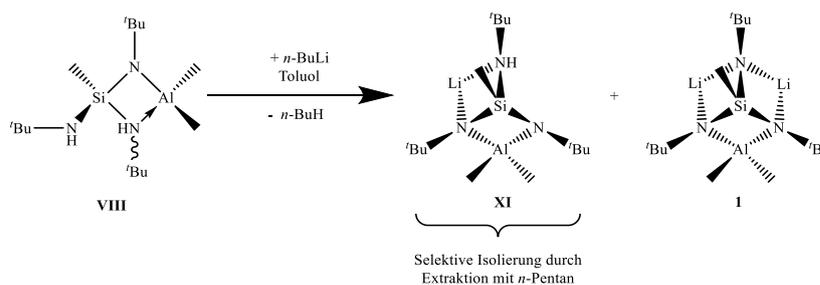
Da deprotonierte Formen des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans^[88-90] bereits erfolgreich zur Koordination von drei gleichen Metallfragmenten (vgl. **V** bis **VII** und **IX**)^[89-90] sowie zwei unterschiedlichen Metallfragmenten (vgl. **X** bis **XIV**)^[89-90, 96] genutzt werden konnten, ist der Einsatz des Tris(amino)silandiid-Anions als Ligand zur Koordination drei unterschiedlicher Metallfragmente aus drei unterschiedlichen Gruppen des Periodensystems eine naheliegende anspruchsvolle Herausforderung. Ausgehend von ersten explorativen Untersuchungen^[96] soll das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf die Bestimmung des Aufbaus derartiger Verbindungen im Festkörper mittels röntgenstrukturanalytischer Verfahren gelegt werden.

3. Eigene Ergebnisse Teil I: Lithierungsstufen des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (VIII)

3.1. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexans (XI)

3.1.1. Synthese

Während in vorangegangenen eigenen Vorarbeiten die erfolgreiche Synthese der Verbindung **XI**^[96] im Wesentlichen auf die zugeführte Energie durch Refluxieren von **VIII**^[89-90] mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in Toluol zurückgeführt wird, kann im Folgenden gezeigt werden, dass die Reaktion zu **XI** bereits bei Raumtemperatur abläuft, jedoch die Extraktion mit *n*-Pentan aufgrund der Anwesenheit beider Lithierungsstufen von **VIII** trotz sehr geringer Löslichkeit der wesentliche Schritt zur Isolierung von **XI**^[96] ist (s. Schema 4).



Schema 4: Synthese der Verbindung **XI**^[96] ausgehend von **VIII**^[89-90].

3.1.2. NMR-Spektroskopie

Durch die Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium werden im Wesentlichen zwei Produkte erhalten, welche den beiden Lithierungsstufen zugeordnet werden können. Durch die sehr gute Löslichkeit der Substanzen in Tetrahydrofuran können mittels ¹H-NMR-Spektroskopie die vollständigen Informationen bezüglich der Zusammensetzung erhalten werden, sodass ein Verhältnis von Mono- zu Dilithiumverbindung von etwa 3:2 bestimmt werden kann (s. Abbildung 19). Im Folgenden werden zuerst die Signale der Monolithiumverbindung (**XI**^[96]) zugeordnet, während die Zuordnung der Signale der Dilithiumverbindung in Kapitel 3.2.2. erläutert wird. Bei einer chemischen Verschiebung von -1,13 ppm und -1,10 ppm kann jeweils ein Singulett detektiert werden. Diese Signale sind den am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen zuzuordnen. Daneben erzeugen die Wasserstoffatome der Methylgruppe, welche an das Siliciumatom gebunden ist, ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -0,10 ppm. Das Signal des am Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms ruft daneben ein leicht verbreitertes Singulett bei 0,21 ppm hervor. Für die

tert-Butylgruppen werden zwei Singulets bei $\delta_{\text{H}} = 1,13$ ppm bzw. $\delta_{\text{H}} = 1,27$ ppm im Verhältnis von 18:9 detektiert, wobei dies auf eine rasche Bindungsfluktuation hindeuten könnte, welche im Mittel eine C_s -Symmetrie erzeugt.

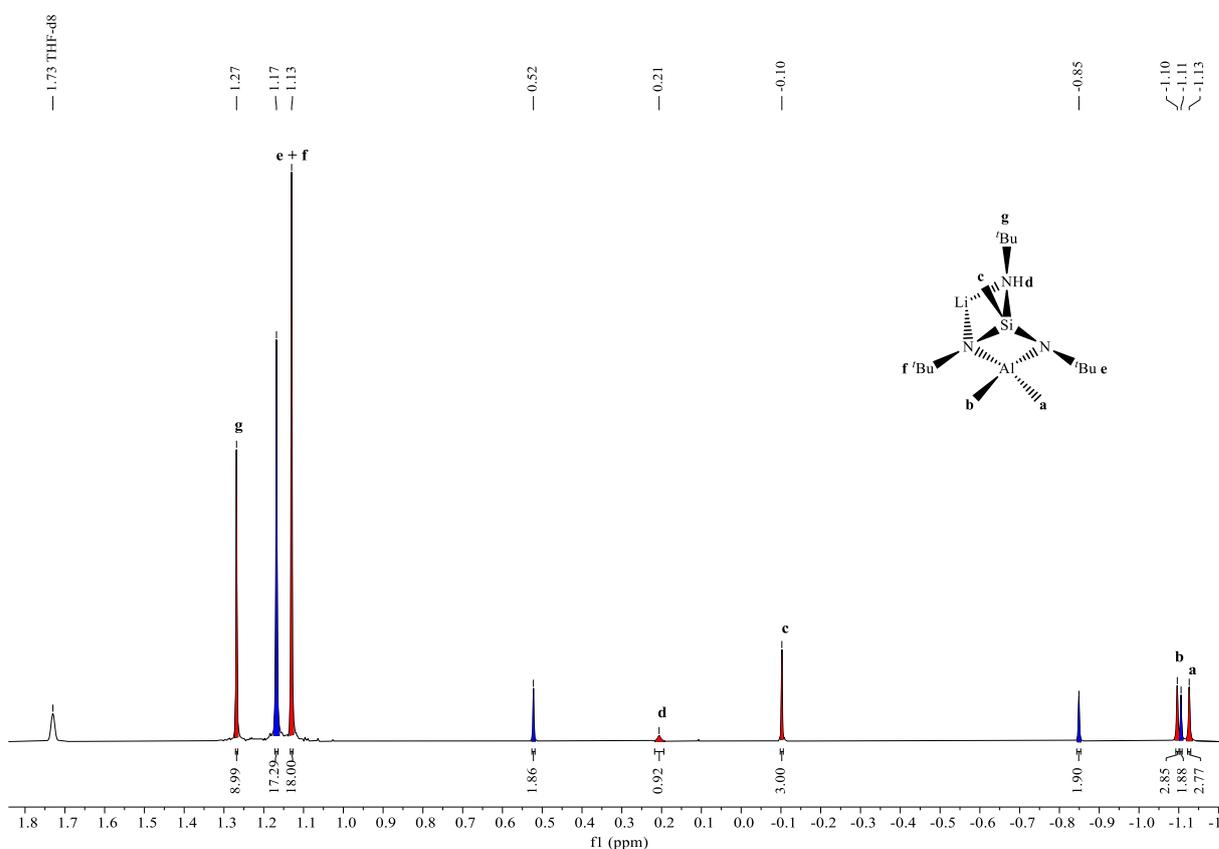


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches nach einer 1:1 Umsetzung von **VIII**^[89-90] und *n*-Butyllithium. Die Signale der Verbindung **XI**^[96] sind rot eingefärbt, während die Signale von **1**^[89] in der Farbe Blau hervorgehoben sind.

Die Isolierung von **XI**^[89-90] erfolgt durch Waschen des Rohprodukts (s. Abbildung 19) mit *n*-Pentan. Trotz der schlechten Löslichkeit, welche aufgrund der hohen Polarität der Zielverbindung zu erwarten ist, kann ein einheitliches Produkt erhalten bzw. selektiv isoliert werden. Die Trennung der beiden Lithierungsstufen ist letztlich auf die schlechtere Löslichkeit des doppelt lithiierten Derivats (**1**^[89]) von **VIII**^[89-90] in *n*-Pentan zurückzuführen. Diese Eigenschaft ergibt sich wiederum aus der im Gegensatz zu **XI** weiter erhöhten Polarität durch das zweite Alkalimetallatom. Mit der geringen Löslichkeit von **XI** sind jedoch zur Extraktion handhabbarer Produktmengen relativ große Lösungsmittelvolumina verbunden, die aufgrund des Restwassergehalts zu einer Hydrolyse der Verbindung **XI** und Bildung von **VIII** führen können. Dies lässt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 20 schließen.

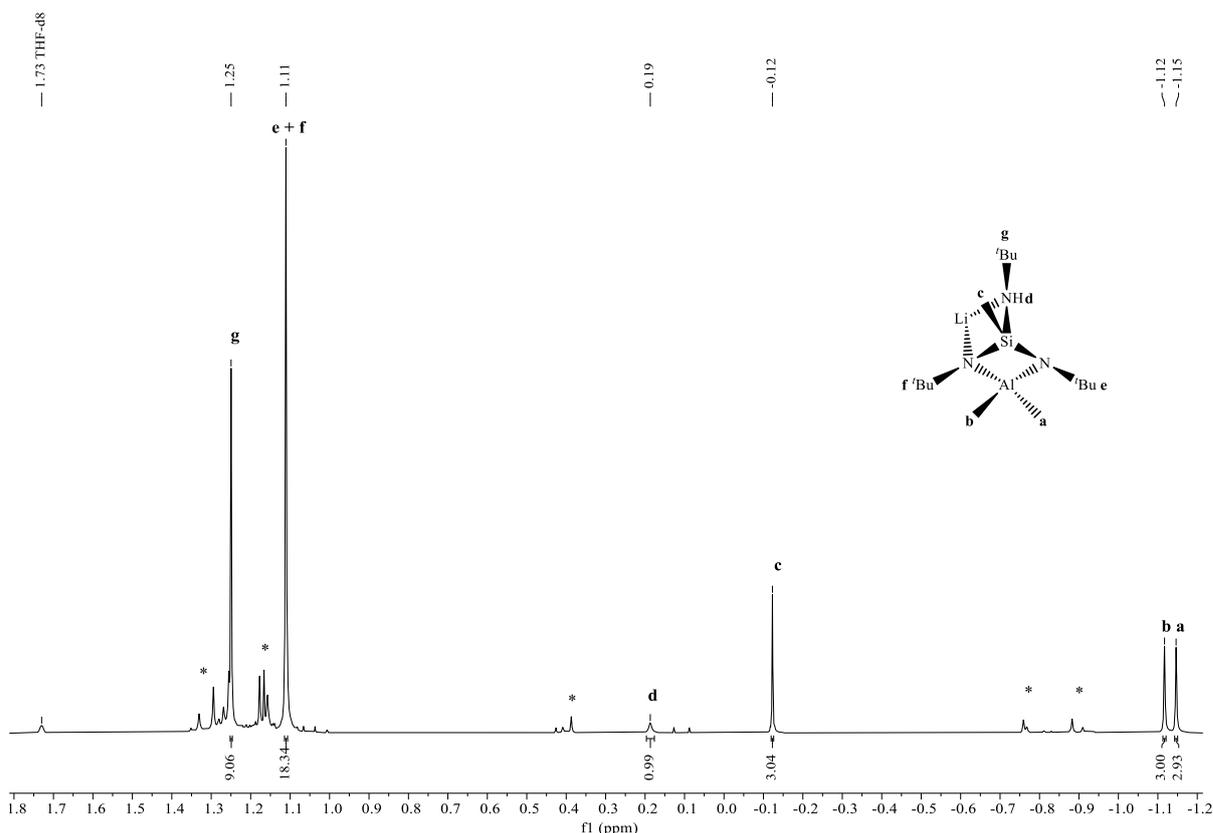


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von **XI**^[96], welches durch Waschen des Rohprodukts aus der Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium extrahiert werden kann, in Tetrahydrofuran- d_8 . Mit * markierte Signale sind dem Edukt **VIII**^[89-90] zuzuordnen.

3.1.3. Einkristallstrukturanalyse

Ein vorläufiges Strukturmodell der Verbindung **XI**^[96] wurde bereits entwickelt. Die Strukturbestimmung kann jedoch nach erneuerter Auswertung der Messdaten verbessert werden. In diesem Zuge werden neben einer semiempirischen Absorptionskorrektur auch asphärische Atomformfaktoren verwendet. Nach der Strukturlösung mit Direkten Methoden und Lokalisierung aller fehlenden Nicht-Wasserstoffatompositionen mittels Differenzfouriersynthese können sämtliche Wasserstoffatompositionen mithilfe des Reitermodells festgelegt werden. Im Anschluss kann die Verfeinerung mittels nicht-sphärischer Atomfaktoren erfolgen. Die dazu benötigte Wellenfunktion für drei miteinander verknüpfte Moleküleinheiten wird auf PBE-Niveau^[99-100] und einem def2-TZVP-Basissatz^[101] mithilfe von Orca^[102-103] berechnet (für die erste Optimierung wird ein def2-SVP-Basissatz^[99-100] gewählt) und anschließend für die Verfeinerung unter Verwendung von NoSphA2^[104] und der Oberfläche OLEX2^[105-107] genutzt. Sämtliche Wasserstoffatompositionen werden dabei frei verfeinert. Weitere Angaben zu Strukturverfeinerung und Diffraktometrie sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **XI**^[96].

Verbindung	XI
Empirische Formel	C ₁₅ H ₃₇ AlLiN ₃ Si
Molare Masse	321,49 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 9,9951(6) Å
	<i>b</i> = 17,3173(8) Å
	<i>c</i> = 12,4581(7) Å
	<i>β</i> = 103,299(5)°
Volumen der Elementarzelle	2098,5(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,018 g/cm ³
Messtemperatur	173 K
Messgerät	STOE & Cie IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α = 0,71073 Å
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	0,152 mm ⁻¹
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max}	0,351; 0,392
<i>F</i> (000)	712,869
Messbereich	2,05° ≤ <i>θ</i> ≤ 29,27°
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	22739
Unabhängige Reflexe	5465
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4239

Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	5465 / 301 / 0
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0461$, $wR_2 = 0,0872$ ¹⁾
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0705$, $wR_2 = 0,1039$
Wichtungsschema	$a = 0,0239$, $b = 0,982$
$GOOF$	1,1566
Restelektronendichte	0,34 / -0,39 eÅ ⁻³

$$1) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

Da die Beschreibung der Kristallstruktur von **XI**^[96] bereits ausführlich in vorangegangenen Arbeiten erfolgt, wird dieses Kapitel in dieser Arbeit bewusst stark verkürzt abgehandelt. Die Verbindung **XI** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit den Elementarzellenabmessungen $a = 9,9951(6)$ Å, $b = 17,3173(8)$ Å, $c = 12,4581(7)$ Å, dem monoklinen Winkel $\beta = 103,299(5)^\circ$ und einem Elementarzellenvolumen von $2098,51(20)$ Å³. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **XI** (s. Abbildung 21) besteht aus einer Formeleinheit von **XI**. Das zentrale Strukturmotiv ist demnach der sechsatomige Bicyclus, welcher durch das Silicium-, die daran gebundenen Stickstoff- und die beiden Metallatome aufgebaut wird. Daneben sind der asymmetrischen Einheit noch die stickstoffgebundenen *tert*-Butylgruppen sowie die an das Silicium- bzw. Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen zuzuordnen.

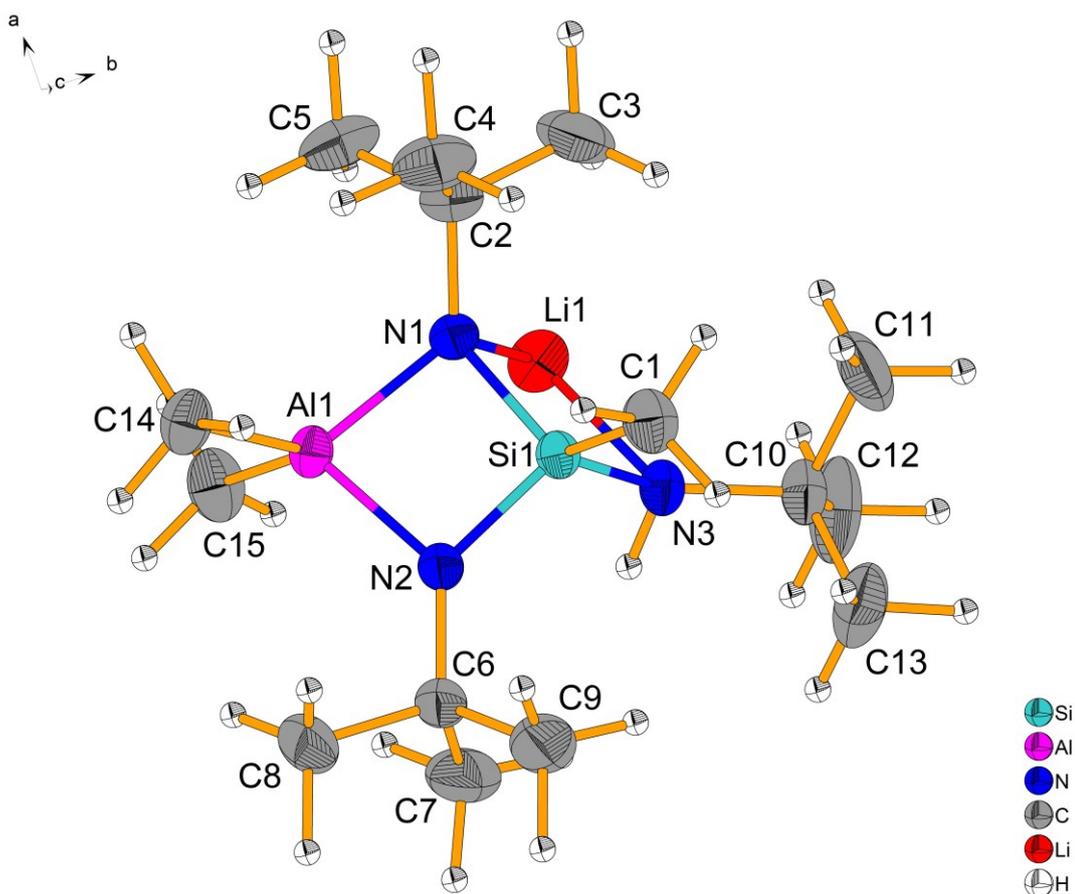


Abbildung 21: Gewählte asymmetrische Einheit von **XI**^[96]. Sämtliche Wasserstoffatome sind in der „Oktant“-Darstellung gezeigt, da ihre Positionen frei verfeinert werden.

Sämtliche Bindungslängen und Bindungswinkel liegen nach der Neuauswertung der Daten in dem erwarteten Bereich, welcher sich einerseits aus der vorläufigen Bestimmung von **XI**^[96] ergibt und sich andererseits an den relevanten Parametern der entsprechenden natriumhaltigen Verbindung **X**^[89-90] orientiert (s. Tabelle 2 und Tabelle 3).

Tabelle 2: Ausgewählte Atomabstände in **XI**^[96].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Si1–N1	1,7474(14)	Al1–C14	2,0165(18)
Si1–N2	1,7009(14)	Al1–C15	1,983(2)
Si1–N3	1,7976(14)	Li1–N1	2,024(3)
Si1–C1	1,8680(18)	Li1–N3	2,102(4)
Al1–N1	1,9241(14)	Li1–C14 ⁱ	2,289(4)
Al1–N2	1,8753(14)		

Symmetriecodierung: (i) $x, 1/2-y, z+1/2$

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungswinkel in **XI**^[96].

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1–Si1–N2	93,09(6)	Al1–N2–Si1	93,69(7)
N1–Si1–N3	104,93(7)	Li1–N1–Si1	86,16(11)
N2–Si1–N3	108,69(7)	Li1–N3–Si1	82,58(10)
N1–Li1–N3	85,88(13)	H141–C14–Al1	117,4(18)
N1–Al1–N2	82,41(6)	H142–C14–Al1	105,7(16)
C15–Al1–C14	109,78(9)	H143–C14–Al1	105,3(13)
Li1–N1–Al1	108,52(12)		
Al1–N1–Si1	90,55(6)		

Wie bereits in den vorangegangenen eigenen Arbeiten beschrieben, wird in **XI**^[96] eine Strangstruktur durch Wechselwirkungen des Alkalimetallatoms mit der Methylgruppe des Aluminiumatoms ausgebildet. Diese Wechselwirkungen sind basierend auf dem qualitativen Vergleich mit relevanten Abständen in Methyl-^[108-109] oder Ethyllithium^[110] als durchaus stark zu bezeichnen. Diese Einordnung wird auch durch die geometrische Anordnung der Wasserstoffatome um das Kohlenstoffatom C14 gestützt, die nur durch die verbesserte Methodik mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Während der H142–C14–Al1- und der H143–C14–Al1-Winkel in der gleichen Größenordnung liegen, wird der H141–C14–Al1-Winkel deutlich aufgeweitet (s. Tabelle 3), was dadurch begründet werden kann, dass Al1, C14 und Li1ⁱ nicht auf einer Geraden liegen und die Wasserstoffatome dementsprechend aus der idealen Tetraedergeometrie ausgelenkt werden (s. Abbildung 22).

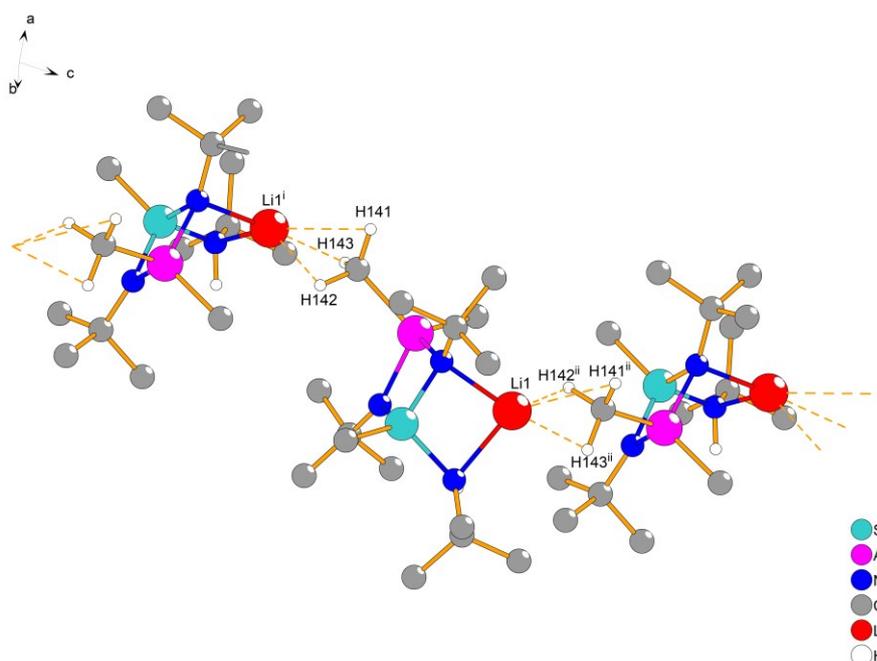


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **XI**^[96]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt. Symmetriecodierung: (i): $x, 1/2-y, z-1/2$; (ii): $x, 1/2-y, 1/2+z$

Eine tiefergreifendere Analyse der Bindungssituation bietet die Berechnung der empirischen Bindungsordnungssummen^[111] der primären Li–N-Wechselwirkungen. Aus diesen Berechnungen ergibt sich, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumatom und der oben genannten Methylgruppe ca. 40 % der gesamten Wechselwirkungen des Alkalimetallatoms ausmachen (s. Tabelle 4). Erwartungsgemäß resultiert aus dieser Bindungssituation eine verlängerte Al1–C14-Bindung.

Tabelle 4: Aus den Bindungslängen berechnete empirische Bindungsordnungen für die Alkalimetall–Stickstoff-Bindung in $\mathbf{X}^{[89-90]}$ und $\mathbf{XI}^{[96]}$. Relevante Parameter sowie weitere Angaben zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

Atome	Bindungsordnung $\mathbf{X}^{[89-90]}$ (M = Na)	Bindungsordnung $\mathbf{XI}^{[96]}$ (M = Li)
M–N _a	0,23	0,33
M–N _b	0,20	0,26
Summe	0,43	0,59

Wird für das entsprechende Natriumderivat $\mathbf{X}^{[89-90]}$ eine analoge Betrachtung durchgeführt, so kann festgestellt werden, dass die primären Wechselwirkungen mit dem Ligandengerüst noch schwächer ausfallen. Demnach müssten die Wechselwirkungen mit den aluminiumgebundenen Methylgruppen grundsätzlich stärker sein. Diese Erwartung kann jedoch beim Vergleich der Abstände (Na–C: 2,9 Å bis 3,1 Å in \mathbf{X}) mit relevanten Abständen in Methyl^[92-94] oder Ethylnatrium^[95] (Na–C: 2,6 Å bis 2,7 Å) nicht bestätigt werden. Die analogen Wechselwirkungen zwischen dem Alkalimetallatom und den aluminiumgebundenen Methylgruppen sind in $\mathbf{X}^{[89-90]}$ demnach verglichen mit $\mathbf{XI}^{[96]}$ als schwächer einzustufen. Es ist allerdings zusätzlich die Erweiterung der Koordinationsumgebung des Natriumatoms zur elektronischen Absättigung zu beobachten. Während in $\mathbf{XI}^{[96]}$ eine Koordinationszahl von CN = 3 bestimmt werden kann, ist in $\mathbf{X}^{[89-90]}$ eher eine Koordinationsumgebung mit CN = 4 zu beobachten. Dieser Unterschied in der Koordinationsumgebung (CN = 3 für Li, CN = 4 für Na) kann ebenfalls bei den verwandten Bis(amino)silanabkömmlingen $\mathbf{II}^{[70, 73]}$ und $\mathbf{III}^{[70, 82, 87]}$ festgestellt werden. Die Struktur von \mathbf{X} ist, anders als bei \mathbf{XI} (s. Abbildung 23), demnach nicht allein als Kette aus monomeren Moleküleinheiten, sondern eher als dimere Strangstruktur zu verstehen (s. Abbildung 24). Diese Tatsache macht deutlich, dass trotz der Ober-/Untergruppenbeziehung der Raumgruppen $Pbca$ (\mathbf{X}) und $P2_1/c$ (\mathbf{XI}) in diesem Fall keine nahe Symmetrieverwandtschaft im Sinne eines translationsgleichen Übergangs vorliegt. Die Erhöhung der Koordinationszahlen beim Austausch von Lithium gegen Natrium lässt sich zwanglos auf die Größe der Ionen und der damit verbundenen Tendenz zur Erweiterung der Koordinationssphäre bei größeren Ionen zurückführen. Beispielhaft kann dies grundsätzlich bei hydratisierten Spezies dieser Alkalimetallionen in mittellkonzentrierten Lösungen des entsprechenden Chlorid-Salzes beobachtet werden (vgl. Li: CN = 4, Na: CN = 6)^[112].

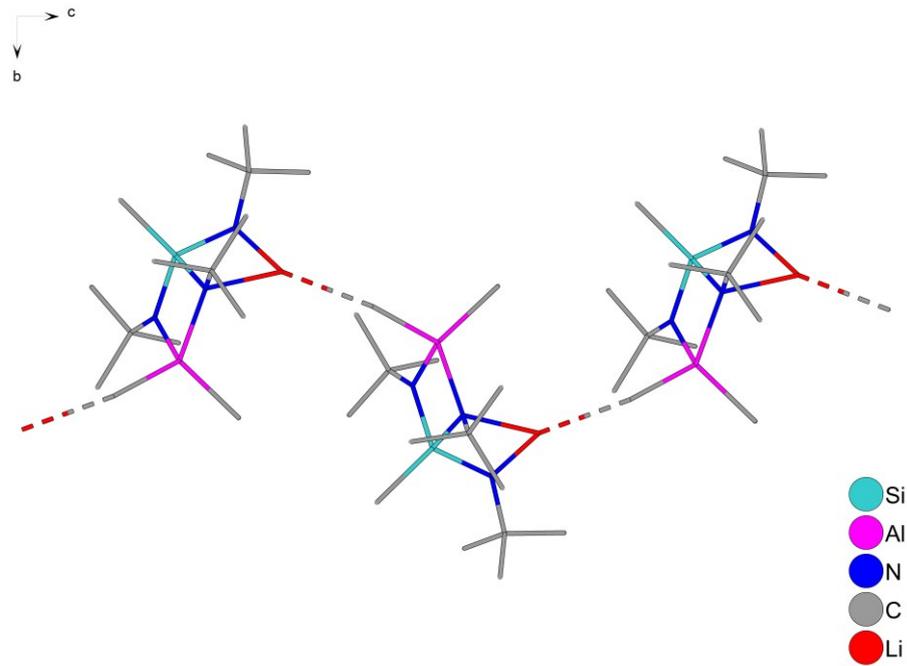


Abbildung 23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{XI}^{[96]}$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Die fragmentierten Stäbe weisen auf Alkalimetall–Methylgruppen-Wechselwirkungen hin.

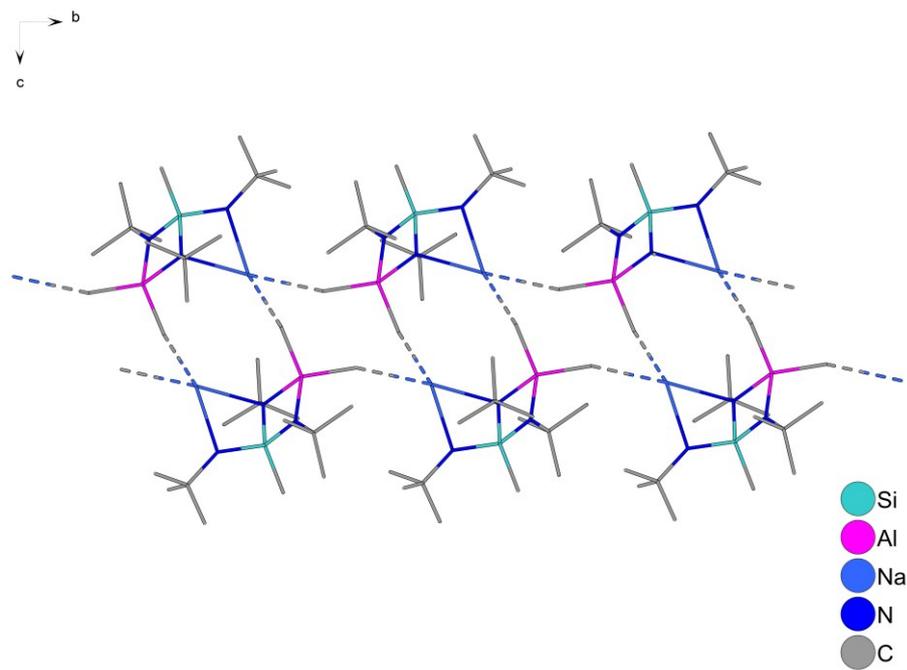
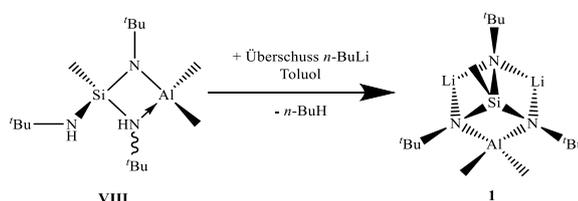


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{X}^{[89-90]}$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Die fragmentierten Stäbe weisen auf Alkalimetall–Methylgruppen-Wechselwirkungen hin.

3.2. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (**1**)

3.2.1. Synthese

Die Verbindung **1**^[89], welche erstmalig 1988 von A. Spaniol synthetisiert wurde, kann durch die Umsetzung der aluminiumhaltigen Verbindung **VIII**^[89-90] mit einem Überschuss *n*-Butyllithium erhalten werden. Bei dieser Säure-Base-Reaktion wird **1** als farbloses Pulver unter Abspaltung von *n*-Butan erhalten (s. Schema 5). Die Zielverbindung ist sehr schlecht löslich in Toluol oder ähnlichen wenig polaren Lösungsmitteln, geht jedoch sofort in Lösung bei der Anwesenheit koordinierender, polarer Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran. Die von A. Spaniol angegebene Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von der Dioxan-Konzentration^[89] deutet auf eine Adduktbildung hin. Ähnliche Veränderungen in Abhängigkeit von der Konzentration von vergleichbaren Sauerstoffdonoren sind für die verwandten *N*-deprotonierten Bis(amino)silandiid-Verbindungen bereits literaturbekannt. Dabei hat die Anzahl der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle (vgl. Abbildung 8) einen wesentlichen Einfluss auf die Bindungssituation und damit auch auf die chemische Verschiebung relevanter Signale.^[73] Darüber hinaus ist **1** besonders strukturanalytisch relevant, da ausgehend von **II**^[70, 73] und **XI**^[96], in denen Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumatom und einer am Aluminiumatom gebundene Methylgruppe zu einer Strangstruktur führen, überprüft werden kann, ob die Koordination zweier Alkalimetallatome zu einem dreidimensionalen Netzwerk führt.



Schema 5: Synthese der Verbindung **1**^[89] ausgehend von **VIII**^[89-90].

3.2.2. NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1**^[89] (s. Abbildung 25) können die charakteristischen Signale der Zielverbindung detektiert werden. In diesem Zuge sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass in Lösung aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) Addukte vorliegen. Dabei sind grundsätzlich vergleichbar mit **II**^[70, 73] unterschiedliche Grade der Absättigung durch Lösungsmittelmoleküle denkbar, worauf jedoch im Folgenden nicht genauer eingegangen werden soll. Die Signale der am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen können bei einer chemischen Verschiebung von -1,11 ppm bzw. -0,85 ppm mit einem Integral von jeweils 3 detektiert werden. Das Singulett, welches bei $\delta_{\text{H}} = 0,52$ ppm beobachtet wird, kann der Methylgruppe des Siliciumatoms zugeordnet werden. Die drei *tert*-Butylgruppen erzeugen darüber hinaus ein weiteres Singulett mit einem relativen Integral von 27 bei einer chemischen Verschiebung von 1,17 ppm. Grundsätzlich wird

auf Basis der Strukturformel von **1** sowie den Untersuchungen von A. Spaniol^[89] zu dieser Verbindung erwartet, dass aufgrund der C_3 -Symmetrie zwei Singulets mit einem Verhältnis von 9:18 detektiert werden. Anscheinend wird auch hier ein Einfluss des Lösungsmittels deutlich. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt wäre der rasche Austausch von Lithiumionen und des $AlMe_2$ -Fragmentes in Lösung, wobei alle drei N-Atome in gleichem Maße betroffen sein müssen. Wechselt in diesem Fall die Koordination des Aluminiumatoms durch die Stickstoffatome so schnell, dass auf der NMR-Zeitskala die einzelnen Zustände nicht mehr unterschieden werden können, würde dies erklären, dass für die Wasserstoffatome der drei *tert*-Butylgruppen nur ein Singulett beobachtet wird. Darüber hinaus lässt dies die Interpretation zu, dass ein intermolekularer Austauschprozess nicht ursächlich sein kann für diese Vereinfachung des Spektrums. Dies lässt sich dadurch begründen, dass auch die Signale der Methylgruppen an dem Aluminiumatom in diesem Fall zu einem Signal zusammenfallen müssten, wenn durch einen intermolekularen Austausch im zeitlichen Mittel nicht mehr zwischen der Methylgruppe, die der fehlenden Ecke des hypothetischen heterocubanartigen Polycyclus zugewandt ist, und der entsprechend abgewandten Gruppe unterschieden werden kann. Eine zufällige Überlagerung der Signale der einzelnen *tert*-Butylgruppen wäre ebenfalls grundsätzlich denkbar. Bei genauer Betrachtung des Singulets bei 1,17 ppm sind jedoch keine Anzeichen für eine derartige Überlagerung ersichtlich. Neben den Signalen des Produkts kann ein weiterer Signalsatz beobachtet werden, welcher der monolithiierten Verbindung **XI**^[96] zuzuordnen ist. In diesem Zusammenhang wäre es ebenfalls denkbar, dass die Anwesenheit von **XI**^[96] in Lösung den oben beschriebenen Austauschprozess in **1**^[89] fördert bzw. sogar initiiert, sodass eine abschließende Interpretation erst gegeben ist, wenn **1** vollständig isoliert werden kann.

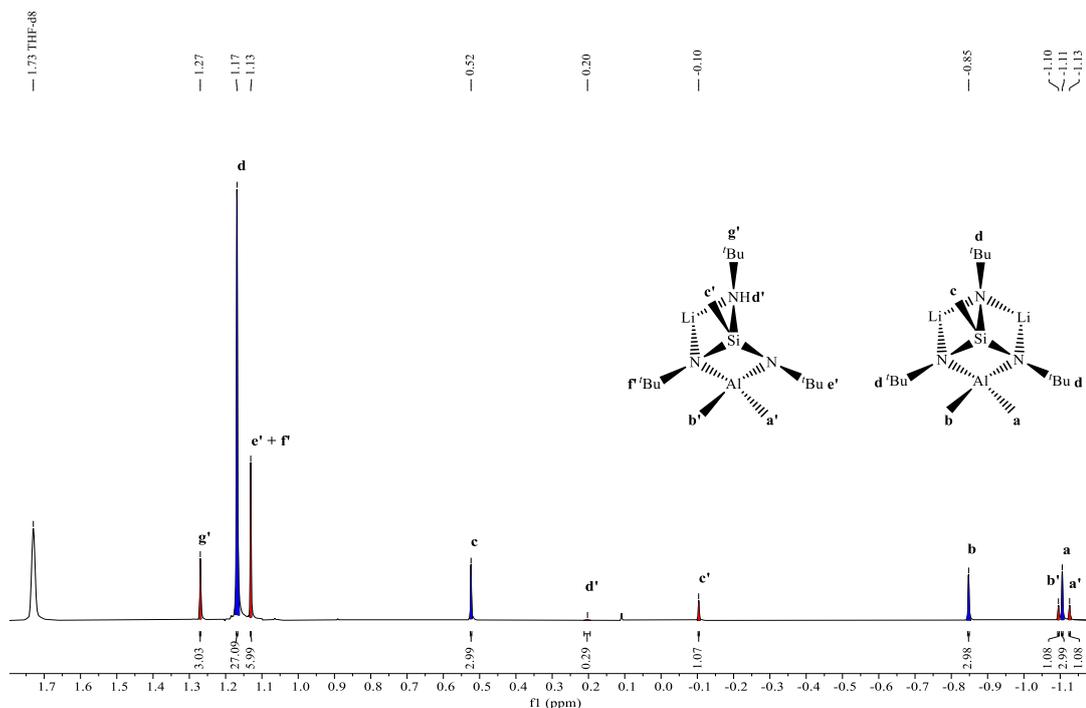


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **1**^[89] in Tetrahydrofuran- d_8 bei Raumtemperatur. Die Signale der Verbindung **XI**^[96] sind rot eingefärbt, während die Signale von **1**^[89] in der Farbe Blau hervorgehoben sind.

3.2.3. Einkristallstrukturanalyse

Durch Umkristallisation des Rohprodukts, welches nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung (vgl. Abbildung 25) im Wesentlichen **1**^[89] und geringere Mengen **XI**^[96] enthält, aus Toluol in einer abgeschmolzenen Ampulle werden für das Röntgenbeugungsexperiment geeignete Einkristalle von **1** erhalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von **1** sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1**^[89].

Verbindung	1
Empirische Formel	$\text{C}_{60}\text{H}_{144}\text{Al}_4\text{Li}_8\text{N}_{12}\text{Si}_4$
Molare Masse	1309,68 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 17,4776(2) \text{ \AA}$
	$b = 19,7321(2) \text{ \AA}$
	$c = 26,8806(2) \text{ \AA}$
	$\beta = 107,9710(10)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$8818,03(16) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$0,987 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Rigaku XtaLAB Synergy S
Strahlung und Wellenlänge	$\text{Cu-K}_\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	$1,287 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\min}; T_{\max}$	0,67289; 1,00000
$F(000)$	2880
Messbereich	$2,658^\circ \leq \theta \leq 69,999^\circ$

	$-21 \leq h \leq 19$
Indexgrenzen	$-18 \leq k \leq 24$
	$-32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	83303
Unabhängige Reflexe	16617
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	14084
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	16617 / 882 / 6
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0422, wR_2 = 0,1171$ ¹⁾
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0543, wR_2 = 0,1235$
Wichtungsschema	$a = 0,0654, b = 4,2115$
$GOOF$	1,026
Restelektronendichte	$0,826 / -0,419 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$1) R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o| ; wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

Um Einkristalle von **1**^[89] zu erhalten, kann das Rohprodukt der Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit einem Überschuss *n*-Butyllithium aus Toluol umkristallisiert werden. Die Verbindung **1** kristallisiert ähnlich wie **XI**^[96] in dem monoklinen Raumgruppentyp $P2_1/c$, wobei die Elementarzellenabmessungen deutlich größer sind: $a = 17,4776(2) \text{ \AA}$, $b = 19,7321(2) \text{ \AA}$, $c = 26,8806(2) \text{ \AA}$. Der monokline Winkel liegt bei $\beta = 107,9710(10)^\circ$ und das Elementarzellenvolumen bei $8818,03(16) \text{ \AA}^3$. Die Verbindung **1** liegt im Festkörper als supramolekulares Tetramer aus vier molekularen $\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuLi})_2$ -Einheiten vor. Der *seco*-norcubanartige Polycyclus der molekularen Einheit wird dabei gebildet aus dem Siliciumatom, drei Stickstoffatomen, einem Aluminiumatom, das zwei Methylgruppen trägt, und zwei Alkalimetallatomen. Darüber hinaus können einer monomeren Einheit noch drei an die Stickstoffatome gebundene *tert*-Butylgruppen und eine Methylgruppe des Siliciumatoms zugeordnet werden (s. Abbildung 26).

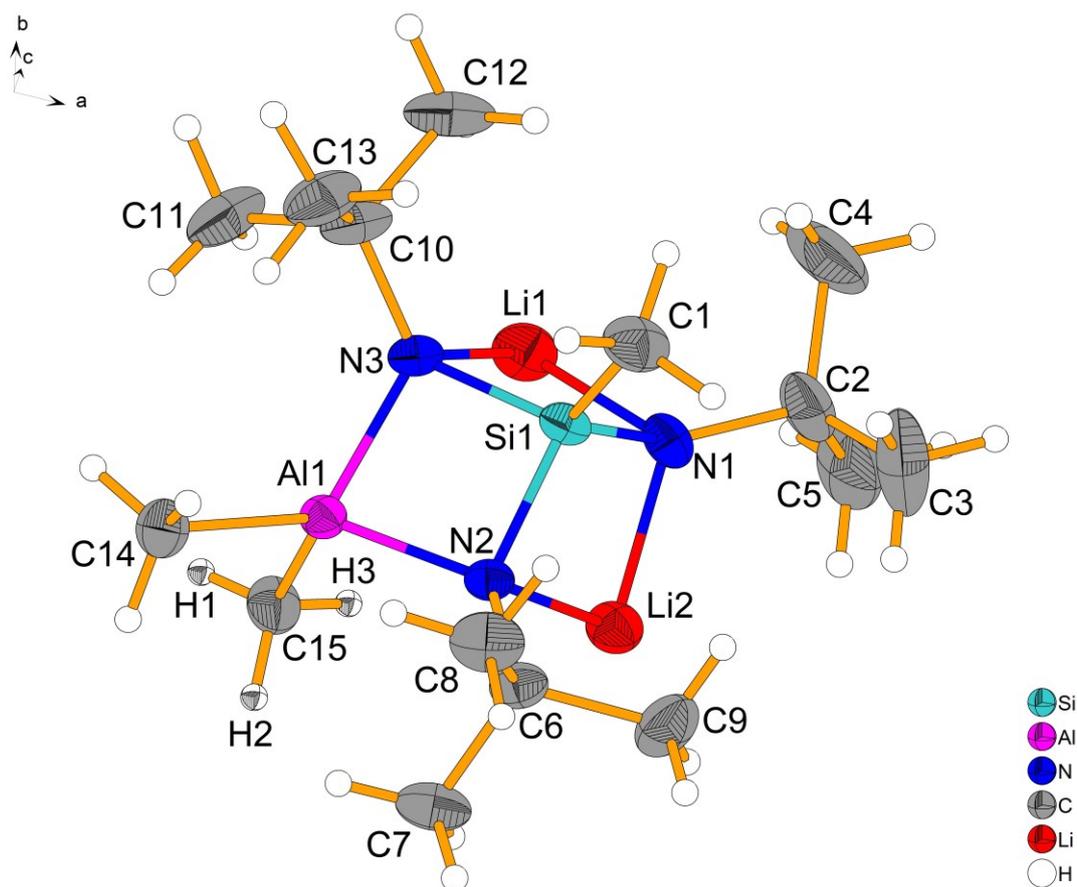


Abbildung 26: Ausgewählte monomere Moleküleinheit von **1**^[89]. Positionen struktureller Wasserstoffatome werden frei verfeinert, während die übrigen Wasserstoffatome unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert werden. Wasserstoffatome, deren Lagen frei verfeinert wurden, sind in der „Oktant“-Darstellung gezeigt. Für alle anderen Wasserstoffatome wurde eine sphärische Darstellung gewählt.

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **1**^[89] (s. Abbildung 27) besteht aus vier miteinander verknüpften monomeren Moleküleinheiten und kann somit als Tetramer beschrieben werden. Dieses wird durch Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und den an den Aluminiumatomen gebundenen Methylgruppen aufgebaut. Der Aufbau des Tetramers lässt sich vereinfacht als Ergebnis der Verknüpfung von zwei dimeren Einheiten verstehen. Diese werden durch bereits beschriebene Wechselwirkungen aufgebaut, wobei sich ein ringförmiges, aus acht Atomen bestehendes Strukturmotiv erkennen lässt. Vergleichend mit den verschiedenen Konformationen des Cyclooctans kann eine verzerrte, sesselförmige Anordnung der Atome im Ring erkannt werden (s. Abbildung 28).

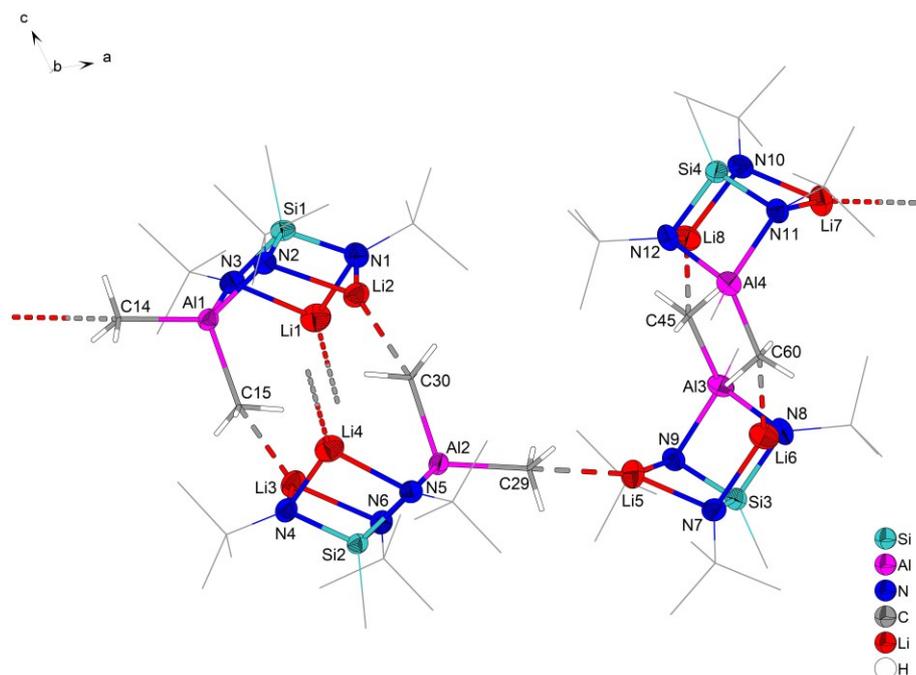


Abbildung 27: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **1**^[89]. Periphere *tert*-Butyl- und Methylgruppen sind dünn im Drahtmodell gezeigt, während strukturelevante, verknüpfende Alkylgruppen sowie deren mit isotropen Parametern verfeinerten Wasserstoffatome deutlicher im Stäbchenmodell visualisiert sind. Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und den Methylgruppen der Aluminiumatome, die zu Verknüpfungen zwischen den tetrameren Einheiten führen, sind durch eine höhere Fragmentierung der Bindung gekennzeichnet.

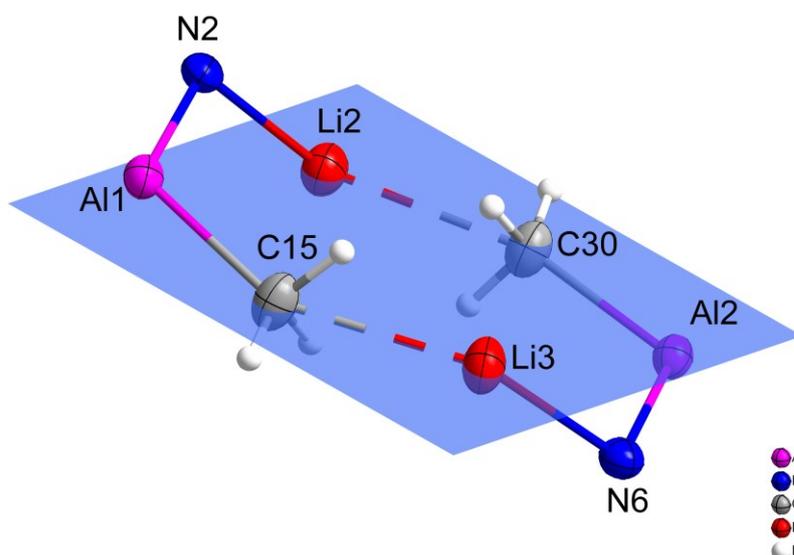


Abbildung 28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**^[89]. Dargestellt ist das aus acht Atomen aufgebaute ringförmige Strukturmotiv.

Relevante Atomabstände und Bindungswinkel liegen grundsätzlich in zu erwartenden Größenordnungen. Die Abstände zwischen den Lithiumatomen und den am Aluminiumatom gebundenen Kohlenstoffatomen innerhalb des Oligomers liegen im Bereich von ca. 2,3 bis 2,4 Å. Verglichen mit den Abständen in Methyl-^[108-109] (2,31(5) bis 2,36(5) Å aus Weiss *et al.*^[109]) bzw. Ethyllithium^[110] (2,20(1) bis 2,50(1) Å) sind diese Wechselwirkungen durchaus als stark zu bezeichnen (s. Tabelle 6).

Tabelle 6: Ausgewählte Atomabstände in **1**^[89-90].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Si1–N1	1,7007(15)	Li2–N1	1,957(3)
Si1–N2	1,7635(14)	Li2–N2	2,074(3)
Si1–N3	1,7641(15)	Li3–N4	1,961(3)
Si2–N4	1,7018(14)	Li3–N6	2,060(3)
Si2–N5	1,7687(14)	Li4–N4	1,975(4)
Si2–N6	1,7654(14)	Li4–N5	2,074(3)
Si3–N7	1,7002(15)	Li5–N7	1,973(3)
Si3–N8	1,7625(15)	Li5–N9	2,087(3)
Si3–N9	1,7595(15)	Li6–N7	1,965(4)
Si4–N10	1,6978(16)	Li6–N8	2,091(4)
Si4–N11	1,7638(15)	Li7–N10	1,963(4)
Si4–N12	1,7643(15)	Li7–N11	2,096(4)
Al1–N2	1,8833(14)	Li8–N10	1,962(3)
Al1–N3	1,8868(15)	Li8–N12	2,073(4)
Al2–N5	1,8915(14)	Li2–C30	2,343(3)
Al2–N6	1,8834(15)	Li3–C15	2,322(3)
Al3–N8	1,8805(16)	Li5–C29	2,395(3)
Al3–N9	1,8878(15)	Li6–C60	2,370(4)
Al4–N11	1,8916(15)	Li8–C45	2,306(4)
Al4–N12	1,8854(15)	Li1–C59 ⁱⁱⁱ	2,565(4)
Li1–N1	1,989(4)	Li4–C44 ⁱ	2,600(4)
Li1–N3	2,075(4)	Li7–C14 ⁱⁱ	2,436(4)

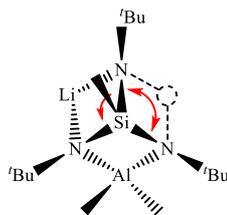
Symmetriecodierung: (i): 1–x, y–1/2, 3/2–z; (ii): x+1, y, z; (iii): 1–x, y+1/2, +3/2–z

Durch Berechnung der empirischen Bindungsordnungssumme^[111] kann der Betrag der Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und dem Ligandengerüst bestimmt und im Umkehrschluss auch der Beitrag durch die Bindung zu den Methylgruppen der Aluminiumatome abgeschätzt werden. Dazu werden die Bindungsordnungen der Li–N-Bindungen in den vier molekularen Einheiten bestimmt und das arithmetische Mittel des gesamten Tetramers berechnet. Da jedes Lithiumatom von zwei Stickstoffatomen des Ligandengerüsts chelatisierend umgeben ist und sich diese für jedes der acht Lithiumatome des Oligomers unterscheiden, werden verallgemeinernd die Bezeichnungen N_a und N_b eingeführt, wobei die Li– N_a -Bindung in allen Fällen so gewählt wird, dass sie stets kürzer ist als die Li– N_b -Bindung. Diese Analyse lässt durch Abweichung von einer Valenz von $\sum BO_{Li} = 1$ die Aussage zu, dass die Wechselwirkungen des Alkalimetallatoms mit den Methylgruppen mit ca. 1/3 einen deutlichen Beitrag zur Stabilisierung des Metallatoms beitragen (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Aus den Bindungslängen berechnete empirische Bindungsordnungen (gemittelt über alle Lithiumatome des Tetramers) für das Lithiumatom in **1**^[89]. Da die Lithiumatome verschiedenen Moleküleinheiten innerhalb des Tetramers zuzuordnen sind und damit auch nicht an dieselben Stickstoffatome gebunden sind, sollen die Bezeichnungen N_a und N_b als verallgemeinernde Bezeichnung verstanden werden. In allen Fällen erfolgt die Zuordnung so, dass die Li– N_a -Bindung gegenüber der Li– N_b -Bindung immer die kürzere Bindung darstellt. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

Atome	Bindungsordnung
Li– N_a	0,38
Li– N_b	0,28
Summe	0,66

Erwartungsgemäß kann bezüglich der Winkel um das zentrale Siliciumatom festgestellt werden, dass der N–Si–N-Winkel um die „freie Koordinationsstelle“ durch die Einführung eines weiteren Alkalimetallatoms gegenüber **XI**^[96] geweitet und der N–Si–N-Winkel in dem durch die beiden Stickstoffatome, das Siliciumatom und das Alkalimetallatom aufgebauten Ringmotivs damit einhergehend abnimmt (s. Abbildung 29). Allgemein sollte damit die Erhöhung der Ringspannung in diesem System einhergehen.



○ = Freie Koordinationsstelle in **XI**, welche in **1** besetzt wird

Abbildung 29: Schematische Darstellung der geometrischen Entwicklung, welche sich aus der Besetzung der freien Koordinationsstelle in **XI**^[96] und Bildung von **1**^[89] ergibt.

Allgemein deuten die N–Si–N-Winkel bzw. die daraus resultierende Abweichung von der Tetraedersymmetrie (s. Tabelle 8) darauf hin, dass von einer deutlichen Ringspannung in diesem System ausgegangen werden muss. Werden die C–Al–C-Winkel betrachtet, so kann festgestellt werden, dass in den Fällen, bei denen die Methylgruppen des Aluminiumatoms an einer Wechselwirkung mit den Lithiumatomen beteiligt sind, größere Winkel um das Zentralatom beobachtet werden. Dies lässt sich demnach ausschließlich über die Wechselwirkung mit dem Alkalimetallatom begründen.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel in **1**^[89-90].

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1–Li1–N3	85,55(13)	C45–Al3–C44	105,14(9)
N1–Li2–N2	86,40(13)	C60–Al4–C59	104,41(9)
N4–Li3–N6	87,00(12)	N1–Si1–N3	105,62(7)
N4–Li4–N5	85,40(13)	N1–Si1–N2	105,69(7)
N7–Li5–N9	85,78(13)	N3–Si1–N2	91,58(7)
N7–Li6–N8	86,16(14)	N4–Si2–N6	105,95(7)
N10–Li7–N11	85,31(14)	N4–Si2–N5	104,63(7)
N10–Li8–N12	86,77(13)	N6–Si2–N5	92,03(7)
N2–Al1–N3	84,24(6)	N7–Si3–N9	106,05(7)
N6–Al2–N5	84,69(6)	N7–Si3–N8	106,33(7)
N8–Al3–N9	83,66(6)	N9–Si3–N8	91,06(7)
N12–Al4–N11	83,87(6)	N10–Si4–N11	105,28(7)
C15–Al1–C14	106,68(8)	N10–Si4–N12	106,40(7)
C29–Al2–C30	106,54(8)	N11–Si4–N12	91,36(7)

Der Festkörperverband wird im Wesentlichen durch die starken Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallatomen und den Methylgruppen des Aluminiumatoms aufgebaut. Diese sind zwar nicht so stark wie die Li–Me-Wechselwirkungen innerhalb des Tetramers, was die Deutung als oligomere Einheit rechtfertigt, dennoch mit Li–C-Abständen von ca. 2,44 Å bis 2,60 Å als bedeutend einzustufen. Da sich diese Wechselwirkungen entlang der *a*- und der *b*-Achse (s. Abbildung 30) erstrecken, wird eine Schichtstruktur aufgebaut. Die Wechselwirkungen in *c*-Richtung sind schwacher Natur, was die Kristallform sowie das auftretende Problem bei dem Einkristallröntgenbeugungsexperiment durch gegeneinander verschobene Schichten erklärt (s. Abbildung 31).

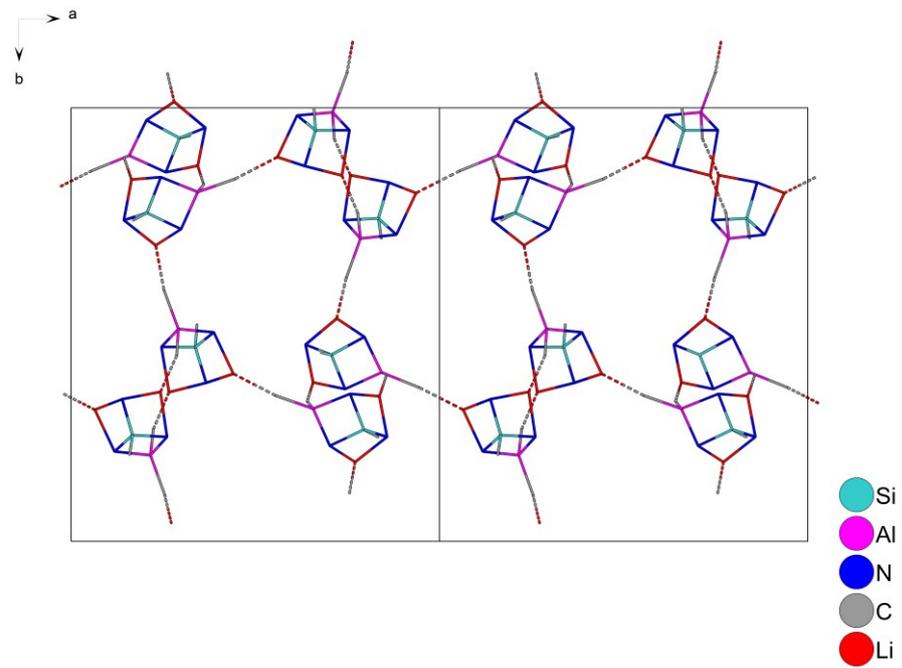


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**^[89] mit Blickrichtung entlang [001]. Die fragmentierten Stäbe weisen auf starke Li–Me-Wechselwirkungen hin.

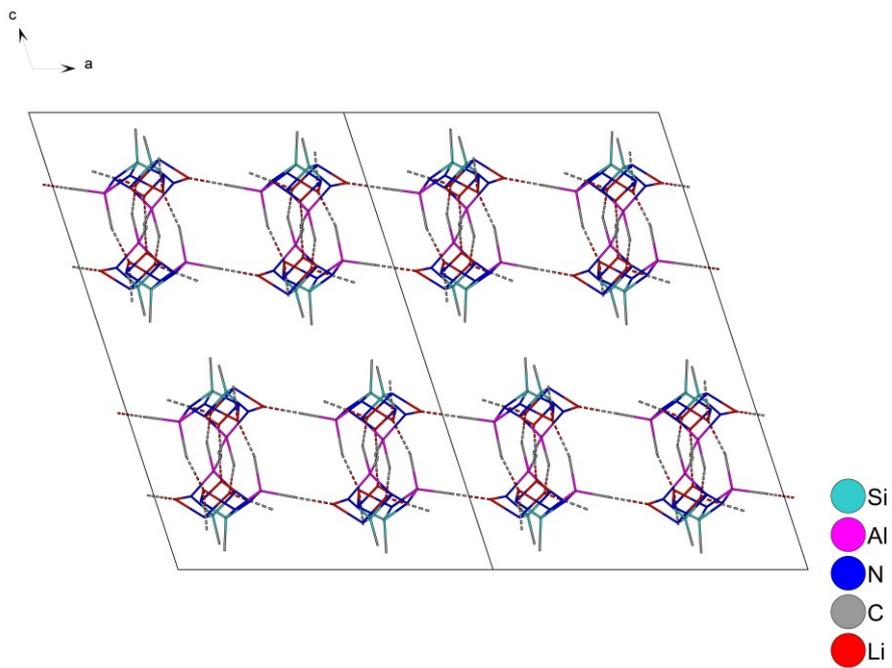
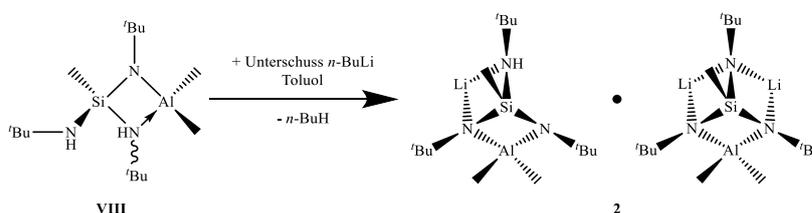


Abbildung 31: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**^[89] mit Blickrichtung entlang [010]. Die fragmentierten Stäbe weisen auf starke Li–Me-Wechselwirkungen hin.

3.3. Herstellung und Charakterisierung von 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexan — 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (1/1) (2)

3.3.1. Synthese

Während die Synthese und Charakterisierung von **XI**^[89-90] und **1**^[89] bereits in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wird, kann die Verbindung **2** als formales Bindeglied zwischen beiden Lithierungsstufen von **VIII**^[89-90] gesehen werden, da diese einerseits MeSi(NH^{*t*}Bu)(N^{*t*}BuAlMe₂)(N^{*t*}BuLi) (vgl. **XI**) als auch MeSi(N^{*t*}BuAlMe₂)(N^{*t*}BuLi)₂-Einheiten (vgl. **1**) enthält (s. Schema 6). Diese Verbindung kann durch die Umsetzung von **VIII** mit *n*-Butyllithium erhalten werden, wobei im Zuge dessen beide Lithierungsstufen gebildet werden. Die Umkristallisation dieses Rohprodukts aus Toluol führt zur Bildung von **2**, welches als „sesqui-Produkt“ (Ligand:Alkalimetall = 3:2) verstanden werden kann, wenn dieses als Hauptkomponente **XI** und nur einen geringeren Anteil **1** enthält. Dies lässt einerseits vermuten, dass Kristalle von **XI**^[96] nur zugänglich sind, wenn diese Verbindung zuerst selektiv mit *n*-Pentan extrahiert wird, andererseits jedoch auch, dass die bereits angesprochenen Reste von **XI** im ¹H-NMR-Spektrum von **1** (s. Abbildung 25) möglicherweise durch die Hydrolyse dieser äußerst empfindlichen Verbindung, erzeugt durch den Restwassergehalt des Lösungsmittels, zu erklären sind.



Schema 6: Synthese der Verbindung **2** ausgehend von **VIII**^[89-90].

3.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Adduktverbindung **2** kann in einkristalliner Form erhalten werden, wenn das Rohprodukt aus der Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit *n*-Butyllithium, welches als Hauptkomponente **XI**^[96] und nur einen geringeren Anteil **1** enthält, in einer geschlossenen Ampulle aus Toluol umkristallisiert wird. Weitere Angaben zu Strukturverfeinerung und Diffraktometrie sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **2**.

Verbindung	2
Empirische Formel	C ₃₀ H ₇₃ Al ₂ Li ₃ N ₆ Si ₂
Molare Masse	648,90 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterparameter	$a = 25,5822(12) \text{ \AA}$ $b = 15,9134(10) \text{ \AA}$ $c = 10,4991(6) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$4274,2(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,008 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Rigaku XtaLAB Synergy S
Strahlung und Wellenlänge	$\text{Cu-K}\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	$1,327 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\min}; T_{\max}$	0,62261; 1,00000
$F(000)$	1432
Messbereich	$3,271^\circ \leq \theta \leq 67,498^\circ$ $-30 \leq h \leq 30$ $-19 \leq k \leq 17$ $-10 \leq l \leq 12$
Indexgrenzen	
Gemessene Reflexe	41023
Unabhängige Reflexe	7624
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5639
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	7624 / 455 / 73
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0937, wR_2 = 0,2128^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,1232, wR_2 = 0,2272$
Wichtungsschema	$a = 0,0461, b = 13,7011$
GOOF	1,064

Restelektronendichte

0,462 / -0,457 eÅ⁻³

$$1) R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o| ; wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

Verbindung **2** kristallisiert in dem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$ und den Elementarzellenabmessungen $a = 25,5822(12)$ Å, $b = 15,9134(10)$ Å und $c = 10,4991(6)$ Å. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur lässt sich im Sinne eines molekularen Komplexes aus je einer molekularen Einheit von **XI**^[96] und **1**^[89] verstehen (s. Abbildung 32). Demnach enthält **2** beide Lithierungsstufen des Eduktes **VIII**^[89-90] und somit einerseits einen *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden, welcher zwei Metallfragmente koordiniert, andererseits auch einen *N*-deprotonierten Tris(amino)silantriid-Liganden. Beide Molekülfragmente sind über Lithium-Methyl-Wechselwirkungen miteinander verknüpft, wobei ein Ringmotiv (vgl. Abbildung 28) ausgebildet wird, das der molekularen Einheit von **1**^[89] sehr ähnlich ist. Darüber hinaus wird neben den bereits beschriebenen Strukturcharakteristika zur weiteren Verfeinerung des Strukturmodells für die an das Stickstoffatom N5 gebundene *tert*-Butylgruppe eine Fehlordnung mit zwei in etwa gleich gewichteten Teilbesetzungen eingeführt.

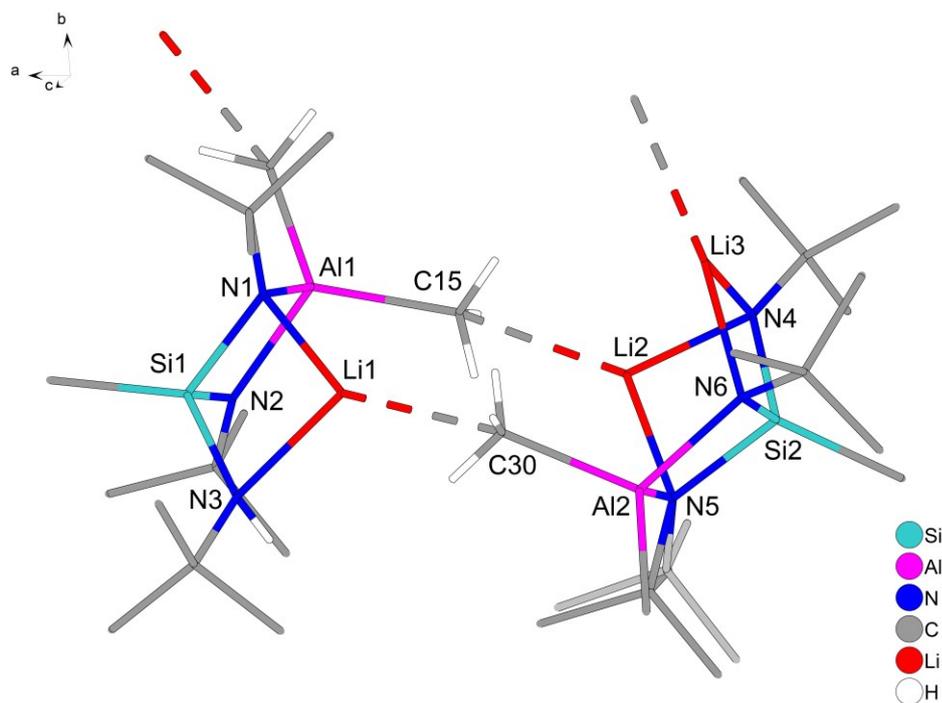


Abbildung 32: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **2**. Sämtliche Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausschließlich für den Zusammenhalt des Molekülverbands relevante Wasserstoffatome sowie an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome sind im Stäbchenmodell dargestellt. Zur Visualisierung von Fehlordnungen ist eine Lage der *tert*-Butylgruppe in einem helleren Grauton dargestellt.

Relevante Bindungslängen und -winkel (s. Tabelle 10 und Tabelle 11) in **2** liegen, wie der Vergleich mit **XI**^[96] und **1**^[89] zeigt, grundsätzlich in den zu erwartenden Bereichen. Die Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und den Methylgruppen von AlMe₂-Fragmenten sind als stark zu bezeichnen, wobei auch in diesem Fall nur geringe Abweichungen von den Li–C-Abständen in Ethyllithium^[110] (2,20 Å – 2,41 Å) festgestellt werden können.

Tabelle 10: Ausgewählte Atomabstände in **2**.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Si1–N1	1,741(7)	Al2–C29	2,010(14)
Si1–N2	1,695(8)	Al2–C30	2,016(10)
Si1–N3	1,793(8)	Li1–N1	2,00(2)
Si2–N4	1,688(9)	Li1–N3	2,06(2)
Si2–N5	1,753(9)	Li2–N4	1,918(19)
Si2–N6	1,736(8)	Li2–N5	2,09(2)
Al1–N1	1,904(7)	Li3–N4	1,950(19)
Al1–N2	1,845(8)	Li3–N6	2,082(19)
Al2–N5	1,882(12)	Li1–C30	2,256(19)
Al2–N6	1,857(8)	Li2–C15	2,408(17)
Al1–C14	1,986(10)	Li3–C14 ⁱ	2,429(19)
Al1–C15	2,012(8)		

Symmetriecodierung: (i): 3/2–x, 1–y, z–1/2

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel in **2**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N2–Si1–N1	91,8(4)	C14–Al1–C15	112,5(4)
N2–Si1–N3	108,8(4)	C29–Al2–C30	106,1(6)
N1–Si1–N3	105,1(4)	N1–Li1–N3	87,3(7)
N4–Si2–N6	106,5(4)	N4–Li2–N5	87,3(7)
N4–Si2–N5	107,0(4)	N4–Li3–N6	85,7(7)
N6–Si2–N5	90,6(5)	Al1–N1–Li1	110,5(6)
N2–Al1–N1	82,3(3)	Al2–N5–Li2	112,6(7)
N6–Al2–N5	83,1(4)		

Ähnlich wie im Festkörperverband von **XI**^[96] und **1**^[89] wird die Kristallstruktur bei **2** im Wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und den Methylgruppen des Aluminiumatoms bestimmt. In **2** wird wie bei **XI** eine Strangstruktur entlang der kristallographischen *c*-Achse aus den Moleküleinheiten ausgebildet. Bei Betrachtung entlang der kristallographischen *a*-Achse kann diese als zick-zack-artige Kette beschrieben werden (s. Abbildung 33). Etwas größere intermolekulare Li–C-Abstände deuten verglichen mit den Bindungslängen in den Moleküleinheiten auf etwas schwächere Wechselwirkungen innerhalb der Stränge hin. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strängen sind als schwach einzustufen (s. Abbildung 34), was ähnlich wie bei den anderen Lithiierungsstufen von **VIII**^[89-90] die Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Belastung bei der Selektierung am Polarisationsmikroskop erklärt.

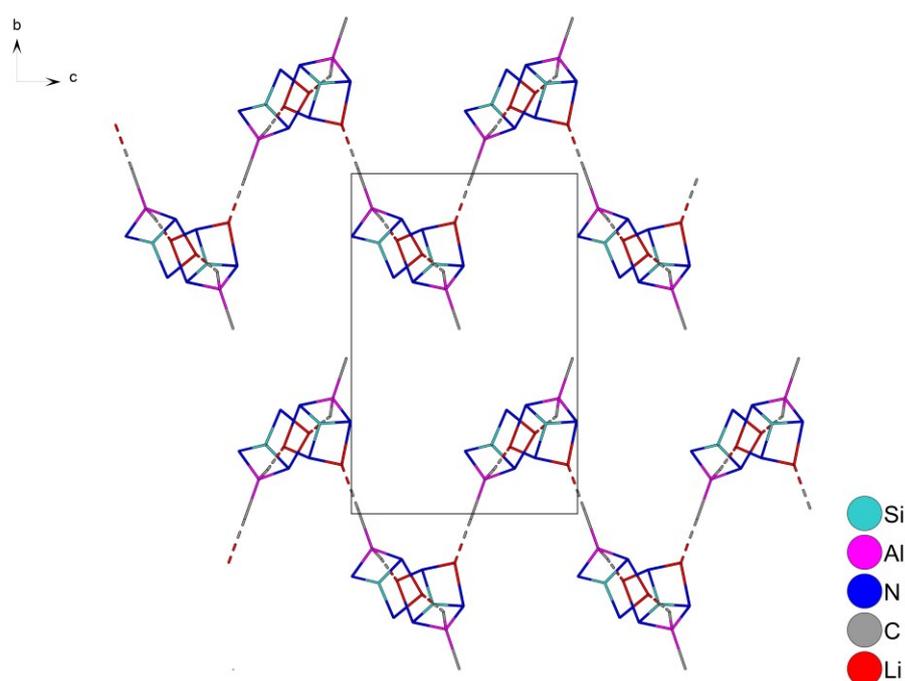


Abbildung 33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang [100]. Die fragmentierten Stäbe weisen auf starke Li–Me-Wechselwirkungen hin. Sämtliche *tert*-Butylgruppen sowie einzelne Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

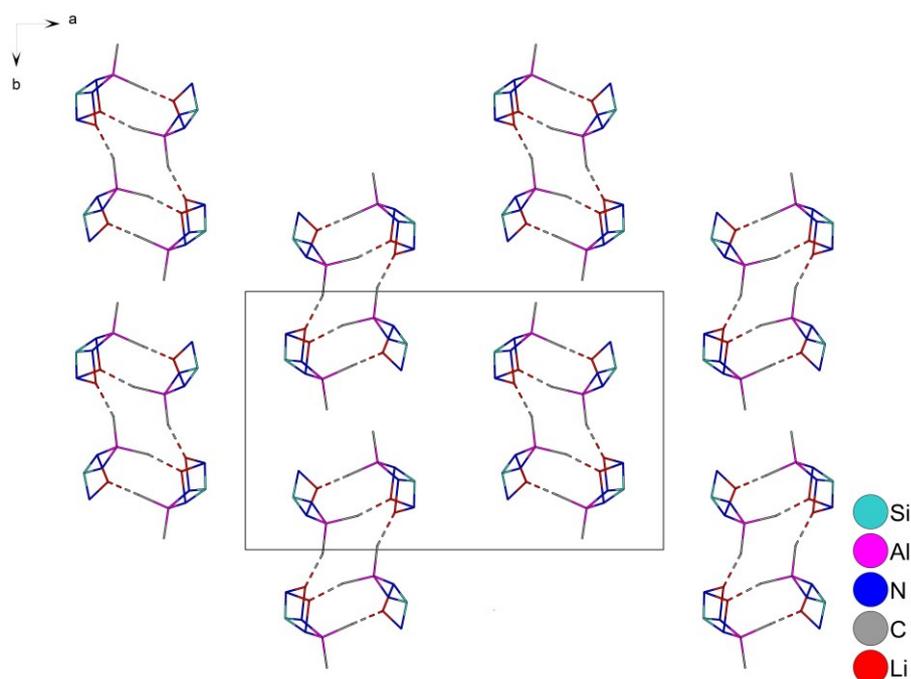


Abbildung 34: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang [001]. Die fragmentierten Stäbe weisen auf starke Li–Me-Wechselwirkungen hin. Sämtliche *tert*-Butylgruppen sowie einzelne Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Eine deutliche Analogie lässt sich beim Vergleich von **2** mit der natriumhaltigen, bereits literaturbekannten Verbindung **X**^[89-90] feststellen. Die zugehörigen Raumgruppen *Pbca* und *P2₁2₁2₁* sind über eine Ober-/Untergruppenbeziehung miteinander verknüpft. Während in der Mitte der dimeren Moleküleinheiten von **X** ein Inversionszentrum liegt, fällt dieses bei **2** entsprechend der Zusammensetzung weg. Demnach reduziert sich die Anzahl der Symmetrieelemente aufgrund fehlender Zentrosymmetrie, sodass **2** in der Raumgruppe *P2₁2₁2₁* kristallisiert, welche eine Untergruppe der Raumgruppe *Pbca* vom Index 2 darstellt. Abweichend zu **XI**^[96] ist jedoch die Anwesenheit der doppelt lithiierten Molekülhälfte gerade ausschlaggebend für die nahe Verwandtschaft mit **X**. Wie bereits in dem vorangegangenen Kapitel 3.1.3. erwähnt, wird das Natriumatom durch vier Liganden koordiniert (2 Stickstoffatome + 2 Methylgruppen der Aluminiumatome, wovon eine an der Dimerisierung und eine an der Verknüpfung der Dimere untereinander beteiligt ist). Demgegenüber ist die Koordinationsumgebung der Lithiumatome in **XI**, **1** und **2** durch CN = 3 gekennzeichnet. In diesem Punkt wird deutlich, dass das „zusätzliche“ Alkalimetallatom Li₃ in **2** verglichen mit **XI** für die Verwandtschaft ursächlich ist. Dies ist bei vergleichender Betrachtung der Abbildung 35 und Abbildung 36 offensichtlich. Da das Lithiumatom Li₃ in Projektion auf einer ähnlichen Lage wie das Lithiumatom Li₂ liegt, kann diese Situation mit der vierfachen Koordination des Natriumatoms in **X** verglichen werden (s. Abbildung 36). Diese Tatsache in Verbindung mit einer verringerten Symmetrie aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie in **2** führt zu der nahen Symmetrieverwandtschaft von **X** und **2**.

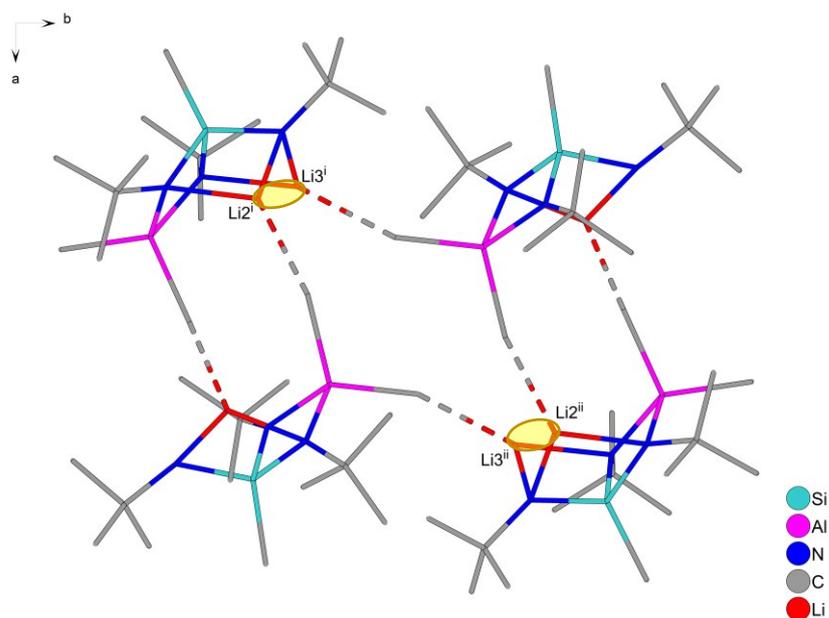


Abbildung 35: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang [001]. Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Darüber hinaus ist ebenfalls nur die höherbesetzte Teillage der fehlgeordneten *tert*-Butylgruppe gezeigt. Die fragmentierten Stäbe weisen auf Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und den an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen hin. In gelb markierte Bereiche deuten auf die ähnliche Lage der Lithiumatome und die Vergleichbarkeit mit der Umgebung der Natriumatome in $\mathbf{X}^{[89-90]}$ hin. Symmetriecodierung: (i): $x, y, 1+z$; (ii): $3/2-x, 1-y, 1/2+z$

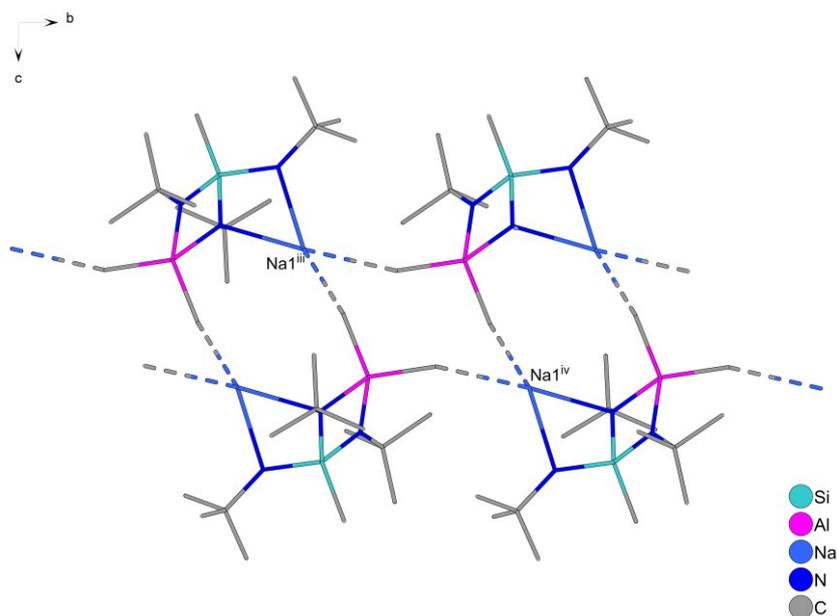


Abbildung 36: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\mathbf{X}^{[89-90]}$ mit Blickrichtung entlang [100]. Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die fragmentierten Stäbe weisen auf Wechselwirkungen zwischen den Natriumatomen und den an die Aluminiumatome gebundenen Methylgruppen hin. Symmetriecodierung: (iii): $-1/2+x, 3/2-y, -z$; (iv): $x, 1+y, z$

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Kristallstrukturen von **XI**^[96], **1**^[89] und **2** eng miteinander verwandt sind. In diesem Zusammenhang ist besonders die Ober-/Untergruppenbeziehung zwischen *Pbca*, in welcher die Verbindung **X**^[89-90] kristallisiert, und *P2₁2₁2₁*, welche die Raumgruppe der Kristallstruktur von **2** darstellt, hervorzuheben. Aus dieser Beziehung können gemeinsame Strukturmerkmale und demnach eine nahe Strukturverwandtschaft von **X** und **2** abgeleitet werden. Während in **XI** Stränge aus einzelnen Moleküleinheiten aufgebaut werden, kann in **2** durch die gemischten Lithierungsgrade zwar auch eine polymere Struktur beobachtet werden, die sich jedoch aus „dimeren“ Moleküleinheiten zusammensetzt, die mit den dimeren Molekülen im Kristall von **X** verglichen werden können. Grundsätzlich wäre aufgrund der gleichen allgemeinen Formel $\text{MeSi}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{N}^j\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^k\text{BuM})$ mit $\text{M} = \text{Na}$ oder Li eine enge Strukturverwandtschaft zwischen **X** und **XI** zu erwarten. Tatsächlich kann eine solche Verwandtschaft des Aufbaus der Festkörper nicht beobachtet werden. Stattdessen ist eine unerwartete Symmetriebeziehung zwischen **X** und **2** gegeben, welche sich trotz der unterschiedlichen Koordinationszahlen der Alkalimetallatome (Na : $\text{CN} = 4$ in **X**; Li : $\text{CN} = 3$ in **XI**, **1** und **2**) und trotz der unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisse von Liganden und Alkalimetallatomen (1:1 in **X**; 1:1,5 in **2**) zwanglos ableiten lässt. Die weitere Erhöhung des Lithierungsgrads und Bildung von **1** sorgt des Weiteren für die Ausweitung der intermolekularen Wechselwirkungen in eine weitere Raumrichtung und Bildung eines Schichtmusters, in welchem vergleichbare dimere Ringstrukturen erkennbar sind.

3.4. Zusammenfassende Erläuterung zur Isolierung sowie ¹H-NMR-spektroskopischer Vergleich der Lithiierungsstufen von VIII

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln 3.1. bis 3.3. auf die grundsätzliche Synthese der Verbindungen XI^[96], 1^[89] und 2 eingegangen und der Aufbau dieser Verbindungen im Festkörper diskutiert wird, soll im Folgenden zusammengefasst werden, wie die jeweiligen Verbindungen isoliert sowie kristallisiert werden können. Während XI in einkristalliner Form nur erhalten werden kann, wenn diese Substanz vorher durch Waschen mit *n*-Pentan isoliert wurde, liefert die Kristallisation eines Produktgemisches, welches neben XI auch noch einen Anteil an 1 enthält, die Verbindung 2. Umgekehrt können Einkristalle von 1 durch die Kristallisation eines Produktgemisches erhalten werden, welches als Hauptkomponente 1 enthält und nur in geringem Maße XI. Grundsätzlich fallen unter den gewählten Synthesebedingungen in allen Fällen beide Lithiierungsstufen von VIII^[89-90] an, wobei durch die Menge des eingesetzten *n*-Butyllithiums die Zusammensetzung beeinflusst werden kann. Wird *n*-Butyllithium im Unterschuss eingesetzt, besteht das Produktgemisch neben geringen Anteilen von 1 im Wesentlichen aus XI. Die Bildung geringer Mengen von 1 kann trotz des Überschusses an VIII nicht vollständig verhindert werden. Demgegenüber liefert der Einsatz von *n*-Butyllithium im Überschuss ein Produktgemisch, welches im Wesentlichen 1 und nur geringere Mengen XI enthält. In allen Fällen können geeignete Kristalle durch die Umkristallisation aus Toluol erhalten werden, wobei die Zusammensetzung des eingesetzten Rohprodukts ausschlaggebend ist, ob Kristalle von XI, 1 oder 2 erhalten werden.

Nachdem im Vorangegangenen auf die Bedingungen zur Trennung der Lithiierungsstufen beziehungsweise die Bedingungen der Kristallisation von XI, 1 und 2 eingegangen wird, soll die vergleichende Betrachtung ¹H-NMR-spektroskopischer Messdaten einen Beitrag zum Verständnis der intra- bzw. intermolekularen Wechselwirkungen dieser Verbindungen in Lösung leisten.

Beim Vergleich der Lage der ¹H-Resonanzsignale der Lithiierungsstufen von VIII^[89-90] (XI^[96] und 1^[89]) mit der Lage der Signale des Edukts (VIII) sowie untereinander können unerwartete Unterschiede beobachtet werden (s. Abbildung 37). Besonders auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung des Signals der Methylgruppe am Siliciumatom der Verbindung XI gegenüber den entsprechenden Signalen von VIII und 1. Während bei dem doppelt lithiierten Derivat eine leichte Tieffeldverschiebung dieses Signals zu beobachten ist, kann die Verschiebung des entsprechenden Signals im Falle von XI als deutlich bezeichnet werden (s. Abbildung 37). Auch im Hinblick auf die Signallage der am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen zeigen sich große Unterschiede. Beim Vergleich der Signallagen dieser Gruppen von VIII und XI ist festzustellen, dass im Falle des lithiierten Derivats beide Signale zu niedrigen Frequenzen verschoben sind. Bei 1^[89] ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Die Lage des Signals einer der beiden Methylgruppen ist nahezu identisch mit den vergleichbaren Signalen in VIII. Lediglich ein Signal wird daher bei niedrigeren Frequenzen und somit in einem ähnlichen Bereich wie bei XI detektiert. Diese Unterschiede in den Spektren von VIII, XI und 1 könnten

möglicherweise auf eine Oligomerisierung in Tetrahydrofuran im Falle von **XI** hindeuten. Dieser Argumentation folgend ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffatome der beiden an dem Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen sowie der CH₃-Gruppe des Siliciumatoms an einer direkten Koordination des Alkalimetalls vergleichbar mit den Li···Me–Si- bzw. Li···Me–Al-Wechselwirkungen in **II**^[70, 73] beteiligt sind, wobei sowohl der Oligomerisierungsgrad als auch der Solvationsgrad durch mögliche Tetrahydrofuran-Moleküle in dieser Arbeit nicht bestimmt werden kann. In diesem Zusammenhang sind mögliche dynamische Austauschprozesse innerhalb der Aggregate sowie untereinander nicht auszuschließen, sodass die geringe Komplexität des Spektrums weniger durch hohe Symmetrie des Aggregats selbst, sondern eher durch Prozesse, die verglichen mit der NMR-Zeitskala schneller ablaufen, zu erklären wäre. Beispielsweise wäre eine möglicherweise monomere, durch THF-Moleküle abgesättigte Spezies für **1** denkbar, in der eine rasche Bindungsfluktuation dafür sorgt, dass nur ein Signal für die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen detektiert wird.

Darüber hinaus führt die weitergehende Lithiierung unter Bildung von **1**^[89] wahrscheinlich zu einer Situation, in der die Methylgruppe des Siliciumatoms sowie eine Methylgruppe des Aluminiumatoms nicht in die Koordination des Lithiumatoms in Lösung einbezogen werden. Dies kann unter anderem an der Verschiebung des Signals der an das Siliciumatom gebundenen Methylgruppe zu höheren Frequenzen in einen mit **VIII**^[89-90] vergleichbaren Bereich festgemacht werden. Außerdem ist in **1** auch die Situation der beiden an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen unterschiedlich, sodass ein Signal verglichen mit **XI**^[96] wieder bei höheren Frequenzen detektiert wird, was sich auf eine geringere Elektronendichte an dieser Gruppe, resultierend aus der fehlenden Beteiligung an der Koordination des Alkalimetallatoms, zurückführen lässt. Diesbezüglich ist der Vergleich des Signals der Methylgruppen in dem für Li···Me–Al-Wechselwirkungen prototypischen Lithiumtetramethylaluminat (LiAlMe₄) naheliegend. Das Signal dieser Gruppen in einem Toluol-d₈/Tetrahydrofuran-d₈-Gemisch liegt bei –0,3 ppm^[113] und wird daher in einem anderen Bereich detektiert als die Signale der Gruppen, für die eine Beteiligung an der Koordination des Alkalimetallatoms vermutet wird. Daraus kann im Umkehrschluss jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass die Lage relevanter Signale von **XI** und **1** auf die fehlende Beteiligung an der Koordination des Alkalimetallatoms zurückzuführen ist, da ähnlich wie beim vergleichbaren Ethylderivat (LiAlEt₄)^[114] möglicherweise von einer Dissoziation in donierenden Lösungsmitteln auszugehen ist bzw. von nur äußerst schwachen Li···Me–Al-Wechselwirkungen^[115].

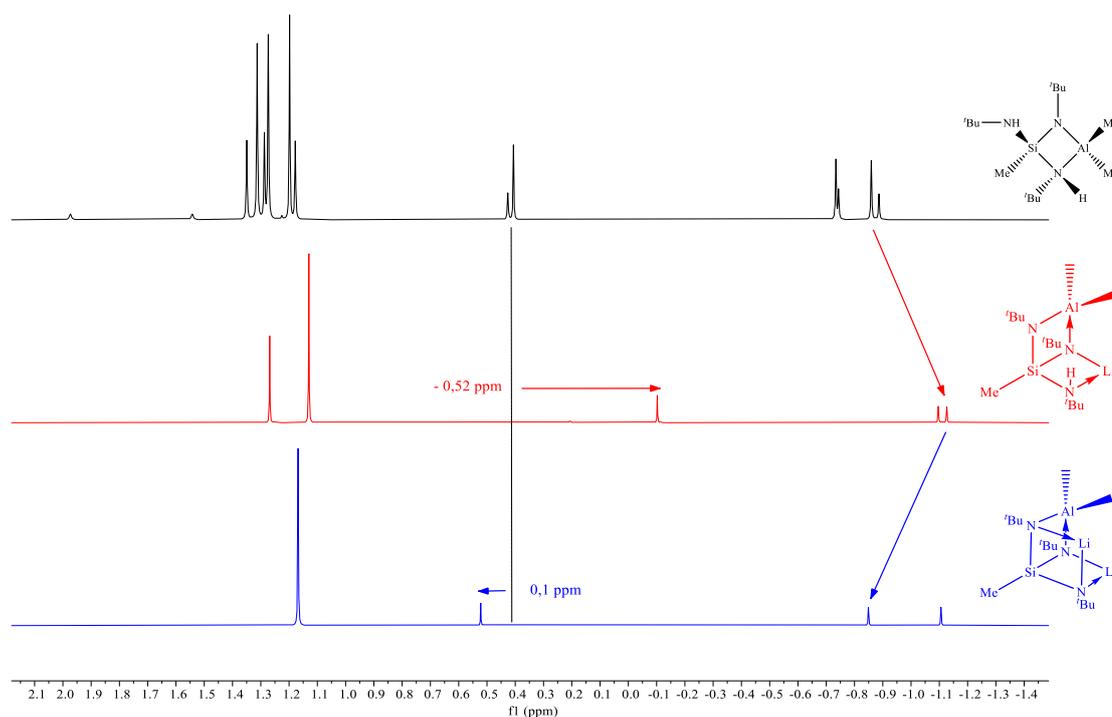


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum von **VIII**^[89-90] (oben) und isolierter Signalsätze nach Lithiierung, **XI**^[96] (mittig), **I**^[89] (unten); alle zugrundeliegenden Messungen in Tetrahydrofuran- d_8 bei Raumtemperatur.

Als weitere vergleichbare Verbindungen können das Trilithiumtrialmidat des Tris(*tert*-butylamino)-methylsilans (**V**^[89-90]), das vergleichbare Trialuminiumtrialmid **VII**^[89-90] und das mit **XI**^[96] verwandte Natriumderivat **X**^[89-90] herangezogen werden. Besonders die Lage des Signals der an das Siliciumatom gebundenen Methylgruppe erscheint dabei für einen Vergleich relevant. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale für die oben genannten Verbindungen sind in Tabelle 12 angegeben. Es sei hierbei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Spektren nicht in Tetrahydrofuran- d_8 , sondern in Benzol- d_6 oder Toluol- d_8 aufgenommen wurden.

Wird die Signallage der an das Siliciumatom gebundenen Methylgruppe in **XI** mit der Lage des entsprechenden Signals der Verbindungen **V**, **VII** und **X** verglichen, ist festzuhalten, dass dieses Signal in den Vergleichsverbindungen in allen Fällen bei höheren Frequenzen detektiert wird. Besonders für **X** müsste eine ähnliche chemische Verschiebung dieses Signals zu erwarten sein. Da diese nicht beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, dass das unterschiedliche Lösungsmittel bzw. eine daraus resultierenden Oligomerisierung von **XI**, an der diese Methylgruppe beteiligt ist, wahrscheinlich für diesen Unterschied verantwortlich ist. Auch für **XI** wäre in diesem Zusammenhang ähnlich zu **V** eine vergleichbare Käfigstruktur denkbar. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen mit dem Wert von **V** zeigt jedoch, dass diese Form eher nicht für **XI** zutreffend sein wird, da diese Assoziation die Beteiligung der Methylgruppe an der Koordination des Alkalimetallatoms gänzlich ausschließen würde. Auch beim Vergleich mit **VII** kann festgestellt werden, dass sich die Signallage dieser Verbindung deutlich von der Lage des entsprechenden Signals in **XI** unterscheidet.

Tabelle 12: Übersicht über chemische Verschiebung des Signals, welches durch die an das Siliciumatom gebundene Methylgruppe erzeugt wird, in relevanten Vergleichsverbindungen zu **XI**^[96] (**V**^[89-90], **VII**^[89-90] und **X**^[89-90]).

Verbindung	$\delta_{\text{H}}(\text{SiCH}_3)$ [ppm]	Lösungsmittel
MeSi(^t BuNLi) ₃ V	0,89	Toluol-d ₈
MeSi(^t BuNAlMe ₂) ₃ VII	0,70	Toluol-d ₈
MeSi(NH ^t Bu)(N ^t BuAlMe ₂)(N ^t BuNa) X	0,59	Benzol-d ₆
MeSi(NH ^t Bu)(N ^t BuAlMe ₂)(N ^t BuLi) XI	-0,1	Tetrahydrofuran-d ₈

Darüber hinaus kann in die vergleichende Betrachtung auch das verwandte Bis(amino)silanderivat **II**^[70, 73] bzw. seine THF-Addukte **II_A**^[73] und **II_B**^[73] (vgl. Abbildung 8) miteinbezogen werden. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen relevanter Signale, die durch die Methylgruppe des Siliciumatoms hervorgerufen werden, untermauert die These, dass in **XI** die Methylgruppe des Siliciumatoms an der Koordination des Alkalimetallatoms beteiligt ist. Während in Abbildung 38 das ¹H-NMR-Spektrum von **II** ohne koordinierende THF-Moleküle zu sehen ist, zeigt die Abbildung 39 relevante ¹H-NMR-Spektren von **II_A**, in welchem das Lithiumatom durch ein THF-Molekül koordiniert wird. Relevante ¹H-NMR-Spektren von **II_B**, in dem das Lithiumatom durch zwei THF-Moleküle koordiniert wird, sind in Abbildung 40 gezeigt. Beim Vergleich dieser Spektren ist zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl an koordinierenden Lösungsmittelmolekülen das Signal der Methylgruppe, welche dem Lithiumatom zugewandt ist, bei immer höheren Frequenzen detektiert wird. Dies ist dadurch zu begründen, dass durch die Erhöhung des Solvatationsgrads durch die THF-Moleküle die Koordination durch zusätzliche Liganden wie die Methylgruppe des Siliciumatoms nicht mehr nötig ist. Demnach liegen ausschließlich die Signale von **II** bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie die von **XI**. Wird diese Beobachtung in den Vergleich mit **XI** einbezogen, lässt dies die Schlussfolgerung zu, dass in **XI** auch die Methylgruppe des Siliciumatoms an der Koordination beteiligt ist, obwohl in THF eher eine vollständige Absättigung durch Lösungsmittelmoleküle zu erwarten wäre.

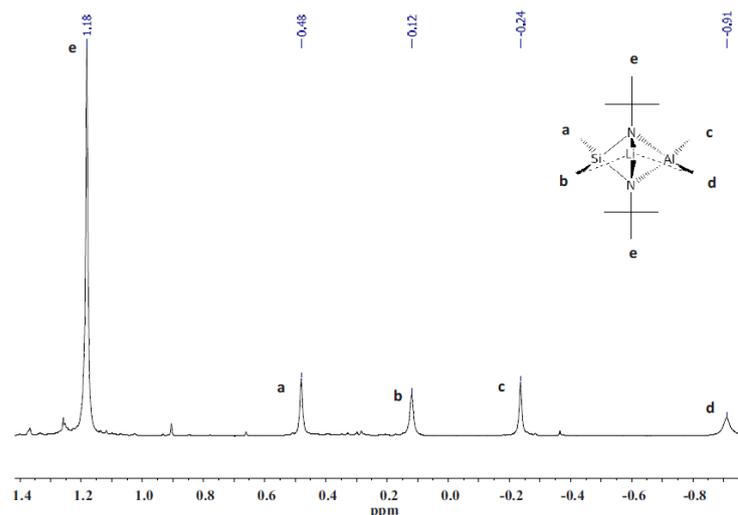


Abbildung 38: ^1H -NMR-Spektrum von **II**^[70, 73] in Benzol- d_6 (entnommen aus Dissertationsschrift^[73]).

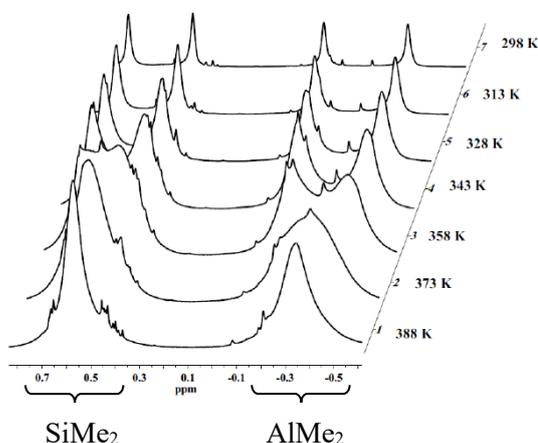


Abbildung 39: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **II**_A^[73] bei verschiedenen Temperaturen in Toluol- d_8 (entnommen aus Dissertationsschrift^[73]).

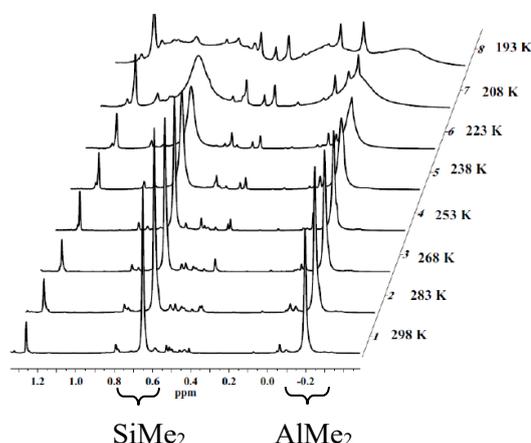


Abbildung 40: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **II**_B^[73] bei unterschiedlichen Temperaturen in Toluol- d_8 (entnommen aus Dissertationsschrift^[73]).

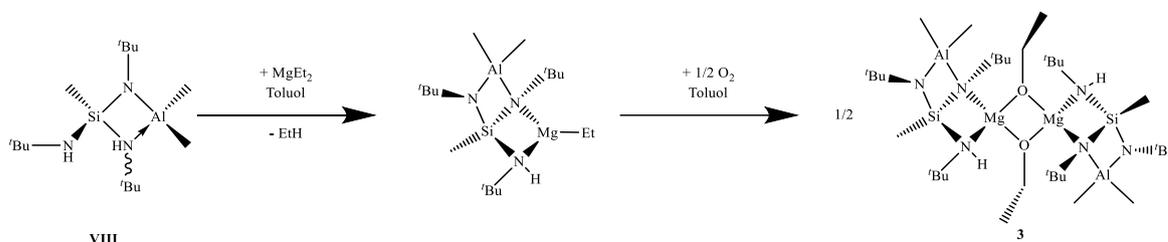
Für die in diesem Zusammenhang getroffenen Aussagen wäre eine weitere Überprüfung wünschenswert. Zwar lassen Beobachtungen zum allgemeinen Verhalten von Lithium-Reagenzien keinen Zweifel an einer Oligomerisierung in Lösung^[116-118] auch bei diesen Verbindungen, doch wären genauere Untersuchungen der Wechselwirkungen in diesem Zusammenhang z. B. durch zweidimensionale ^6Li -NMR-Spektroskopie (^6Li , ^1H -HOESY^[119]) aufgrund geringerer Quadrupolrelaxation^[120] mit isotonenangereicherten Proben zur ergänzenden Charakterisierung anzustreben.

4. Eigene Ergebnisse Teil II: Dimere μ_2 -verbrückte Magnesiumderivate des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (VIII)

4.1. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (3)

4.1.1. Synthese

Die Synthese der Verbindung **3** verläuft über die Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit Diethylmagnesium^[121] sowie eine Insertion von Sauerstoff in die Mg–CH₂-Bindung^[122], wobei die intermediäre Bildung einer Peroxo-Verbindung, wie in der Literatur^[123] beschrieben, nicht beobachtet wird. Es bleibt unklar, zu welchem Zeitpunkt Sauerstoff an der Reaktion teilgenommen hat bzw. welche Anteile O₂ mindestens zugeführt werden müssen, um Verbindung **3** zu erhalten (s. Schema 7). Es kann grundsätzlich auf Basis von NMR-Kontrollspektren (s. Anhang Abbildung 108 und Abbildung 109) davon ausgegangen werden, dass die eingesetzten Edukte vor der Umsetzung noch nicht mit Sauerstoff in Kontakt gekommen waren und daher der Sauerstoff zu einem späteren Zeitpunkt, möglicherweise bei der Lagerung, in das Gefäß eingedrungen sein könnte. Die Verbindung fällt in kristalliner Form an, wobei NMR-spektroskopische und schwingungsspektroskopische Messungen sowie ein Einkristall-röntgenbeugungsexperiment durchgeführt werden konnten.



Schema 7: Synthese der Verbindung **3** ausgehend von **VIII**^[89-90].

4.1.2. NMR-Spektroskopie

In dem ¹H-NMR-Spektrum des bei der Reaktion erhaltenen Feststoffs (s. Abbildung 41) können neben schwachen Signalen von **VIII**^[89-90] zwei Signalsätze beobachtet werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale des Haupt- und des Nebenprodukts kann von zwei verschiedenen Verbindungen mit naher struktureller Verwandtschaft oder einem Isomerengemisch ausgegangen werden.

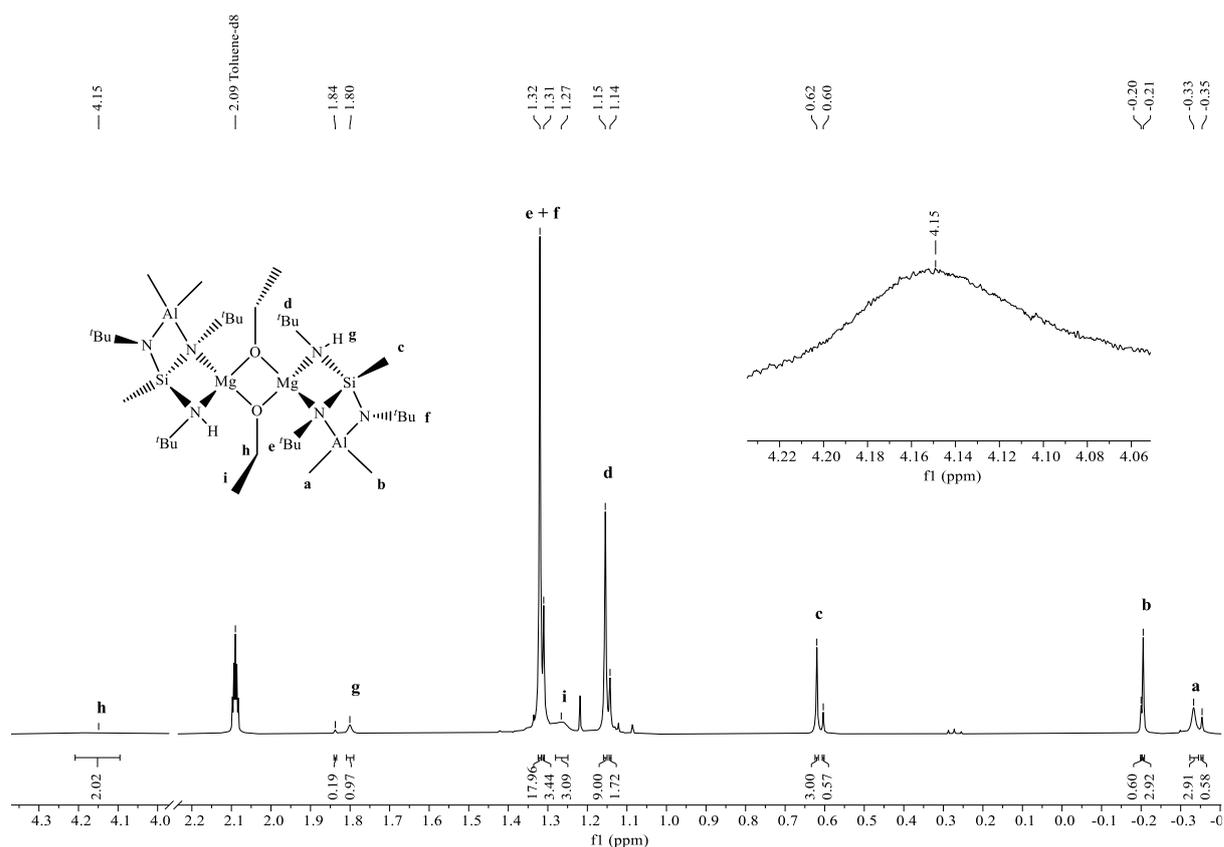


Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3** in Toluol-d_8 bei Raumtemperatur.

Während im Festkörper eines ausgewählten Einkristalls grundsätzlich nur ein Diastereomer mit Punktsymmetrie C_i gefunden wurde (s. Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung in Kapitel 4.1.3.), sind in Lösung unter der Voraussetzung, dass die gelösten Spezies ebenfalls dimere Moleküle sind, wie es von vergleichbaren Verbindungen auf Basis einer Molmassenbestimmung in der Literatur^[89-90] berichtet wurde, unterschiedliche Diastereomere von **3** denkbar. Diese liegen vermutlich in einem dynamischen Gleichgewicht vor, welches sich aus der fluktuierenden Koordination der Magnesiumatome durch die deprotonierten N–H-funktionalisierten Stickstoffatome N^1 und N^2 bzw. N^4 und N^5 ergibt und zu den Übergangszuständen **A** und **B** führt (s. Abbildung 42 und Abbildung 43). Dem Spektrenbild im Bereich des schnellen Austauschs zufolge verläuft der Wechsel der Koordination der Stickstoffatome über einen Übergangszustand, der Spiegelsymmetrie aufweist. Vereinfachend lässt sich sein Grundgerüst als über zwei $\mu\text{-O}$ -Brücken verknüpfte trigonale Bipyramiden verstehen, die jeweils aus den drei Metallatomen und beiden deprotonierten Stickstoffatomen gebildet werden (s. Abbildung 43 A). Aus diesem Zustand können unterschiedliche Strukturisomere abgeleitet werden, die sich in ihrer Symmetrie unterscheiden (C_i bzw. C_2 -Symmetrie). Ausgehend von **A** sind demnach die Diastereomere **A**₁ und **A**₂ denkbar, welche durch das Gleichgewicht 2.1 ineinander überführt werden können. Jedes einzelne dieser Diastereomere kann darüber hinaus in ein entsprechendes Enantiomer **A**₁' bzw. **A**₂' umgewandelt werden, was in Abbildung 43 durch die Gleichgewichte 3.1 und 3.2 verdeutlicht wird. Besonderes Merkmal des Übergangszustands **A** ist, dass die beiden $\text{NH}'\text{Bu}$ -Reste in

unterschiedliche Richtungen orientiert sind. Darüber hinaus lässt sich ein weiterer Übergangszustand formulieren, in dem die beiden HN^tBu -Reste in dieselbe Richtung zeigen (s. Abbildung 42 und Abbildung 43 **B**). Für diesen Übergangszustand ist ebenfalls von einem Wechsel der Koordination an den Magnesiumatomen auszugehen, sodass auch analog zu **A** die in Abbildung 43 formulierten Gleichgewichte 2.2 sowie 3.3 und 3.4 mit den Diastereomen **B**₁ und **B**₂ bzw. den entsprechenden Enantiomeren **B**₁' und **B**₂' denkbar sind. In diesem Fall weist das Diastereomer **B**₁ Spiegelsymmetrie auf, während **B**₂ ähnlich wie **A**₂ eine C_2 -Symmetrie besitzt, wobei die Orientierung der C_2 -Achse in beiden Fällen unterschiedlich ist. Auch wenn dafür bislang keine experimentellen Belege vorliegen, ist zu vermuten, dass alle Diastereomere bei genügend hoher Temperatur ineinander überführt werden können, was demnach durch das Gleichgewicht 1 in Abbildung 43 verdeutlicht werden soll. Grundsätzlich sind aufgrund der Anzahl der Stereozentren weitere Diastereomere denkbar. Da bei diesen aber eine *tert*-Butylgruppe auf das Innere des gefalteten Bicyclus gerichtet wäre, würde daraus eine so ungünstige Anordnung resultieren, dass sie aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppen nicht verwirklicht wird, weshalb diese Diastereomere für die Interpretation der NMR-Spektren nicht in Erwägung gezogen werden.

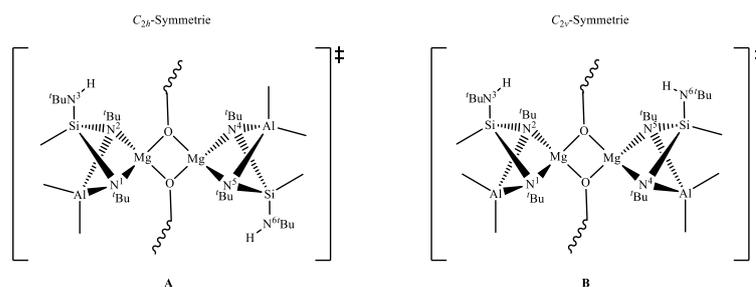


Abbildung 42: Mögliche Übergangszustände von **3**, die sich aus der Fluktuation der Mg–N-Bindung formulieren lassen. Für die Bestimmung der Symmetrie dieser Übergangszustände wird die freie Rotation der Ethoxyreste angenommen.

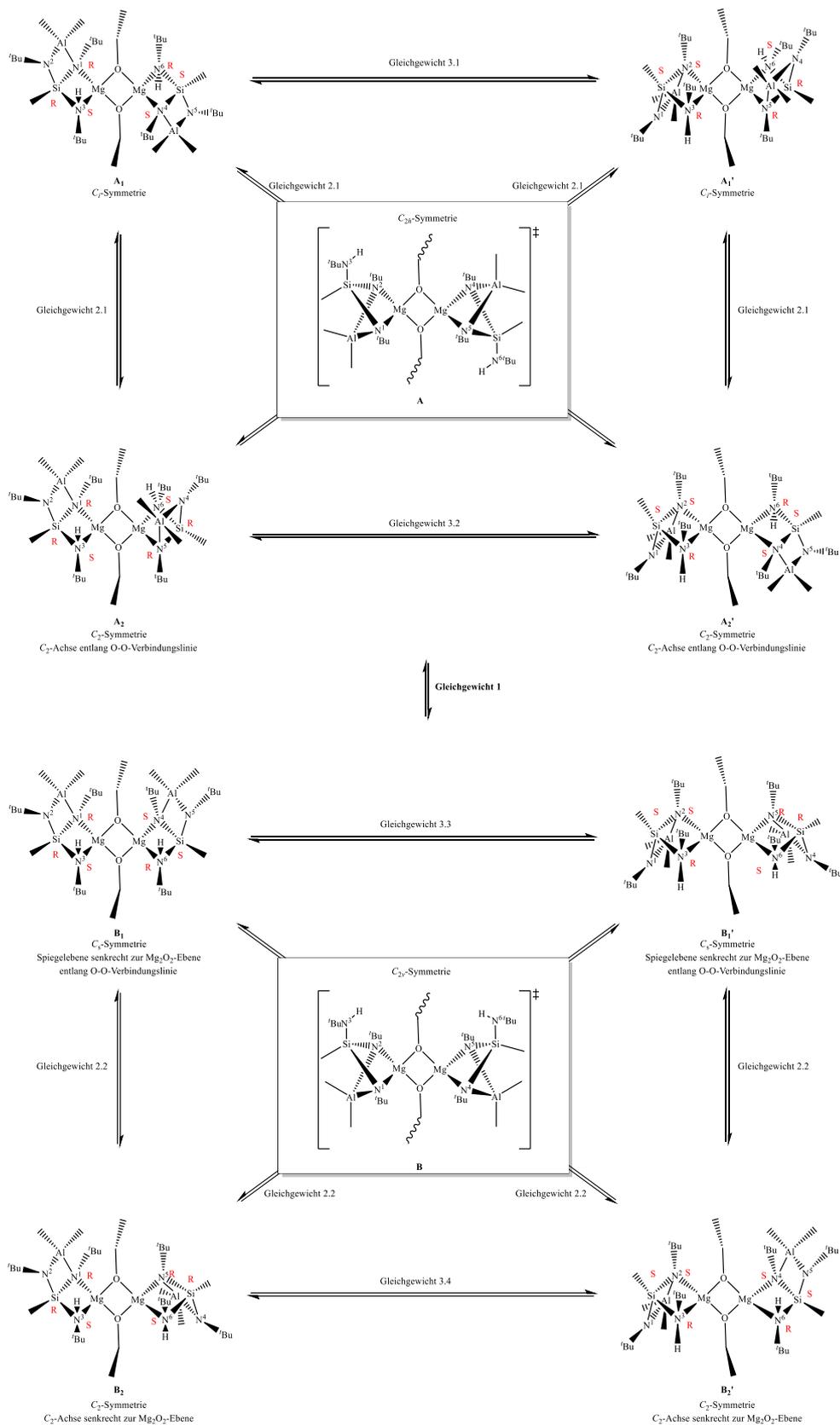


Abbildung 43: Mögliches Gleichgewicht zwischen ausgewählten Diastereomeren der Verbindung **3** sowie die aus dem Austausch um die Koordination des Magnesiumatoms resultierenden spiegelsymmetrischen Übergangszustände. Die Konfiguration an den Stickstoffatomen wurde nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention bestimmt. Für die Bestimmung der Punktsymmetrie wird die freie Drehbarkeit der Ethoxyreste angenommen.

Ein weiterer Blick auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 41 zeigt noch einmal deutlich den Intensitätsunterschied der zwei Signalsätze, welche der Symmetrie der beiden Übergangszustände **A** und **B** entsprechen. Da bei Raumtemperatur zwei Signalsätze beobachtet werden, bedeutet dies, dass sich das System schon in einem langsamen Austausch zwischen den zwei Sätzen fluktuierender Diastereomere, die innerhalb eines Satzes einem schnellen Austausch unterliegen, befinden muss (vgl. Abbildung 43 Gleichgewicht 1). Vermutlich sind die Hauptsignale dem Übergangszustand **A** zuzuordnen, da durch die Konfiguration an den koordinierenden Stickstoffatomen eine Anordnung der jeweils gebundenen *tert*-Butylgruppen erzeugt wird, in der sich diese sterisch anspruchsvollen Gruppen durch ihre räumliche Ausrichtung weniger behindern als in **B**. Der zweite Signalsatz ist vermutlich dem Zustand **B** zuzuordnen (vgl. Abbildung 43). Der Übergangszustand **B** ist aufgrund der sterisch ungünstigeren Situation offenbar energetisch deutlich benachteiligt und spielt nur eine Nebenrolle. Beispielhaft wird eine Zuordnung für die Signale des Übergangszustands **A** durchgeführt. Bei einer chemischen Verschiebung von $-0,35$ ppm bzw. $-0,20$ ppm wird jeweils ein Singulett detektiert, welches den Wasserstoffatomen einer der beiden Methylgruppen an dem Aluminiumatom zugeordnet werden kann. Dabei wird das Signal bei niedrigeren Frequenzen wahrscheinlich durch die dem Spiroatom zugewandte Methylgruppe **a** hervorgerufen. Daneben wird das Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 0,62$ ppm durch die Wasserstoffatome der Methylgruppe, welche an das Siliciumatom gebunden ist, erzeugt. Die Wasserstoffatome der drei *tert*-Butylgruppen erzeugen daneben zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $1,15$ ppm bzw. $1,32$ ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 9:18. Durch die Dynamik gemäß der Gleichgewichte 3.1 bzw. 3.2, die die jeweiligen Enantiomere ineinander überführen, werden die Stickstoffatome N1 und N2 bzw. N4 und N5 im Bereich des schnellen Austauschs chemisch und magnetisch äquivalent, was sich in der geringeren Anzahl der Signale für die *tert*-Butylgruppen äußert (für die Diastereomere **A**₁ und **A**₂ werden grundsätzlich jeweils drei Signale erwartet). Das heißt, es zeigt sich ein Spektrenbild, was der höheren Symmetrie des Übergangszustands entspricht. Die Signale, welche von den Wasserstoffatomen des Ethoxyrests erzeugt werden, sind bei $\delta_{\text{H}} = 1,27$ ppm bzw. $4,15$ ppm zu beobachten. Das Signal, welches bei höheren Frequenzen detektiert wird, ist der Methyleinheit **h** zuzuordnen, die durch das elektronegative Sauerstoffatom entschirmt wird. Daneben wird für das Signal des Protons der N–H-Funktion **g** ein leicht verbreitertes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $1,80$ ppm beobachtet (s. Abbildung 41).

Für ein genaueres Verständnis der Zusammensetzung der Probe bzw. der Moleküldynamik der in Abbildung 43 aufgeführten Diastereomere ist das Signal der Protonen der Methyleinheit im Bereich von ca. $4,1$ ppm besonders relevant. Dieses ist sehr breit, sodass in diesem Fall ein zweiter Signalsatz für weitere Isomere nur aufgrund der asymmetrischen Form des Signals vermutet werden kann. Aus diesem Grund bietet die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bei tieferen Temperaturen die Möglichkeit zur genaueren Analyse. Wird bei niedrigeren Temperaturen die Aufspaltung dieses Signals in einzelne Kopplungsmuster beobachtet, ist davon auszugehen, dass der Wechsel um die Koordination des Magnesiumatoms so verlangsamt wird und sich das System im Bereich des langsamen Austauschs

befindet, sodass möglicherweise die Isomere **A**₁ und **A**₂ bzw. **B**₁ und **B**₂ detektiert werden können (s. Abbildung 43).

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (s. Abbildung 44), welche bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden, treten wesentliche temperaturabhängige Veränderungen des Spektrums zutage. Demnach sind unterschiedliche dynamische Effekte vermutlich ursächlich für eine veränderte Signalfolge bzw. die erhöhte Komplexität der Spektren bei tieferen Messtemperaturen. Zur genaueren Analyse werden daher im Folgenden einzelne Bereiche der Spektren herausgegriffen, die temperaturabhängigen Unterschiede der Spektren diskutiert und in Verbindung mit möglichen molekularen Veränderungen und Prozessen gebracht.

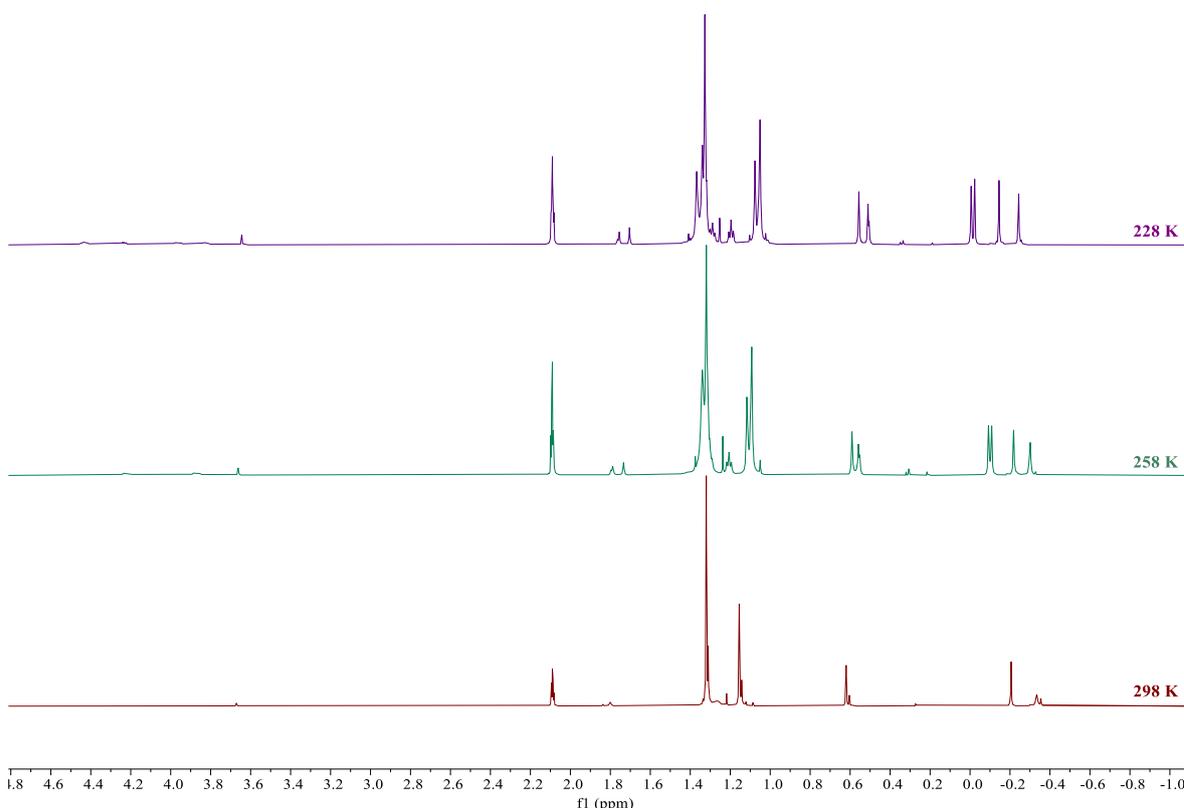


Abbildung 44: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **3** in Toluol-d₈ bei unterschiedlichen Messtemperaturen (gemessen mit einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer).

Während Abbildung 44 eine grobe Übersicht über alle temperaturabhängigen Veränderungen geben soll, werden in den Abbildungen 45 bis 47 einzelne Teilbereiche herausgegriffen und im Folgenden genauer analysiert. Bei Raumtemperatur können im Bereich von 0,55 ppm bis 0,65 ppm zwei unterschiedliche Signale für die Protonen der an den Siliciumatomen gebundenen Methylgruppen detektiert werden (s. Abbildung 45). Diese beiden Signale werden dynamischen Strukturen zugeordnet, deren Austauschprozesse durch die Übergangszustände **A** und **B** charakterisiert sind, wobei **B** das Signal geringerer Intensität zugeordnet wird, da die Anordnung des Gerüsts sterisch ungünstiger ist als in **A**. Da **A** und **B** getrennt detektiert werden, ist davon auszugehen, dass sich dieses System bereits bei Raumtemperatur aufgrund des sterisch anspruchsvollen Ethoxyrests im langsamen Austausch befindet

(vgl. Abbildung 43 Gleichgewicht 1). Bei einer Senkung der Temperatur auf 268 K kann beobachtet werden, dass aus dem Singulett von **A** scheinbar zwei Signale von ähnlicher, aber doch signifikant unterschiedlicher Intensität hervorgehen. Diese Tatsache kann nur dadurch erklärt werden, dass nun ein weiterer Austauschprozess in den Zustand des langsamen Austauschs eingetreten ist und dabei wahrscheinlich der Wechsel der Koordination an den Magnesiumatomen so langsam abläuft, dass sich auf der NMR-Zeitskala unterschiedliche Zustände bzw. weitere Isomere detektieren lassen. Die beiden detektierten Signale sind wahrscheinlich **A**₁ und **A**₂ zuzuordnen. Das Signal, welches dem Übergangszustand **B** zuzuordnen ist ($\delta_{\text{H}} = 0,60$ ppm bei 278 K), scheint bis zu einer Temperatur von 228 K nicht aufzuspalten, was entweder daran liegen könnte, dass sich dieses System weiterhin im schnellen Austausch befindet oder dass bei der Absenkung der Temperatur nur eines der Diastereomere (**B**₁ bzw. **B**₂) gebildet wird und nicht wie im Falle von **A** zwei verschiedene Diastereomere zusammen im Verhältnis von etwa 1:1 vorliegen. Eine entsprechende Temperaturabhängigkeit lässt sich ebenfalls für die Signale der an den Aluminiumatomen gebundenen Methylgruppen im Bereich von $-0,15$ ppm bis $-0,45$ ppm (s. Abbildung 45) sowie den an den Stickstoffatomen N³ und N⁶ gebundenen Protonen im Bereich von 1,70 ppm bis 1,85 ppm (s. Abbildung 46) beobachten. Darüber hinaus kann bei einer Temperatur unterhalb von 268 K die Hyperfeinstruktur der CH₃-Gruppe des Ethoxyrests im Bereich von 1,17 ppm bis 1,30 ppm aufgeklärt werden. In diesem Bereich werden zwei Triplets detektiert, welche dem X₃-Teilspektrum eines ABX₃-Spinsystems zuzuordnen sind (s. Abbildung 46). Dieser Sachverhalt wird im Detail bei der Betrachtung des AB-Teilspektrums im Bereich von 3,7 ppm bis 4,55 ppm (s. Abbildung 47) erläutert.

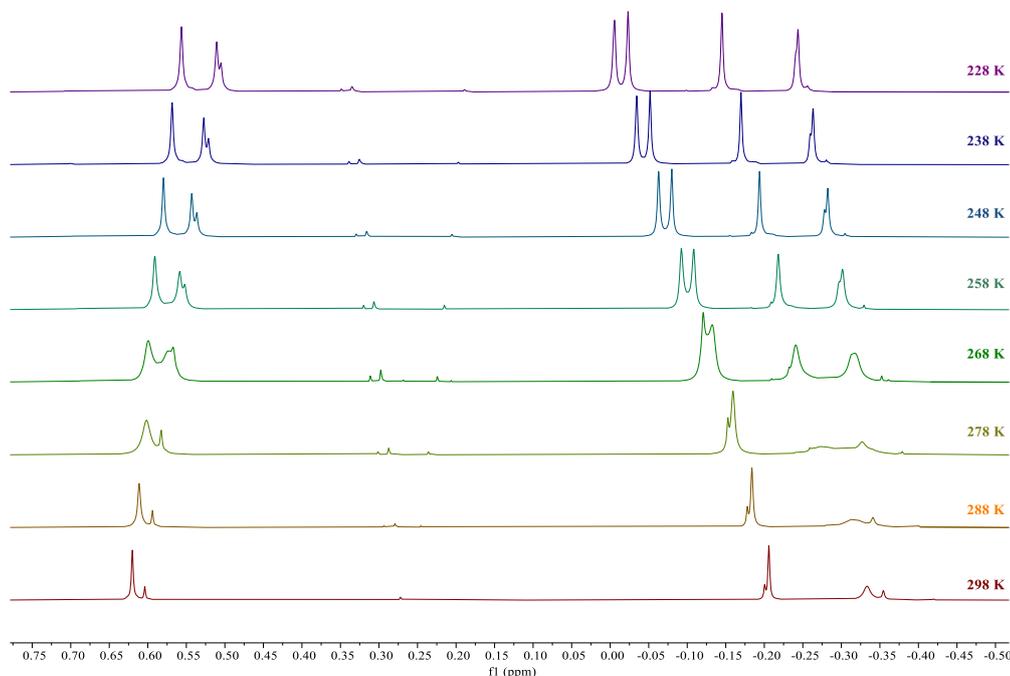


Abbildung 45: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **3** in Toluol-d₈ im Bereich von 0,75 ppm bis $-0,5$ ppm (gemessen mit einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer).

Im Bereich von ca. 1,0 ppm bis 1,4 ppm sind die Signale der Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen zu beobachten. Auch in diesem Bereich vereinfacht sich das Spektrum mit zunehmender Temperatur. In diesem Zusammenhang sind besonders die Signale der *tert*-Butylgruppen des Übergangszustands **A** betroffen. Das Signal, welches bei 1,15 ppm detektiert wird, spaltet mit abnehmender Temperatur in zwei Signale auf. Diese können wiederum den Wasserstoffatomen des *tert*-Butylrests, welcher an das protonierte Stickstoffatom gebunden ist, in den Diastereomeren **A**₁ und **A**₂ zugeordnet werden. Damit verbunden sind für die übrigen *tert*-Butylgruppen noch zwei weitere Signale für jedes Diastereomer zu erwarten, wenn sich auch die Gleichgewichte 3.1 und 3.2 im langsamen Austausch befinden würden. Eine eindeutige Zuordnung ist aufgrund der starken Überlagerung nicht möglich. Grundsätzlich ist jedoch festzuhalten, dass bei 228 K im Bereich von 1,10 ppm zwei Signale detektiert werden die den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppe des nicht deprotonierten NH⁺Bu-Rests in den Diastereomeren **A**₁ und **A**₂ zugeordnet werden können. Die leichte Schulter, welche an einem Signal zu beobachten ist, kann der entsprechenden Gruppe in den Diastereomeren **B**₁ bzw. **B**₂ zugeordnet werden. Im Bereich von etwa 1,32 ppm werden die Signale der *tert*-Butylreste, welche an die deprotonierten Stickstoffatome gebunden sind, beobachtet. Grundsätzlich werden hier die drei intensiveren Signale durch die Diastereomere **A**₁ und **A**₂ erzeugt. Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass grundsätzlich vier Signale zu erwarten sind, jedoch zwei Signale zusammenfallen, weshalb insgesamt nur drei Signale beobachtet werden können. Vergleichbare Signale für **B**₁ bzw. **B**₂ sind nur als Schultern zu erahnen. Die Signale, welche im Mittel die Symmetrie des Übergangszustands **B** widerspiegeln, spalten zu tieferen Temperaturen hin nicht in zwei Signalsätze auf, was auf die oben genannten Ursachen zurückzuführen wäre. In diesem Zuge ist jedoch zu erwähnen, dass die Hyperfeinstruktur des AB-Teilspektrums, gezeigt in Abbildung 47, jedoch schon bei vergleichsweise hoher Temperatur zutage tritt. Diese Beobachtung schließt aus, dass sich dieses System in einem schnellen Austausch befinden kann. Es ist daher eher davon auszugehen, dass von den Diastereomeren **B**₁ und **B**₂, deren Umwandlung durch den Übergangszustand **B** verdeutlicht wird, bei tieferen Temperaturen nur eines der beiden Diastereomere gebildet wird. Da das Diastereomer **B**₁ Spiegelsymmetrie aufweist, die bedingen würde, dass die Methylenprotonen auch magnetisch äquivalent sind, aus Abbildung 47 aber ersichtlich ist, dass für diese bei tiefen Temperaturen ein ABX₃-Teilspektrum detektiert werden kann, scheint ausschließlich das Isomer **B**₂ für dieses Signal ursächlich zu sein. Auch für **B**₂ sind drei unterschiedliche Signale für die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen zu erwarten, wenn die Umwandlung in **B**₂⁺ verglichen zu der NMR-Zeitskala langsam abläuft. Im Bereich der HN⁺Bu-Gruppen ist das zugehörige Signal zu identifizieren. Eine Signalzuordnung für die beiden N⁺Bu-Gruppen ist jedoch nicht möglich.

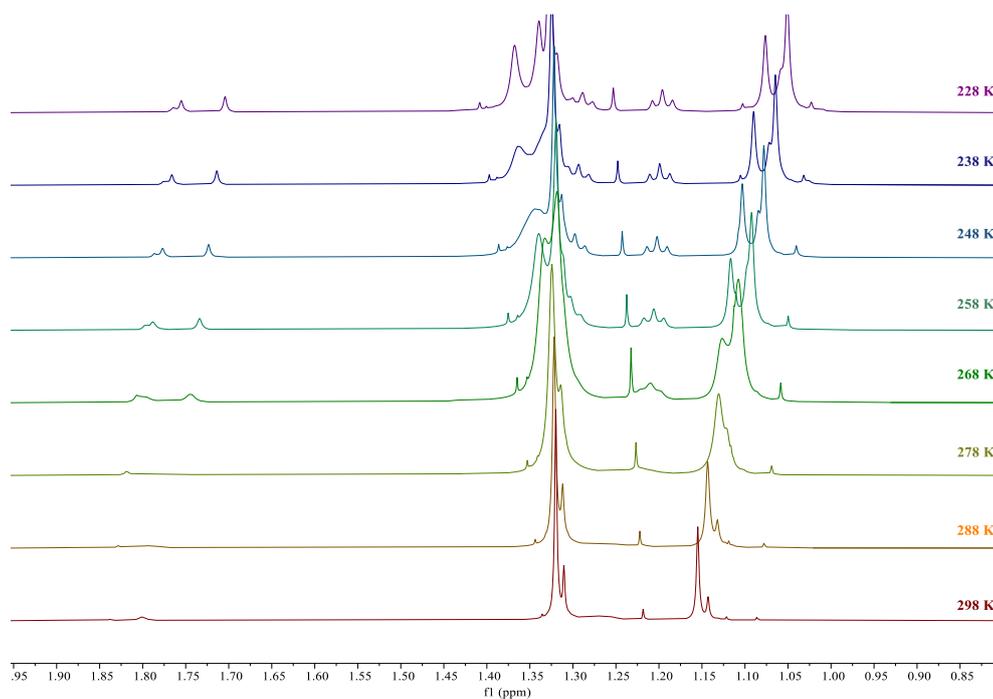


Abbildung 46: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **3** in Toluol- d_8 im Bereich von 1,95 ppm bis 0,9 ppm (gemessen mit einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer).

Im Bereich von 3,7 ppm bis 4,5 ppm des Spektrums werden die Signale der Protonen der Methylenunit des Ethoxyrests detektiert. Auch in diesem Fall führt die Erniedrigung der Temperatur zu einem deutlich komplexeren Spektrenbild als Folge einer Verlangsamung moleküldynamischer Prozesse (s. Abbildung 47). Zwar können die Gleichgewichte zwischen den Diastereomeren **A**₁, **A**₂ und **B**₂ bereits bei einer Verringerung der Temperatur auf 268 K so weit verlangsamt werden, dass eine Aufspaltung des Musters zu erkennen ist, dennoch ist das AB-Teilspektrum eines der Diastereomere so stark verbreitert, dass die Signale noch nicht getrennt detektiert werden können. Erst ab einer Temperatur von 228 K ist die Hyperfeinstruktur der Signale beider Diastereomere (**A**₁ und **A**₂) ausreichend aufgelöst. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass aufgrund des größeren Frequenzabstands zwischen den Teilsignalen verglichen mit dem anderen intensiven Signalsatz zu erwarten ist, dass die Hyperfeinstruktur des einen Signalsatzes erst bei tieferen Temperaturen vollständig aufgelöst werden kann. Während die einzelnen Übergänge des einen Signalsatzes bei einer Temperatur von 228 K getrennt detektiert werden können, ist das Kopplungsmuster beim anderen Signalsatz schon bei 258 K vollständig aufgelöst. Da sich der Frequenzabstand $\Delta\nu$ beider Signale aber nicht entsprechend deutlich unterscheidet, ist es dennoch eher überraschend, dass ein Teilspektrum erst bei einer weiteren Absenkung der Temperatur um 30 K mit vergleichbarer Multiplettauflösung detektiert wird. Möglicherweise ist hier ein zweiter noch zu berücksichtigender Effekt ursächlich für diesen Sachverhalt. Eine Erklärung wäre möglicherweise eine weitere Dynamik bzw. weitere Gleichgewichtsreaktionen zwischen verschiedenen Stereoisomeren. Diese könnte dazu führen, dass in einem der beiden Diastereomere erst bei tieferen Temperaturen eine Situation erhalten wird, in der die

beiden Wasserstoffatome der Methyleninheit diastereotop sind, während in dem anderen Fall diese Molekülbewegung schon bei relativ hoher Temperatur so stark verlangsamt wird, dass die Protonen der Methyleninheit diastereotop werden. Einen möglichen Ansatz dazu liefert ebenfalls Abbildung 43. Es wäre denkbar, dass ausgehend von den Isomeren **A**₁, **A**₂ und **B**₂ darüber hinaus auch die entsprechenden Enantiomere **A**₁' , **A**₂' und **B**₂' gebildet werden. Läuft die Umwandlung zwischen den Enantiomeren verglichen mit der NMR-Zeitskala schnell ab, so sind die beiden *tert*-Butylgruppen, die an die deprotonierten Stickstoffatome gebunden sind, im Mittel äquivalent (vgl. 9:18 Intensitätsverhältnis der Signale der *tert*-Butylgruppen), sodass für die Methylenprotonen nicht die bei tiefen Temperaturen beobachtete diastereotope Umgebung erhalten wird. Da die Gleichgewichte 3.1, 3.2 und 3.4 Umwandlungen von Enantiomeren beschreiben, können auch bei hypothetischem Stillstand dieser Vorgänge keine weiteren Signalsätze detektiert werden, da die chemische und magnetische Umgebung der einzelnen Wasserstoffatome in den Enantiomeren natürlich dieselbe ist. Eine genaue Zuordnung der beiden intensiven AB-Teilspektren zu **A**₁ bzw. **A**₂ ist nicht eindeutig. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das inversionssymmetrische Isomer **A**₁ schneller in **A**₁' umgewandelt wird als **A**₂ in **A**₂' , da **A**₁ möglicherweise energetisch günstiger ist, was dadurch untermauert werden kann, dass dieses Isomer auskristallisiert (vgl. Kapitel 4.1.3.). Auch die entfernte Vergleichbarkeit mit den unterschiedlichen Konformeren des Cyclohexans könnte diese These unterstützen. Während **A**₁ eher mit der energetisch günstigsten Sesselkonformation verglichen werden kann, erinnert **A**₂ eher an eine energetisch etwas ungünstigere Wannenkonformation. Demnach wäre für die Umwandlung von **A**₁ in **A**₁' verglichen mit der Umwandlung von **A**₂ in **A**₂' eine etwas geringere Aktivierungsbarriere zu erwarten, was sich aus der geringeren Schärfe des Signals trotz des ähnlichen Frequenzunterschieds $\Delta\nu$ bei gleicher Temperatur (vgl. AB-Teilspektren bei z. B. 228 K) ablesen lässt. Dieser Argumentation folgend sind die Signale bei 4,45 ppm bzw. 3,95 ppm dem Isomer **A**₁ zuzuordnen, während die Signale bei ca. 4,2 ppm bzw. 3,8 ppm dem Isomer **A**₂ zugeordnet werden können. Das wenig intensive Signal bzw. AB-Teilspektrum kann daneben dem Diastereomer **B**₂ zugeordnet werden. Da es eindeutig als AB-Teilspektrum zu identifizieren ist, kann einerseits die Zuordnung zu **B**₁, andererseits die schnelle Umwandlung dieser beiden Isomere ineinander bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden, da sich in beiden Fällen kein AB-Teilspektrum ergeben würde. Es ist in diesem Zusammenhang jedoch nochmals zu betonen, dass sich die Kopplungskonstanten zwischen den Wasserstoffatomen der Ethoxyreste in den einzelnen Diastereomeren unterscheiden werden, was wiederum einen Einfluss auf die Signalform bzw. die Schärfe der AB-Teilspektren haben wird. Daneben können die einzelnen Prozesse bzw. die Diastereomerenumwandlung und die Enantiomerenumwandlung nicht strikt voneinander getrennt werden, da es sich um parallel ablaufende Prozesse handeln wird.

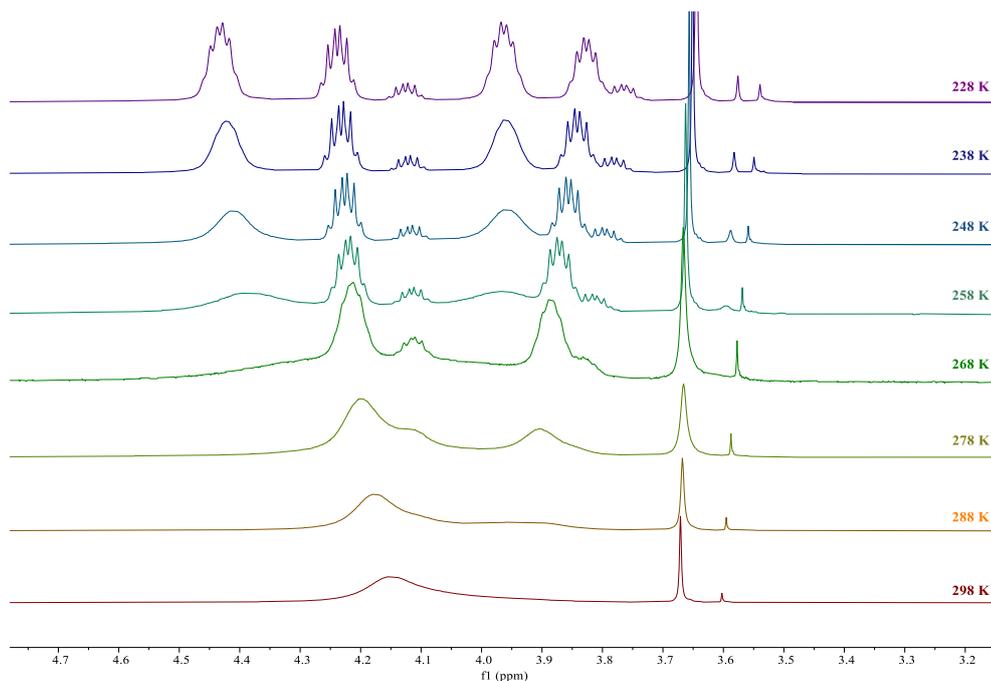


Abbildung 47: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **3** in Toluol- d_8 im Bereich von 4,8 ppm bis 3,2 ppm (gemessen mit einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer).

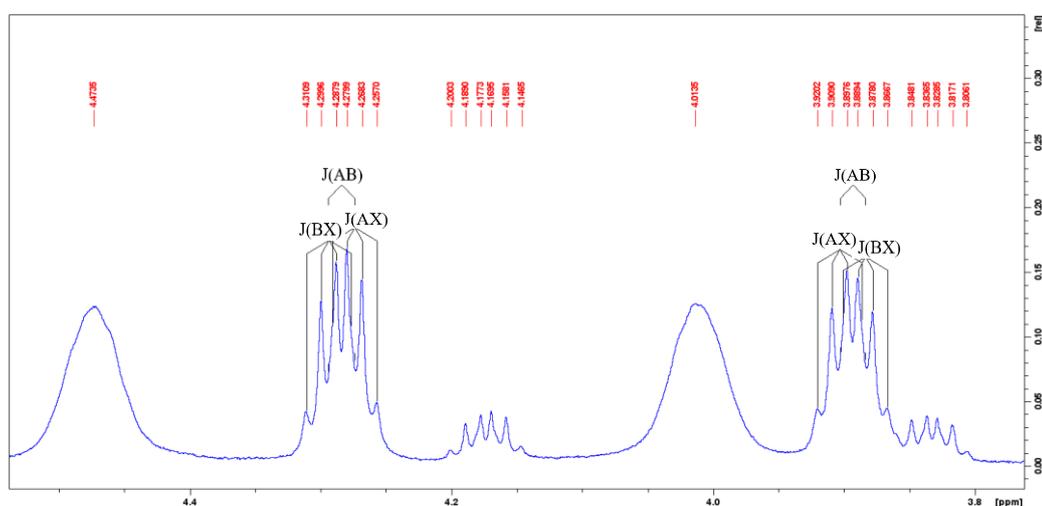


Abbildung 48: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **3** in Toluol- d_8 bei 238 K ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) (3,8 ppm bis 4,55 ppm).

Die Kopplungskonstanten des ABX_3 -Spinsystems konnten zumindest für einen der drei Signalsätze bestimmt werden. Diese werden für eines der Isomere von **A** (mutmaßlich A_2) bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ beispielhaft berechnet (s. Abbildung 48). Das AB-Teilspektrum kann dazu vereinfacht nach Regeln erster Ordnung interpretiert werden. Einerseits erzeugen die vicinalen ^3J -Kopplungen ($^3\text{J}_{\text{AX}}$ und $^3\text{J}_{\text{BX}}$) jeweils ein Quartett, wobei diese mit leichtem Dach-Effekt überlagern. Durch die Bestimmung des Schwerpunkts beider Signale kann dann die geminale ^2J -Kopplung ($^2\text{J}_{\text{AB}}$) bestimmt werden. Auf Basis dieser Analyse ergeben sich die Kopplungskonstanten in Tabelle 13, welche mit in der Literatur^[124] beschriebenen Werten für vergleichbare Kopplungen gut übereinstimmen.

Tabelle 13: Übersicht über relevante Signale und Kopplungskonstanten des ABX₃-Teilspektrums in **3**.

Kopplung	Chemische Verschiebung [ppm]	Kopplungskonstante [Hz]
J(AX)	3,90	6,8
J(AX)	4,27	6,8
J(BX)	3,88	6,7
J(BX)	4,29	6,8
J(AB)	3,89	12,1
J(AB)	4,28	11,9

Während die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten ein tiefgreifendes und vollständiges Bild der Situation in Lösung ergeben, können die Ergebnisse der Kohlenstoffresonanzspektroskopie (s. Abbildung 49) aufgrund geringerer Empfindlichkeit und Isotopenhäufigkeit diese Interpretation nur geringfügig erweitern. Im Wesentlichen können die Signale der Isomere **A** und **B** jedoch detektiert werden. Während die Kohlenstoffatome der Methyleinheiten der beiden Isomere aufgrund des starken elektronenziehenden Effekts des Sauerstoffatoms Signale bei 60,72 ppm (**B**) bzw. 58,49 ppm (**A**) erzeugen, werden die Signale der quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen nur im Falle von **A** beobachtet ($\delta_c = 51,91$ ppm bzw. 51,19 ppm). Demgegenüber können die Signale der primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen aufgrund der Häufigkeit, welche sich aus der chemischen und magnetischen Äquivalenz, erzeugt durch die Rotation um die N–C-Bindung, ergibt, für beide Isomere detektiert werden. In allen Fällen sorgt der schnelle Wechsel der Koordination wieder für eine Vereinfachung des Spektrums bzw. für die chemische und magnetische Äquivalenz der entsprechenden Kohlenstoffatome der *tert*-Butylreste, welche an die deprotonierten Stickstoffatome gebunden sind. Charakteristische Signale von **3**, die durch die Kohlenstoffatome der CH₃-Einheit des Ethoxyrests erzeugt werden, können bei einer chemischen Verschiebung von 21,64 ppm für **A** und 20,93 ppm für **B** beobachtet werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5,81 ppm ist darüber hinaus dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe von **A**, welche an das Siliciumatom gebunden ist, zuzuordnen. Das entsprechende Signal für das Isomer **B** kann nicht detektiert werden. Darüber hinaus sind auch die Signale der Kohlenstoffatome der an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen nicht zu beobachten, da diese einerseits durch die dynamische Situation bei Raumtemperatur, andererseits wahrscheinlich durch die Quadrupolrelaxation durch den ²⁷Al-Kern so stark verarbeitet sind, dass diese aufgrund der hohen Halbwertsbreite kombiniert mit dem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund geringer Löslichkeit von **3** untergehen. Dieses Verhalten konnte bereits in eigenen vorangegangenen Arbeiten für diesen Verbindungstyp beschrieben werden^[96] (s. Abbildung 49).

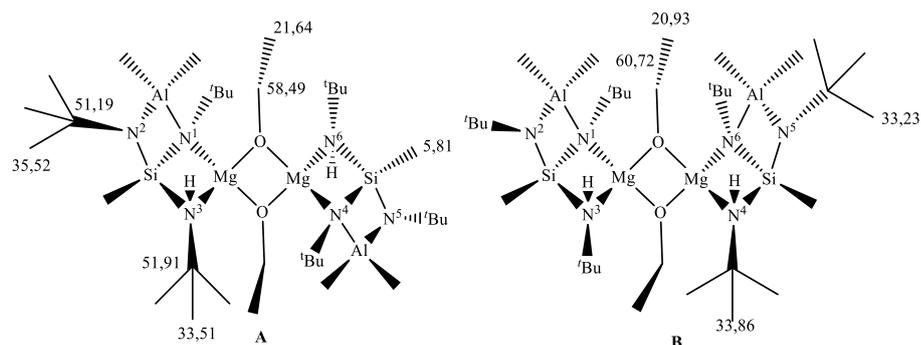


Abbildung 49: Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für Verbindung **3** beispielhaft jeweils für die Diastereomere **A**₁ und **B**₁ in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur (Angabe der chemischen Verschiebung in ppm). Auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann allgemein eine Vereinfachung des Spektrenbilds aufgrund der in Abbildung 43 gezeigten dynamischen Situation in Lösung beobachtet werden. Demnach wird allgemein eine Signalfolge beobachtet, die die Symmetrie der Übergangszustände **A** und **B** widerspiegelt.

Da im Vorangegangenen bereits auf die Gleichgewichte zwischen den Diastereomeren **A**₁ und **A**₂ bzw. **B**₁ und **B**₂, die Übergangszustände **A** und **B** sowie die jeweiligen Enantiomere (**A**₁' und **A**₂' bzw. **B**₁' und **B**₂') von **3** eingegangen wurde, ist eine Abschätzung der Aktivierungsbarriere für diese Umwandlungsprozesse naheliegend. Es sei in diesem Zuge darauf hingewiesen, dass eine Trennung der Prozesse (Umwandlung der Diastereomere vs. Umwandlung der Enantiomere) an sich nicht möglich ist. Daher werden allgemein Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse, die zur Koaleszenz der AB-Teile für die einzelnen relevanten Diastereomere führen, in ihrer Gesamtheit bestimmt und daraus Aktivierungsparameter abgeleitet. Um die Aktivierungsparameter abschätzen zu können, wird eine Lineshape-Analyse durchgeführt.

Die Lineshape-Analyse, deren Grundlagen bereits in Kapitel 1.4. aufgeführt sind, wird mit dem Programm TopSpin^[125] durchgeführt, um Aktivierungsparameter der Austauschprozesse, die zur Koaleszenz der Signale der ABX₃-Teilspektren der beobachteten Diastereomere bei höheren Temperaturen führen, zu bestimmen. Dazu wird der relevante Bereich möglichst gut über eine Simulation angenähert, um die Geschwindigkeitskonstanten dynamischer Prozesse zu bestimmen. Um einen möglichst guten Fit zu erhalten, wird die natürliche Linienbreite anhand der Breite des Signals der Methylgruppe des Siliciumatoms bei ca. 0,65 ppm abgeschätzt, auch wenn die Form dieses Signals natürlich ebenfalls von den dynamischen Prozessen beeinflusst wird. Dieser Wert wird aus Gründen der Einfachheit dann für die übrigen Signale übernommen. Es wird angenommen, dass die Verbreiterung im Anschluss ausschließlich durch dynamische Austauschprozesse hervorgerufen wird. Die Kopplungskonstanten können aufgrund der hohen Komplexität nicht verfeinert werden, sodass vereinfacht angenommen wird, dass diese in allen Fällen mit den im vorherigen Abschnitt berechneten Werten (s. Tabelle 13) übereinstimmen. Grundsätzlich ist in diesem Zusammenhang ebenfalls anzuführen, dass die Kopplungskonstanten einen wesentlichen Einfluss auf die Signalform haben. Dieser Effekt wird jedoch vernachlässigt und die unterschiedliche Breite von Signalen ausschließlich

auf dynamische Effekte zurückgeführt. Für die Bestimmung der Hyperfeinstruktur und Simulation werden drei ABX₃-Spektren für die drei Diastereomere **A**₁, **A**₂ und **B**₂ angenommen. Der Fit erfolgt im Bereich von 3,7 ppm bis 4,4 ppm für das AB-Teilspektrum und 1,15 ppm bis 1,35 ppm für das X₃-Teilspektrum. Besonders im letzten Bereich ist eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und gemessenem Spektrum schwer zu erhalten, da es in diesem Bereich zu zahlreichen Überlagerungen der Signale kommt. Aus diesem Grund ist die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Die relevanten Bereiche der erhaltenen und gefitteten Spektren sind dem Anhang (s. Abbildung 110 bis Abbildung 115) zu entnehmen. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Übersicht über Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse, die zur Koaleszenz der AB-Teilspektren der Diastereomere **A**₁, **A**₂ und **B**₂ von **3** führen. Diese Werte wurden mithilfe einer Lineshape-Analyse bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt.

Temperatur [K]	$k(\mathbf{A}_1)$ [s ⁻¹]	$k(\mathbf{A}_2)$ [s ⁻¹]	$k(\mathbf{B}_2)$ [s ⁻¹]
228	10,35	4,17	3,92
238	49,56	4,58	3,36
248	84,90	4,42	4,22
258	229,31	7,46	3,61
268	563,84	20,87	2,15
278	2241,57	52,26	485,00

Bei dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten, die für den Wechsel der Koordination des Magnesiumatoms und die damit verbundenen Umwandlungsprozesse zwischen den einzelnen Diastereomeren sowie Enantiomeren von **3** ermittelt werden (s. Tabelle 14), ist qualitativ festzuhalten, dass die Konstanten für das Isomer **A**₁ für jede Temperatur grundsätzlich größer sind als die in **A**₂ und **B**₂, wobei Letztere auf einem vergleichbaren Niveau liegen. Dies unterstützt die These, dass die Prozesse, die zur Koaleszenz der AB-Teile von **A**₁ führen, deutlich schneller erfolgen, was sich auf die energetisch günstige inversionssymmetrische Anordnung der Halbmoleküle dieses Isomers zueinander zurückführen lässt.

Die graphische Darstellung bzw. Auswertung mittels des Eyring- (s. Abbildung 50) und des Arrhenius-Plots (s. Abbildung 51) ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsparameter. Dazu wird $\ln(k/T)$ im Falle des Eyring- bzw. $\ln(k)$ im Falle des Arrhenius-Plots gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden und dem y-Achsenabschnitt können die Aktivierungsparameter durch Umstellen der folgenden Gleichungen berechnet werden:

Für den Eyring-Plot gilt:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = 23,76 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \times \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (4)$$

Für den Arrhenius-Plot gilt:

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \times \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (5)$$

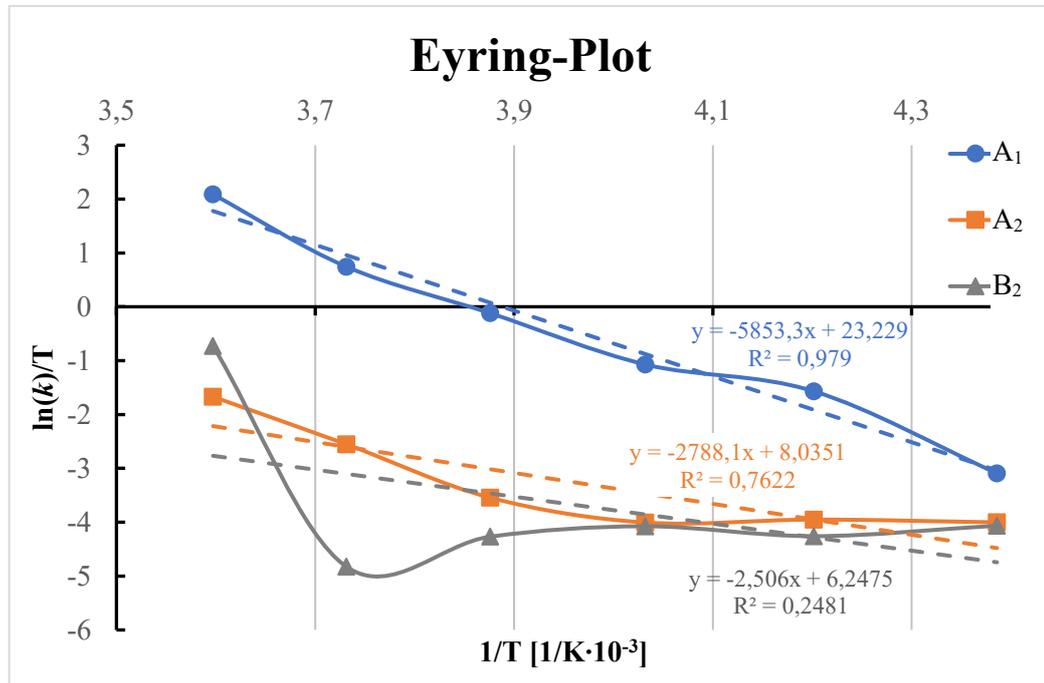


Abbildung 50: Eyring-Plot für die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der dynamischen Prozesse der Diastereomere A_1 , A_2 und B_2 .

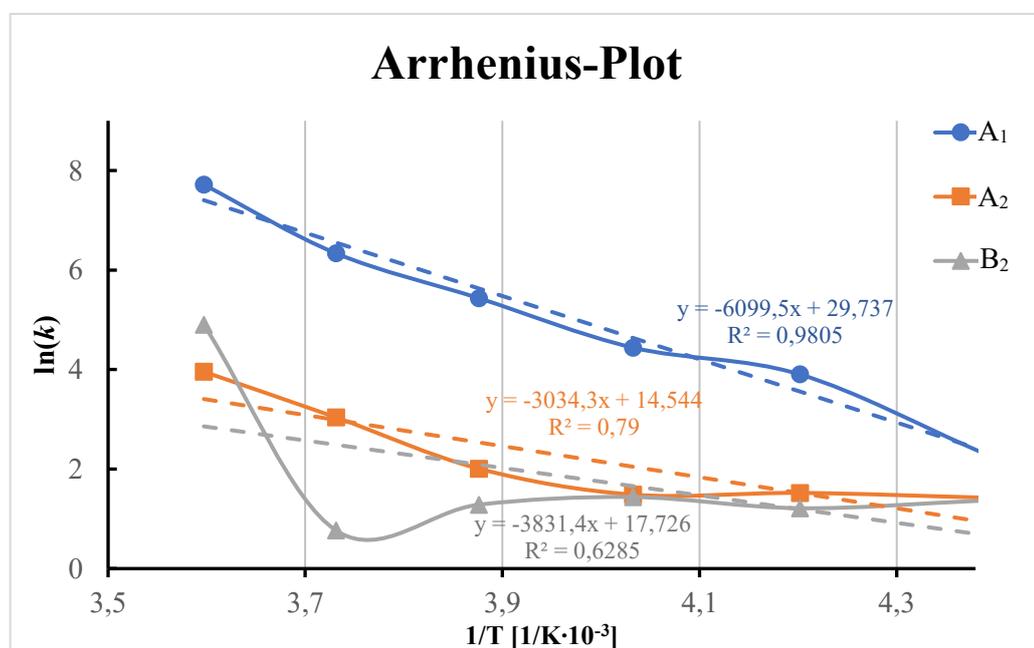


Abbildung 51: Arrhenius-Plot für die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der dynamischen Prozesse in den Diastereomeren A_1 , A_2 und B_2 .

Die graphische Auswertung liefert die in Tabelle 16 aufgelisteten Aktivierungsparameter. Diese sind als grober Anhaltspunkt zu verstehen. Besonders die Berechnung der Aktivierungsparameter für die Diastereomere **A**₂ und **B**₂ ist mit einem großen Fehler behaftet, da die Geschwindigkeitskonstanten über einen breiten Temperaturbereich relativ klein zu sein scheinen und bei Temperaturen oberhalb von 268 K sehr schnell und stark zunehmen. Dementsprechend ist auch die lineare Ausgleichsgerade des Arrhenius- bzw. Eyring-Plots wenig sinnvoll. Es ist auf jeden Fall festzuhalten, dass grundsätzlich für diese Isomere eine höhere Aktivierungsenergie für die moleküldynamischen Prozesse gegeben ist. Adäquate Ergebnisse können ausschließlich für die Bestimmung der Parameter des Isomers **A**₁ erhalten werden, da die Verbreiterung durch dynamische Effekte über einen weiten Temperaturbereich beobachtet werden kann und eine Anpassung des Spektrums somit möglich ist. In diesem Fall können die graphischen Verfahren (Arrhenius- bzw. Eyring-Plot) sinnvoll angewendet werden. Allgemein ist auch die Anpassung im Bereich der Signale des Diastereomers **A**₁ als angemessen zu beschreiben (vgl. Abbildung 110 bis Abbildung 115).

Der qualitative Vergleich relevanter Parameter der einzelnen Diastereomere (s. Tabelle 15 und Tabelle 16) lässt trotz der eingeschränkten Aussagekraft der Auswertung einige Interpretationen zu. Zwar bewegen sich die Aktivierungsenergien der drei Diastereomere für die Umwandlungsprozesse, die zur Vereinfachung des Spektrums bei höheren Temperaturen bzw. dem Zusammenfallen der beiden AB-Teile führen, in einem ähnlichen Bereich, so können dennoch deutliche Unterschiede im Hinblick auf die Entropieänderung sowie den Frequenzfaktor festgestellt werden. Der quantitative Vergleich ist auf Basis der durch die Lineshape-Analyse ermittelten Werte nicht möglich.

Rein qualitativ kann festgehalten werden, dass die freie Enthalpie ΔG^\ddagger in den einzelnen Isomeren ähnlich ist. Der Vergleich dieses Wertes gestaltet sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit durch den Entropieterm schwierig. Die deutlich negativeren Werte für die Entropieänderung und die etwas niedrigeren Werte für die Enthalpieänderung bei den Isomeren **A**₂ und **B**₂ im Vergleich zu **A**₁ können hingegen einen Anhaltspunkt für die Interpretation der Spektren geben. Zwar scheint bei den Diastereomeren **A**₂ und **B**₂ im Vergleich zu **A**₁ die Enthalpieänderung ΔH^\ddagger bzw. die Aktivierungsenergie E_A geringer bzw. ähnlich zu sein, so sind die Unterschiede im Hinblick auf die Änderung der Entropie ΔS^\ddagger sehr deutlich. Während die Entropieänderung bei **A**₁ gering zu sein scheint, liegen diese Werte für **A**₂ und **B**₂ in einer anderen Größenordnung (s. Tabelle 16). Der qualitative Vergleich der Werte für die Entropieänderung (ΔS^\ddagger ist in **A**₂ und **B**₂ deutlich geringer als in **A**₁) zeigt möglicherweise, dass ausgehend von den Übergangszuständen (**A** und **B**), welche in beiden Fällen eine C₂-Achse sowie eine Spiegelebene aufweisen und demnach einen ähnlichen Entropiebetrag aufweisen könnten, die Entropie bei der Bildung von **A**₁ weniger abnimmt als in **A**₂ und **B**₂, sodass von der höheren Symmetrie der Zustände **A**₂ und **B**₂ ausgegangen werden kann.

Tabelle 15: Parameter für die Bestimmung der freien Enthalpie ΔG^\ddagger nach Gleichung 3.

Diastereomer	T_c [K]	$\Delta\nu$ [Hz]
A₁	268	281,75
A₂	298	247,14
B₂	298	216,77

Tabelle 16: Berechnete Aktivierungsparameter der Prozesse, die zur Koaleszenz der AB-Teilspektren der Diastereomere **A₁**, **A₂** und **B₂** von **3** führen, unter Berücksichtigung der Werte in Tabelle 15.

Diastereomer	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [kJ/mol]	E_A [kJ/mol]	A [$\cdot 10^6$]
A₁	51	49	-4	51	$8,22 \cdot 10^6$
A₂	57	23	-131	25	2
B₂	58	20	-147	32	50

Zusammenfassend erlauben die Ergebnisse der Lineshape-Analyse die Interpretation, dass ein Wechsel der Koordination an dem Magnesiumatom in dem Diastereomer **A₁** und Bildung von **A₁'** bzw. die nicht davon zu trennende Umwandlung der einzelnen Diastereomere ineinander ursächlich dafür sein könnte, dass das Spektrum von **3** mit abnehmender Temperatur deutlich komplexer wird. Ein Vergleich dieser Werte mit Literaturdaten gestaltet sich aufgrund der wenigen passenden, vergleichbaren Verbindungen schwieriger. Ein grober Anhaltspunkt bietet die Isomerisierung von Homotropilidenen. Aktivierungsparameter bzw. die Änderung der freien Enthalpie (ΔG^\ddagger) für diesen Prozess liegt im Bereich von ca. 32 kJ/mol bis 75 kJ/mol.^[126] Die Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 50$ kJ/mol bis 60 kJ/mol im Falle von Verbindung **3** liegt in diesem Bereich. Diese Einordnung bleibt jedoch so lange spekulativ, bis weitere Analysen und Messungen in dem gezeigten Temperaturbereich mit geringeren Temperaturschritten und bei höheren Temperaturen erfolgreich durchgeführt werden können. Diese würden möglicherweise auch eine zuverlässigere Einschätzung der Moleküldynamiken in den Diastereomeren **A₂** und **B₂** zulassen.

4.1.3. Einkristallstrukturanalyse

Einkristalle von **3** können aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, nachdem dieses über einen Monat bei ca. -20 °C gelagert worden ist. Relevante Angaben zur Diffraktometrie und dem weiteren Verlauf der Strukturbestimmung sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3**.

Verbindung	3
Empirische Formel	$\text{C}_{34}\text{H}_{84}\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_2$
Molare Masse	767,83 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,4781(5)\text{ Å}$
	$b = 9,6704(5)\text{ Å}$
	$c = 14,5593(7)\text{ Å}$
	$\alpha = 74,141(4)^\circ$
	$\beta = 82,180(4)^\circ$
	$\gamma = 68,081(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1190,01(11)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte	$1,071\text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	STOE & Cie IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha}$ = $0,71073\text{ Å}$
$F(000)$	424
Messbereich	$2,340^\circ \leq \theta \leq 27,497^\circ$
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 11$
	$-12 \leq k \leq 12$
	$-18 \leq l \leq 18$

Gemessene Reflexe	24039
Unabhängige Reflexe	5459
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4898
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	5459 / 233 / 0
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0345$, $wR_2 = 0,0885^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0400$, $wR_2 = 0,0932$
Wichtungsschema	$a = 0,0378$, $b = 0,4310$
$GOOF$	1,078
Restelektronendichte	0,339 / -0,278 eÅ ⁻³

$$1) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

Für Verbindung **3** wird die Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems bestimmt. Die Elementarzelle besitzt die folgenden Gitterparameter: $a = 9,4781(5) \text{ \AA}$, $b = 9,6704(5) \text{ \AA}$, $c = 14,5593(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 74,141(4)^\circ$, $\beta = 82,180(4)^\circ$ und $\gamma = 68,081(4)^\circ$. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur (s. Abbildung 52) besteht als zentrale Baueinheit aus einem Bicyclus, welcher durch das Siliciumatom, die drei daran gebundenen Stickstoffatome, das Aluminium- und das Magnesiumatom gebildet wird. Die Koordinationssphäre wird im Falle des λ^4 -Aluminiumatoms neben den zwei Stickstoffatomen des Gerüsts durch zwei an das Metallatom gebundene Methylgruppen komplettiert. Das Magnesiumatom wird ebenfalls durch zwei Stickstoffatome koordiniert, wobei an dieses Metallatom außerdem ein Ethoxyrest gebunden ist. Darüber hinaus werden der asymmetrischen Einheit noch drei an die jeweiligen Stickstoffatome gebundene *tert*-Butylgruppen sowie ein an N3 gebundenes Wasserstoffatom zugeordnet. Das vierbindige Siliciumatom besitzt neben den Bindungen zu den drei Stickstoffatomen noch eine gebundene Methylgruppe.

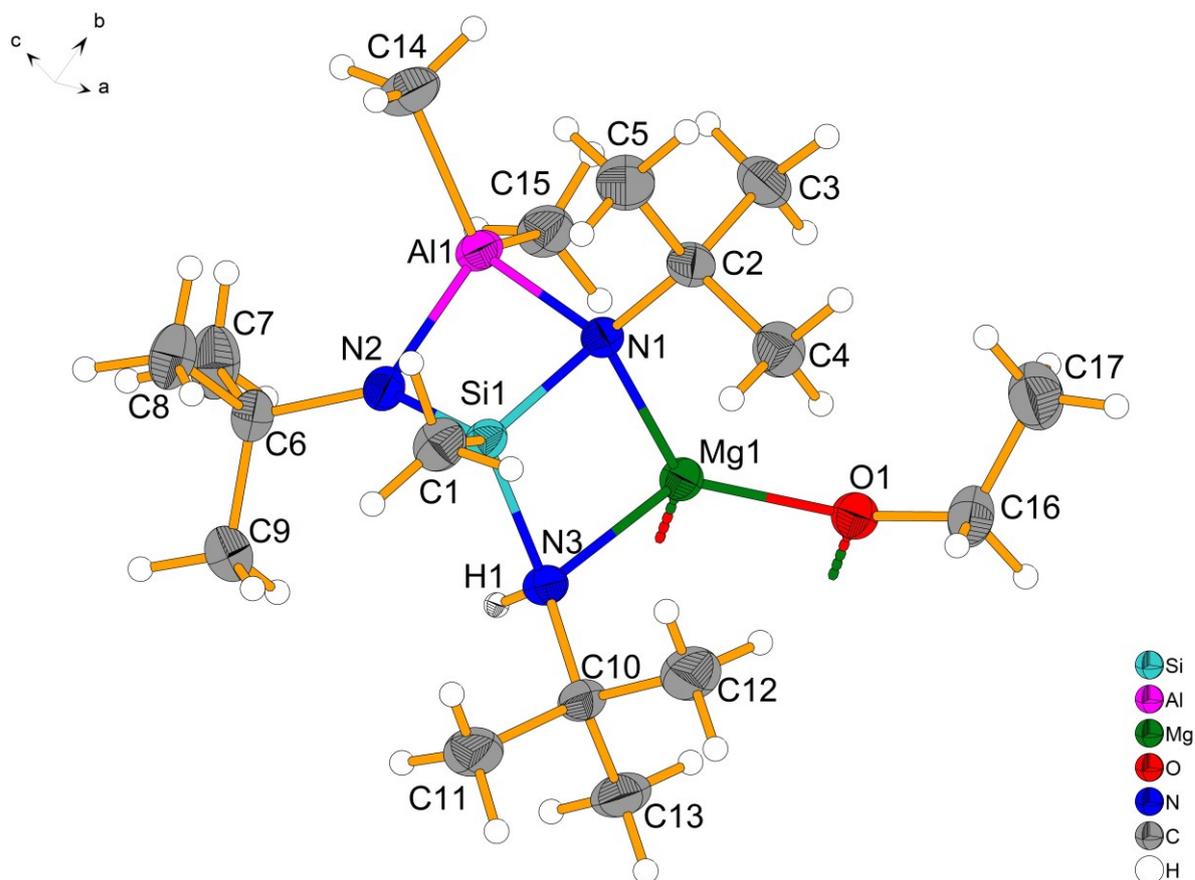


Abbildung 52: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **3**. Die Position des strukturelevanten Wasserstoffatoms H1, dargestellt im „Oktant“-Modell, wurde frei verfeinert, während die übrigen Wasserstoffatome unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert werden und in einer sphärischen Darstellung gezeigt sind.

In **3** sind zwei der bereits beschriebenen Einheiten über Ethoxygruppen miteinander verbrückt, sodass **3** in einer dimeren Form vorliegt, was bei den vergleichbaren Verbindungen **XII**^[89-90] und **XIII**^[89-90] bereits literaturbekannt ist (s. Abbildung 53). Die beiden Metallatome weisen Koordinationszahlen von jeweils CN = 4 auf, wobei im Falle des Erdalkalimetallatoms eine deutliche Abweichung von einer Tetraedergeometrie zu erkennen ist. Vergleichend mit der in Kapitel 4.1.2. dargelegten Argumentation basierend auf den verschiedenen Diastereomeren, die sich durch unterschiedliche Konfigurationen der chelatisierend wirkenden, das Magnesiumatom koordinierenden Stickstoffatome ergeben, wird im Festkörper des ausgewählten Kristalls von **3** das Diastereomer **A₁** (s. Abbildung 43) ausgebildet. Dies könnte möglicherweise damit begründet werden, dass es sich bei diesem Diastereomer um die thermodynamisch günstigste Anordnung handelt, welche möglichst wenig sterische Behinderung der einzelnen Gruppen hervorruft, wobei natürlich intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper dabei eine wesentliche Rolle spielen, sodass diese Aussage nicht als gesichert gelten kann.

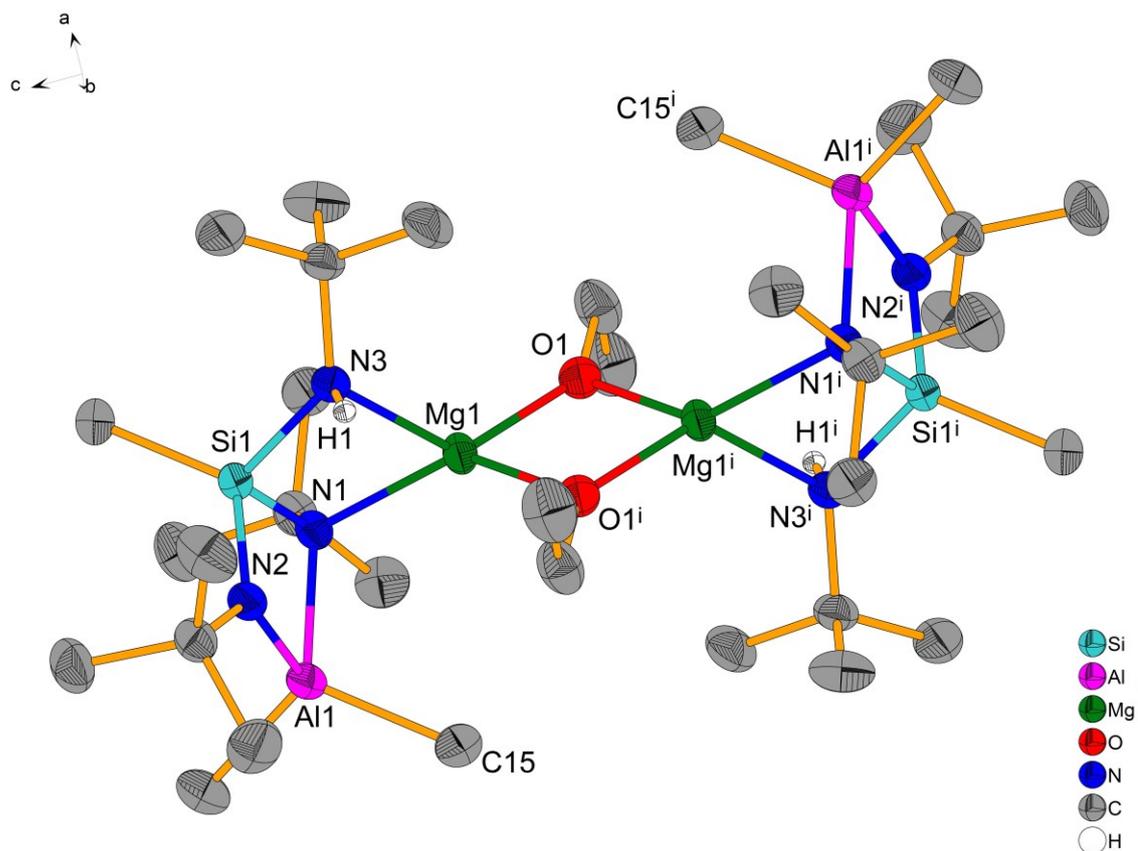


Abbildung 53: Molekülstruktur der Verbindung **3**. Die Atomposition des strukturelevanten Wasserstoffatoms H1 an dem Stickstoffatom N3 des Bicyclus wurde frei verfeinert. Entsprechende Atome sind in der „Oktant“-Darstellung gezeigt. Sämtliche Wasserstoffatome, welche unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert wurden, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriecodierung: (i): $1-x, 1-y, 1-z$

Nachdem das dimere Strukturmotiv bereits grundsätzlich beschrieben wurde, soll im Folgenden anhand der Bindungslängen (s. Tabelle 18) und -winkel (s. Tabelle 19) die Bindungssituation der Metallatome sowie die Geometrie des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden analysiert werden.

Tabelle 18: Ausgewählte Atomabstände in **3**.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Al1–N1	1,9837(11)	Si1–N1	1,7596(11)
Al1–N2	1,8847(12)	Si1–N2	1,6909(11)
Al1–C14	1,9840(15)	Si1–N3	1,8118(11)
Al1–C15	1,9876(16)	Si1–C1	1,8607(14)
Mg1–O1	1,9431(10)	Mg1–N1	2,1499(11)
Mg1–O1 ⁱ	1,9764(10)	Mg1–N3	2,1907(12)
Mg1–Mg1 ⁱ	2,9158(8)	Mg1–C15	3,5389(15)
O1–C16	1,4264(17)	Mg1–N2	3,4169(11)

Symmetriecodierung: (i): $1-x, 1-y, 1-z$

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel in **3**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N2–Al1–N1	80,85(5)	C16–O1–Mg1	140,40(9)
C14–Al1–C15	108,87(7)	C16–O1–Mg1 ⁱ	123,35(8)
O1–Mg1–O1 ⁱ	83,88(4)	Mg1–O1–Mg1 ⁱ	96,12(4)
O1–Mg1–N1	128,78(4)	O1–C16–C17	115,36(14)
O1 ⁱ –Mg1–N1	136,21(4)	C6–N2–Si1	131,93(9)
O1–Mg1–N3	128,73(5)	C6–N2–Al1	130,51(9)
O1 ⁱ –Mg1–N3	103,43(4)	Si1–N2–Al1	94,77(5)
N2–Si1–N1	93,30(5)	N1–Mg1–N3	79,39(4)
N2–Si1–N3	107,28(5)	Al1–N1–Mg1	106,75(5)
N1–Si1–N3	101,84(5)		

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Mit den oben angegebenen Atomabständen können empirische Bindungsordnungen^[111] für das Magnesiumatom bestimmt werden, welche in Tabelle 20 aufgeführt sind. Durch Addition der einzelnen Beiträge der Bindungen zum Ligandengerüst sowie zu den verbrückenden μ_2 -Ethoxygruppen kann eine Bindungsordnungssumme von 1,67 bestimmt werden. Demnach weicht die berechnete Bindungsordnungssumme aus den primären Wechselwirkungen von der Valenz des Magnesiumatoms ($\sum BO_{Mg} = 2$) ab. Dies deutet auf die Beteiligung weiterer potenzieller Liganden im Sinne sekundärer Wechselwirkungen hin, welche die Koordinationssphäre des Erdalkalimetallatoms ergänzen.

Tabelle 20: Aus den Bindungslängen berechnete empirische Bindungsordnungen für das Magnesiumatom in **3**. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

Atome	Bindungsordnung
Mg1–N1	0,37
Mg1–N3	0,33
Mg1–O1	0,51
Mg1–O1 ⁱ	0,46
Summe	1,67

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

In diesem Zuge erscheinen grundsätzlich potenzielle Wechselwirkungspartner wie die an das Aluminiumatom gebundene Methylgruppe (C15) denkbar. Über diese sekundären Wechselwirkungen wurde bereits für die vergleichbare, iodhaltige Verbindung **XII**^[89-90] berichtet. Dabei liegt eine strukturelle Verwandtschaft aufgrund der ähnlichen (Gruppen-) Elektronegativität der Ethoxygruppe und des Iodatoms auf der Pauling-Skala ($EN_P(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 2,53$ ^[127]; $EN_P(\text{I}) = 2,5$ ^[112]) resultierend in

einem vergleichbaren Elektronenmangel an dem Erdalkalimetallatom nahe. Tatsächlich ist jedoch festzustellen, dass der Abstand zwischen Mg1 und C15 in **3** mit 3,5389(15) Å unter Vernachlässigung von virtueller Bindungsverkürzung aufgrund von Temperatureffekten in einer ganz anderen Größenordnung liegt als der vergleichbare Atomabstand in **XII**^[89-90] mit 2,757(3) Å. Außerdem ist in diesem Zusammenhang auch keine Verlängerung der Al1–C-Bindung zu beobachten, wie sie aus einer bindenden Wechselwirkung zum Erdalkalimetall resultieren müsste. Demnach scheinen möglicherweise sterische Effekte, welche sich aus der Größe der verbrückenden Einheit oder der Polarisierbarkeit ergeben, ursächlich für die weniger starke Beteiligung der Liganden C15 bzw. N2 zu sein. Wird der zentrale Mg₂–O₂-Vierring betrachtet, können Abweichungen von der idealen Ringgeometrie beobachtet werden, die sich unter anderem in den leicht unterschiedlichen Bindungslängen der Magnesiumatome zu den Sauerstoffatomen äußern. Darüber hinaus geht dies mit einem spitzeren O1–Mg1–O1ⁱ- sowie der Aufweitung des Mg1–O1–Mg1ⁱ-Winkels einher. Im Vergleich dazu ist der Unterschied der Mg–X-Bindungslängen in **XII** verhältnismäßig größer. Dieser Sachverhalt soll genauer im vergleichenden Kapitel 4.5. untersucht werden.

Der Festkörperverband von **3** wird durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgebaut. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände liegen im Bereich von 3,77 Å bis 3,88 Å. Relevante Abstände sind damit nur wenig kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen ($r_{\text{vdw}}(\text{Me}) = 200 \text{ pm}^{[1]}$), sodass diese Wechselwirkungen als schwach einzustufen sind. Wasserstoffbrückenbindungssysteme, die sich grundsätzlich über die Beteiligung der N–H-Funktion ergeben könnten, werden im Festkörperverband von **3** nicht beobachtet (s. Abbildung 54 und Abbildung 55).

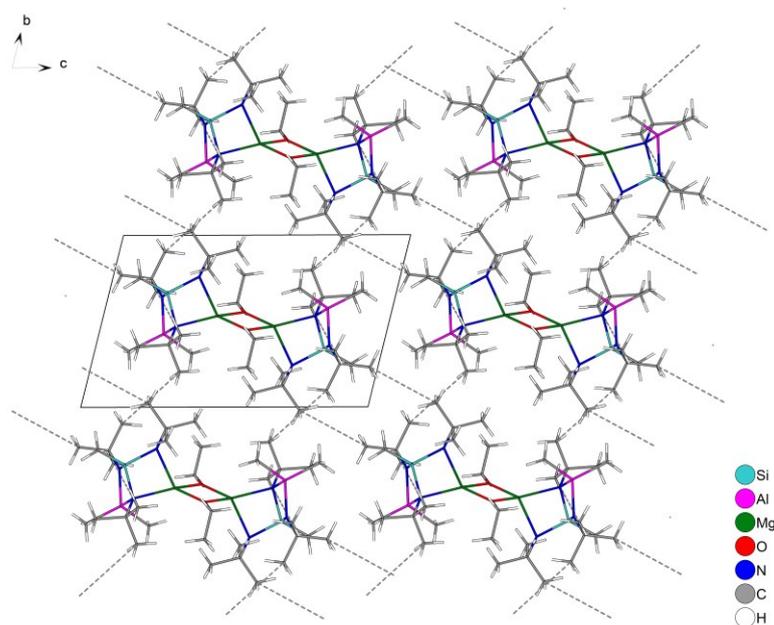


Abbildung 54: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang [100]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

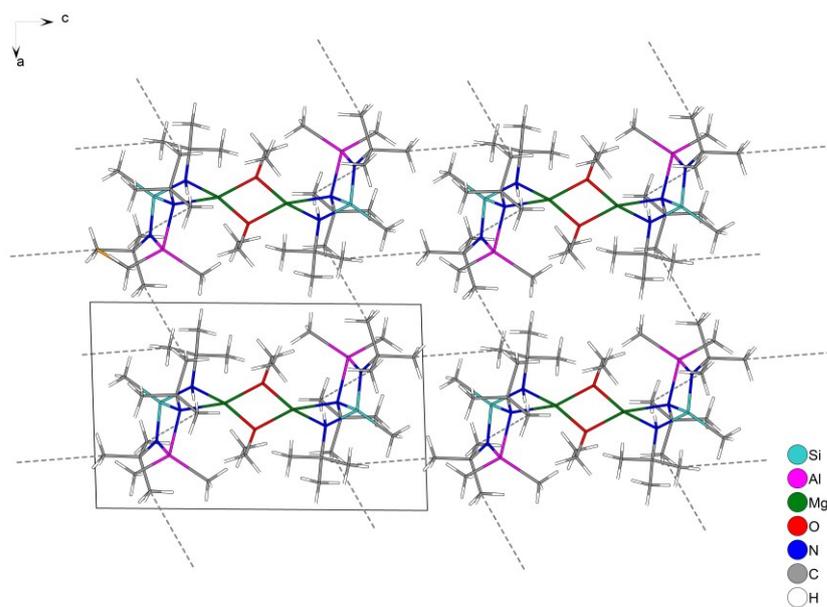
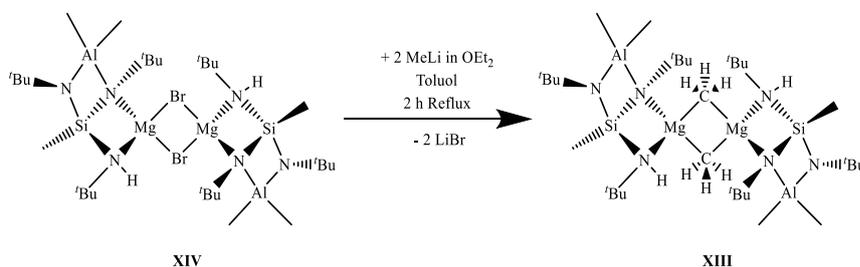


Abbildung 55: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang [010]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

4.2. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4,6-tetramethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XIII**)

4.2.1. Synthese

Während Verbindung **XIII**^[89-90] bei der in der Literatur beschriebenen Erstsynthese ungeplant über die Umsetzung des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (**VIII**^[89-90]) mit Diethylmagnesium^[121] und eine anschließende Substituentenaustauschreaktion, bei der Alkylgruppen zwischen den Aluminiumatomen und den Magnesiumatomen wechseln, erhalten wurde, kann die Verbindung **XIII** auch in einer gezielten Synthese durch eine Substitutionsreaktion der verbrückenden μ -Bromido-Einheiten in **XIV**^[96] durch den Einsatz von Methyllithium hergestellt werden (s. Schema 8). Diese Syntheseroute ist mit Blick auf literaturbekannte Austauschreaktionen bei vergleichbaren Verbindungen^[128] sowie vorherige Arbeiten^[96] an dem eingesetzten Ligandensystem, die bereits den Austausch der verbrückenden Einheiten durch den Einsatz nukleophiler Alkylreste beschreiben, naheliegend. Dabei ist der Umsatz jedoch äußerst gering, was möglicherweise durch den Einsatz des Diethylethers, welcher die Löslichkeit des Lithiumbromids erhöht und dadurch die Triebkraft der Reaktion reduziert, zu erklären ist. In diesem Zusammenhang wurde bei vergleichbaren Reaktionen, bei denen Lithium- und auch Natriumhalogenide als Produkte in wenig polaren Lösungsmitteln ausfallen sollen, ebenfalls eine stark verlangsamte Reaktion mit geringen Umsätzen beobachtet.^[82]



Schema 8: Synthese der Verbindung **XIII**^[89-90] ausgehend von **XIV**^[96].

4.2.2. NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum von **XIII**^[89-90] (s. Abbildung 56) sind die erwarteten Signale zu beobachten. Wie bei **3** ist auch für **XIII** eine Umwandlung zwischen verschiedenen Diastereomeren und Enantiomeren zu erwarten (vgl. Abbildung 43). Da diese Situation für **3** in Kapitel 4.1.2. aufgeführt ist, soll aufgrund der Vergleichbarkeit nur kurz auf einzelne Unterschiede eingegangen werden. Während bei **3** das Gleichgewicht **1** (s. Abbildung 43) schon bei Raumtemperatur so langsam abläuft, dass unterschiedliche Zustände (**A** und **B**) detektiert werden können, wird bei **XIII** nur ein Signalsatz beobachtet, was darauf hindeutet, dass eine vergleichbare Umwandlung so schnell abläuft, dass die Zustände nicht getrennt aufgelöst werden können. Dies ist auf die verbrückende Einheit zurückzuführen, die in **XIII** weniger Raum benötigt. Bei einer chemischen Verschiebung von $-0,75$ ppm wird das für **XIII** charakteristische Signal der Wasserstoffatome der Methylgruppe (**h**), welche an das Magnesiumatom gebunden ist,

detektiert. Daneben erzeugen die Protonen der Methylgruppen **a** und **b** an dem Aluminiumatom Signale im Bereich von $\delta_{\text{H}} = -0,40$ ppm bis $-0,30$ ppm. Im Vergleich zu Verbindung **3** (s. Abbildung 41) werden beide Signale bei niedrigeren Frequenzen detektiert, da die Methylgruppe im Vergleich zu der Ethoxygruppe weniger Elektronendichte aus dem System abzieht. Daneben erzeugen die Wasserstoffatome der Methylgruppe an dem Siliciumatom **c** ein weiteres Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0,53 ppm. Durch die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen (**d**, **e** und **f**) werden ebenfalls wie bei **3** zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 9:18 im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1,00$ ppm bis 1,20 ppm beobachtet. In diesem Fall ist auch die dynamische Situation in Lösung dafür ursächlich, dass für die Gruppen **e** und **f** nur ein Signal zu beobachten ist. Auch das Signal des an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms **g** bei einer chemischen Verschiebung von 1,43 ppm deutet vergleichend mit **3** (s. Abbildung 41) auf die grundsätzlich höhere Elektronendichte des Gerüsts hin. Die übrigen Signale können wahrscheinlich dem 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (**VIII**^[89-90]) sowie Oxidationsprodukten zugeordnet werden (s. Abbildung 56). Allgemein stimmen die chemischen Verschiebungen gut mit den in der Literatur^[89-90] beschriebenen Werten überein, wobei leichte Abweichungen durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels zu erklären sind.

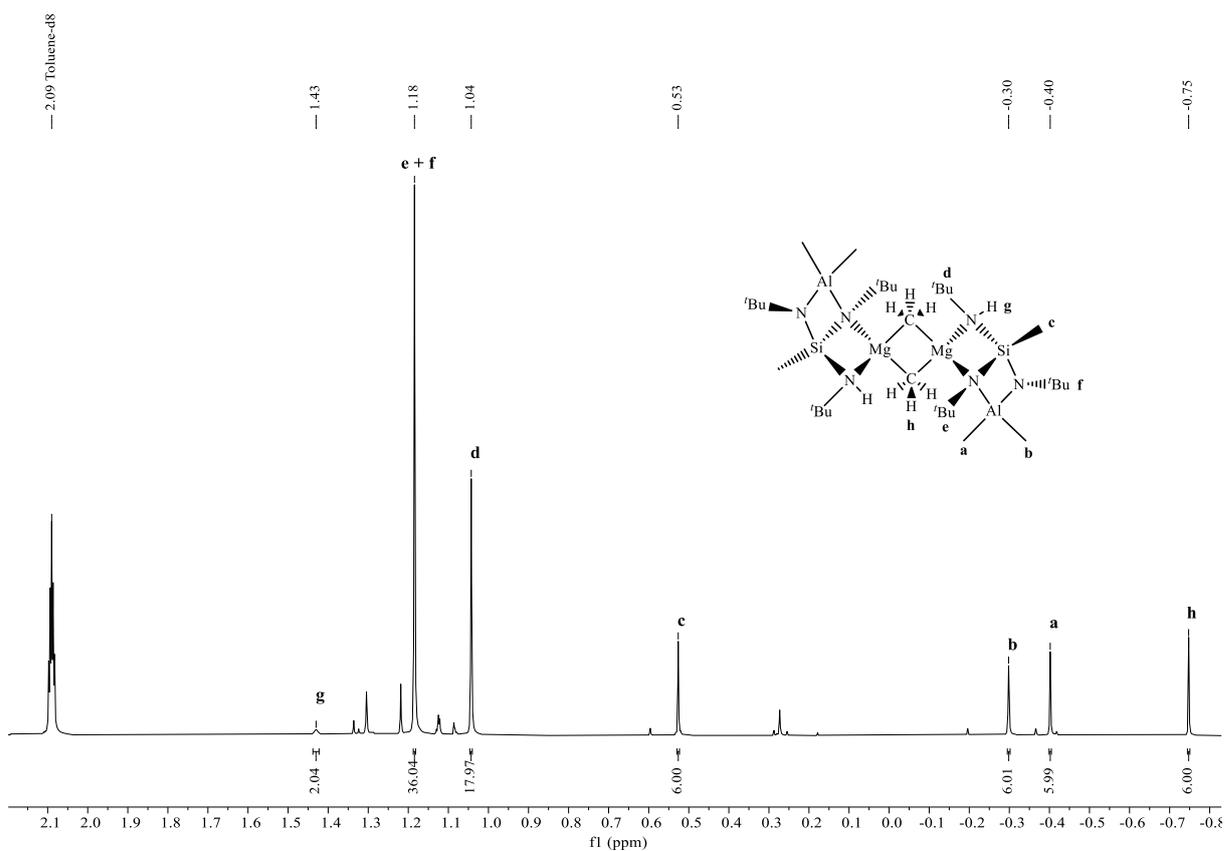


Abbildung 56: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **XIII**^[89-90] in Toluol-d₈ bei Raumtemperatur.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können wesentliche Signale der Verbindung **XIII**^[89-90] identifiziert werden. Für die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen werden Signale bei $\delta_{\text{C}} = 51,00$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 47,55$ ppm detektiert, die entsprechenden Signale der primären Kohlenstoffatome werden bei einer chemischen Verschiebung von 35,24 ppm und 32,36 ppm beobachtet. In beiden Fällen können zwei Signale detektiert werden, welche den *tert*-Butylgruppen, die entweder an die unprotonierten oder an die protonierten Stickstoffatome gebunden sind, zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der an die Siliciumatome gebundenen Methylgruppen erzeugen daneben ein weiteres Singulett bei $\delta_{\text{C}} = 6,29$ ppm. Die Lage der Signale der ^{13}C -Kerne, die an die Metallatome gebunden sind, kann in beiden Fällen in dem Rauschen nicht identifiziert werden, da diese von einer Signalverbreiterung, welche einerseits durch die Nähe zu den Metallatomen, andererseits durch die dynamische Situation in Lösung bei Raumtemperatur erzeugt wird, betroffen sind (s. Abbildung 57).

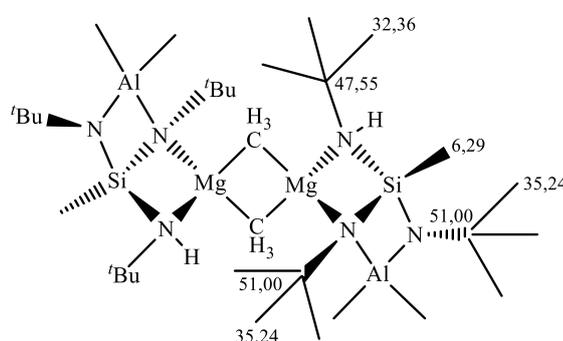


Abbildung 57: Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für Verbindung **XIII**^[89-90] in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur (Angabe der chemischen Verschiebung in ppm).

4.2.3. Einkristallstrukturanalyse

Zur Verfeinerung der Kristallstruktur und Bestimmung akkurater Wasserstoffatompositionen wird eine Neubestimmung an einem Kristall von **XIII**^[89-90] durchgeführt. Das Einkristallröntgenbeugungsexperiment erfolgt an einem am Polarisationsmikroskop ausgewählten und im Anschluss auf einen Glasfaden aufgebrachten Kristall bei 173 K auf einem STOE & Cie IPDS 2T Einkristalldiffraktometer. Die Strukturlösung erfolgt mit Direkten Methoden. Die Atompositionen fehlender Nicht-Wasserstoffatome werden mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. In einzelnen Fällen werden aufgrund von Fehlordnungen Teillagen für *tert*-Butylgruppen eingeführt. Wasserstoffatome werden zu Verfeinerungsbeginn einheitlich über das Reitermodell positioniert. Im Anschluss wird eine Verfeinerung mittels asphärischer Atomformfaktoren unter Verwendung des Programms NoSpherA2^[104], implementiert in Olex2^[105-107], auf Basis der vollständigen dimeren Moleküleinheit durchgeführt. Dazu wird die Verfeinerung der Positionen sämtlicher Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer in den teilbesetzten *tert*-Butylgruppen) freigegeben. Während in einem ersten Schritt zur Berechnung der Wellenfunktion mittels der PBE-Methode^[99-100] der def2-SVP-Basissatz^[101] verwendet wird, erfolgt die finale Optimierung unter Verwendung des def2-TZVP-Basissatzes^[101]. Tabelle 21 enthält weitere Angaben bezüglich der Strukturbestimmung.

Tabelle 21: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **XIII**^[89-90].

Verbindung	XIII
Empirische Formel	C ₃₂ H ₈₀ Al ₂ Mg ₂ N ₆ Si ₂
Molare Masse	707,78 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterparameter	$a = 29,177(8) \text{ \AA}$
	$b = 8,9818(12) \text{ \AA}$
	$c = 18,034(3) \text{ \AA}$
	$\beta = 108,45(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4483,3(17) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,049 g/cm ³
Messtemperatur	173 K
Messgerät	STOE & Cie IPDS 2T
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	0,173
$T_{\min}; T_{\max}$	0,29275; 0,38042
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α = 0,71073 Å
$F(000)$	1570,177
Messbereich	$1,47^\circ \leq \theta \leq 29,33^\circ$
Indexgrenzen	$-40 \leq h \leq 39$
	$-11 \leq k \leq 12$
	$-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	38634
Unabhängige Reflexe	6098
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4600

Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	6098 / 326 / 56
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0543$, $wR_2 = 0,1183^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0848$, $wR_2 = 0,1525$
Wichtungsschema	$a = 0,0509$, $b = 6,5494$
$GOOF$	1,1578
Restelektronendichte	0,4353 / $-0,4101 \text{e}\text{\AA}^{-3}$

$$1) R_1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

Die Verbindung **XIII**^[89-90] kristallisiert, wie bereits in der Literatur^[89-90] beschrieben, in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems mit den folgenden Elementarzellenabmessungen und dem monoklinen Winkel: $a = 29,177(8) \text{ \AA}$, $b = 8,9818(12) \text{ \AA}$, $c = 18,034(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 108,45(2)^\circ$. Das Elementarzellenvolumen liegt bei $4483,3(17) \text{ \AA}^3$, wobei vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle liegen. Demnach scheint trotz der unterschiedlichen Messtemperatur verglichen zu der bereits 1988 erfolgten Bestimmung^[89] erwartungsgemäß keine Polymorphie vorzuliegen. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur (s. Abbildung 58) besteht unter anderem aus dem zentralen, durch das Silicium-, die daran gebundenen Stickstoff- sowie beide Metallatome aufgebauten Bicyclus. Während für das Aluminiumatom in der asymmetrischen Einheit durch den chelatisierenden Liganden sowie die beiden gebundenen Methylgruppen eine verzerrt tetraedrische Umgebung zu beobachten ist, wird das Magnesiumatom von zwei Stickstoffatomen des Gerüsts sowie einer Methylgruppe koordiniert. Der asymmetrischen Einheit werden daneben noch die Methylgruppe des Siliciumatoms sowie die peripheren *tert*-Butylgruppen der Stickstoffatome zugeordnet.

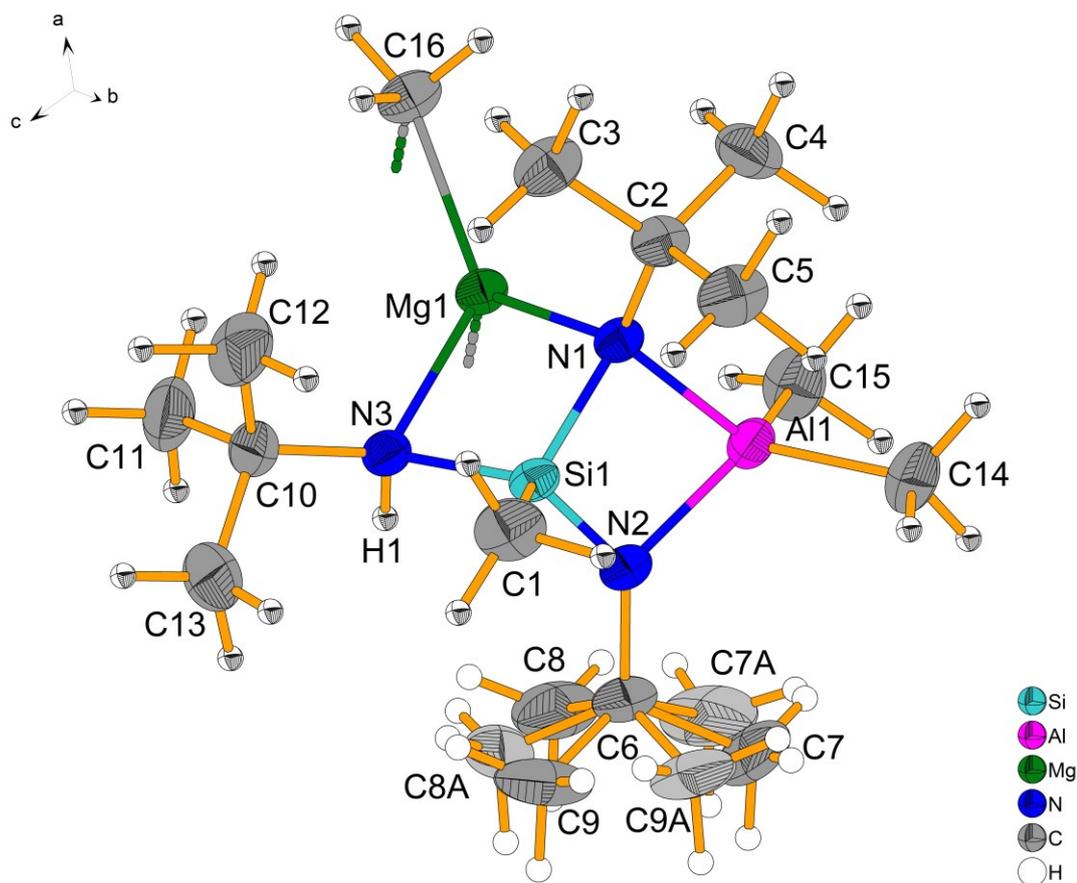


Abbildung 58: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **XIII**^[89-90]. Während Atompositionen von Wasserstoffatomen, welche in der „Oktant“-Darstellung gezeigt sind, frei verfeinert sind, wurden die übrigen Wasserstoffatome unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert. Die teilbesetzten Lagen der Kohlenstoffatome an C6 sind durch unterschiedliche Graustufen erkennbar.

Ausgehend von der asymmetrischen Einheit kann **XIII**^[89-90] durch die Zentrosymmetrie als dimere Moleküleinheit verstanden werden. Die an den Magnesiumatomen gebundenen Methylgruppen verknüpfen dabei zwei der bereits beschriebenen bicyclischen Fragmente. In diesem Zuge lässt sich **XIII** als spirocyclische Verbindung beschreiben, wobei für das Magnesiumatom demnach die Koordinationszahl $CN = 4$ bestimmt wird (s. Abbildung 59). Auf Basis des Einkristallröntgenbeugungsexperiments können die Wasserstoffatompositionen der verbrückenden Methylgruppe bestimmt und frei verfeinert werden. Die Ergebnisse deuten auf eine gestaffelte Anordnung hin (s. Abbildung 60). Dieses wäre im Einklang mit den in Kapitel 1.1.3. erwähnten Beobachtungen für das Trimethylaluminium-Dimer (s. Abbildung 1). Grundsätzlich muss jedoch auch im Falle von **XIII** bei der vergleichsweise hohen Messtemperatur (173 K) von einer dynamischen Situation ausgegangen werden. Der relativ lange Abstand zwischen C16 und H162 sowie der spitze H162–C16–Mg1ⁱ-Winkel könnten möglicherweise als eine leichte Wechselwirkung zwischen dem Magnesiumatom und dem Wasserstoffatom im Sinne einer beginnenden agostischen Wechselwirkung hindeuten.

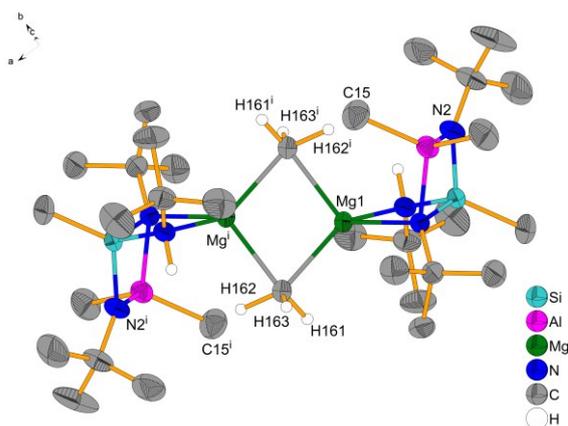


Abbildung 59: Molekülstruktur von XIII^[89-90] wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit einerseits nur die höherbesetzte Lage der fehlgeordneten *tert*-Butylgruppe, andererseits nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt sind.

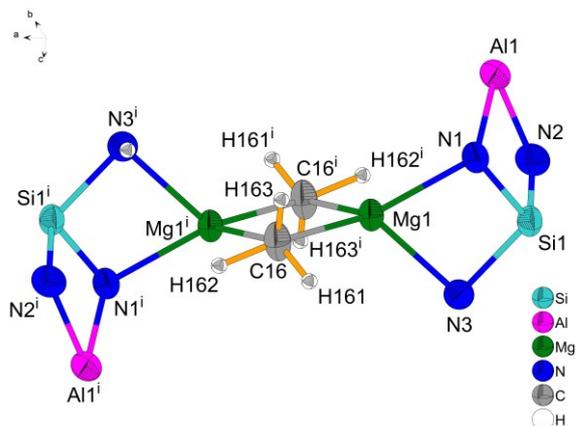


Abbildung 60: Molekülstruktur von XIII^[89-90] wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung sämtlicher *tert*-Butylgruppen, sowie nicht für den Zusammenhalt des Moleküls relevante Methylgruppen verzichtet wird.

Da die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel des Molekülgerüsts von XIII^[89-90] grundsätzlich gut mit den 1988^[89] bestimmten Werten übereinstimmen, wird in diesem Kapitel von einer näheren Diskussion dieser Werte abgesehen. Eine vergleichende Betrachtung der Geometrie des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Gerüsts sowie qualitative Einordnung sollen in Kapitel 4.5. erfolgen. Ausgewählte Bindungslängen sind der Tabelle 22 zu entnehmen, während in Tabelle 23 einzelne Bindungswinkel aufgeführt sind.

Tabelle 22: Ausgewählte Atomabstände in XIII^[89-90].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Al1–N1	2,0015(19)	Si1–C1	1,860(3)
Al1–N2	1,885(2)	Si1–N1	1,7707(19)
Al1–C14	1,975(3)	Si1–N2	1,690(2)
Al1–C15	1,985(3)	Si1–N3	1,815(2)
Mg1–C16	2,223(2)	Mg1–C15	3,667(3)
Mg1–C16 ⁱ	2,277(3)	Mg1–N2	3,408(2)
Mg1–Mg1 ⁱ	2,8257(15)	C16–H161	1,02(4)
Mg1–N1	2,1504(19)	C16–H162	1,11(4)
Mg1–N3	2,205(2)	C16–H163	1,02(4)

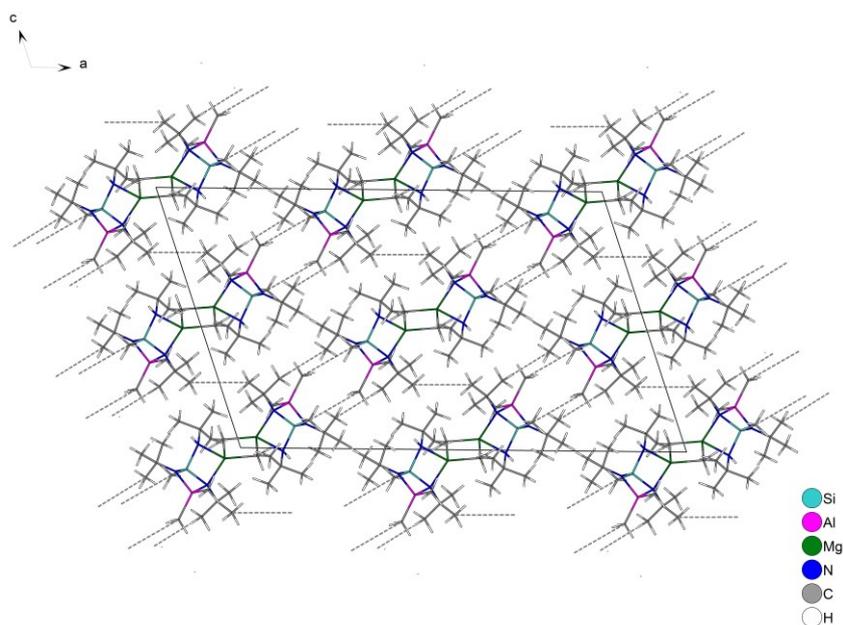
Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel in **XIII**^[89-90].

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N2–Al1–N1	81,00(8)	Si1–N2–Al1	94,83(9)
C14–Al1–C15	106,79(15)	N1–Mg1–N3	79,76(7)
C16–Mg1–C16 ⁱ	102,22(8)	Al1–N1–Mg1	106,52(8)
C16–Mg1–N1	121,11(9)	H161–C16–Mg1	94(2)
C16 ⁱ –Mg1–N1	128,09(8)	H161–C16–Mg1 ⁱ	141(2)
C16–Mg1–N3	127,60(9)	H162–C16–Mg1	149(2)
C16 ⁱ –Mg1–N3	96,41(9)	H162–C16–Mg1 ⁱ	75(2)
Mg1–C16–Mg1 ⁱ	77,78(8)	H163–C16–Mg1 ⁱ	123(2)
N2–Si1–N1	93,70(9)	H163–C16–Mg1	106(2)
N2–Si1–N3	106,75(10)	H161–C16–H163	96(3)
N1–Si1–N3	102,31(8)	H162–C16–H163	101(3)
C6–N2–Si1	133,52(18)	H162–C16–H161	98(3)
C6–N2–Al1	130,72(17)		

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Intermolekulare Wechselwirkungen in **XIII**^[89-90] beschränken sich ausschließlich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen der lipophilen Hülle (s. Abbildung 61 und Abbildung 62). Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände liegen im Bereich von 3,67 Å bis 3,89 Å. Verglichen mit der Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen ($r_{\text{vdW}}(\text{Me}) = 200 \text{ pm}^{[1]}$) können diese Wechselwirkungen somit als schwach bis mittelstark eingestuft werden.

**Abbildung 61:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **XIII**^[89-90] mit Blickrichtung entlang [010]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

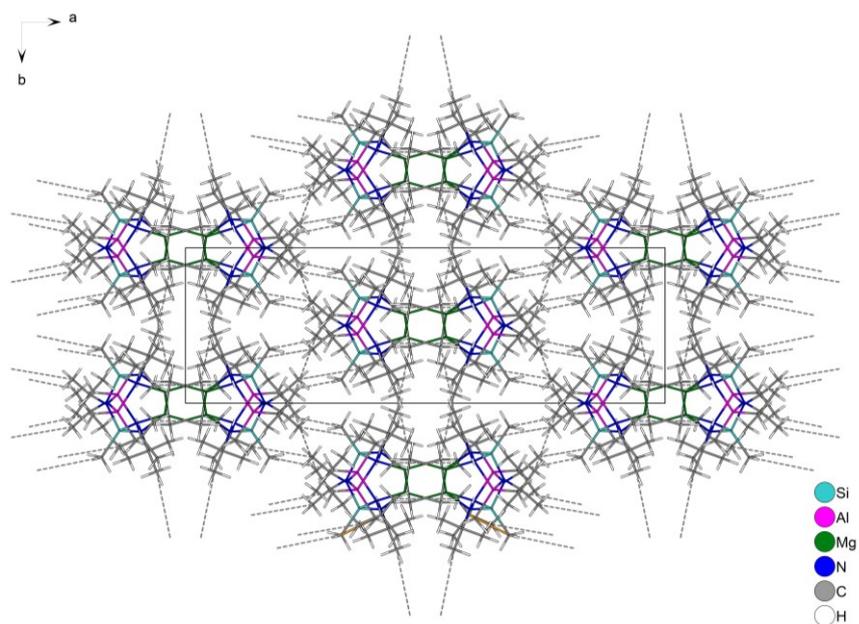
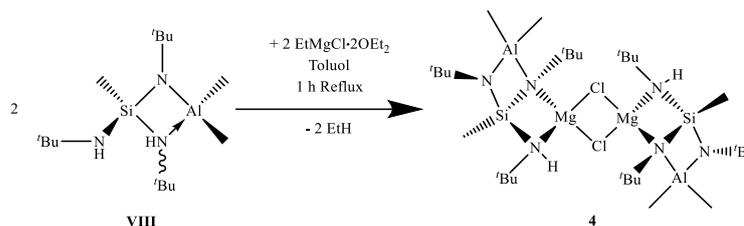


Abbildung 62: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von XIII^[89-90] mit Blickrichtung entlang [001]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

4.3. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-chlorido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**4**)

4.3.1. Synthese

Basierend auf den in der Literatur bzw. vorangegangenen eigenen Arbeiten bereits beschriebenen Verbindungen **XII**^[89-90] und **XIV**^[96] kann die vergleichbare chlorhaltige spirocyclische Verbindung durch die Umsetzung des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (**VIII**^[89-90]) mit Ethylmagnesiumchlorid in Diethylether erhalten werden (s. Schema 9). Neben NMR- und schwingungsspektroskopischen Messungen verläuft auch das Einkristallröntgenbeugungsexperiment zur Aufklärung der Festkörperstruktur erfolgreich.



Schema 9: Synthese der Verbindung **4** ausgehend von **VIII**^[89-90].

4.3.2. NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4** (s. Abbildung 63) werden die erwarteten Signale detektiert. Auch für diese Verbindung ist eine dynamische Situation in Lösung zu erwarten, die vergleichbar ist mit den in Abbildung 43 dargestellten Gleichgewichten für **3**. Auf eine genaue Erläuterung für **4** soll in diesem Kapitel verzichtet werden. Da jedoch ein einzelner Signalsatz für **4** bei Raumtemperatur beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass anders als bei **3** das Gleichgewicht 1 bereits so schnell abläuft, dass die einzelnen Zustände, wie bei **XIII**^[89-90] (s. Kapitel 4.2.2.) nicht getrennt aufgelöst werden können. Diese Beobachtung ist auf die Größe der verbrückenden Einheit zurückzuführen. Bei einer chemischen Verschiebung von -0,23 ppm wird das Singulett detektiert, welches der am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppe **a** zuzuordnen ist. Darüber hinaus ist das Signal der zweiten an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppe bei $\delta_{\text{H}} = -0,12$ ppm zu beobachten. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0,54 ppm wird den Protonen der Methylgruppe am Siliciumatom zugeordnet. Die Signale der Wasserstoffatome der drei *tert*-Butylgruppen sind im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1,20$ ppm bis 1,30 ppm zu beobachten, wobei die Signale der *tert*-Butylgruppen **e** und **f** aufgrund der dynamischen Situation nicht separat aufgelöst werden. In diesem Fall werden nur zwei einzelne Singuletts mit einem Intensitätsverhältnis von 9:18 detektiert. Daneben wird das Signal des verbliebenen an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von 2,01 ppm detektiert.

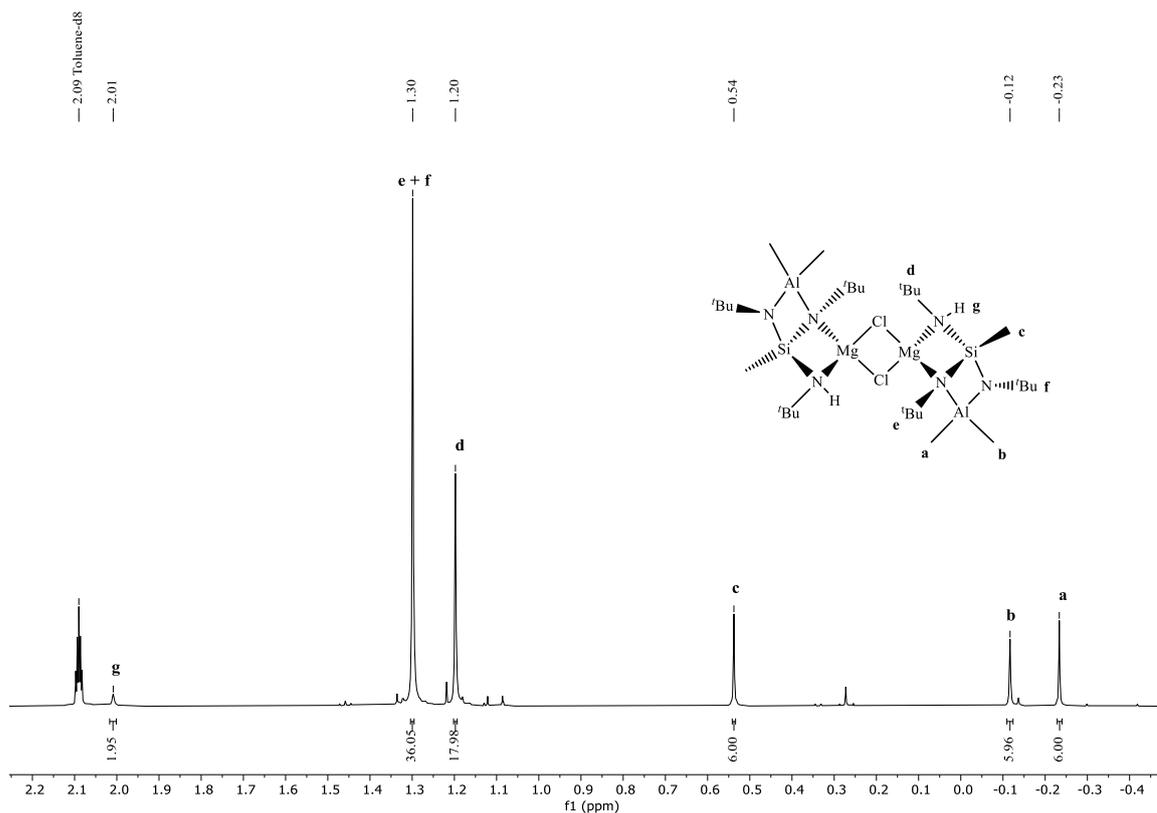


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4** in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bis auf die Signale der an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen, sämtliche erwarteten Signale zu beobachten (s. Abbildung 64). Während das Signal der am Siliciumatom gebundenen Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 5,31 ppm detektiert wird, können die Signale der primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen bei $\delta_{\text{C}} = 33,37$ ppm bzw. 35,28 ppm beobachtet werden. Daneben werden durch die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylreste Signale bei $\delta_{\text{C}} = 51,29$ ppm bzw. 52,30 ppm erzeugt. Die Signale der Kohlenstoffatome, welche an das Aluminiumatom gebunden sind, können aufgrund der Dynamik bei Raumtemperatur und der Nähe zu dem Metallatom nicht beobachtet werden, da beide Aspekte zu einer Signalverbreiterung führen, die in Kombination dafür sorgen, dass diese Signale im Rauschen untergehen.

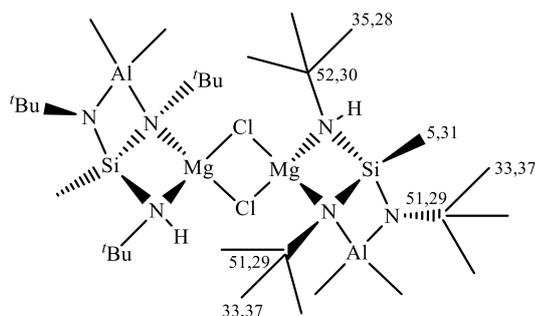


Abbildung 64: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4** in Toluol- d_8 (Angabe der chemischen Verschiebung in ppm).

4.3.3. Einkristallstrukturanalyse

Für das Einkristallröntgenbeugungsexperiment geeignete plättchenförmige Einkristalle von **4** werden durch das langsame Abkühlen der Reaktionslösung nach einstündigem Refluxieren in Toluol erhalten. Tabelle 24 enthält weitere Angaben zu der Kristallstrukturbestimmung von **4**.

Tabelle 24: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **4**.

Verbindung	4
Empirische Formel	$C_{30}H_{74}Al_2Cl_2Mg_2N_6Si_2$
Molare Masse	748,61 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 29,4746(14) \text{ \AA}$
	$b = 8,9153(4) \text{ \AA}$
	$c = 17,8305(8) \text{ \AA}$
	$\beta = 106,722(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$4487,9(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,108 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Bruker APEX II CCD
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	0,292
$T_{\min}; T_{\max}$	0,9636; 1,00000
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha}$ = 0,71073 Å
$F(000)$	1632
Messbereich	$2,385^\circ \leq \theta \leq 28,085^\circ$

	$-38 \leq h \leq 38$
Indexgrenzen	$-11 \leq k \leq 11$
	$-23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	37114
Unabhängige Reflexe	5448
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3901
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	5448 / 254 / 12
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0450$, $wR_2 = 0,1117$ ¹⁾
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0694$, $wR_2 = 0,1282$
Wichtungsschema	$a = 0,0623$, $b = 3,2152$
$GOOF$	1,028
Restelektronendichte	0,516 / $-0,315 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$1) R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o| ; wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

Die Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Elementarzelle besitzt die folgenden Gitterparameter: $a = 29,4786(14) \text{ \AA}$, $b = 8,9153(4) \text{ \AA}$, $c = 17,8305(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 106,722(3)^\circ$, woraus sich ein Volumen von $4487,9(4) \text{ \AA}^3$ ergibt. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur ist in Abbildung 65 gezeigt. Ihr Grundgerüst ist ein sechsatomiger Bicyclus, welcher durch beide Metallatome, die drei Stickstoffatome sowie das Siliciumatom gebildet wird. Das Aluminiumatom ist einerseits durch das N -deprotonierte Tris(amino)silandiid-Gerüst koordiniert, andererseits auch durch zwei weitere Methylgruppen, wodurch eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung erzeugt wird. Das Erdalkalimetallatom ist wie das Aluminiumatom chelatisierend von Stickstoffatomen des Ligandengerüsts umgeben. Darüber hinaus ist an dieses Metallatom ein Chloratom gebunden. Der asymmetrischen Einheit sind des Weiteren noch die an das Siliciumatom gebundene Methylgruppe sowie die drei *tert*-Butylgruppen, welche an die Stickstoffatome gebunden sind, zuzuordnen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die an das Stickstoffatom N2 gebundene *tert*-Butylgruppe fehlgeordnet ist und daher Teillagen mit einem Besetzungsverhältnis von etwa 60:40 (C7 bis C9 = C7A bis C9A) eingeführt werden mussten. Während N1 und N2 nicht

protoniert sind, wird für N3 auf Basis der Differenzfouriersynthese eine nicht-planare Anordnung mit dem gebundenen Wasserstoffatom H1 gefunden.

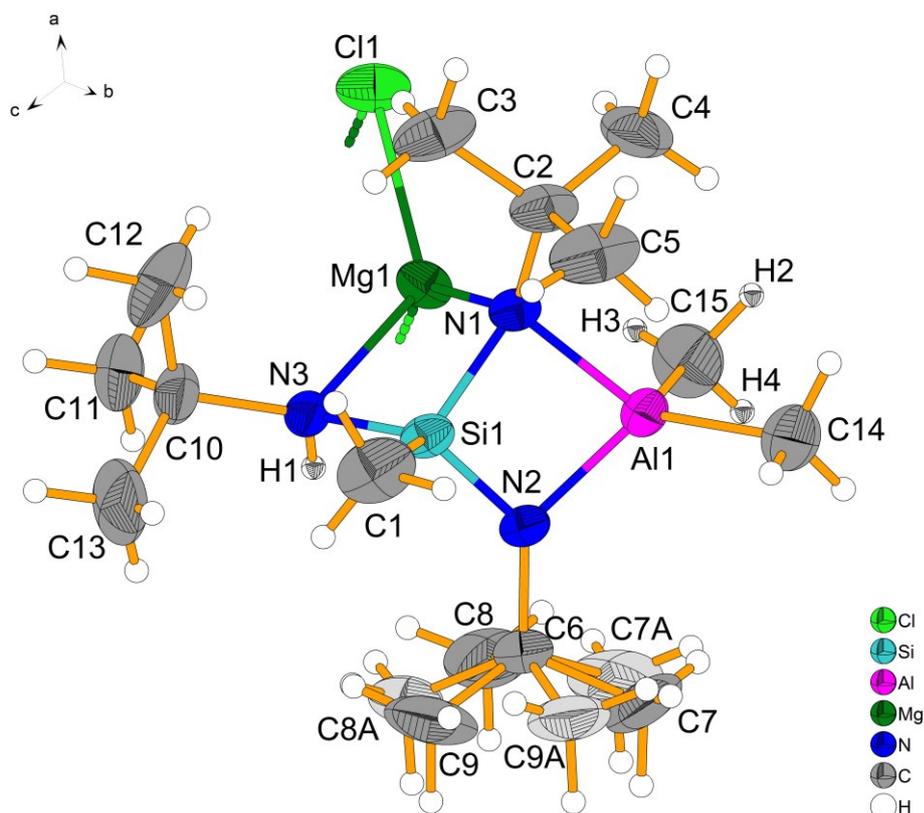


Abbildung 65: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4** mit beiden teilbesetzten Lagen (C7 bis C9 und C7A bis C9A) an C6, welche in unterschiedlichen Grautönen dargestellt sind. Während strukturelevante Wasserstoffatomlagen frei verfeinert und durch die Wahl der „Oktant“-Darstellung deutlich gemacht werden, sind alle übrigen Wasserstoffatome unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert und in der sphärischen Darstellung visualisiert.

Aus Abbildung 66 geht hervor, dass im Fall von Verbindung **4** im Festkörper dimere Moleküleinheiten vorliegen. Dabei werden zwei bicyclische $\text{MeSi}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{BuAlMe}_2)\text{N}^i\text{BuMg}$ -Gerüste durch μ_2 -verbrückende Chlorido-Liganden miteinander verbunden, wobei beide Erdalkalimetallatome als Spiroatom fungieren, sodass für sie in der ersten Sphäre die gängige Koordinationszahl von $\text{CN} = 4$ ^[112] erreicht wird. Ferner scheinen zusätzliche Wechselwirkungspartner wie die an das Aluminiumatom gebundene Methylgruppe sowie das Stickstoffatom N2 an der koordinativen Absättigung beteiligt zu sein, was sich aus dem Vergleich der Abstände mit der Summe der Van-der-Waals-Radien ergibt (vgl. $\text{Mg1-C15} = 3,160(4) \text{ \AA}$ in **4** mit $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Mg};\text{C}) = 3,35 \text{ bis } 3,40 \text{ \AA}$ bzw. $\text{Mg1-N2} = 3,2317(18) \text{ \AA}$ in **4** mit $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Mg};\text{N}) = 3,25 \text{ \AA}$)^[1] (s. Tabelle 25). Somit erscheint die Beschreibung der Koordinationsumgebung des Magnesiumatoms mit $4 + 2$ sinnvoll. Durch die Berechnung der empirischen Bindungsordnungssummen^[111] primärer Wechselwirkungen kann aus der Abweichung von der Valenz von $\sum \text{BO}_{\text{Mg}} = 2$ der Beitrag dieser sekundären Wechselwirkungen indirekt bestimmt werden (s. Tabelle 27).

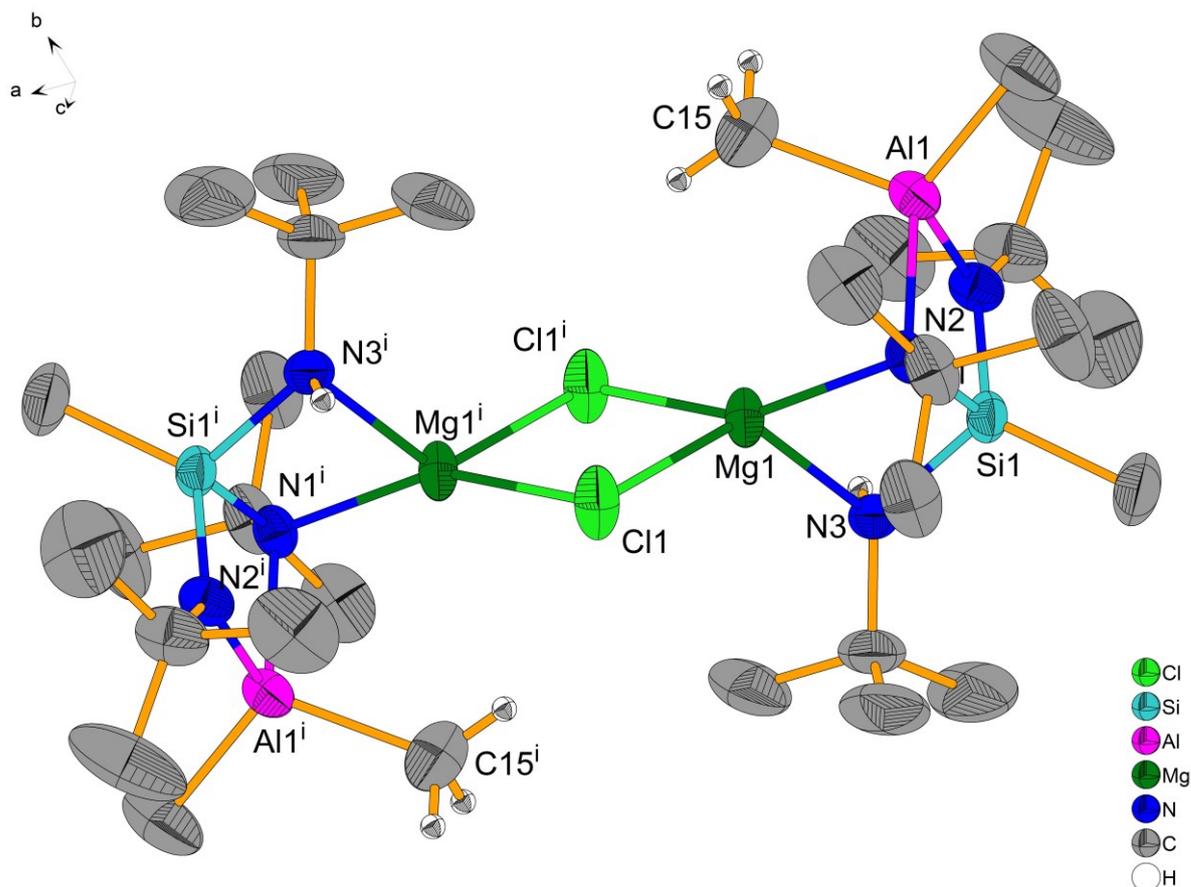


Abbildung 66: Moleküldarstellung von **4**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur strukturelevante Wasserstoffatome, visualisiert in der „Oktant“-Darstellung, sowie eine Teillage der Fehlordnung abgebildet. Symmetriecodierung: (i): $1-x$, $1-y$, $1-z$

Relevante Bindungslängen und -winkel, welche in Tabelle 25 und Tabelle 26 zusammengefasst sind, liegen grundsätzlich in einem für diese spirocyclischen Verbindungen (vgl. **XII**^[89-90], **XIII**^[89-90], **XIV**^[96] und **3**) erwarteten Rahmen. Die aus den Bindungslängen ermittelten Werte für die Bindungsordnungen^[111] der primären Wechselwirkungen deuten auf die Beteiligung sekundärer Wechselwirkungen hin, wobei vergleichend mit **3** zu erwarten wäre, dass der Abstand zwischen den potenziellen Liganden (C15/N2) und dem Magnesiumatom größer ist (vgl. $\sum BO_{Mg} = 1,67$ in **3** und $1,72$ in **4**). Tatsächlich sind die Mg1–C15 und Mg1–N2-Abstände kleiner als in **3**, was nicht durch den unterschiedlichen Anteil der primären Wechselwirkungen erklärt werden kann. In diesem Fall muss der Grund für die Abweichung in sterischen Faktoren gesehen werden, die sich aus der unterschiedlichen Größe der verbrückenden Einheit in **3** und **4** ergeben. Eine vergleichende Diskussion der Bindungslängen mit weiteren spirocyclischen Verbindungen des Typs $[\text{MeSi}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^i\text{BuMgX})_2]$ sowie der sich daraus ergebenden Molekülgeometrie wird in Kapitel 4.5. geführt.

Tabelle 25: Ausgewählte Atomabstände in 4.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Al1–N1	1,9768(17)	Si1–N1	1,7575(17)
Al1–N2	1,8657(18)	Si1–N2	1,6844(17)
Al1–C14	1,964(3)	Si1–N3	1,8073(19)
Al1–C15	1,979(3)	Mg1–N1	2,0960(17)
Mg1–Cl1	2,3678(8)	Mg1–N3	2,1678(18)
Mg1–Cl1 ⁱ	2,4177(9)	Mg1–C15	3,160(4)
Mg1–Mg1 ⁱ	3,4195(13)	Mg1–N2	3,2317(18)
Si1–C1	1,852(2)		

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungswinkel in 4.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N2–Al1–N1	80,97(7)	N2–Si1–N1	92,96(8)
C14–Al1–C15	108,97(16)	N2–Si1–N3	105,43(9)
Cl1–Mg1–Cl1 ⁱ	88,80(3)	N1–Si1–N3	101,56(8)
Cl1–Mg1–N1	117,26(5)	C6–N2–Si1	133,51(16)
Cl1 ⁱ –Mg1–N1	148,04(6)	C6–N2–Al1	130,88(15)
Cl1–Mg1–N3	126,26(6)	Si1–N2–Al1	95,49(8)
Cl1 ⁱ –Mg1–N3	99,17(6)	N1–Mg1–N3	80,73(7)
Mg1–Cl1–Mg1 ⁱ	91,21(3)	Al1–N1–Mg1	98,43(7)

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Tabelle 27: Aus den Bindungslängen berechnete empirische Bindungsordnungen für das Magnesiumatom in 4.

Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

Atome	Bindungsordnung
Mg1–N1	0,43
Mg1–N3	0,35
Mg1–Cl1	0,50
Mg1–Cl1 ⁱ	0,44
Summe	1,72

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Der Zusammenhalt der Moleküle im Festkörperverbund von **4** wird durch intermolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkungen gewährleistet (s. Abbildung 67 und Abbildung 68). Die relevanten intermolekularen C–C-Abstände liegen im Bereich von 3,71 Å bis 3,89 Å und sind verglichen mit der Summe der Van-der-Waals-Radien von zwei Methylgruppen ($r_{\text{vaw}}(\text{Me}) = 200 \text{ pm}^{[1]}$) als schwach bis mittelstark einzustufen.

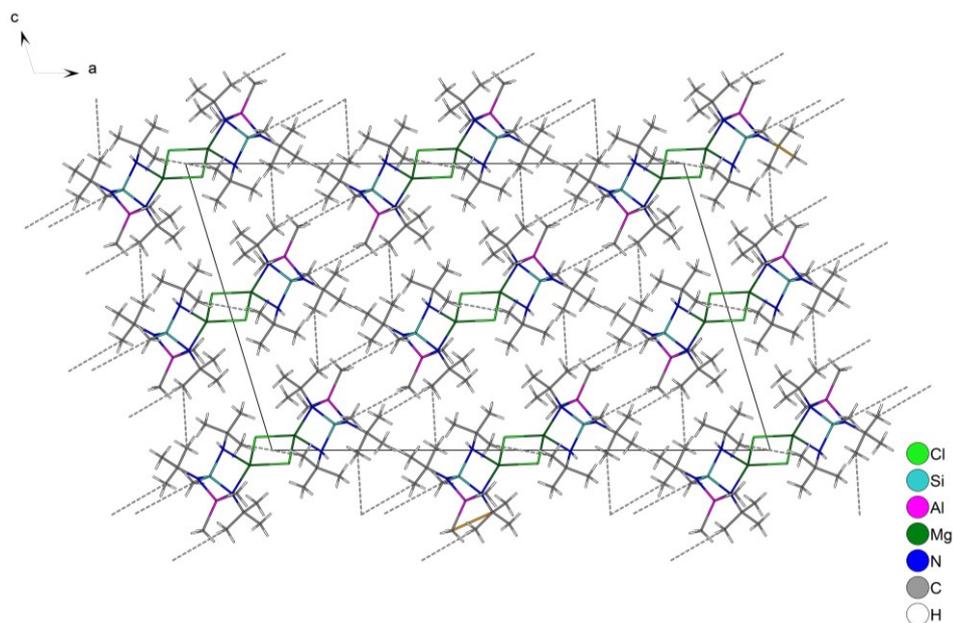


Abbildung 67: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang [010]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

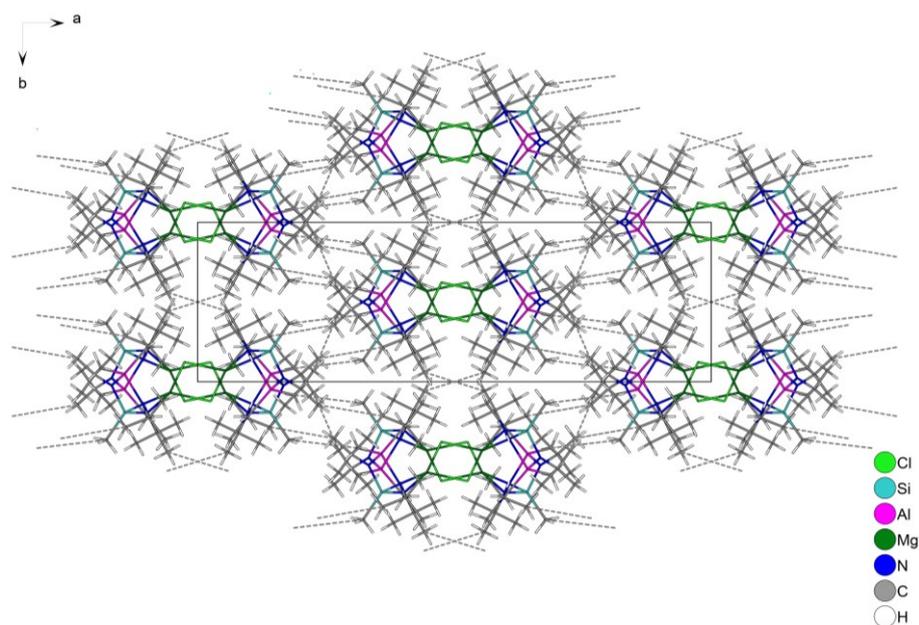
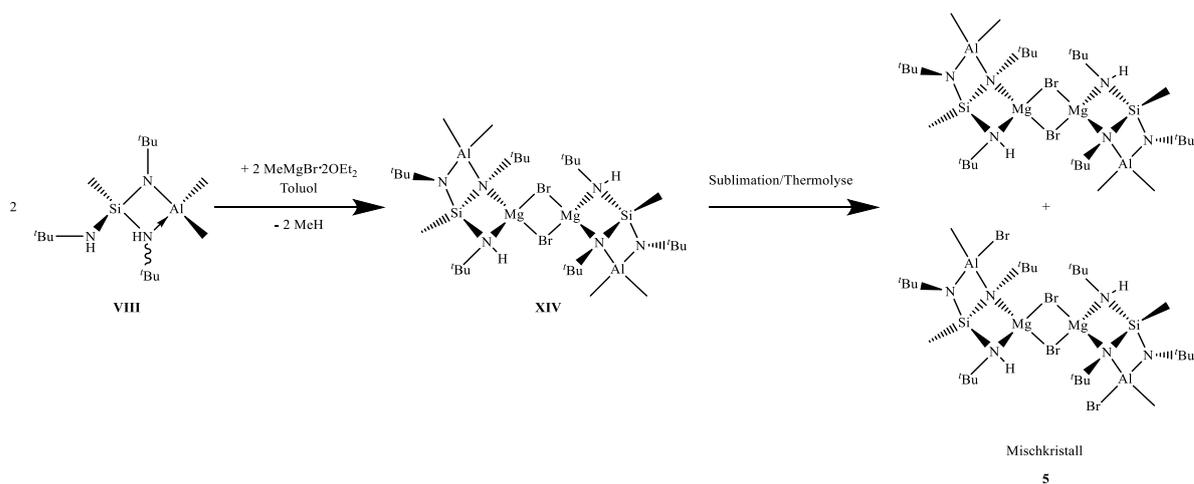


Abbildung 68: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang [001]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

4.4. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XIV**)

4.4.1. Synthese

Die Verbindung **XIV**^[96] kann nach der Vorschrift aus eigenen vorangegangenen Arbeiten durch Umsetzung des Aluminiummonoamids **VIII**^[89-90] mit Methylmagnesiumbromid in Diethylether synthetisiert werden. Das Produkt wird als farbloser Feststoff isoliert. Da durch die Umkristallisation aus Toluol leicht verzwilligte Kristalle von **XIV** erhalten werden, wird alternativ die Sublimation in einer geschlossenen Ampulle in Anlehnung an die Vorgehensweise bei dem entsprechenden Methylderivat **XIII**^[89-90] in Erwägung gezogen. Wird das nach der Umsetzung erhaltene Rohprodukt entsprechend thermisch behandelt, kann tatsächlich einkristallines Material gesammelt werden, wobei allerdings, wie das nachfolgende Kapitel 4.4.2. zeigt, eine teilweise dismutative Umwandlung eintritt. Als Folge davon liegen im untersuchten Kristall zwei Verbindungen vor, wobei es sich bei dem Hauptprodukt (ca. 95 %) um **XIV** handelt. Dieses mischkristalline Material wird im Folgenden mit **5** bezeichnet (s. Schema 10).



Schema 10: Synthese der Substanz **XIV**^[96]/**5** ausgehend von **VIII**^[89-90].

4.4.2. Einkristallstrukturanalyse

Zwar ist in vorangegangenen eigenen Vorarbeiten bereits die Synthese und vollständige Charakterisierung von **XIV**^[96] aufgeführt, dennoch ist die Bestimmung des Festkörperaufbaus in diesen Arbeiten aufgrund einer Zwillingsproblematik erschwert. Nach erneuter Überprüfung desselben Datensatzes^[96] kann festgestellt werden, dass bei der Erstbestimmung die falsche Raumgruppe zur Strukturlösung gewählt wurde. Die Verbindung **XIV** kristallisiert nicht im triklinen Kristallsystem, sondern monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ und ist isotyp zu **XIII**^[89-90] und **4**. Da das bekannte, dimere Strukturmuster auch nach erneuter Auswertung der Daten bestätigt werden kann und die Verbesserung dieses Modells auf Basis neu bestimmter röntgendiffraktometrischer Daten von **5** im Anschluss erläutert werden soll, sind Einzelheiten zu der Neuauswertung des Datensatzes von **XIV** in der folgenden Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Kristalldaten und Angaben zur Neuverfeinerung der Kristallstruktur von **XIV**^[96] zu bereits vorhandenen Messdaten.

Verbindung	XIV
Empirische Formel	C ₃₀ H ₇₄ Al ₂ Br ₂ Mg ₂ N ₆ Si ₂
Molare Masse	837,52 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	$a = 29,510(3) \text{ \AA}$
	$b = 9,0183(6) \text{ \AA}$
	$c = 18,040(2) \text{ \AA}$
	$\beta = 108,413(9)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4555,1(8) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,134 g/cm ³
Messtemperatur	173 K
Messgerät	STOE & Cie IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α = 0,71073 Å
$F(000)$	1632
Messbereich	$1,455^\circ \leq \theta \leq 27,156^\circ$ $-37 \leq h \leq 37$
Indexgrenzen	$-11 \leq k \leq 11$
	$-23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	34188
Unabhängige Reflexe	34188
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	30307
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	34188 / 220 / 0

Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0760, wR_2 = 0,1745^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0921, wR_2 = 0,2071$
Wichtungsschema	$a = 0,021, b = 38,6889$
$GOOF$	1,518
Restelektronendichte	1,409 / -0,786 eÅ ⁻³

$$1) R_1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

Da bereits im Kapitel 4.4.1. auf die Gewinnung des Mischkristalls **5** bzw. die Abgrenzung zu **XIV**^[96] eingegangen wird, soll im Folgenden nach den oben dargelegten Ergebnissen der Neuauswertung der Messdaten von **XIV** die Einkristallstruktur von **5** analysiert werden. Die farblosen Einkristalle von **5** können durch Sublimation unter milden Thermolysebedingungen in einer abgeschmolzenen Ampulle erhalten werden. Relevante Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und -verfeinerung sind in Tabelle 29 aufgelistet.

Tabelle 29: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **5**.

Verbindung	5
Empirische Formel	$C_{29,90}H_{73,70}Al_2Br_{2,10}Mg_2N_6Si_2$
Molare Masse	844,00 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 29,5218(2) \text{ \AA}$
	$b = 9,00169(6) \text{ \AA}$
	$c = 18,01793(14) \text{ \AA}$
	$\beta = 108,4137(8)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$4543,04(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,234 g/cm ³

Messtemperatur	173 K
Messgerät	Rigaku XtaLAB Synergy S
Strahlung und Wellenlänge	Cu-K $_{\alpha}$ = 1,54184 Å
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	3,712 mm $^{-1}$
T_{\min} ; T_{\max}	0,79779; 1,00000
$F(000)$	1786,4
Messbereich	3,155° $\leq \theta \leq$ 79,965°
	-36 $\leq h \leq$ 37
Indexgrenzen	-10 $\leq k \leq$ 10
	-23 $\leq l \leq$ 20
Gemessene Reflexe	22276
Unabhängige Reflexe	4514
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4401
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	4514 / 233 / 0
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0222$, $wR_2 = 0,0601$ ¹⁾
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0229$, $wR_2 = 0,605$
Wichtungsschema	$a = 0,0298$, $b = 4,0732$
$GOOF$	1,071
Restelektronendichte	0,330 / -0,192 eÅ $^{-3}$

$$1) R_1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

Da es sich bei **5** um mischkristallines Material handelt, ist zu erwähnen, dass sich die folgende Beschreibung grundsätzlich auf zwei enthaltene Moleküle bezieht, die sich abgesehen von einer im Folgenden erläuterten Abweichung statistisch dieselben allgemeinen Lagen teilen. Das Grundgerüst der in Abbildung 69 gezeigten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **5** wird erwartungsgemäß durch einen sechsatomigen Bicyclus, bestehend aus beiden Metallatomen, dem Silicium- und den daran

gebundenen drei Stickstoffatomen aufgebaut. Das Magnesiumatom ist einerseits chelatisierend von dem Ligandensystem koordiniert, andererseits noch an ein Bromatom gebunden. Daneben ist das Aluminiumatom der Hauptkomponente des Mischkristalls verzerrt tetraedrisch durch zwei Stickstoffatome des Ligandengerüsts sowie zwei Methylgruppen umgeben. In der ebenfalls aufgrund der teilweisen Thermolyse von **XIV**^[96] enthaltenen Verbindung, die in geringerem Maße in dem Kristall vorliegt, wird das Aluminiumatom zwar wie in der Hauptkomponente durch die Stickstoffatome des Ligandengerüsts koordiniert, jedoch wird die Koordinationssphäre durch eine Methylgruppe und ein Bromatom vervollständigt. Der asymmetrischen Einheit werden darüber hinaus noch die *tert*-Butylgruppen der Stickstoffatome, die Methylgruppe des Siliciumatoms und das an ein Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom zugeordnet.

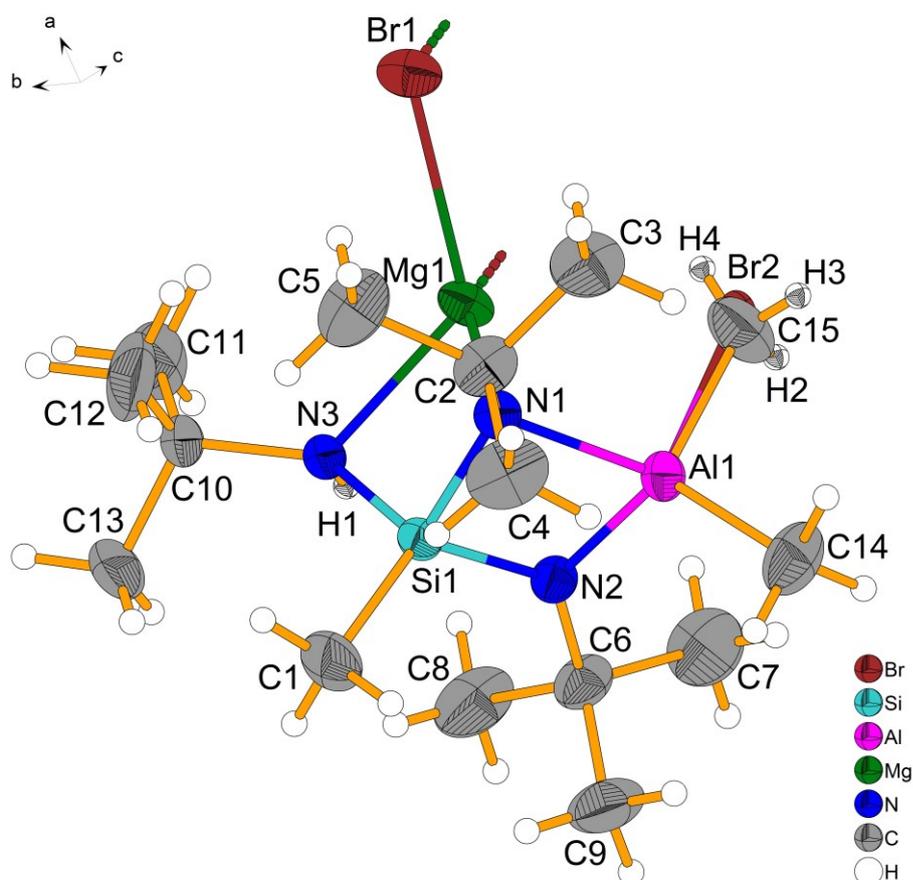


Abbildung 69: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **5** mit beiden teilbesetzten Lagen (C15/Br2) eines der beiden Substituenten an Al1. Strukturrelevante und hinsichtlich der Atomposition frei verfeinerte Wasserstoffatome sind in der „Oktant“-Darstellung gezeigt. Weitere Wasserstoffatompositionen wurden unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert. Entsprechende Atome sind in einer sphärischen Darstellung gezeigt.

Die Molekülstruktur von **XIV**^[96] ist grundsätzlich bereits in vorangegangenen eigenen Arbeiten beschrieben. Durch die thermische Behandlung ist die teilweise Zersetzung von **XIV** und Bildung von **5** zu beobachten, in deren Kristallstruktur zur vollständigen Beschreibung des Mischkristalls die in Abbildung 70 und Abbildung 71 gezeigten Teillagen eingeführt sind. In diesem Zusammenhang liegt der Anteil des Zersetzungsprodukts, in dem das Aluminiumatom auf der einen Seite zwar chelatisierend durch das Ligandengerüst koordiniert wird, auf der anderen Seite die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre dieses Metallatoms durch eine Methylgruppe sowie ein Bromatom (Br2) vervollständigt wird (s. Abbildung 71), nach freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren bei etwa 5 %. Grundsätzlich ist die Molekülstruktur, wie erwartet, vergleichbar mit den Strukturen von **XII**^[89-90], **XIII**^[89-90], **3** und **4**, sodass auf eine genauere Einzelbeschreibung an dieser Stelle verzichtet wird.

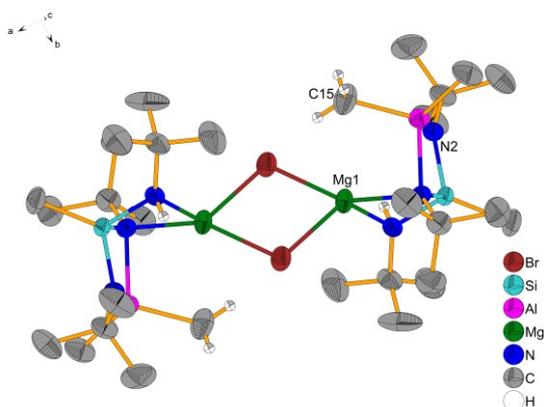


Abbildung 70: Molekülstruktur des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans im Mischkristall **5**, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit ausschließlich Wasserstoffatome, deren Atomposition frei verfeinert werden konnte, dargestellt sind.

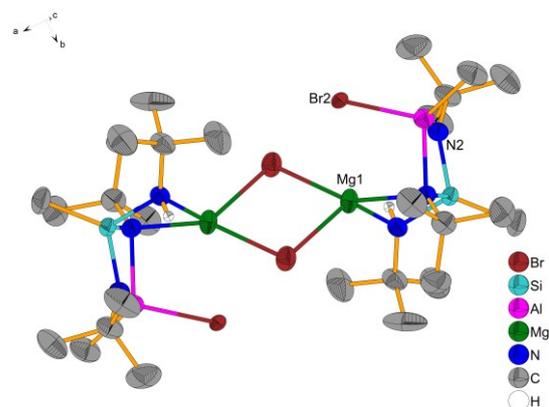


Abbildung 71: Molekülstruktur des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,6-dibromido-2,4-dimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans im Mischkristall **5**, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit ausschließlich Wasserstoffatome, deren Atomposition frei verfeinert werden konnte, dargestellt sind.

Die Bindungslängen und -winkel in **5** liegen grundsätzlich in dem erwarteten Bereich für spirocyclische Verbindungen des Typs $[\text{MeSi}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)\text{N}^t\text{BuMgX}]_2$ (s. Tabelle 30 und Tabelle 31). Daneben ist der Al1–Br2-Abstand in guter Übereinstimmung mit den relevanten Abständen der terminalen Al–Br-Bindungen im Festkörper des Aluminiumbromid-Dimers^[129-130]. Da in Kapitel 4.5. ein genauerer Vergleich unter Einbeziehung insbesondere der verwandten Verbindungen **XII**^[89-90] und **4** erfolgen soll, wird in diesem Kapitel nur knapp auf einige wenige Geometrieaspekte dieser Verbindung eingegangen.

Tabelle 30: Ausgewählte Atomabstände in **5**.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Al1–N1	1,9642(13)	Si1–N1	1,7519(12)
Al1–N2	1,8648(12)	Si1–N2	1,6933(12)
Al1–C14	1,9612(17)	Si1–N3	1,8074(12)
Al1–C15	1,992(9)	Mg1–N1	2,1389(12)
Al1–Br2	2,223(19)	Mg1–N3	2,2068(12)
Mg1–Br1	2,5336(5)	Mg1–C15	2,888(8)
Mg1–Br1 ⁱ	2,6162(5)	Mg1–N2	3,0472(12)
Mg1–Mg1 ⁱ	3,6367(9)	Mg1–Br2	2,838(10)
Si1–C1	1,8574(17)		

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungswinkel in **5**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N2–Al1–N1	80,74(5)	N2–Si1–N1	92,13(6)
C14–Al1–C15	109,6(2)	N2–Si1–N3	103,58(6)
Br1–Mg1–Br1 ⁱ	90,163(15)	N1–Si1–N3	102,71(6)
Br1–Mg1–N1	115,08(4)	C6–N2–Si1	132,68(11)
Br1 ⁱ –Mg1–N1	152,16(4)	C6–N2–Al1	130,47(10)
Br1–Mg1–N3	124,55(4)	Si1–N2–Al1	95,32(6)
Br1 ⁱ –Mg1–N3	96,18(4)	N1–Mg1–N3	79,53(5)
Mg1–Br1–Mg1 ⁱ	89,834(15)	Al1–N1–Mg1	92,03(5)

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Die Berechnung empirischer Bindungsordnungssummen^[111] der primären Wechselwirkungen des Erdalkalimetallatoms (s. Tabelle 32) und damit indirekt auch seiner sekundären Wechselwirkungen gibt einen ersten Eindruck von möglichen signifikanten Geometrieunterschieden. Auf Basis der Bindungsordnungsberechnung ist festzustellen, dass annäherungsweise 20 % der Wechselwirkungen sekundärer Natur sein müssen, wodurch die relativ kurzen Abstände zwischen Mg1 und C15/N2 erklärt und die Beschreibung der Koordinationsumgebung mit CN = 4 + 2 gerechtfertigt werden können. Die genauere Analyse der Geometrieunterschiede sowie Trends, die sich aus dem Austausch der verbrückenden Einheit ergeben, erfolgt in Kapitel 4.5..

Tabelle 32: Aus den Bindungslängen berechnete empirische Bindungsordnungen für das Magnesiumatom in **5**. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

Atome	Bindungsordnung
Mg1–N1	0,38
Mg1–N3	0,32
Mg1–Br1	0,50
Mg1–Br1 ⁱ	0,40
Summe	1,60

Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, 1-z

Ähnlich wie in **4** wird der Festkörperverbund von **5** durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten (s. Abbildung 72 und Abbildung 73). An diesen sind *tert*-Butylgruppen sowie eine an das Aluminiumatom gebundene Methylgruppe beteiligt. Relevante C–C-Abstände liegen im Bereich von 3,77 Å bis 3,82 Å. Verglichen mit der Summe der Van-der-Waals-Radien von zwei Methylgruppen ($r_{\text{vdw}}(\text{Me}) = 200 \text{ pm}^{[1]}$) sind diese Wechselwirkungen in **5** als eher schwach zu bezeichnen.

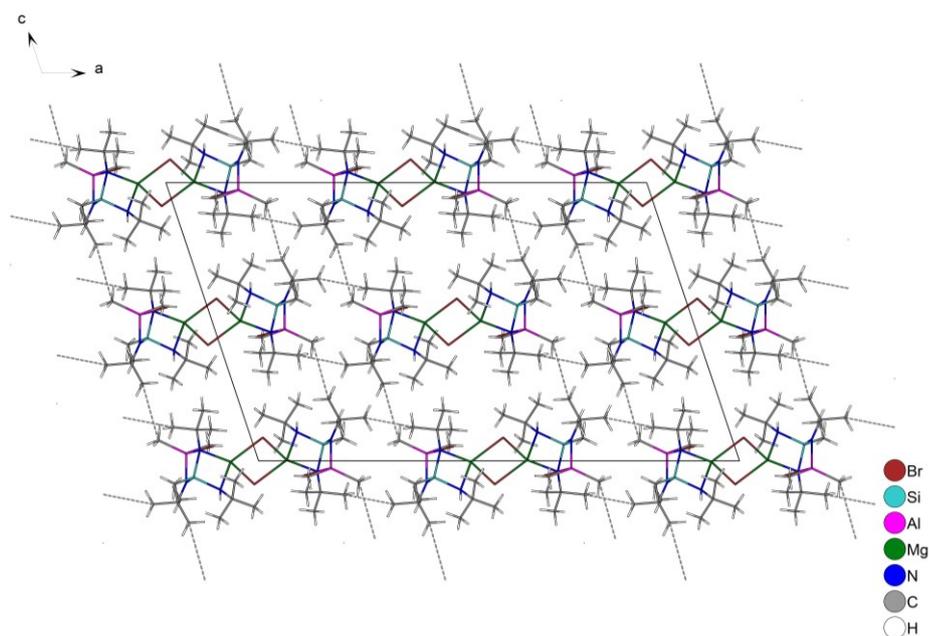


Abbildung 72: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang [010]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

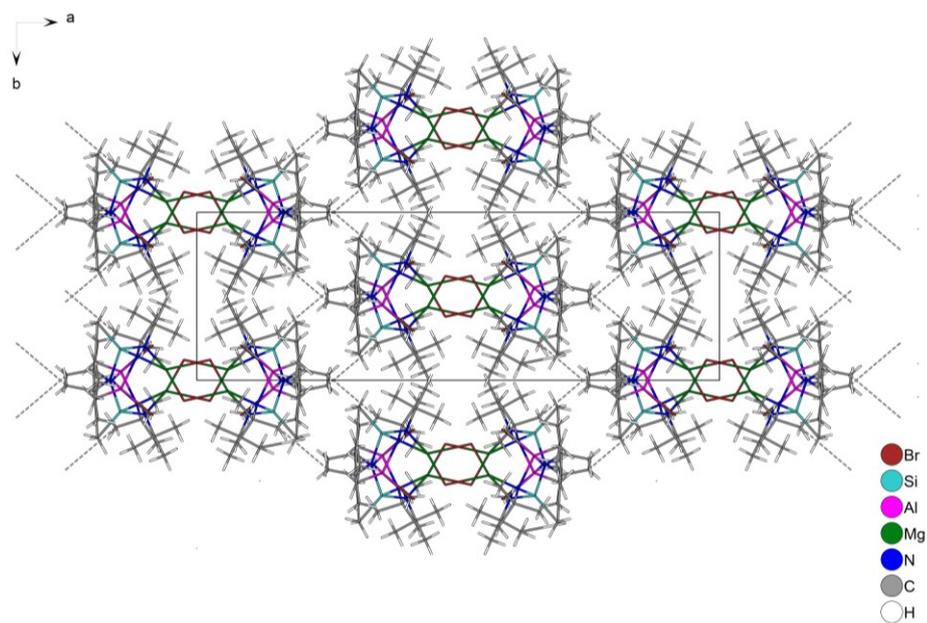


Abbildung 73: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang [001]. Die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände sind durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt.

4.5. Einfluss der verbrückenden Liganden auf die Geometrie von dimeren, polycyclischen [MeSi(NH^tBu)(N^tBuAlMe₂)(N^tBuMg)]-Einheiten

Basierend auf den Auswertungen der Ergebnisse der Einkristallröntgenbeugungsexperimente zur Bestimmung sowie Validierung des Aufbaus der in den Kapiteln 4.1. bis 4.4. aufgeführten Verbindungen im Festkörper sollen im Folgenden die Geometrien der Tris(amino)silandiid-Liganden von **3**, **4**, **5**, **XII**^[89-90] und **XIII**^[89-90] miteinander sowie übergreifend des Octamethyldialuminiummonomagnesiums^[64] und des *N*-deprotonierten Bis(amino)silandiids **IV**^[70, 82] verglichen und die Auswirkungen der unterschiedlichen verbrückenden Einheiten auf die Geometrie des Gerüsts untersucht werden. Vorangegangene teilaspektbezogene vergleichende Betrachtungen^[89, 96] sollen unter Einbeziehung der neuen Erkenntnisse, insbesondere der Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von **4**, mit gezieltem Blick auf etwaige Geometrieunterschiede weiter vervollständigt werden. Dabei wird der Vergleich vorwiegend auf die halogenhaltigen Verbindungen (**4** (X = Cl), **5** (X = Br) und **XII** (X = I)) ausgerichtet, da in den anderen aufgeführten spirocyclischen Verbindungen möglicherweise weitere sterische Einflussfaktoren wirksam werden könnten, die die Ermittlung von Trends erschweren. Die Einordnung der Metallamide soll grundsätzlich nur auf Basis einzelner ausgewählter Parameter erfolgen. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Benennung der Atome grundsätzlich auf die gewählte Bezeichnung in den vorangegangenen Kapiteln bezieht und es sich bei der Verbindung **XII** um die der Literatur^[89] entnommenen, dazu äquivalenten Bindungen und Winkel handelt. Während die Röntgenbeugungsexperimente der Verbindungen **3**, **4**, **5** und **XIII** (Neubestimmung in Kapitel 4.2.3.) in dieser Arbeit bei 173 K durchgeführt wurden, erfolgte die Bestimmung der Kristallstruktur bei **XII** sowie **IV**^[70, 82] bei einer anderen, voraussichtlich höheren Temperatur. Es ergibt sich demnach eine virtuelle Bindungsverkürzung, die jedoch im Rahmen dieses Vergleichs vernachlässigt werden soll.

Grundsätzlich sind deutliche Unterschiede hinsichtlich der Geometrie des Ligandengerüsts in der Reihe der halogenhaltigen Verbindungen zu erwarten. Neben der Größe könnten in diesem Fall unter anderem elektronische Effekte wie die Elektronegativität der Halogene einen Einfluss haben. Zentral ist in diesem Zusammenhang die Größe des viergliedrigen Mg₂-X₂-Ringelements. Mit der Zugehörigkeit von X zu einer höheren Periode des PSE ist grundsätzlich auch die Vergrößerung dieses Motivs zu erwarten (s. Abbildung 74).

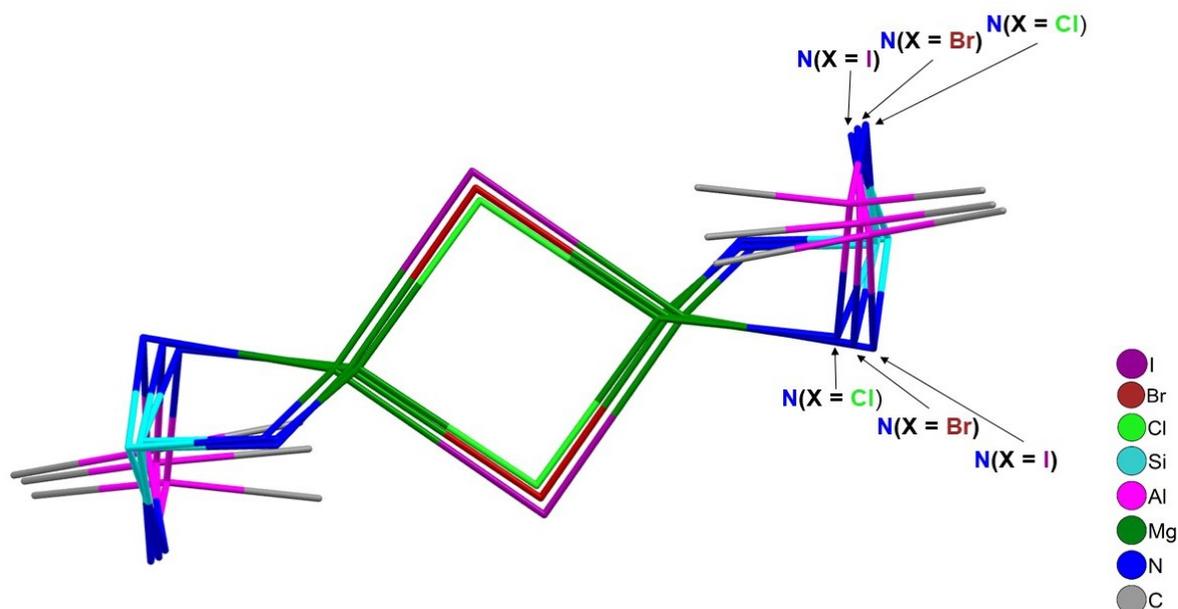


Abbildung 74: Überlagernde Darstellung der Molekülstrukturen in den Kristallen von **4** ($X = \text{Cl}$), **5** ($X = \text{Br}$) und **XII**^[89-90] ($X = \text{I}$) in Stabdarstellung. Auf die vollständige Darstellung aller Methyl- sowie *tert*-Butylgruppen wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

Abgesehen von der reinen Vergrößerung des zentralen Ringelements kann eine Verzerrung dieses Vierrings beim Übergang zu den schweren Halogenverbindungen beobachtet werden. In diesem Zusammenhang sind aber bei Betrachtung der empirisch ermittelten Bindungsordnungen^[111] des Magnesiumatoms und der gebundenen Halogenatome zunehmend schwächere Mg–X-Bindungen bei den schwereren Gruppenhomologen zu beobachten, wobei ebenfalls anzumerken ist, dass sich die Länge der beiden Bindungen zum Erdalkalimetall beim Übergang von Chlor zu Brom zu Iod immer deutlicher unterscheidet (s. Tabelle 33). Demnach scheinen sich zwei Effekte abzuzeichnen. Zum einen nimmt die Stärke der Mg–X-Bindung bei dem Übergang zu den schweren Homologen ab, zum anderen scheint die Beschreibung der Bindungssituation als kovalente Zwei-Elektronen-Zwei-Zentrenbindung im Falle von **XII**^[89-90] sinnvoll, wobei ein Iodatome jeweils an einer weiteren, deutlich längeren dativen Bindung zu dem gegenüberliegenden Magnesiumatom beteiligt ist. Die Bindungscharakteristik der Mg–X-Bindung unterscheidet sich in den Verbindungen **4** und **XII** stark. Die Ursache für diesen Befund muss in den unterschiedlichen Eigenschaften der Halogene gesucht werden. In diesem Zusammenhang bietet die Größe und damit die Polarisierbarkeit der Halogenatome einen Anhaltspunkt für einen Erklärungsansatz. Während das Chloratom bzw. Chloridion aufgrund seines relativ kleinen Ionenradius von 167 pm^[1] im Sinne des HSAB-Konzepts bzw. Pearson-Konzepts^[131] als vergleichsweise „harte“ Lewis-Base mit vergleichsweise geringer Polarisierbarkeit einzustufen ist, kann beim Iodidion ($r_{\text{ion}} = 206 \text{ pm}^{[1]}$) von einem deutlich „weicheren“ und polarisierbaren Charakter ausgegangen werden. Das formal geladene Mg^{2+} -Kation verfügt demnach über die Fähigkeit zur Polarisierung der Elektronenhülle der Iodidionen, weshalb im Falle von **XII** von höheren kovalenten Anteilen der Mg–X-Bindung als bei **4** ausgegangen werden muss. Dies äußert sich in den bereits oben erwähnten

deutlich unterschiedlichen Mg1–I1- bzw. Mg1–I1ⁱ-Bindungslängen (s. Tabelle 33), sodass eine kovalente Beschreibung für XII^[89-90] (s. Abbildung 75 A) zutreffender erscheint als für 5 und besonders für 4. Im Falle von 4 muss offensichtlich von einem höheren ionischen Anteil der Mg–X-Bindung ausgegangen werden (s. Abbildung 75 B).

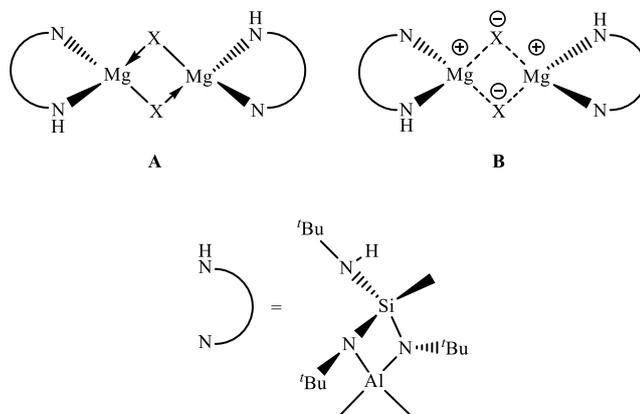


Abbildung 75: Grenzfälle der Bindungscharakteristik der Mg–X-Bindung in den spirocyclischen Verbindungen des Typs [MeSi(NH^tBu)(N^tBuAlMe₂)N^tBuMgX]₂ (X = I, Br, Cl). Links = kovalent (A), rechts = ionisch (B). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der N-deprotonierte Tris(amino)silandiid-Ligand nur stark vereinfacht dargestellt.

Die durch Berechnung der empirischen Bindungsordnungen^[111] nachgewiesene zunehmende Stärke der Mg–X-Bindung in der Reihe von X = Iod zu X = Brom zu X = Cl (s. Tabelle 33) könnte durch das Pearson-Konzept^[131] begründet werden. Da das Mg²⁺-Kation als vergleichsweise hart einzustufen ist und die Bindung bevorzugt mit härteren Ionen eingeht, können beim Übergang zu den leichteren Halogenen stabilere Bindungen ausgebildet werden. Dies kann durch den formal „härteren“ Charakter der Anionen der leichteren Halogene erklärt werden.

Tabelle 33: Ausgewählte Atomabstände sowie daraus berechnete empirische Bindungsordnungen in 4, 5 und XII^[89-90]. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII ^[89-90] (X = I)
Mg1–X1 [Å]	2,3678(8)	2,5336(5)	2,770(3)
Mg1–X1 ⁱ [Å]	2,4177(9)	2,6162(5)	2,901(3)
Differenz (Mg–X-Bindungen) [Å]	0,05	0,08	0,13
BO(Mg1–X1)	0,50	0,50	0,43
BO(Mg1–X1 ⁱ)	0,44	0,40	0,30
Differenz (BO)	0,06	0,10	0,13

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z (X = Cl/Br); (i): –x, 1–y, 2–z (X = I)

Neben den Bindungsverhältnissen im zentralen Mg_2-X_2 -Vierring ist zu analysieren, wie die Bindung des Erdalkalimetallatoms zu dem Ligandensystem zu beschreiben ist. Grundsätzlich sind Grenzformen bereits von A. Spaniol^[89] formuliert worden. Während die Bindung zum Ligandensystem gemäß **A** in Abbildung 76 als kovalent zu beschreiben ist, wäre die rechts aufgeführte ionische Beschreibung **B** als weiterer Grenzfall zur Beschreibung der Bindungssituation denkbar. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts können nach A. Spaniol^[89] die Bindungslängen der Stickstoffatome N1 und N3 zu ihren Bindungspartnern betrachtet werden. Aus einer weitestgehend ionischen Bindungscharakteristik müsste eine hohe negative Ladungsdichte auf diesen Stickstoffatomen resultieren, welche mit einer Verkürzung der restlichen Bindungen dieser Atome beim Übergang von einer kovalenten zu einer ionischen Situation einhergehen müsste. Im Falle von N1 wird eine zunehmend längere Si1–N1-Bindung beim Übergang von $X = I$ zu $X = Br$ zu $X = Cl$ beobachtet, wobei auch die Al1–N1-Bindung dieser Reihe folgend länger wird (s. Tabelle 34). Der oben aufgeführten Argumentation folgend wäre demnach die Mg–Ligand-Bindung in **4** verglichen mit **XII**^[89-90] als Bindung mit höheren kovalenten Anteilen zu verstehen.

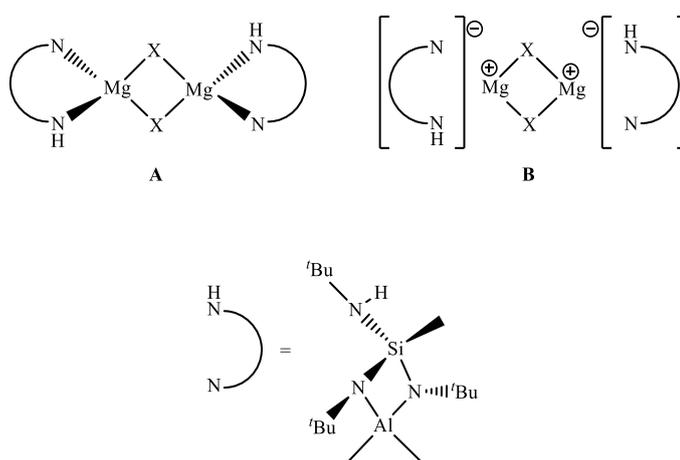


Abbildung 76: Grenzfälle der Bindungscharakteristik der Mg–Ligand-Bindung in den spirocyclischen Verbindungen des Typs $[MeSi(NH^tBu)(N^tBuAlMe_2)N^tBuMgX]_2$ ($X = I, Br, Cl$). Links = kovalent (**A**), rechts = ionisch (**B**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der *N*-deprotonierte Tris(amino)silandiid-Ligand wie oben stark vereinfacht dargestellt.

Tabelle 34: Ausgewählte Atomabstände in **4**, **5** und **XII**^[89-90].

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII^[89-90] (X = I)
Si1–N1 [Å]	1,7575(17)	1,7519(12)	1,743(4)
Al1–N1 [Å]	1,9768(17)	1,9642(13)	1,952(6)

Die Beurteilung des kovalenten Anteils der Erdalkalimetall–Ligand-Bindung in den Verbindungen **4**, **5** und **XII** ist auf Basis des Si1–N1- bzw. Al1–N1-Abstands als einziges Kriterium dennoch nicht möglich, da die eben beschriebenen Geometrieunterschiede auch durch weitere, noch nicht betrachtete Effekte

erzeugt werden könnten. Als Folge der relativ gesehen schwächeren Wechselwirkungen des Magnesiumatoms mit den schweren Halogenen, welches bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wird, wäre die Kompensation durch die Annäherung des Ligandensystems zu erwarten. Tatsächlich wird jedoch der umgekehrte Trend beobachtet, was sich an den größeren Mg1–N1- und Mg1–N3-Bindungslängen (s. Tabelle 35) sowie der Aufweitung des N1–Si–N3-Winkels resultierend aus dem kleineren Mg1–Si1-Abstand beobachten lässt (s. Tabelle 37). Diese Entwicklung geht mit zunehmend kleineren Si1–N1-Abständen (s. Tabelle 34) einher, was grundsätzlich darauf hindeutet, dass diese Bindung zur Kompensation der schwächeren Wechselwirkungen mit dem Erdalkalimetall und die damit verbundene geringere Übertragung von Elektronendichte schrittweise an Stärke gewonnen hat. Da die Größe der Halogenatome mit steigender Periode stark zunimmt, wäre hier ein sterischer Effekt denkbar, der die Kompensation des Elektronenmangels des Magnesiumions durch das Ligandengerüst verhindert.

Tabelle 35: Ausgewählte Atomabstände sowie daraus berechnete empirische Bindungsordnungen in **4**, **5** und **XII**^[89-90]. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII^[89-90] (X = I)
Mg1–N1 [Å]	2,0960(17)	2,1389(12)	2,186(4)
Mg1–N3 [Å]	2,1678(18)	2,2068(12)	2,216(3)
Mg1–Si1 [Å]	2,7041(8)	2,6923(6)	2,650(1)
BO(Mg1–N1)	0,43	0,37	0,33
BO(Mg1–N3)	0,35	0,32	0,31

Im Allgemeinen werden die primären Wechselwirkungen (Mg1–X1/X1ⁱ und Mg1–N1/N3) beim Übergang zu den schweren Gruppenhomologen demnach geschwächt, was im Umkehrschluss durch sekundäre Wechselwirkungen so weit wie möglich kompensiert werden muss und in kürzeren Mg1–C15 und Mg1–N2-Abständen resultiert (s. Tabelle 36). Die stärker bindenden sekundären Wechselwirkungen müssen im Allgemeinen mit einer Schwächung der restlichen Bindungen dieser potenziellen Liganden einhergehen, was grundsätzlich bereits in vorangegangenen Analysen^[89, 96] festgestellt werden konnte. Dies äußert sich in der längeren Al1–C15- sowie Si1–N2-Bindung. Da die kovalente Al1–N2-Bindung von diesen Entwicklungen weitestgehend unberührt scheint, muss die fehlende Ladungsdichte des Aluminiumatoms durch die Annäherung des Stickstoffatoms N1 im Sinne einer dativen Bindung kompensiert werden. Zusammenfassend wären die Geometrieunterschiede weniger auf eine veränderte Bindungssituation zwischen Erdalkalimetall und Ligandengerüst, sondern eher auf die Notwendigkeit der Verzerrung aufgrund der Kompensation des Elektronenmangels am Erdalkalimetallatom zurückzuführen.

Tabelle 36: Ausgewählte Atomabstände in **4**, **5** und **XII**^[89-90].

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII^[89-90] (X = I)
Mg1–C15 [Å]	3,160(4)	2,888(8)	2,757(3)
Mg1–N2 [Å]	3,232(2)	3,0472(12)	2,823(2)
Al1–C15 [Å]	1,979(3)	1,992(9)	2,003(4)
Al1–N1 [Å]	1,9768(17)	1,9642(13)	1,952(6)
Al1–N2 [Å]	1,8657(18)	1,8648(12)	1,878(3)
Si1–N2 [Å]	1,6844(17)	1,6933(12)	1,703(4)

Durch die oben angestellten Betrachtungen erklärt sich die zunehmende Faltung des Bicyclus (s. Abbildung 77), die einerseits über die gedachte N1–N3-Verbindungsline mit einer weiteren Auslenkung des Siliciumatoms aus der N1/Mg1/N3-Ebene, andererseits über die Verkürzung der Si1–N1-Bindung erfolgt.

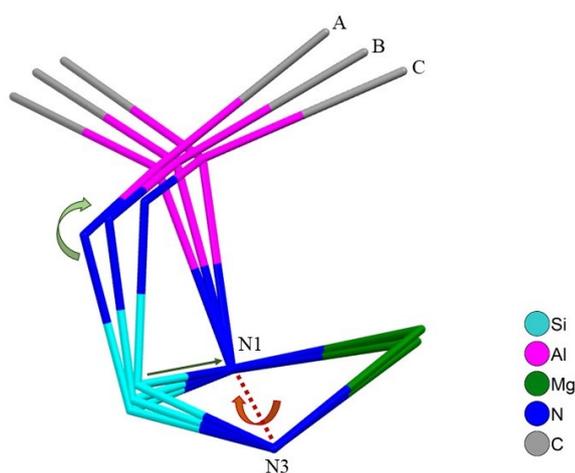


Abbildung 77: Überlagernde Darstellung von Ausschnitten der Molekülstrukturen von A = **4** (X = Cl), B = **5** (X = Br) und C = **XII**^[89-90] (X = I) im Kristall. Die Molekülstrukturen sind an den Stickstoffatomen N1 und N3 bestmöglich übereinandergelegt.

Mit der Verzerrung des Bicyclus und Annäherung des Si1/N1/Al1/N2-Rings an das Erdalkalimetallatom geht sicherlich eine Zunahme der Ringspannung einher, was sich in spitzeren Mg1–N1–Al1-, Mg1–N1–Si1-, Mg1–N3–Si1- und N2–Si1–N3-Winkeln äußert (s. Tabelle 37). Diese Geometrieunterschiede sind wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen. Bei Betrachtung der chlorhaltigen Verbindung kann beobachtet werden, dass es zu sterischen Beeinträchtigungen kommt. Wie in Abbildung 78 zu erkennen ist, steht eine der graphisch hervorgehobenen Methylgruppen des Aluminiumatoms in räumlicher Nähe zu einer *tert*-Butylgruppe. Die Wechselwirkung bzw. gegenseitige Beeinflussung dieser Gruppen lässt sich an ihrer Orientierung zueinander gut erkennen. Die an das Aluminiumatom gebundene Methylgruppe wird insofern beeinflusst, als sie der im Vordergrund

gezeigten *tert*-Butylgruppe durch Drehung ausweichen muss, was in einem spitzeren Mg1–N1–Al1–C15-Torsionswinkel resultiert. Im Falle der Iodverbindung **XII**^[89-90] kann beobachtet werden, dass aus der größeren Entfernung des Ligandengerüsts zu dem Magnesiumatom insgesamt eine Entspannung der sterischen Situation resultiert (s. Abbildung 79). Allgemein wird eine sterisch günstigere Situation erhalten, wenn der Abstand zwischen dem Ligandengerüst und dem Magnesiumatom (Mg1–N1/N3-Bindungen) weiter vergrößert wird. Im Umkehrschluss könnte dies bedeuten, dass die Annäherung des Ligandengerüsts zwar im Sinne der Verstärkung der primären Wechselwirkungen zur Kompensation der geringeren Mg–X-Bindungsstärke nötig wäre, jedoch zu einer weiteren Verstärkung der oben genannten sterischen Problematik führen würde, weshalb das System anscheinend eher eine Schwächung der primären Mg1–N1/N3-Wechselwirkungen toleriert und durch sekundäre Wechselwirkungen (Mg1–C15/N2) ausgleicht.

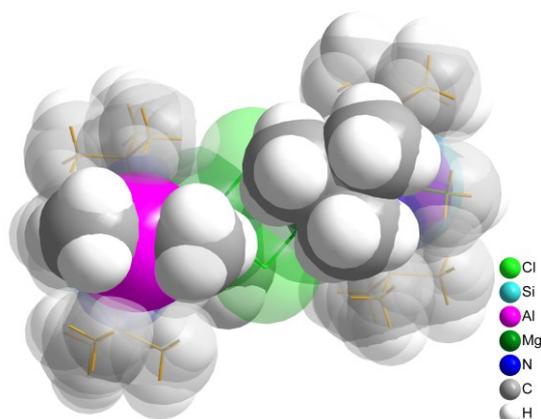


Abbildung 78: Molekülstruktur von **4** in der raumerfüllenden Darstellung. Für die Diskussion sterischer Wechselwirkungen sind einzelne Gruppen durch eine geringere Transparenz hervorgehoben.

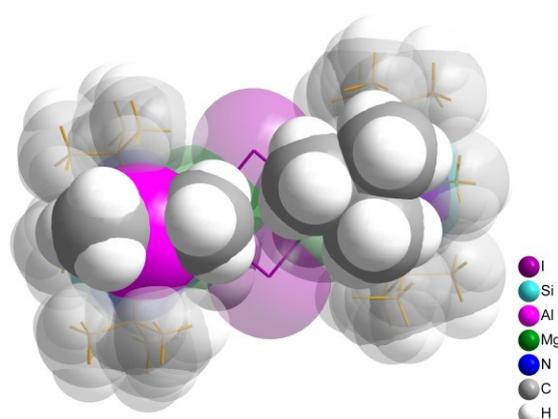


Abbildung 79: Molekülstruktur von **XII**^[89-90] in der raumerfüllenden Darstellung. Für die Diskussion sterischer Wechselwirkungen sind einzelne Gruppen durch eine geringere Transparenz hervorgehoben.

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen **4**, **5**, und **XII**^[89-90]. Die Torsionswinkel wurden mit dem Programm Mercury^[132] bestimmt.

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII^[89-90] (X = I)
N1–Si1–N3 [°]	101,56(8)	102,71(6)	104,0(1)
N2–Si1–N3 [°]	105,43(9)	103,58(6)	101,5(1)
Mg1–N1–Al1 [°]	98,43(7)	92,03(5)	86,9(1)
Mg1–N1–Si1 [°]	88,68(7)	86,98(5)	84,0(1)
Mg1–N3–Si1 [°]	85,22(7)	83,61(5)	81,9(1)
Mg1–N1–C2 [°]	121,76(13)	124,91(10)	127,9(2)
Mg1–N1–Al1–C15 [°]	35,4(1)	37,3(3)	39,4(2)

Neben dem Vergleich der genannten Tris(amino)silanverbindungen miteinander bietet der Vergleich mit dem verwandten iodhaltigen Bis(amino)silan **IV**^[70, 82] $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgI})]_2$ weitere Anhaltspunkte dafür, dass weniger elektronische, sondern sterische Effekte für die starken Geometrieunterschiede in der Reihe der Tris(amino)silanderivate ursächlich sind. In **IV** wird für das Magnesiumatom eine weitestgehend planare Anordnung der Liganden beobachtet. Die Koordinationszahl $\text{CN} = 4$ ist gängig für dieses Erdalkalimetall. Allerdings wird in diesem Zusammenhang grundsätzlich eine tetraedrische Koordinationsfigur erwartet. Diese unerwartete, weitestgehend planare Anordnung um das Erdalkalimetallatom in **IV** wird in der Literatur^[70, 82] auf sterische Faktoren zurückgeführt, die sich z. B. an einer Verkipfung der *tert*-Butylgruppen und der damit verbundenen Entfernung von der zentralen $\text{Mg}_2\text{-I}_2$ -Einheit zeigen und die ungewöhnliche Anordnung um die Erdalkalimetallatome erzwingen. In den Verbindungen **4**, **5** und **XII**^[89-90] kann grundsätzlich ein vergleichbares Phänomen beobachtet werden. Die Mg1-N1-C2 -Winkel nehmen in der Reihe von $X = \text{Cl}$ über $X = \text{Br}$ nach $X = \text{I}$ zu, weshalb auch hier davon ausgegangen werden kann, dass diese Winkel von einer Verzerrung aufgrund von sterischen Wechselwirkungen betroffen sind. Daneben ist auch die Geometrie der Reste an dem Stickstoffatom N2 weitergehend zu untersuchen. Darüber hinaus kann bei Betrachtung des Abstands (d_1) des quartären Kohlenstoffatoms C6 von der durch Si1, N2 und Al1 aufgespannten Ebene sowie der N1-N2-C6 -Winkel in dieser Reihe festgestellt werden, dass die Abweichung von einer planaren Anordnung um das Stickstoffatom N2 ($\text{N1-N2-C6} = 180^\circ$) bei den schweren Homologen zunehmend größer ist und das Atom C6 weiter aus der Ebene ausgelenkt ist (s. Abbildung 80 und Abbildung 81 sowie Tabelle 38). Dieser Umstand wurde von A. Spaniol^[89] bereits durch Berechnung der Winkelsumme um N2 belegt und auf die Beteiligung von N2 an der Koordination des Magnesiumatoms zurückgeführt. Er wäre jedoch auch durch eine sterische Abstoßung zu erklären. Werden diese Winkel und Abstände mit den entsprechenden Werten in **IV**^[70, 82] verglichen, so fällt auf, dass selbst für die iodhaltige Verbindung **XII**^[89-90] relevante Winkel noch deutlich geringer sind als entsprechende Winkel in **IV**, was die Schlussfolgerung zulässt, dass im Bis(amino)silanderivat eine stärker verzerrte Geometrie erzwungen wird als in den Tris(amino)silanderivaten. In diesem Zuge zeigen auch im Verhältnis zu **XII** weiter verlängerte primäre Bindungen des Magnesiumatoms zu den Halogenatomen bzw. dem Ligandengerüst, verbunden mit dem verkürzten Mg1-Me-Al -Abstand ($\text{Mg-C} = 2,61(1) \text{ \AA}$) in **IV**, dass die primären Wechselwirkungen des Erdalkalimetallatoms in Summe weiter abnehmen und demnach die sekundären Wechselwirkungen zunehmen, was aus der ungünstigen sterischen Situation resultiert. Obwohl in diesem Fall durchaus von bindenden sekundären Wechselwirkungen gesprochen werden kann^[70], sind die relevanten Mg-Me -Abstände deutlich größer als vergleichbare Bindungslängen im Octamethyldialuminiummonomagnesium^[64] ($\text{Mg-C} = 2,19(1) \text{ \AA}$ bis $2,22(1) \text{ \AA}$), welches die prototypische Verbindung mit dem Grenzfall der Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung eines Kohlenstoffatoms einer verbrückenden CH_3 -Einheit zwischen einem Magnesium- und einem Aluminiumatom darstellt (s. Tabelle 38). Möglicherweise erscheint eine Beschreibung als agostische Wechselwirkung denkbar. Der Vergleich

mit einem entfernt verwandten aluminium- und magnesiumhaltigen Silylamid des Typs $[\{(R_2N)Mg(Me)\}_2\{Mg(NR_2)(NR_2AlMe_3)\}_2]$ ($R = SiMe_3$), in dem agostische Wechselwirkungen beobachtet wurden ($Mg-C = 2,40(2) \text{ \AA}$)^[122], zeigt, dass die Mg–Me-Wechselwirkungen in dem Bis(amino)silanderivat deutlich schwächer ausfallen und bei den Tris(amino)silanderivaten noch weiter abnehmen.

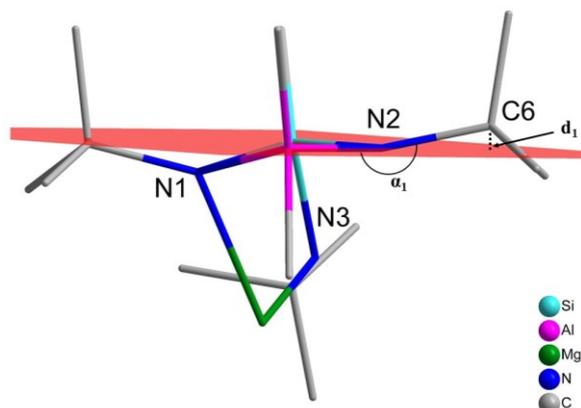


Abbildung 80: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **XII**^[89-90] im Kristall mit eingezeichneter Si1–N2–Al1-Ebene sowie Abstand d_1 zwischen C6 und der oben genannten Ebene. Die Benennung der Atome bezieht sich auf die in den Kapiteln 4.1. bis 4.4. gewählte Benennung und entspricht nicht der Benennung in der Literatur^[89-90]. Diese Abbildung ist ebenfalls gültig für die Substanzen **4** und **5**.

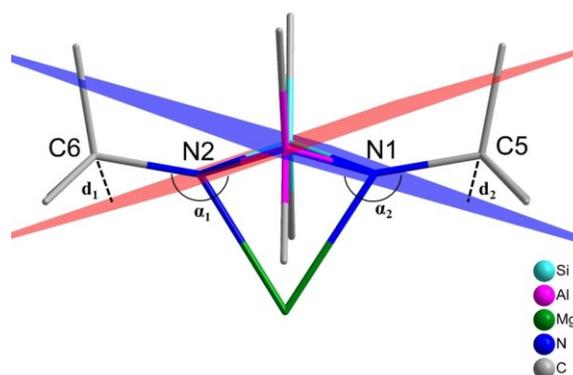


Abbildung 81: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **IV**^[70, 82] im Kristall mit eingezeichneter Si1–N1–Al1- (blau), Si1–N2–Al1-Ebene (rot) sowie Abständen d_1 und d_2 der Kohlenstoffatome C5 und C6 zu den oben genannten Ebenen.

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungswinkel, Abstände und empirische Bindungsordnungssummen in **4**, **5**, **XII**^[89-90] und **IV**^[70, 82]. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst. Einzelne Angaben wurde mithilfe des Programms Mercury^[132] bestimmt.

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII^[89-90] (X = I)	IV^[70, 82] (X = I)
Bindungsordnungssumme aus primären Wechselwirkungen (Mg–N/X)	1,71	1,58	1,38	1,28
N1–N2–C6 (α_1) [°]	175,9(2)	183,1(1)	184,4(3)	190,3(5)
N2–N1–C5 (α_2) [°]	-	-	-	189,6(5)
Abstand C6 und Si1/N2/Al1-Ebene (d_1)[Å]	0,07	0,25	0,35	0,71
Abstand C5 und Si1/N1/Al1- Ebene (d_2)[Å]	-	-	-	0,70
Mg1–N1–C2 [°]	121,76(13)	124,91(10)	127,9(2)	-

Mg1–N1–C5 [°]	-	-	-	132,6(4)
Mg1–N2–C6 [°]	-	-	-	131,7(5)

Darüber hinaus kann noch festgehalten werden, dass bei den leichteren Homologen im Hinblick auf die relevanten primären Wechselwirkungen eine mögliche Tendenz zum Übergang zu einer tetraedrischen Umgebung um das Erdalkalimetallatom beobachtet wird. Bei Berechnung der $X/X^i/N1$ -Winkelsumme um das Magnesiumatom ist festzustellen, dass diese in der Reihe in Richtung der leichteren Verbindungen dieses Typs abnimmt und demnach das Magnesiumatom durch die Wechselwirkung mit N3 aus der durch die Halogenatome und N1 aufgespannten Ebene „herausgehoben“ wird. Diese Entwicklung, welche zu einer für das Erdalkalimetallatom typischeren Koordinationsumgebung führt, kann die These unterstützen, dass die sterische Situation in **4** entspannter ist als bei den schweren Homologen. In diesem Zusammenhang ist die Koordinationsumgebung des Magnesiumatoms durch primäre Mg–X- oder Mg–N-Wechselwirkungen in **4**, **5** und **XII**^[89-90] zwar nur eingeschränkt als tetraedrisch mit starker Verzerrung zu bezeichnen, jedoch unterscheidet sich diese wesentlich von der Situation in **IV**^[70, 82]. Dies bekräftigt die oben genannte Hypothese, dass in den Tris(amino)silanderivaten sterische Effekte von geringerer Bedeutung sind, sodass allgemein die Tendenz zur Ausbildung der üblichen Koordinationsumgebung für das Magnesiumatom beobachtet wird und das Ausweichen zu einer planaren Anordnung um das Zentralatom wie in **IV** nicht nötig ist (s. Tabelle 39).

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen **4**, **5**, und **XII**^[89-90]. Die N1–Mg1–Xⁱ-Winkel wurden mit dem Programm Mercury^[132] bestimmt.

	4 (X = Cl)	5 (X = Br)	XII^[89-90] (X = I)
X1–Mg–Xⁱ [°]	88,98(3)	90,163(15)	90,9(1)
X1–Mg1–N1 [°]	117,29(5)	115,08(4)	114,1(1)
N1–Mg1–Xⁱ [°]	148,03(5)	152,17(4)	153,5(1)
Winkelsumme [°]	354,3(2)	357,4(1)	358,5(3)

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z (X = Cl/Br); (i): –x, 1–y, 2–z (X = I)

Die Einordnung des Methylderivats **XIII**^[89-90] in diese Reihe gestaltet sich kompliziert, da die Bindungsstärke bzw. Bindungsordnung^[111] der Mg–Me-Bindung aufgrund fehlender Parameter nicht bestimmt werden kann. Vor diesem Hintergrund ist anders als bei zuvor aufgeführten Verbindungen durch eine Bindungsordnungsberechnung nicht zu beurteilen, ob die primären Wechselwirkungen dieses Typs in der Summe als stark einzustufen sind. Objektiv betrachtet sind die Mg1–C16- und Mg1–C16ⁱ-Abstände so ähnlich, dass die Beschreibung als Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung angemessen ist. Die Mg1–N1/N3-Atomabstände in **XII**^[89-90] liegen in den Größenordnungen der entsprechenden Abstände von **5** (X = Br), wobei eine Verwandtschaft aufgrund sterischer, nicht jedoch aufgrund elektronischer Effekte naheliegt, was durch vergleichbare Van-der-Waals-Radien

($r_{vdw}(\text{Br}) = 180 \text{ pm}$ bis $200 \text{ pm}^{[1]}$ und $r_{vdw}(\text{Me}) = 200 \text{ pm}^{[1]}$) begründet werden kann. Die großen Mg1–C15/N2-Atomabstände deuten darauf hin, dass diese potenziellen Wechselwirkungspartner nicht für die elektronische Absättigung des Erdalkalimetallatoms nötig sind. Im Umkehrschluss müssen die primären Wechselwirkungen Mg1–C16/N1/N3 verglichen zu **XII**^[89-90] demnach stärker sein, was sich z. B. an den kürzeren Mg–N-Bindungen ablesen lässt. Um die Unterschiede der Geometrie der Tris(amino)silandiid-Liganden weitergehend zu untersuchen und besser zu visualisieren, können mit dem Programm SambVca2.1^[133] einerseits die durch den Liganden verdeckten Volumina nach Cavallo^[134-135], welche sich besonders zur Bestimmung des sterischen Anspruchs von *N*-heterocyclischen Carben-Liganden (NHCs) als nützlich erwiesen haben, berechnet, andererseits topographische steric maps^[136] erzeugt werden. Mit dieser Methodik werden die Verbindungen **XII**^[89-90] und **XIII**^[89-90] untersucht, da sie gemessen an der Stärke der sekundären Wechselwirkungen (N2/C15) die beiden Grenzfälle der Verzerrung des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden darstellen. Für die Erstellung der topographischen steric maps wird in beiden Fällen die in Abbildung 82 gezeigte Orientierung des Liganden zugrunde gelegt. Beim Vergleich der beiden sterischen Kontur-Plots (vgl. Abbildung 83 und Abbildung 84) fallen einige Unterschiede auf. Zum einen kann im NW-Quadrant beobachtet werden, dass im Fall von **XIII** verglichen mit **XII** die Kontaktfläche abnimmt und sich eine „Tasche“ ergibt. Da sich in dieser Position das Stickstoffatom N2 befindet, welches nur im Fall von **XII** als zusätzlicher Ligand wirksam wird, kann diese Beobachtung durch schwächere sekundäre Wechselwirkungen mit diesem Stickstoffatom im Falle von **XIII** erklärt werden. Daneben ist ein weiterer wesentlicher Unterschied im SW-Quadranten auszumachen. In der topographischen steric map von **XII** ist zu erkennen, dass in diesem Bereich die an das Aluminiumatom gebundene Methylgruppe verglichen mit **XIII** deutlich stärker an der Koordination des Magnesiumatoms beteiligt ist. Zusammenfassend kann also aus den topographischen steric maps gefolgert werden, dass die Wechselwirkungspartner in den westlichen Quadranten in **XII** im Gegensatz zu **XIII** deutlich näher an das Erdalkalimetallzentrum rücken, während in den östlichen Quadranten im Rahmen dieser qualitativen Betrachtung keine deutlichen Unterschiede festzustellen sind.

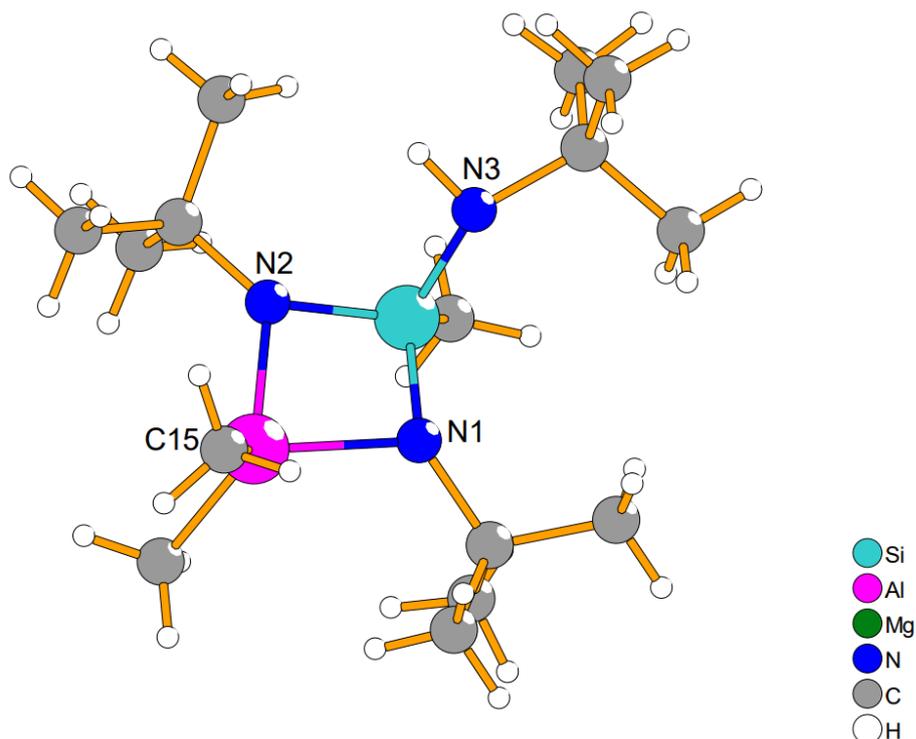


Abbildung 82: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **XII**^[89-90], der die Orientierung des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden veranschaulicht, die den Abbildungen 83 und 84 zugrunde liegt. Die Atomnamen entsprechen der in den Kapitel 4.1. bis 4.4. gewählten Benennung und entsprechen nicht der Benennung in der Literatur^[89-90].

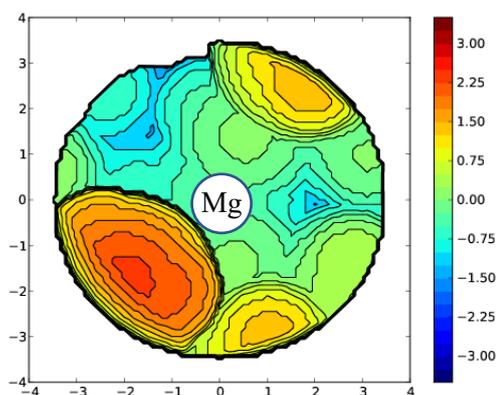


Abbildung 83: Topographische steric map der Umhüllung des Magnesiumatoms durch den *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden in **XII**^[89-90], wobei die Orientierung mit der in Abbildung 82 dargestellten Ausrichtung übereinstimmt. Das Magnesiumatom liegt in dem weiß markierten Bereich oberhalb des Ligandengerüsts.

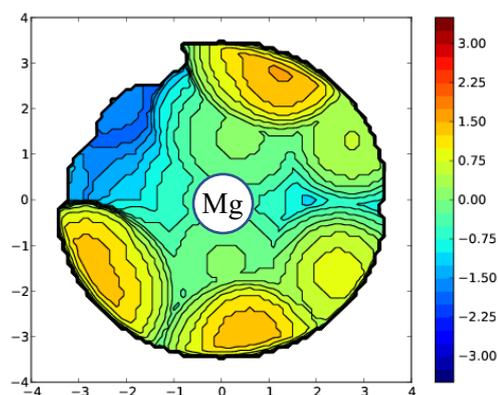


Abbildung 84: Topographische steric map der Umhüllung des Magnesiumatoms durch den *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden in **XIII**^[89-90], wobei die Orientierung mit der in Abbildung 82 dargestellten Ausrichtung übereinstimmt. Das Magnesiumatom liegt in dem weiß markierten Bereich oberhalb des Ligandengerüsts.

Die Berechnung der verdeckten Volumina (V_{Bur}) (s. Tabelle 40) gibt darüber hinaus einen genaueren Anhaltspunkt für das Verständnis der Umgebung des Magnesiumatoms. Es sei in diesem Zusammenhang explizit darauf hingewiesen, dass die Übertragung des Konzepts der verdeckten Volumina nach Cavallo^[134] sowie die gewählten Parameter (gewählter Radius der hypothetischen Kugel, welche an die Position des Magnesiumatoms gesetzt wird = 3,5 Å etc.) nur einen rein qualitativen Vergleich zulassen. Grundsätzlich ist das durch den *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden verdeckte Volumen in **XII**^[89-90] größer als in **XIII**^[89-90], was zusammenfassend zeigt, dass der Ligand stärker verzerrt wird und das Magnesiumatom deutlicher „umschließt“. Ein differenzierteres Bild zeigt sich jedoch bei der Betrachtung der verdeckten Volumina in den einzelnen Quadranten. Während beim Vergleich von V_{Bur} beim Übergang von **XII** zu **XIII** in den beiden östlichen Quadranten eine leichte Zunahme zu beobachten ist, welche auf die Annäherung des Ligandengerüsts bzw. der das Magnesiumatom koordinierenden Stickstoffatome N1 und N3 im Sinne primärer Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann, zeigt sich in den westlichen Quadranten eine andere Entwicklung. In beiden westlichen Quadranten nehmen die verdeckten Volumina ab, wobei dies im Falle des SW-Quadranten als deutlich bezeichnet werden kann. Diese Entwicklung ist den schwächeren sekundären Wechselwirkungen (N2/C15) geschuldet. Im Allgemeinen ist vereinfachend demnach die westliche Hemisphäre als Indikator für die sekundären Wechselwirkungen, die östliche Hemisphäre als Indikator für die primären Wechselwirkungen des Magnesiumatoms zu verstehen.

Tabelle 40: Übersicht über die mittels des Programms SambVca2.1^[133] bestimmten verdeckten Volumina für die Verbindungen **XII**^[89-90] und **XIII**^[89-90] (Radius der gewählten Kugel = 3,5 Å, Bondi Radien^[137] skaliert mit 1,17, Maschenabstand 0,10 Å, Wasserstoffatome wurden für die Berechnung mit einbezogen).

	X = I (XII^[89-90])	X = Me (XIII^[89-90])
Durch Liganden verdecktes Volumen (V_{Bur}) [%]	58,9	52,7
Verdecktes Volumen (V_{Bur}) nach Quadranten [%]		
NO	57,3	59,5
SO	56,7	59,0
SW	82,3	60,2
NW	39,1	31,9

Eine grundsätzliche Einordnung der Verbindung **3** in bereits beschriebene Trends gestaltet sich schwierig, da es im Hinblick auf sterischen Anspruch und elektronische Eigenschaften wesentliche Unterschiede zu den μ -Halogen-verbrückten Verbindungen gibt. Dennoch gibt diese Verbindung indirekt einen wesentlichen Hinweis auf die Mg1–C16-Bindungsstärke in **XIII**^[89-90]. Da für die Mg–O-Bindungen empirische Bindungsordnungen^[111] berechnet werden können, die mittelstarke Wechselwirkungen angeben, kann wegen der ähnlichen Geometrie (s. Tabelle 41) von **3** und **XIII** bzw. den relativ langen Mg1–C15- und Mg1–N2-Abständen davon ausgegangen werden, dass die

Bindungsordnung der Mg1–C16-Bindung in **XIII** in einer vergleichbaren Größenordnung wie die der Mg1–O1-Bindung in **3** liegt. Demnach ist für die Mg1–Me/Mg1ⁱ–Me-Bindungen in **XIII** ebenfalls von einer Bindungsordnung von etwa 0,5 auszugehen. Dies würde die Beschreibung der Bindungssituation als Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung im Falle von **XIII** rechtfertigen.

Tabelle 41: Ausgewählte Atomabstände und daraus berechnete empirische Bindungsordnungen in **3** und **XIII**^[89-90]. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

	3 (X = O in OEt)	XIII^[89-90] (X = C in Me)
Mg1–X [Å]	1,9431(10)	2,223(2)
Mg1ⁱ–X [Å]	1,9764(10)	2,277(3)
Si1–N1 [Å]	1,7596(11)	1,7707(19)
Si1–N2 [Å]	1,6909(11)	1,690(2)
Si1–N3 [Å]	1,8118(11)	1,815(2)
Al1–N1 [Å]	1,9837(11)	2,0015(19)
Al1–N2 [Å]	1,8847(12)	1,885(2)
Al1–C14 [Å]	1,9840(15)	1,975(3)
Al1–C15 [Å]	1,9876(16)	1,985(3)
Mg1–N1 [Å]	2,1499(11)	2,1504(19)
Mg1–N3 [Å]	2,1907(12)	2,205(2)
Mg1–Mg1ⁱ [Å]	2,9158(8)	2,8257(15)
Mg1–C15 [Å]	3,5389(15)	3,667(3)
Mg1–N2 [Å]	3,4169(11)	3,408(2)
BO(Mg1–N1)	0,37	0,36
BO(Mg1–N3)	0,33	0,32
BO(Mg1–X1)	0,51	-
BO(Mg1–X1ⁱ)	0,46	-

Symmetriecodierung: (i): 1–x, 1–y, 1–z

Zusammenfassend sind deutliche Geometrieunterschiede des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden in den Verbindungen **3**, **4**, **5**, **XII**^[89-90] und **XIII**^[89-90] festzustellen. Besonders die halogenhaltigen Verbindungen sind für einen Geometrievergleich geeignet, da in ihnen weniger sterische Effekte der verbrückenden Liganden selbst wirksam werden. Unter Verwendung des Pearson-Konzepts^[131] kann in diesem Zusammenhang festgestellt werden, dass die sekundären Wechselwirkungen der Magnesiumatome mit zusätzlichen Liganden (N2/C15) einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung leisten und aus der Notwendigkeit zu Kompensation schwächerer primärer Wechselwirkungen (N1/N2) mit dem Ligandensystem resultieren. Auch verwandte Verbindungen, wie die iodhaltige Bis(amino)silanverbindung **IV**^[70, 82], können in diese vergleichenden Betrachtungen

miteinbezogen werden, wodurch in diesem Kapitel die Auswirkungen auf die Geometrie des Ligandengerüsts umfassend analysiert und diskutiert werden konnten.

5. Eigene Ergebnisse Teil III: Weitere Metallierung der Magnesiumderivate des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutans (VIII)

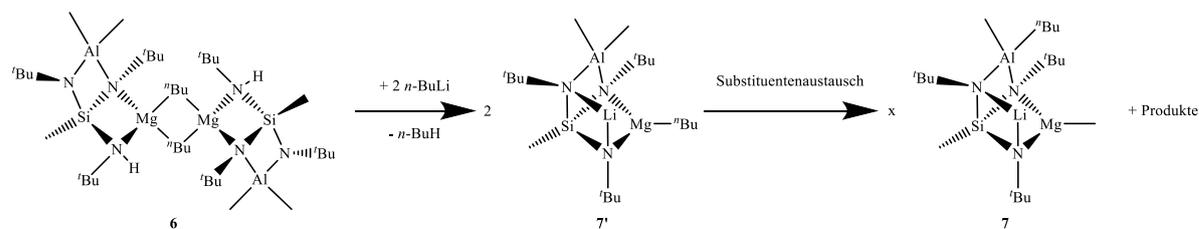
5.1. Herstellung und Charakterisierung des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4-magnesia-7-lithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (7)

5.1.1. Synthese

Die Synthese der Zielverbindung **7** erfolgt in einer mehrstufigen Reaktion. Dabei handelt es sich um dieselbe Umsetzung, über die bereits in eigenen vorangegangenen Arbeiten^[96] berichtet wurde, sodass im Folgenden einzelne Spektren und Ergebnisse daraus entnommen sind.

In einer Metathesereaktion wird unter Abspaltung von Lithiumbromid durch die Umsetzung von **XIV**^[96] mit *n*-Butyllithium eine an das Magnesiumatom gebundene *n*-Butylgruppe eingeführt. Die auf diesem Wege synthetisierte Verbindung **6** kann in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 85 gezeigt.

Basierend auf dem NMR-Spektrum von **6** (s. Abbildung 85) ist davon auszugehen, dass die *n*-Butylgruppe an das Magnesiumatom gebunden ist und sich zwei Methylgruppen an dem Aluminiumatom befinden. Für die Synthese von **7** wird die Reaktionslösung von **6**^[96] mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan umgesetzt, um die NH-Funktion zu deprotonieren und den Triamid-Liganden zu erhalten. Eine nachgelagerte Substituentenaustauschreaktion bzw. Umlagerung der Substituenten ist bei vergleichbaren Verbindungen bereits literaturbekannt^[70, 82, 89-90]. In diesem Zuge bietet die Darstellung von **7** (s. Schema 11) weitere Anhaltspunkte bezüglich des Mechanismus für diesen Austausch der Substituenten. Der Austausch der Substituenten des Intermediats **7**^[96] unter Bildung von **7** belegt in diesem Zusammenhang, dass der Austausch der Alkylreste zwischen beiden Metallatomen stattfinden muss. Es ist nicht davon auszugehen, dass dies als konzertierter Prozess ablaufen wird und die Reste innerhalb eines Moleküls ausgetauscht werden. Daher sind weitere Produkte zu erwarten, welche sich durch verschiedene Kombinationen aus Alkylgruppen bzw. Substitutionsmuster an den Metallatomen ergeben. Während in den Verbindungen **XI**^[96], **1**^[89] und **2** neben Aluminiumfragmenten auch Lithiumatome und in **XII**^[89-90], **XIII**^[89-90], **XIV**^[96], **3** und **4** neben Aluminium- auch Magnesiumfragmente durch das gewählte Ligandengerüst koordiniert werden, nimmt die Verbindung **7** eine Sonderstellung ein, da sie nicht nur zwei, sondern alle drei genannten metallischen Fragmente enthält. Somit ist **7** die erste Verbindung dieser Art und allgemein sogar die erste Molekülverbindung, in der drei Metalle aus drei unterschiedlichen benachbarten Hauptgruppen des Periodensystems durch einen Silazan-Liganden gebunden sind.



Schema 11: Synthese der Verbindung **7** über **7'** ausgehend von **6**^[96].

5.1.2. NMR-Spektroskopie

Da für die Interpretation des NMR-Spektrums von **7** das Verständnis der Spektren von **6**^[96] und **7'**^[96] relevant ist, soll im Folgenden auf die Zuordnung einzelner relevanter Signale in den Spektren von **6** und **7'** eingegangen werden. In diese Betrachtungen fließen auch Resultate aus eigenen Vorarbeiten^[96] ein. Besonders die Signale, welche durch die Wasserstoffatome der an die Metallatome gebundenen Gruppen erzeugt werden, sind genau zu interpretieren bzw. zuzuordnen. In dem Spektrum von **6**, welches nach der Umsetzung von **XIV**^[96] mit *n*-Butyllithium bzw. durch die Untersuchung der dabei entstandenen Reaktionslösung erhalten wurde, kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0,07 ppm den Wasserstoffatomen der an das Magnesiumatom gebundenen Methyleneinheit **c** zugeordnet werden. Die Aufspaltung wird durch die Kopplung mit den Wasserstoffatomen der übrigen Methyleneinheiten des *n*-Butylrests erzeugt. Dieses Signal lässt sich vereinfacht als Teilspektrum eines AA'XX'-Spinsystems beschreiben, wobei der zweite Teil durch die Lösungsmittelsignale verdeckt wird. Die zwei Singulets bei einer chemischen Verschiebung von -0,29 ppm und -0,39 ppm können jeweils einer der beiden Methylgruppen **a** und **b**, welche an das Aluminiumatom gebunden sind, zugeordnet werden. Auch für diese Verbindung werden aufgrund der dynamischen Situation in Lösung (vgl. Kapitel 4.1.2.) für die drei *tert*-Butylgruppen nur zwei Signale bei 1,03 ppm bzw. 1,19 ppm im Verhältnis von 9:18 beobachtet.

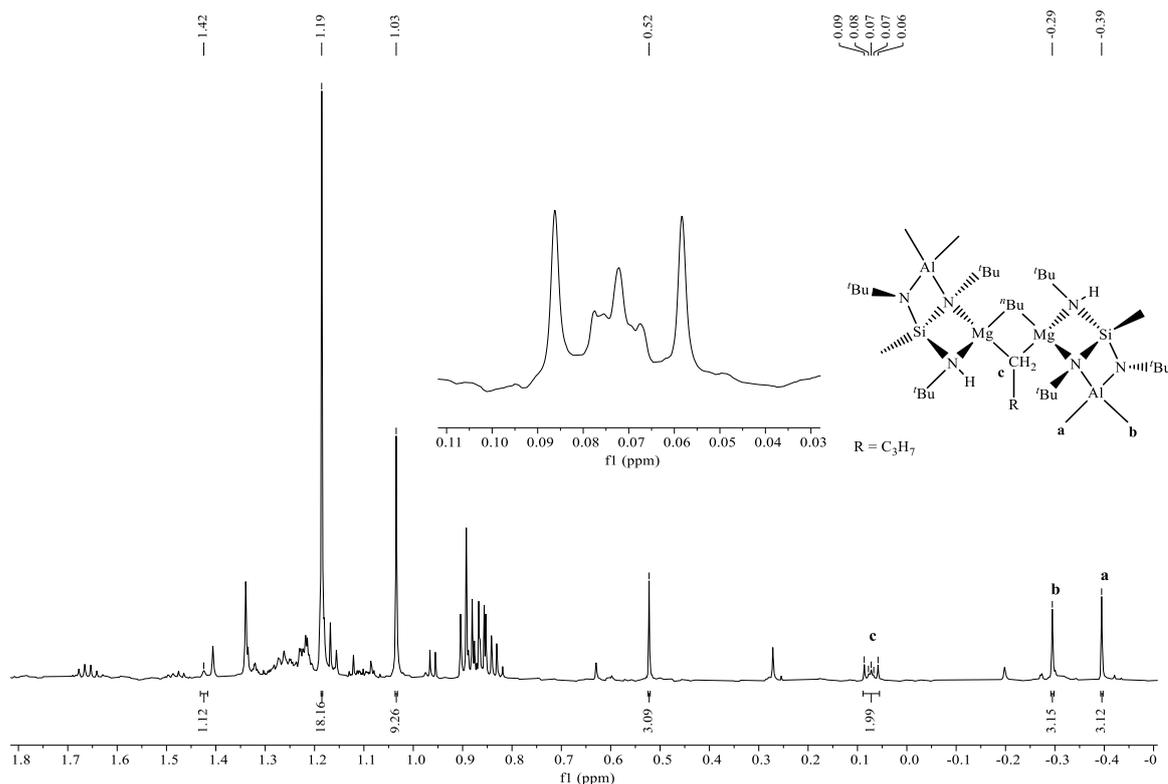


Abbildung 85: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **6**^[96] in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur (weitere undeuterte Lösungsmittel sind ebenfalls enthalten, in abgewandelter Form entnommen aus Abschlussarbeit^[96]).

Durch Zugabe von einem Äquivalent *n*-Butyllithium zur Reaktionslösung, welche die Verbindung **6** enthält, kann ein weiteres Lithiumion in dem Polycyclus eingeführt werden. Die ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle (s. Abbildung 86) gibt Hinweise auf die Entstehung von **7'**. Das ^1H -NMR-Spektrum von **7'** ist aus eigenen vorangegangenen Arbeiten^[96] entnommen, soll aber im Folgenden nochmal interpretiert werden. Auch in diesem Spektrum sind die Signale, welche die Wasserstoffatome der Alkylreste an den Metallatomen erzeugt werden, besonders charakteristisch. Das Signal der Wasserstoffatome der an das Magnesiumatom gebundenen Methyleneinheit des *n*-Butylrests ist bei einer chemischen Verschiebung von 0,15 ppm zu beobachten. Demnach scheint die Lage dieses Signals verglichen mit **6** nicht stark von der Einführung eines Lithiumions betroffen zu sein. Unter der Annahme, dass die drei Liganden des Magnesiumatoms eher planar um dieses angeordnet sind, ist verständlich, dass diese Gruppe nicht an der Koordination eines weiteren Metallatoms beteiligt sein kann, was erklärt, weshalb sich die chemische Verschiebung dieses Signals kaum von der im Spektrum von **6** (vgl. Abbildung 85) unterscheidet. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Singulets, welche durch die Wasserstoffatome der Methylgruppen an dem Aluminiumatom erzeugt werden. Während die Lage des Signals der Gruppe **b** verglichen mit der Lage im Spektrum von **6** weitestgehend unverändert ist, wird das Signal der Gruppe **a** im Vergleich zu dem entsprechenden Signal in **6** bei deutlich niedrigeren Frequenzen detektiert, sodass davon auszugehen ist, dass durch die tetraedrische Koordinationsumgebung des Aluminiumatoms die Gruppe **a** dem Lithiumatom oder dem Magnesiumatom zugewandt ist und möglicherweise an der Koordination dieser Metallatome beteiligt

ist. Die der fehlenden Ecke des gedanklichen Heterocubans abgewandte Methylgruppe **b** ist offensichtlich nicht an der Koordination eines weiteren Metallatoms beteiligt.

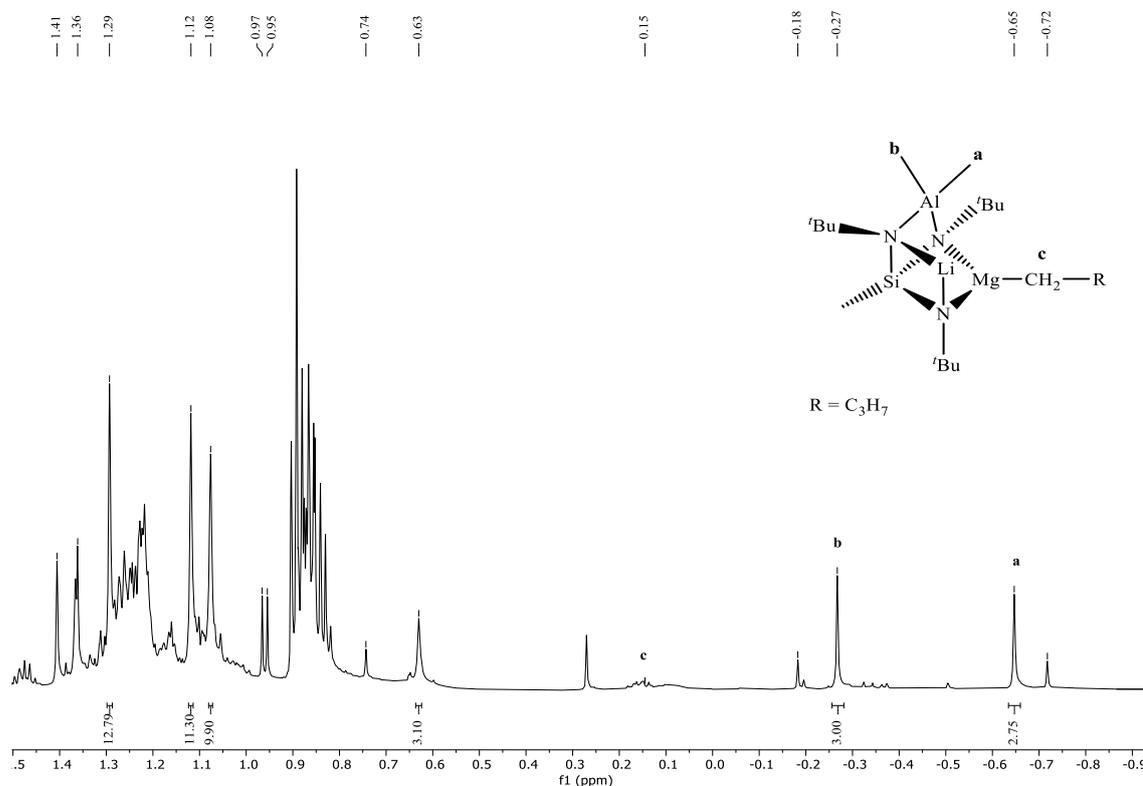


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **7'** in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur (weitere undeuterte Lösungsmittel sind ebenfalls enthalten, siehe auch eigene Vorarbeiten^[96]).

Im Vorangegangenen wurden einzelne Signale der Spektren von **6** und **7'** herausgegriffen und nochmals zugeordnet. Im Folgenden soll nun auf das Spektrum der Verbindung **7** eingegangen werden, wobei auf die Zuordnung der Signale in den Spektren von **6** und **7'** an einzelnen Stellen nochmals zurückgegriffen werden muss.

Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abbildung 87) sind die wesentlichen und charakteristischen Signale der Verbindung **7** zu erkennen. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in Toluol ist das Signalzu-Rausch-Verhältnis trotz erhöhter Scanzahl als unterdurchschnittlich zu bezeichnen. Aus diesem Grund sind nur in einzelnen Fällen Integralverhältnisse angegeben. Da die Signalzuordnung für die *tert*-Butylgruppen sowie die am Siliciumatom gebundene Methylgruppe nicht eindeutig ist, können in diesem Fall nur Vermutungen angestellt werden. Möglicherweise wird das Signal der am Siliciumatom gebundenen Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 0,67 ppm detektiert, während die *tert*-Butylgruppen vermutlich Signale im Bereich von $\delta_{\text{H}} \geq 1,05$ ppm hervorrufen. Grundsätzlich sind mit Blick auf die C_1 -Symmetrie des Moleküls drei unterschiedliche Signale für die *tert*-Butylgruppen zu erwarten, da sich die chemische Umgebung für eine Trennung der Signale ausreichend unterscheiden sollte. Darüber hinaus sind die Signale im Bereich von -0,2 ppm bis -0,8 ppm besonders relevant. Bei einer chemischen Verschiebung von -0,25 ppm kann ein Singulett detektiert werden, welches der

Methylgruppe des Aluminiumatoms zuzuordnen ist. Der ebenfalls an das Aluminiumatom gebundene *n*-Butylrest erzeugt unter anderem Signale im Bereich von $-0,28$ ppm bis $-0,44$ ppm. Diese können stark vereinfacht als AA'BB'-Teilspektren der Methylenheiten **c** und **d** interpretiert werden (vgl. 4,4-Dimethyl-5-oxopentansäuremethylester^[138]). Genau genommen werden diese Signale durch die daran gebundene C₂H₅-Gruppe komplizierter, jedoch scheint diese Tatsache nur mäßig ins Gewicht zu fallen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $-0,71$ ppm ist darüber hinaus den Protonen der an das Magnesiumatom gebundenen Methylgruppe **a** zuzuordnen. Beim Vergleich dieses ¹H-NMR-Spektrums mit dem Spektrum des eingesetzten Edukts (**6**^[96]) (vgl. Abbildung 85) ist zu erkennen, dass sich die chemische Umgebung der *n*-Butylgruppe bzw. besonders der an ein Metallatom gebundenen Methylenheit in beiden Verbindung deutlich unterscheidet. Auch der genaue Vergleich mit dem Spektrum von **7'** ist in diesem Zusammenhang relevant. Während das Signal der Wasserstoffatome der Methylenheit, die an ein Metallatom gebunden ist, nach der Substituentenaustauschreaktion (**7'** zu **7**) bei deutlich niedrigeren Frequenzen detektiert wird, ist die Lage der Signale der beiden Methylgruppen fast unverändert. Dies kann jedoch durch Betrachtung der dreidimensionalen Anordnung der Gruppen erklärt werden. Da das Signal der Methylenheit **c** in **7**, verglichen mit **7'**, bei deutlich niedrigeren Frequenzen detektiert wird, muss wahrscheinlich eine erhöhte Elektronendichte an dieser Gruppe dafür ursächlich sein. Da grundsätzlich zu erwarten ist, dass Alkylgruppen an dem Aluminiumatom im Vergleich zu dem Magnesiumatom bei höheren Frequenzen detektiert werden (vgl. Signallage von **XIII**^[89-90] in Abbildung 56), muss ein weiterer Effekt die Lage dieses Signals stark beeinflussen. Es ist in diesem Fall davon auszugehen, dass die Methylenheiten **c** und **d** der *n*-Butylgruppe in **7** bei unerwartet niedrigeren Frequenzen detektiert werden, weil sie an der Koordination des Lithium- oder des Magnesiumatoms beteiligt sind bzw. in nächster Nähe zu diesen stehen. Dies ist wiederum nur möglich, da diese Gruppe aufgrund der tetraedrischen Anordnung der Liganden des Aluminiumatoms der unbesetzten Ecke des gedanklichen Heterocubans zugewandt ist. Aufgrund der geometrischen Anordnung der Bindungspartner um das Magnesiumatom in **7'** kann die Beteiligung von **c** an der Koordination eines weiteren Metallatoms ausgeschlossen werden. Durch diesen Sachverhalt lässt sich ebenfalls begründen, warum die Lage des Singulets der Methylgruppe **a** bei $\delta_{\text{H}} = -0,71$ ppm im Vergleich zu **7'** ($\delta_{\text{H}}(\mathbf{a}) = -0,65$ ppm) nur geringfügig unterschiedlich ist. Während in **7'** die hohe Elektronendichte dieser Gruppe aus der Bindung zu dem Aluminiumatom und Koordination des Lithiumatoms oder des Magnesiumatoms resultiert, liegt in **7** eine Bindung zu dem Magnesiumatom vor, welche dafür sorgt, dass dieses Signal bei so niedrigen Frequenzen detektiert wird. Da auch das Signal der Methylenheit **d** verglichen mit dem entsprechenden Signal in **6** und **7'**, welches bei diesen Verbindungen bei etwa $0,8$ ppm bis $0,9$ ppm erwartet wird, bei niedrigeren Frequenzen detektiert wird, ist davon auszugehen, dass auch diese Gruppe an der Koordination eines Metallatoms (voraussichtlich des Lithiumatoms) beteiligt ist. Dies lässt sich darüber begründen, dass in Lösung die intermolekulare Li–Me-Wechselwirkung, welche im Festkörper beobachtet werden kann (s. Kapitel 5.1.3.), nicht mehr möglich ist und durch die Wechselwirkung mit der Methylenheit **d** kompensiert werden muss.

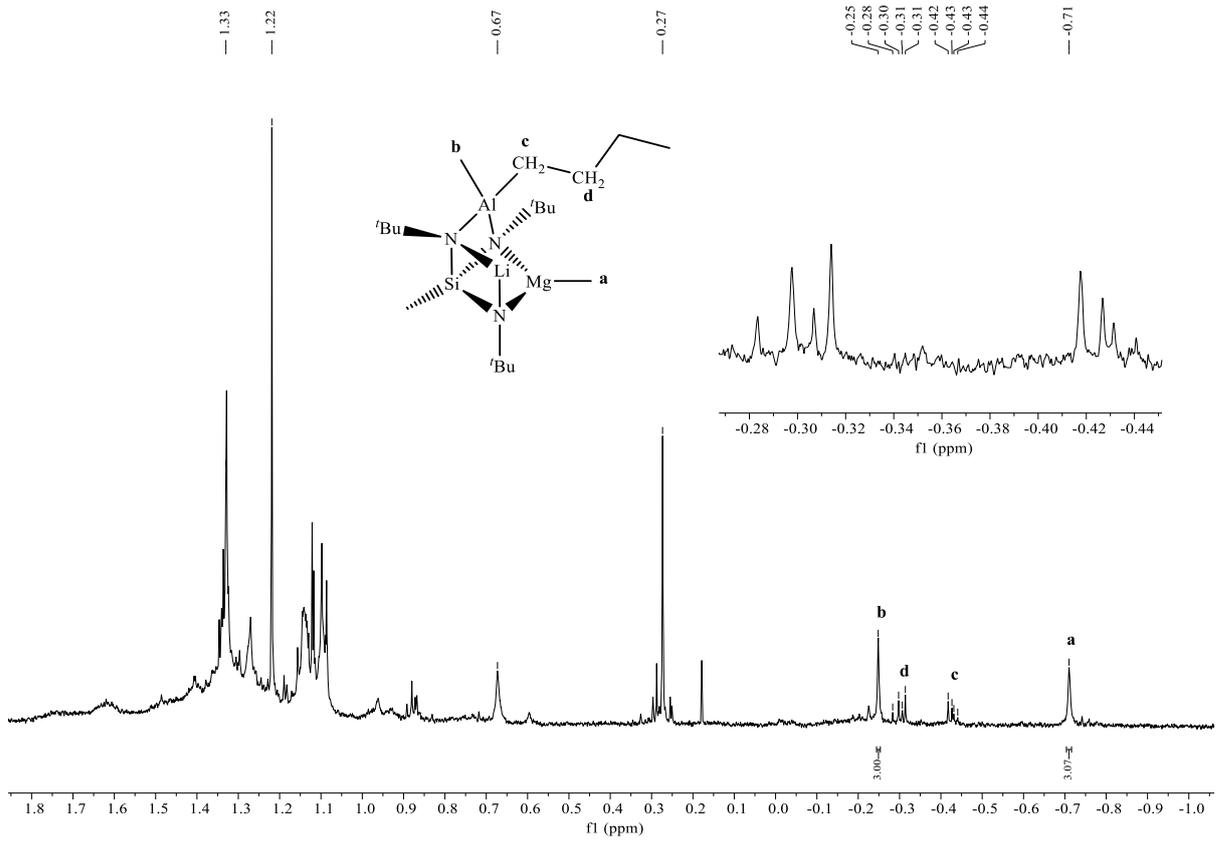


Abbildung 87: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **7** in Toluol-d_8 bei Raumtemperatur.

5.1.3. Einkristallstrukturanalyse

Einkristalle von **7**, welche für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment geeignet sind, werden durch das Abkühlen der gesättigten Reaktionslösung auf -20 °C und Lagerung bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 8 Monaten erhalten. Tabelle 42 enthält weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung von **7**.

Tabelle 42: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **7**.

Verbindung	7
Empirische Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{AlLiMgN}_3\text{Si}$
Molare Masse	401,90 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 12,1023(14)\text{ Å}$
	$b = 10,4370(12)\text{ Å}$
	$c = 21,487(3)\text{ Å}$
	$\beta = 102,117(8)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2653,6(6)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,006\text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	Bruker APEX II CCD
Strahlung und Wellenlänge	$\text{Mo-K}_\alpha = 0,71073\text{ Å}$
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	$0,152\text{ mm}^{-1}$
$T_{\min}; T_{\max}$	0,8491; 1,00000
$F(000)$	888
Messbereich	$1,721^\circ \leq \theta \leq 27,499^\circ$

	$-13 \leq h \leq 15$
Indexgrenzen	$-13 \leq k \leq 13$
	$-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	22442
Unabhängige Reflexe	6060
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3114
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	6060 / 262 / 0
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0739$, $wR_2 = 0,1768^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,1558$, $wR_2 = 0,2225$
Wichtungsschema	$a = 0,0937$, $b = 1,6149$
$GOOF$	1,018
Restelektronendichte	$0,964 / -0,367 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$1) R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o| ; wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

Die Verbindung **7** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit den Gitterparametern $a = 12,1023(14) \text{ \AA}$, $b = 10,4370(12) \text{ \AA}$, $c = 21,4878(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 102,117(8)^\circ$. Das wesentliche Strukturmerkmal der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur (s. Abbildung 88) ist der Tricyclus, welcher durch das Siliciumatom als Mittelpunkt, die drei daran gebundenen Stickstoffatome und die drei Metallatome aufgebaut wird. Sowohl das Lithium- und das Magnesium- als auch das Aluminiumatom werden dabei jeweils von zwei Stickstoffatomen chelatisierend koordiniert. Während an das Magnesiumatom neben den beiden Stickstoffatomen des Ligandensystems nur eine Methylgruppe gebunden ist, ist das Aluminiumatom verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen sowie einer Methyl- und einer *n*-Butylgruppe umgeben. Die asymmetrische Einheit vervollständigen daneben noch die drei *tert*-Butylgruppen des *N*-deprotonierten Tris(amino)silantriid-Liganden. Diese Käfigstruktur ist als *seco*-norcubanartiger Polycyclus zu beschreiben, wobei das Kohlenstoffatom C15 den Polycyclus zu einem Heterocuban vervollständigen könnte (s. Abbildung 88 bzw. Abbildung 92). Dies wird bekräftigt durch die Kürze des Abstands zwischen C15 und Mg1 bzw. C15 und Li1, welcher mit $3,057(5) \text{ \AA}$ bzw. $3,219(9) \text{ \AA}$ deutlich kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_w(\text{Mg};\text{C}) = 3,35 \text{ \AA}$ bis $3,40 \text{ \AA}$; $\Sigma r_w(\text{Li};\text{C}) = 3,45 \text{ \AA}$ bis $3,50 \text{ \AA}$)^[1].

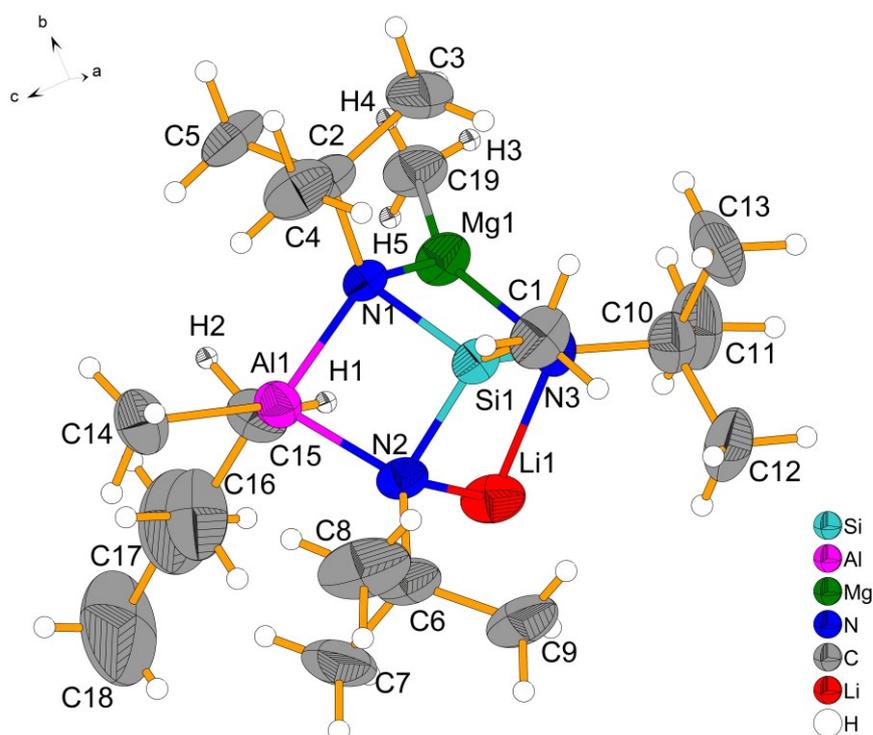


Abbildung 88: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung 7. Die Lagen von strukturelevanten Wasserstoffatomen (H1 bis H5) werden frei verfeinert. Diese Atome sind in der „Oktant“-Darstellung dargestellt. Die restlichen Wasserstoffatompositionen wurden in idealisierten Geometrien mithilfe des Reitermodells in die Verfeinerung miteinbezogen und sind in einer sphärischen Darstellung gezeigt.

Grundsätzlich liegen die relevanten in Tabelle 43 und Tabelle 44 aufgeführten Bindungslängen und -winkel in dem erwarteten Bereich. Dennoch ergeben sich einige Unterschiede hinsichtlich der Bindungscharakteristik, welche durch den Vergleich mit verwandten Verbindungen, die einen *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Liganden (vgl. **XI**^[96] und **XIII**^[89-90]) enthalten, herausgestellt werden sollen. Die Koordinationsumgebung des Magnesiumatoms in **7** ist auf den ersten Blick als verzerrt trigonal planar und somit durch $CN = 3$ zu beschreiben (Winkelsumme um $Mg1 = 359,7^\circ$). Diese Koordinationsumgebung ist für Magnesiumatome eher ungewöhnlich, da in der Literatur nur wenige vergleichbare Beispiele für Verbindungen mit einer N_2MgR -Einheit ($R = \text{Alkyl}$) zu finden sind.^[29-30, 122, 139-140] Ein angemessener Vergleich wäre das in der Literatur bereits aufgeführte $MeMg[\mu-N(SiMe_3)_2]_2MgMe$ -Fragment^[122]. Während die $Mg1-N1$ -Bindung in **7** deutlich länger als die $Mg-N$ -Bindungen in diesem Fragment ($Mg-N = 2,08(1) \text{ \AA}$) ist, wird für die $Mg1-N3$ -Bindung ein deutlich kürzerer Abstand zwischen den Atomen bestimmt. Auch der Abstand zwischen dem an das Magnesiumatom gebundenen Kohlenstoffatom ist in **7** deutlich kürzer als in dem zuvor genannten Molekül. Werden die Bindungslängen mit $[CH_3Mg\{\eta^2-(Ar^iNC^iBu)_2CH\}]$ ($Ar^i = 2,6\text{-diisopropylphenyl}$)^[141] verglichen, fällt auf, dass sowohl die $Mg-N$ -Bindung als auch die $Mg-C$ -Bindungen in dem Molekül wesentlich kürzer sind als in **7**. Auf Basis dessen ist davon auszugehen, dass die elektronische Absättigung in **7** nicht ausschließlich durch die kovalent gebundenen Liganden (N/C) erfolgt, sondern eine weitere Wechselwirkung, die noch nicht betrachtet wurde, einen

Einfluss auf die Koordination des Erdalkalimetallatoms haben muss. Die zuvor beschriebene Beobachtung, dass der Mg1–C15-Abstand im Vergleich zur Summe der Van-der-Waals-Radien deutlich kleiner ist, ist in diesem Zusammenhang deshalb ein klares Indiz, dass die Alkylkette des Aluminiumatoms zur elektronischen Absättigung des Magnesiumatoms beiträgt. Als Argument für diese Interpretation kann die deutliche Vergrößerung des C14–Al1–C15-Winkels bei **7** im Vergleich zu **XIII** (in der diese Wechselwirkungen eher schwach ausfallen sollte) angeführt werden. Nach dieser Interpretation läge die Koordinationszahl des Magnesiumatoms bei $CN = 3 + 1$. In diesem Zusammenhang ist zu klären, warum im Gegensatz zu **XIII** die Dimerisierung ausbleibt. Im Falle von einzelnen, oben genannten Verbindungen wie $[\text{tBuMg}\{\eta^2\text{-(Ar'NCCH}_3)_2\text{CH}\}]^{[30]}$ oder $[\text{CH}_3\text{Mg}\{\eta^2\text{-(Ar'NC'Bu)}_2\text{CH}\}]^{[141]}$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-diisopropylphenyl}$) wird die sterische Abschirmung als Ursache für die Bildung monomerer Einheiten mit einer trigonal planaren Anordnung um das Magnesiumatom angeführt, wobei entweder der sterische Anspruch des Alkylrests^[30] oder des Ligandensystems^[141] als Grund für das Ausbleiben einer tetraedrischen Koordinationsumgebung um das Magnesiumatom angeführt wird. Da in **7** ähnlich wie in $[\text{CH}_3\text{Mg}\{\eta^2\text{-(Ar'NC'Bu)}_2\text{CH}\}]^{[141]}$ an das Magnesium eine Methylgruppe gebunden ist, wäre eine Abschirmung durch das Ligandengerüst denkbar. Beim Vergleich der Molekülgeometrien bzw. der Oberfläche von **XIII**^[89-90] und **7** in der raumerfüllenden Darstellung scheint jedoch das Gerüst an sich nicht die Dimerisierung von **7** durch verbrückende Methylgruppen zwischen den Magnesiumatomen zu unterbinden. Es ist davon auszugehen, dass die *n*-Butylgruppe des Aluminiumatoms die Position der „freien“, in **XIII** durch eine weitere Methylgruppe besetzten Koordinationsstelle besetzt, um das Magnesiumatom abzusättigen (vgl. Abbildung 89 und Abbildung 90). Ausgehend von dieser Beobachtung scheint der Alkylrest an der elektronischen Absättigung des Magnesiumatoms in Sinne einer 3 + 1 Koordination beteiligt zu sein, was sich ebenfalls mit den in Kapitel 5.1.2. beschriebenen chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale in den ¹H-NMR-Spektren deckt.

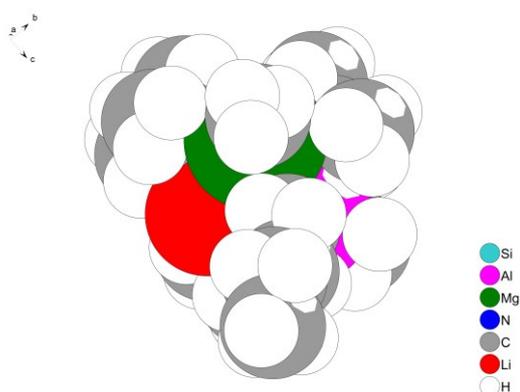


Abbildung 89: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7**, wobei eine Moleküleinheit in der raumerfüllenden Darstellung gezeigt ist.

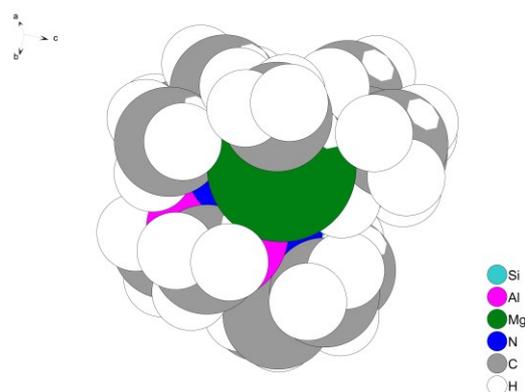


Abbildung 90: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **XIII**^[89-90], wobei die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur in der raumerfüllenden Darstellung gezeigt ist.

Für das Magnesiumatom wird auf Basis der Atomabstände ermittelt, dass die Mg1–N3-Bindung mit einer Bindungsordnung^[111] von 0,51 in guter Näherung als Einfachbindung verstanden werden kann, während das Stickstoffatom N1 im Rahmen einer etwas schwächeren Donor-Akzeptor-Bindung ($BO(\text{Mg1-N1}) = 0,41$) mit dem Metallatom wechselwirkt. Auch für das Aluminiumatom ist zu beobachten, dass eine Al–N-Bindung deutlich länger ist, weshalb der oben aufgeführten Argumentation folgend die Al1–N1-Bindung eher als Donor-Akzeptor-Bindung zu verstehen ist. Eine umgekehrte Beobachtung lässt sich bei den Bindungslängen des Alkalimetallatoms zu dem Ligandengerüst feststellen. Während sich die Li–N-Bindungen in **XI**^[96] deutlich in ihrer Länge unterscheiden, sind sie in **7** annähernd gleich lang. Werden empirische Bindungsordnungssummen^[111] berechnet, so kann festgestellt werden, dass in Summe die Stärke der Wechselwirkungen mit dem Ligandengerüst in **XI** und **7** sehr ähnlich ist (s. Tabelle 45). Wird in diesem Zuge der Abstand des Lithiumatoms zu dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe des Magnesiumatoms (bzw. des Aluminiumatoms in **XI**) betrachtet, so unterscheiden sich diese in beiden Verbindungen nicht ($\text{Li1-C19}^i = 2,286(8) \text{ \AA}$ in **7**, $\text{Li1-C14}^i = 2,289(4) \text{ \AA}$ in **XI**). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass aufgrund der gleichen Stärke der Bindung des Ligandengerüsts zu dem Alkalimetallatom sowie der Länge der Li–Me-Bindung die *n*-Butylgruppe in **7** keinen Beitrag zur elektronischen Absättigung des Lithiumatoms leistet. Darüber hinaus kann aufgrund der ähnlichen Li1–N1- bzw. Li1–N3-Bindungslängen nicht beurteilt werden, welche der beiden Bindungen eher als Donor-Akzeptor-Bindung anzusehen ist. Beim Vergleich von ausgewählten Bindungslängen von **XIII**^[89-90] und **7** kann beobachtet werden, dass die formale Einführung eines Lithiumatoms und Substitution eines Wasserstoffatoms dazu führt, dass die Si1–N2-Bindung länger und die Si1–N3-Bindung kürzer ist. Dies wäre dadurch zu begründen, dass dem Ligandensystem Elektronendichte entzogen wird, wobei auch der Wechsel der Mg–N-Bindung mit Donorcharakter (mit N3 in **XIII**^[89-90] und mit N1 in **7**) dazu beiträgt, dass dem Stickstoffatom N3 durchaus mehr Elektronendichte zur Verfügung steht als in **XIII**, weshalb diese Bindung kürzer ist. Zur Verdeutlichung der Bindungscharakteristik in **7** können die in Abbildung 91 gezeigten Grenzstrukturen herangezogen werden, welche ebenfalls einen ionischen Bindungscharakter einführen.

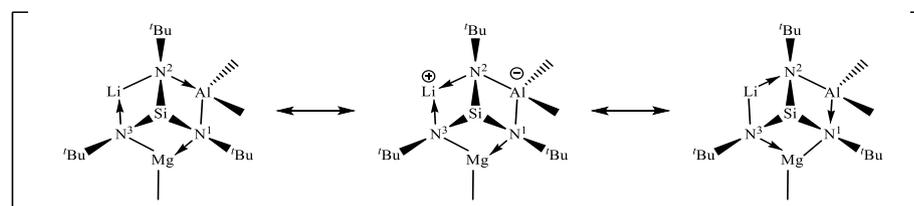


Abbildung 91: Mögliche mesomere Grenzstrukturen in **7**, welche einen ionischen Bindungscharakter einführen, wobei die an das Siliciumatom gebundene Methylgruppe nicht dargestellt ist.

Tabelle 43: Ausgewählte Atomabstände in **7**.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Al1–N1	1,913(3)	Mg1–N1	2,106(3)
Al1–N2	1,889(3)	Mg1–N3	2,031(3)
Al1–C14	1,980(4)	Mg1–C19	2,099(5)
Al1–C15	1,989(5)	Li1–N2	2,051(7)
Si1–N1	1,774(3)	Li1–N3	2,061(8)
Si1–N2	1,740(3)	Mg1–C15	3,057(5)
Si1–N3	1,725(3)	Li1–C15	3,219(9)
Si1–C1	1,870(4)	Li1–C19 ⁱ	2,286(8)

Symmetriecodierung: (i): 1–x, y–1/2, 1/2–z

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungswinkel in **7**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1–Si1–N2	92,71(14)	N2–Li1–N3	84,8(3)
N2–Si1–N3	106,28(15)	N3–Mg1–C19	142,20(18)
N1–Si1–N3	100,31(14)	N1–Mg1–C19	136,51(17)
N1–Al1–N2	83,95(13)	N1–Si1–C1	118,59(17)
C14–Al1–C15	112,0(2)	N2–Si1–C1	116,71(18)
N1–Mg1–N3	80,98(12)	N3–Si1–C1	118,27(19)

Tabelle 45: Aus den Bindungslängen berechnete empirische Bindungsordnungen für das Lithiumatom in **XI**^[96] und **7**. Relevante Parameter zur Berechnung der Bindungsordnungen sind in Kapitel 10.2. zusammengefasst.

Atome	Bindungsordnung in XI ^[96] (M = Li)	Bindungsordnung in 7 (M = Li)
M–N _a	0,33	0,30
M–N _b	0,26	0,30
Summe	0,59	0,60

Im Festkörperverbund von **7** liegt vergleichbar mit **XI**^[96] eine wellenförmige Strangstruktur vor. Die Ausbreitungsrichtung verläuft in diesem Fall entlang der kristallographischen *b*-Achse (s. Abbildung 92). Ähnlich wie in den Verbindungen **XI**^[96], **1**^[89] und **2** ist das Lithiumatom in **7** ebenfalls für den intermolekularen Zusammenhalt relevant. In **7** werden die Stränge durch starke Li–Me-Wechselwirkungen mit einer Methylgruppe aufgebaut, die im Gegensatz zu den zuvor genannten Verbindungen an ein Magnesiumatom und nicht an ein Aluminiumatom gebunden ist. Während innerhalb eines Stranges nur Moleküle einer enantiomorphen Form von **7** miteinander verknüpft sind, werden durch die Raumgruppensymmetrie auch Stränge des anderen Enantiomers im

Kristall erzeugt. Als Resümee kann zusammengefasst werden, dass der Aufbau des Festkörpers im Wesentlichen durch die Wechselwirkungen des Lithiumatoms bestimmt wird. In einem Gedankenexperiment könnte angenommen werden, dass der Aufbau eines Festkörpers von **7'** möglicherweise ähnlich ist wie bei **XI** und Stränge durch Li–Me–Al-Wechselwirkungen gebildet werden. Dies würde jedoch mit sich bringen, dass diese Methylgruppe nicht mehr an einer Wechselwirkung mit der Mg–*n*-Bu-Einheit in **7'** beteiligt sein kann. Diese Annahme lässt wiederum die Schlussfolgerung zu, dass die Bildung von **7** aus **7'** begünstigt ist, da durch die Anordnung der Reste in **7** die bestmögliche Absättigung der Metallatome im Festkörper erfolgen kann.

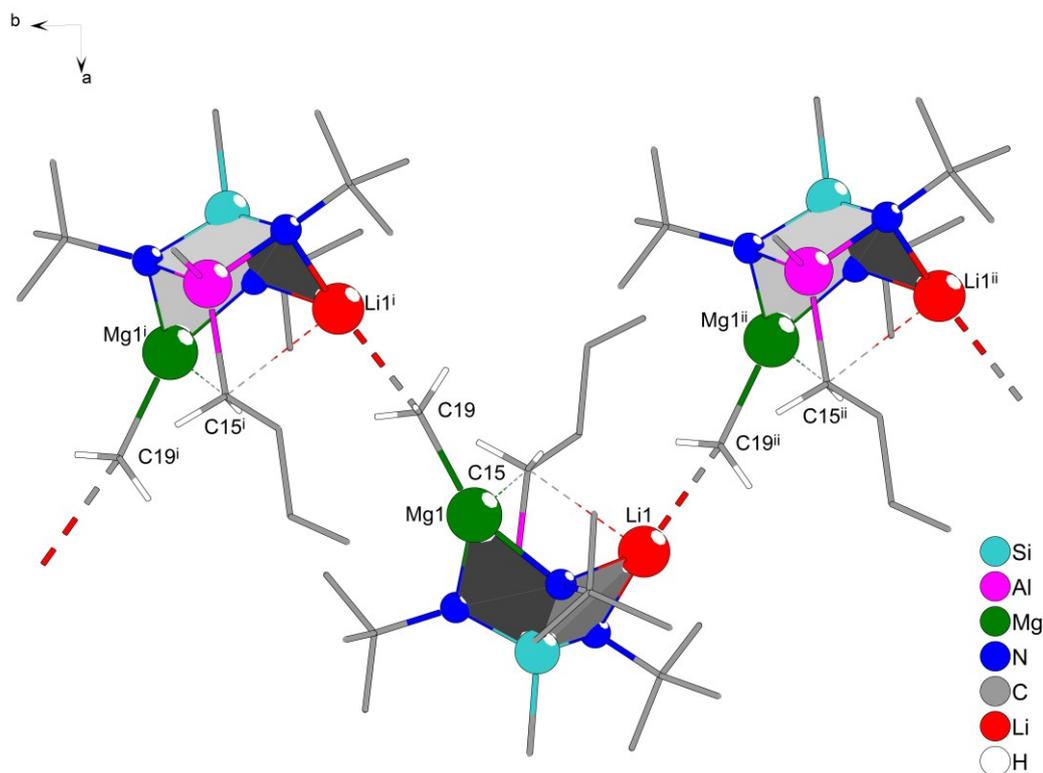


Abbildung 92: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7**. Sämtliche Methyl- und *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell dargestellt. Wasserstoffatome, die in idealisierten Positionen mit dem Reitermodell verfeinert wurden, sind nicht dargestellt. Flächen verdeutlichen den Aufbau des *seco*-norcubanartigen Gerüsts, welches durch das am Aluminiumatom gebundene Kohlenstoffatom des *n*-Butylrestes (C15) zu einem Heterocuban vervollständigt wird. Symmetriecodierung: (i): $1-x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (ii): $1-x, -1/2 + y, 1/2 + z$

Der Zusammenhalt der Stränge wird durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen gewährleistet (s. Abbildung 93 und Abbildung 94). Relevante C–C-Abstände liegen bei ca. 3,81 Å und damit nur geringfügig unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von zwei Methylgruppen ($r_{\text{vdW}}(\text{Me}) = 200 \text{ pm}^{[1]}$). Diese Wechselwirkungen sind daher als schwach zu bezeichnen.

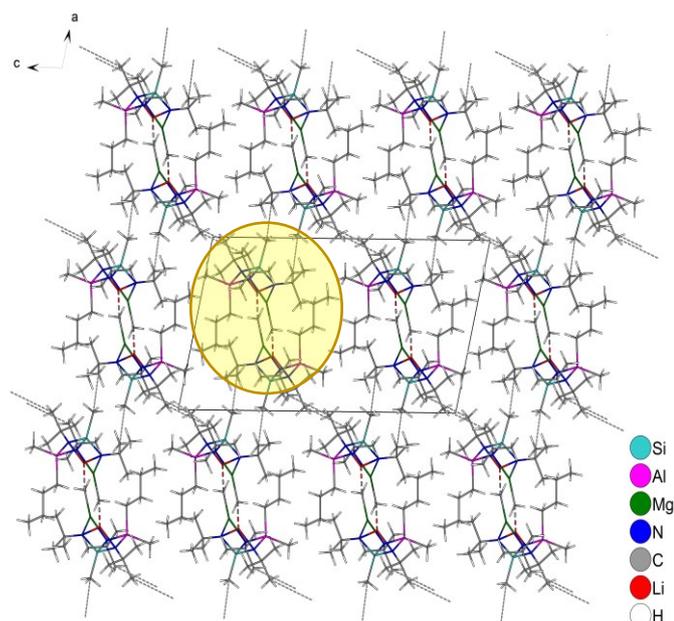


Abbildung 93: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[010]$. Während die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt sind, werden die Li–Me-Wechselwirkungen durch grau/rot fragmentierte Bindungen visualisiert. Der gelb eingefärbte Bereich zeigt die beiden besetzten Molekülpositionen des Strangs mit Ausbreitungsrichtung entlang der kristallographischen b -Achse.

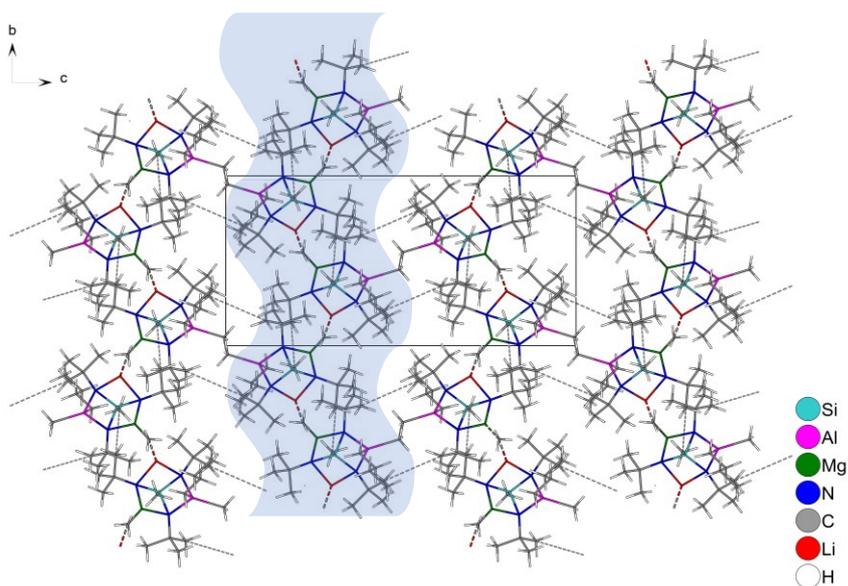
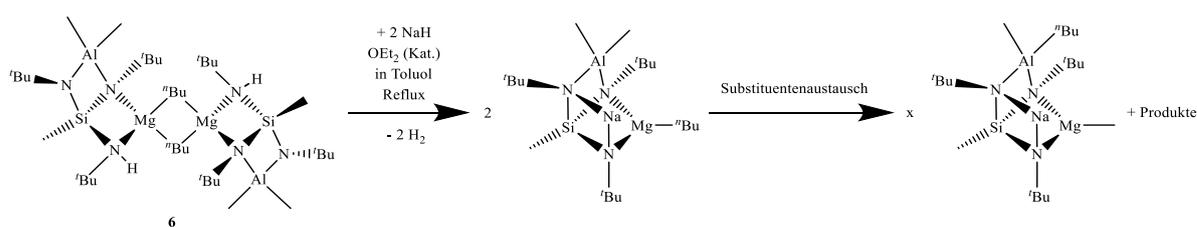


Abbildung 94: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Während die kürzesten intermolekularen C–C-Abstände durch gepunktete Verbindungslinien dargestellt sind, werden die Li–Me-Wechselwirkungen durch grau/rot fragmentierte Bindungen visualisiert. Der blau eingefärbte Bereich hebt die wellenförmige Strangstruktur hervor.

5.2. Syntheseversuch des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4-magnesia-7-sodia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans

Die im Kapitel 5.1. dargelegten Ergebnisse legen die Möglichkeit des Einsatzes *N*-deprotonierter Tris(amino)silantriid-Liganden zur Koordination von drei Metallatomen aus drei benachbarten Gruppen des Periodensystems nahe. Basierend auf der erfolgreichen Herstellung des Silicium-Aluminium-Magnesium-Lithium-Amids **7** erscheint die Synthese eines entsprechenden aluminium-, magnesium- und natriumhaltigen Silylamids besonders attraktiv, da in diesem Falle alle vier Elemente des gemischten Elementamids aus einer Periode stammen würden. Über vergleichbare Verbindungen wurde in der Literatur bis jetzt noch nicht berichtet.

Grundsätzlich erscheint die Syntheseroute über die Substitution der μ -Bromido-Einheit in **XIV**^[96] unter Bildung von **6**^[96] mit der nachfolgenden Umsetzung mit Natriumhydrid aufgrund der Ergebnisse des Kapitels 5.1. als denkbare Syntheseroute. Die Darstellung von **7**, welche durch den Austausch der Alkylreste an dem Magnesium- und dem Aluminiumatom erfolgt, lässt vermuten, dass wahrscheinlich eine derartige Austauschreaktion auch für ein vergleichbares Natriumderivat zu erwarten ist (s. Schema 12).



Schema 12: Syntheseplan für die Herstellung eines zu **7** analogen Natriumderivats.

Die Abbildung 95 zeigt das bei der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle erhaltene ¹H-NMR-Spektrum. Da dieses Spektrum zahlreiche Signale enthält, die nicht zugeordnet werden konnten, bietet ausschließlich der Bereich von ca. -0,1 ppm bis -0,9 ppm einen Anhaltspunkt, um den Erfolg der Synthese zu bewerten. Da in diesem Bereich im Vergleich zu dem Spektrum des Edukts **6** (vgl. Abbildung 85) deutlich mehr Signale zu beobachten sind, muss davon ausgegangen werden, dass ein Mehrkomponentenproduktgemisch bei der Umsetzung erhalten wird. In dem oben genannten Frequenzbereich müssten grundsätzlich die Signale der Alkylgruppen, welche an die Metallatome gebunden sind, zu beobachten sein. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Edukts ist bei den Reaktionsbedingungen davon auszugehen, dass der Anteil von Produkten von Zersetzungsreaktionen erheblich ist und eine gezielte Isolierung aus diesem Gemenge eher unwahrscheinlich ist. Auch Substituentenaustauschreaktionen könnten bei der erhöhten Temperatur begünstigt sein, weshalb die Vielzahl der Signale in dem oben genannten Bereich möglicherweise durch die unterschiedlich substituierten Derivate zu erklären wäre.

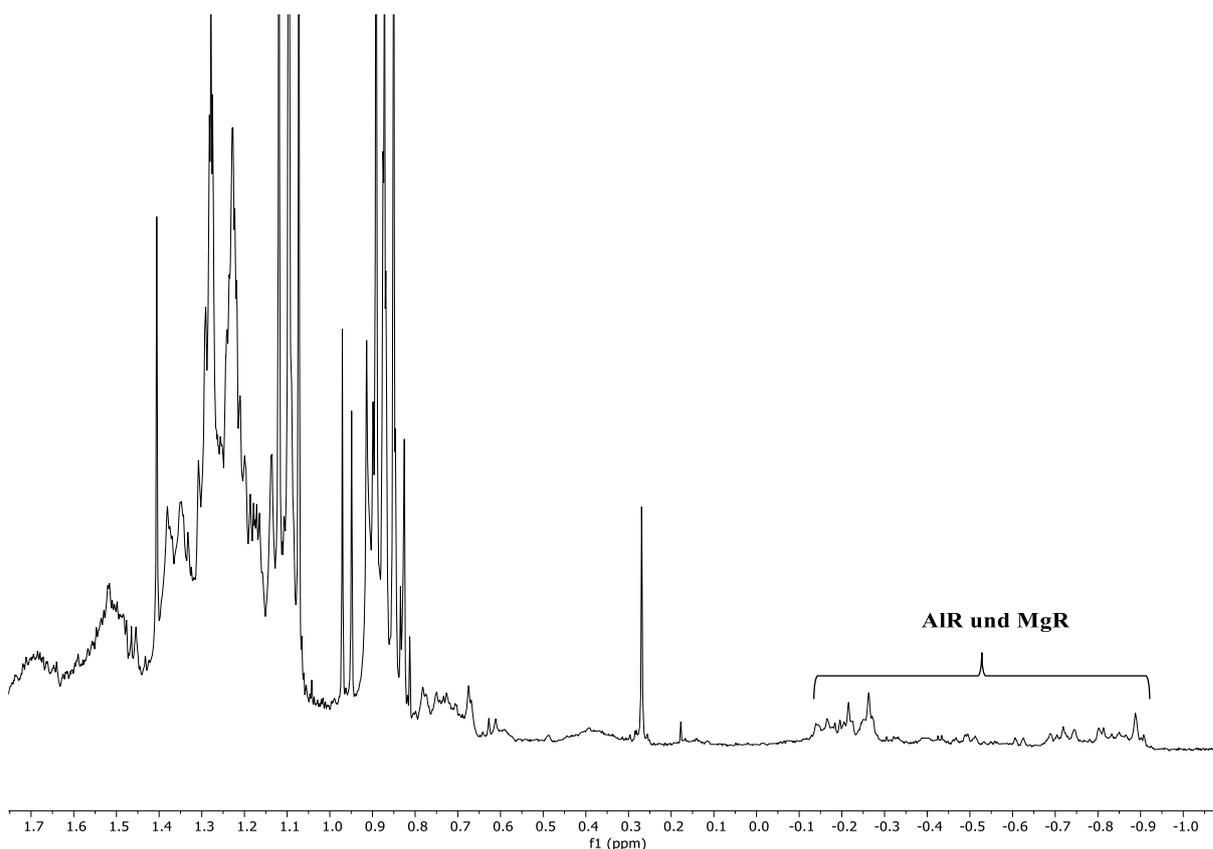
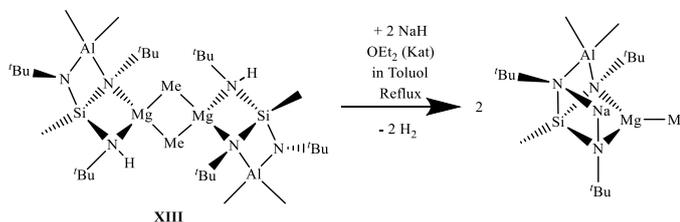


Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektrum, welches durch die Umsetzung der Lösung von **6** mit Natriumhydrid sowie katalytischen Mengen Diethylether erhalten wird. Undeuterierte Lösungsmittel wie Toluol, *n*-Hexan und Diethylether sind ebenfalls enthalten.

Aufgrund der oben aufgestellten Hypothese, dass Austauschreaktionen der Substituenten bei höheren Temperaturen begünstigt sind und die Isolierung einer einheitlichen Substanz erschwert ist, wäre demnach die Verbindung **XIII**^[89-90] mit an den Magnesiumatomen gebundenen Methylresten möglicherweise eine besser geeignete Ausgangsverbindung, da hier sowohl die Erdalkalimetallatome als auch die Aluminiumatome jeweils Methylgruppen tragen (s. Schema 13). Der Austausch der Alkylreste an den Metallatomen führt in diesem Fall nicht zu einer neuen Verbindung.



Schema 13: Weitere potenzielle Syntheseroute für die Darstellung eines trimetalischen Silyltriamids.

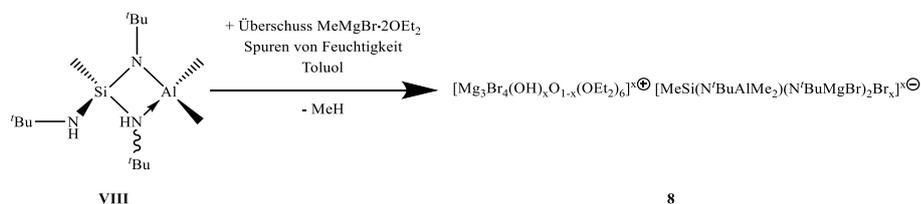
In diesem Zuge ist die Darstellung von **XIII** in Mengen, welche für die weitere Umsetzung hinreichend sind, notwendig. Zwar konnte in dieser Arbeit eine gezielte Syntheseroute für die Darstellung von **XIII** über die Umsetzung von **XIV**^[96] mit Methylolithium entwickelt werden (s. Schema 8), jedoch war der Umsatz bei dieser Reaktion so niedrig, dass für Folgeumsetzungen handhabbare Mengen nicht isoliert werden konnten. Auch die in der Literatur^[89-90] beschriebene Umsetzung mit Diethylmagnesium mit

dem, ähnlich wie bei 7 beobachteten anschließenden Austausch von Ethyl- gegen Methylgruppen liefert Ausbeuten von unter 25 % und kann daher nicht für dieses Vorhaben herangezogen werden. Zu diesem Zweck sind in zukünftigen Arbeiten die Syntheseverfahren zu optimieren bzw. neue Syntheserouten zu entwickeln, welche die Darstellung einer geeigneten Ausgangsverbindung wie z. B. **XIII** in hinreichenden Mengen erlauben. Im Anschluss daran können Untersuchungen zur Wahl eines geeigneten Sodiierungsreagenzes durchgeführt werden.

5.3. Herstellung und Charakterisierung von $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}(\text{OEt}_2)_6]^{x+} [\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ (**8**)

5.3.1. Synthese

Da ausgehend von **VIII**^[89-90] bereits die dimeren Verbindungen **XII**^[89-90], **XIII**^[89-90], **XIV**^[96], **3** und **4** synthetisiert werden konnten, soll im Folgenden untersucht werden, ob ein weiteres magnesiumhaltiges Fragment unter Bildung eines Tris(amino)silantriid-Liganden in diesen Polycyclus eingeführt werden kann. Dazu wird **VIII**^[89-90] mit mehr als zwei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid in Diethylether (s. Schema 14) umgesetzt. Im Zuge dessen bilden sich nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung farblose Kristalle in dem NMR-Röhrchen. Dieses NMR-Röhrchen zerbrach jedoch bei der Begutachtung der Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop, sodass das Eindringen von Feuchtigkeit bis zur Durchführung eines Röntgenbeugungsexperiments nicht verhindert werden konnte. Mittels Einkristallröntgendiffraktometrie wird bestimmt, dass es sich bei den untersuchten farblosen Plättchen um die mischkristalline Verbindung **8** handelt. Die Hauptkomponente dieses Mischkristalls ist eine ionisch aufgebaute Verbindung. Das komplexe Anion besteht aus einem *N*-deprotonierten Tris(amino)silantriid-Liganden, der eine AlMe_2 - und eine Mg_2Br_3 -Einheit koordiniert. Das Gegenion ist ein $[\text{Mg}_3\text{Br}_4\text{OH}(\text{OEt}_2)_6]^+$ -Kation, welches aufgrund des Kontakts mit Feuchtigkeit voraussichtlich durch die partielle Hydrolyse entsteht. In diesem Zusammenhang ist davon auszugehen, dass die Hydrolyse nach der NMR-spektroskopischen Messung erfolgte und Spuren von Feuchtigkeit bereits nach der NMR-spektroskopischen Messung eindringen, sodass es sich bei den nach der Messung beobachteten Kristallen wahrscheinlich ebenfalls um das Hydrolyseprodukt **8** handelt. Demnach scheint das Zerbrechen des NMR-Röhrchens nicht ursächlich für die Hydrolyse zu sein. Es sei jedoch in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass nicht eindeutig zu beurteilen ist, zu welchem Zeitpunkt die Hydrolyse stattfand und demnach die mischkristalline Verbindung **8** entstehen konnte. Die zweite in dem Mischkristall **8** enthaltene Verbindung besteht aus einem ungeladenen $\text{Mg}_3\text{Br}_4\text{O}(\text{OEt}_2)_6$ - und einem $\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2$ -Fragment. Zusammenfassend lässt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls **8** demnach mit der geordneten Summenformel $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}(\text{OEt}_2)_6]^{x+} [\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ beschreiben.



Schema 14: Synthese der Verbindung **8** ausgehend von **VIII**^[89-90].

5.3.2. NMR-Spektroskopie

Während die mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersuchten Kristalle (s. Kapitel 5.3.3.) von einer partiellen Hydrolyse betroffen sind, kann davon ausgegangen werden, dass der Eintritt von Feuchtigkeit nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung stattfand. Dies lässt sich darüber begründen, dass in dem Spektrum der Reaktionslösung (s. Abbildung 96), anders als in den NMR-Spektren der dimeren Verbindungen **3**, **XIII**^[89-90] und **4** (vgl. Abbildung 41, 56 und 63), keine weiteren Signale des Edukts **VIII**^[89-90], welches wie bei denen oben genannten Verbindungen durch Hydrolyse entstehen würde, beobachtet werden können.

Im ¹H-NMR-Spektrum der diethyletherhaltigen Lösung (s. Abbildung 96) können neben Signalen von überschüssigem Methylmagnesiumbromid in Diethylether und der Verbindung **XIV**^[96] (blau eingefärbte Signale), die wie im vorherigen Kapitel beschrieben, durch die Abspaltung eines an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms und den Einbau eines Mg-Br-Fragments und anschließende Dimerisierung erhalten wird, ein zweiter Signalsatz beobachtet werden (lila eingefärbte Signale). Dieser ist möglicherweise einer Verbindung zuzuordnen, in der zwei Mg-Br-Einheiten unter Bildung des *N*-deprotonierten Tris(amino)silantriid-Liganden in einen *seco*-norcubanartigen Tricyclus eingebaut sind. Eindeutige Aussagen über die koordinative Absättigung der enthaltenen Magnesiumatome sind anhand des Spektrums allerdings nicht zu treffen. Grundsätzlich sind alle Signale dieses Produkts gegenüber den Signalen der Verbindung **XIV** zu höheren Frequenzen verschoben, was den elektronenziehenden Einfluss des Bromatoms über das Magnesiumatom auf das Gerüst verdeutlicht. Aufgrund der *C*_s-Symmetrie werden durch die drei *tert*-Butylgruppen nur zwei Signale erzeugt, welche bei einer chemischen Verschiebung von 1,41 ppm bzw. 1,39 ppm zu beobachten sind. Das Signal der Methylgruppe des Siliciumatoms wird daneben bei 0,75 ppm detektiert. Darüber hinaus wird für die Methylgruppe **a**, welche an das Aluminiumatom gebunden ist, eine deutlich erhöhte Halbwertsbreite des Signals beobachtet (s. Abbildung 96). Dies kann möglicherweise, ähnlich wie in eigenen Arbeiten^[96] bereits für **XIV** erwähnt, auf die Beteiligung dieser Gruppe an der Koordination der Magnesiumatome in Toluol zurückgeführt werden, welche eine Rotation der CH₃-Gruppe verlangsamt. Demgegenüber ist jedoch die Halbwertsbreite aller Signale von **XIV**^[96] (blau) in dem in Abbildung 96 dargestellten Spektrum, welches neben Toluol auch noch Diethylether enthält, relativ gering. Dies gilt ebenfalls für beide an das Aluminiumatom gebundene Methylgruppen. Aus diesem Unterschied im Vergleich zu der in vorangegangenen Arbeiten^[96] beschriebenen Verbreiterung kann möglicherweise geschlossen werden, dass durch die Anwesenheit von Diethylether die Koordination des Magnesiumatoms durch die oben genannte Methylgruppe nicht mehr nötig ist, wobei auch Konzentrationseffekte nicht auszuschließen sind. Da jedoch, wie im Kapitel 4.1.2. erläutert, für diese Verbindungsklasse verschiedene dynamische Austauschprozesse zu erwarten sind, die möglicherweise ebenfalls für eine Verbreiterung dieses Signals ursächlich sein könnten, sind diese Aussagen spekulativ. Zusammenfassend belegt das ¹H-NMR-Spektrum zwar, dass voraussichtlich zwei Mg-Br-Fragmente

unter Deprotonierung in **VIII** eingeführt werden können, jedoch sind auf Basis dessen keine Aussagen möglich, wie die einzelnen Magnesiumatome koordiniert sind.

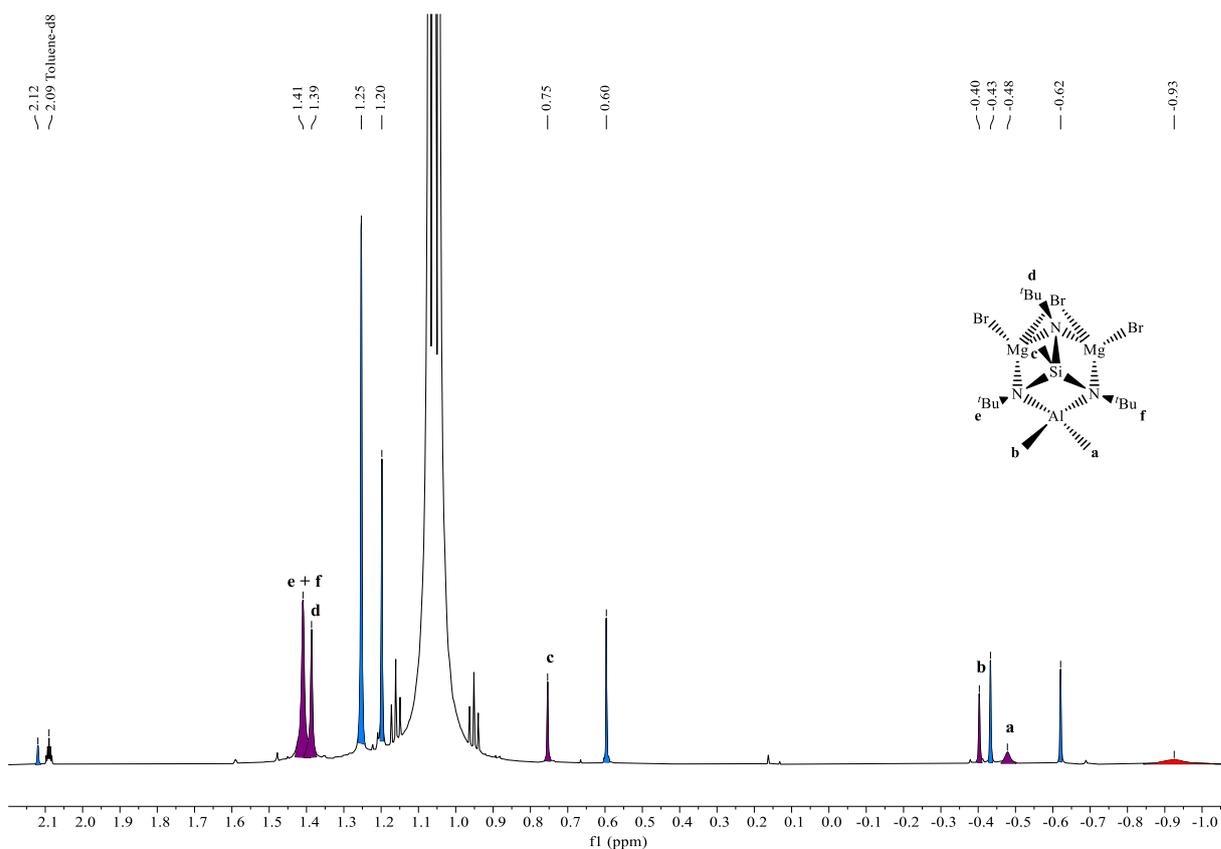


Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung während der Herstellung von **8** (*in vacuo* getrocknet) in Toluol- d_8 (mit Anteilen nicht deuteriertem Diethylether sowie Methylmagnesiumbromid und **XIV**^[96]) bei Raumtemperatur. Die Signale, welche voraussichtlich einer Verbindung zugeordnet werden können, in der zwei Mg–Br- und ein AlMe_2 -Fragment durch einen *N*-deprotonierten Tris(amino)silanetriid-Liganden koordiniert werden, sind lila eingefärbt, während der Signalsatz von **XIV**^[96] blau und das Signal des überschüssigen Methylmagnesiumbromids rot hervorgehoben ist.

5.3.3. Einkristallstrukturanalyse

Die für das Röntgenbeugungsexperiment geeigneten, farblosen Einkristalle von **8** werden nach der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messung (vgl. Abbildung 96) bzw. nach dem Zerschneiden des NMR-Röhrchens geerntet. Es ist davon auszugehen, dass das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abbildung 96) zwar eine Situation vor der partiellen Hydrolyse widerspiegelt, es sich jedoch bei den Kristallen, welche nach der Messung identifiziert werden, bereits um das mischkristalline Hydrolyseprodukt **8** handelt. Demnach scheint das Zerschneiden des NMR-Röhrchens nicht für das Eindringen von Feuchtigkeit und die damit verbundene partielle Hydrolyse ursächlich zu sein. Weitere Angaben zur Diffraktometrie und dem weiteren Verlauf der Strukturbestimmung sind in Tabelle 46 zusammengefasst.

Tabelle 46: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **8**.

Verbindung	8
Empirische Formel	$C_{39}H_{96,66}AlBr_{6,66}Mg_5N_3O_7Si$
Molare Masse	1428,93 g/mol
Kristallform, -farbe	Kubus, farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5732(5) \text{ \AA}$
	$b = 18,5742(11) \text{ \AA}$
	$c = 19,6475(11) \text{ \AA}$
	$\alpha = 98,767(5)^\circ$
	$\beta = 101,689(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$\gamma = 100,657(5)^\circ$
	$3296,1(3) \text{ \AA}^3$
	Zahl der Formeleinheiten
Berechnete Dichte	$0,734 \text{ g/cm}^3$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	STOE & Cie IPDS 2T
Absorptionsmethode	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient	4,175
$T_{\min}; T_{\max}$	0,317; 0,395
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha}$ = 0,71073 \AA
	$F(000)$
Messbereich	$2,159^\circ \leq \theta \leq 27,499^\circ$
	$-12 \leq h \leq 11$
	$-24 \leq k \leq 24$
Indexgrenzen	$-25 \leq l \leq 25$
	Gemessene Reflexe

Unabhängige Reflexe	15049
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8902
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Parameter / Restraints	15049 / 606 / 3
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0709$, $wR_2 = 0,1288^{1)}$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,1412$, $wR_2 = 0,1654$
Wichtungsschema	$a = 0,0307$, $b = 15,1296$
$GOOF$	1,141
Restelektronendichte	1,021 / $-0,752 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$1) R_1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

Bei der Verbindung **8** handelt es sich um mischkristallines Material, welches aus zwei verschiedenen Verbindungen, deren Grundgerüste sich im Wesentlichen dieselben Lagen teilen, besteht. Der Mischkristall **8** enthält einerseits eine ionisch aufgebaute Verbindung, die mit etwa 66 % die Hauptkomponente darstellt, andererseits auch ungeladene polycyclische Fragmente. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8** besteht aus einem komplexen Anion und einem komplexen Kation bzw. zwei einzelnen neutralen Fragmenten (s. Abbildung 97).

Das Grundgerüst des Anions besteht dabei aus einem Polycyclus, welcher durch den N -deprotonierten Tris(amino)silantriid-Liganden sowie die einzelnen Metallfragmente gebildet wird. Im Wesentlichen lässt sich die Struktur dieses Anions dabei als *seco*-norcubanartiger Tricyclus aus dem Silicium-, den drei Stickstoff-, dem Aluminium- und zwei Magnesiumatomen verstehen. Beide Magnesiumatome weisen neben den Bindungen zu den chelatisierend wirkenden Stickstoffatomen noch eine weitere Bindung zu einem nach außen gerichteten Bromatom auf und sind außerdem noch durch ein verbrückendes Bromatom miteinander verknüpft. Dem Anion werden daneben noch die drei an jeweils ein Stickstoffatom gebundenen *tert*-Butylgruppen sowie eine Methylgruppe des Silicium- und zwei Methylgruppen des Aluminiumatoms zugeordnet. Das Kation lässt sich als durch sechs Diethylether-Moleküle koordiniertes trinukleares polycyclisches $[\text{Mg}_3\text{Br}_4\text{OH}]^+$ -Komplekkation beschreiben. Während drei Bromidionen die drei Kanten des durch die Magnesiumionen aufgespannten Dreiecks überbrücken, sind jeweils ein weiteres Bromidion und ein Hydroxidion axial über- bzw. unterhalb der durch die Erdalkalimetallionen aufgespannten Ebene überkappend angeordnet. Einige vergleichbare kationische Fragmente mit einfacheren Gegenionen sind bereits aus der Literatur^[142-147] bekannt, wobei die axialen Positionen in beiden Fällen von Halogenatomen bzw. teilweise durch Alkoxyreste besetzt

sind. Die in **8** eingebauten Hydroxygruppen sind durch eine Hydrolyse des Methylmagnesiumbromids sowie denkbare Austauschreaktionen zu erklären.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Lage des μ -Bromido-Liganden des anionischen Tris(amino)silantriid-Fragments nur zu ca. 66 % besetzt ist. Demnach liegt im Festkörper ebenfalls ein neutraler $\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2$ - sowie aufgrund des Ladungsausgleichs ein ungeladener $\text{Mg}_3\text{Br}_4\text{O}$ -Polycyclus vor, welche demnach als weitere Komponenten des Mischkristalls anzusehen sind. Aufgrund einer Fehlordnung wird eine 80 % zu 20 % Teilbesetzung, dargestellt in Abbildung 98, für den trinuklearen Mg-Polycyclus eingeführt. Um den Ladungsausgleich zu gewährleisten, wird angenommen, dass es sich bei der weniger besetzten Teillage ausschließlich um überkappende Oxidionen handelt, während in der höherbesetzten Lage sowohl Hydroxidionen als auch 14 % Oxidionen vorliegen. Demnach ist die Lage des Wasserstoffatoms H1 nur zu insgesamt 66 % besetzt.

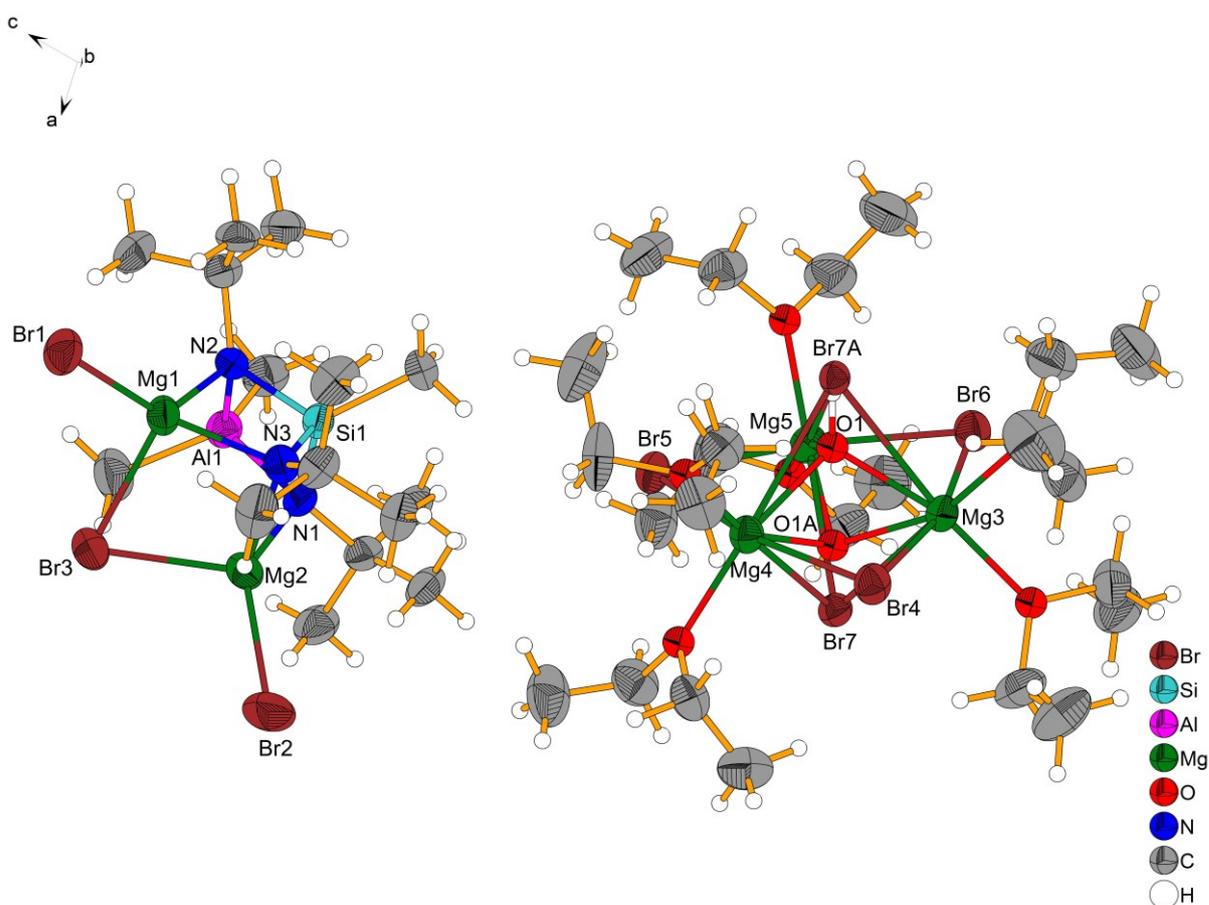


Abbildung 97: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur der mischkristallinen Verbindung **8** mit beiden teilbesetzten Lagen (Br7 und O1 bzw. Br7A und O1A) der axialen Positionen des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Polycyclus.

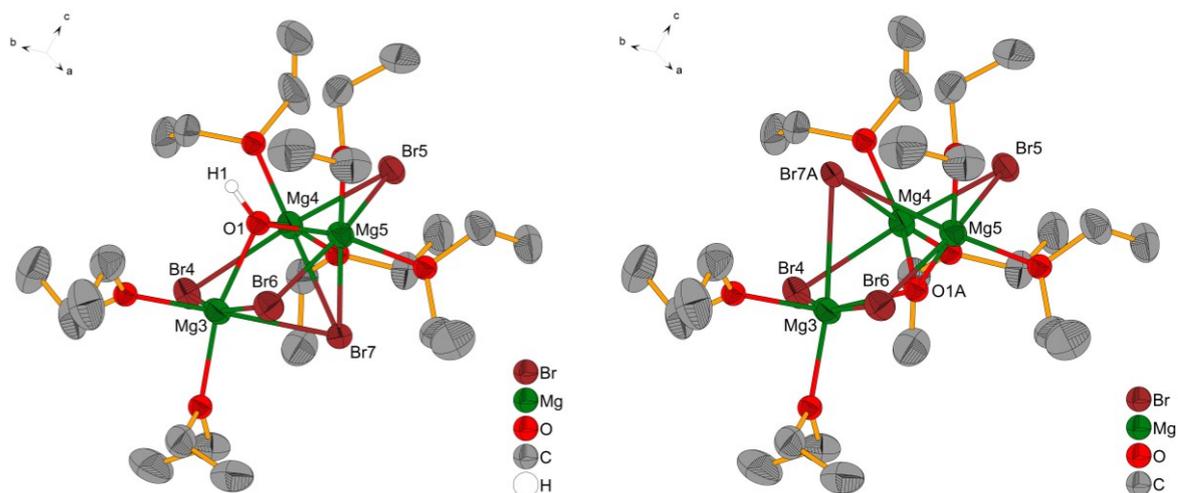


Abbildung 98: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**. Gezeigt sind beide Teillagen des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Polycyclus (links teilbesetzte Lage 80 %, rechts teilbesetzte Lage 20 %). Die Lage des Wasserstoffatoms H1 ist nur zu 66 % besetzt.

An den Magnesiumatomen des Anions erzeugen die Bromatome sowie die chelatisierend wirkenden Stickstoffatome des Gerüsts eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung (s. Abbildung 99). Die Koordinationssphäre jedes Magnesiumatoms des kationischen Fragments lässt sich hingegen als verzerrt oktaedrisch beschreiben (s. Abbildung 100). Die Koordinationszahl der Erdalkalimetallatome liegt also bei $\text{CN} = 4$ für die Magnesiumatome des Anions und $\text{CN} = 6$ für die des Gegenions, welche häufige Koordinationszahlen für das Magnesiumatom darstellen.^[112] Wird die Umgebung der anderen beiden Magnesiumatome im $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Gerüst ebenfalls einbezogen, kann innerhalb des Kations eine Flächenverknüpfung der Polyeder beobachtet werden (s. Abbildung 101).

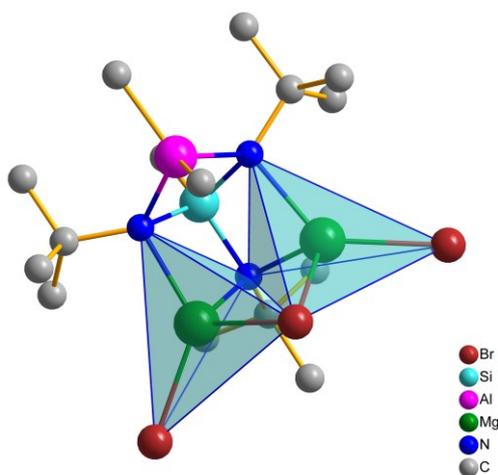


Abbildung 99: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**. Dargestellt ist das Anion mit stark verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebungen der beiden Magnesiumatome.

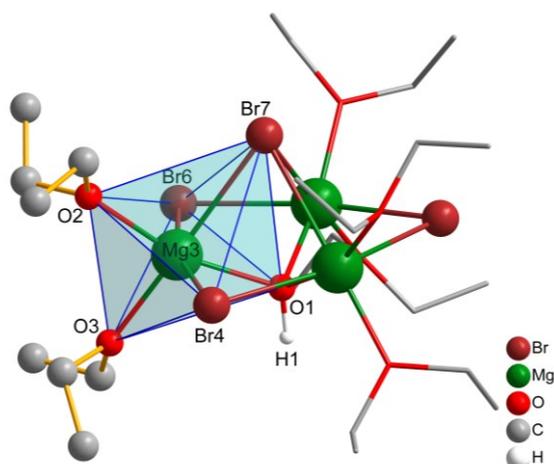


Abbildung 100: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**. Dargestellt ist die höherbesetzte Lage des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Polycyclus mit verzerrt oktaedrischer Koordinationsumgebung eines Magnesiumatoms (Besetzungsfaktor(H1) = 0,66).

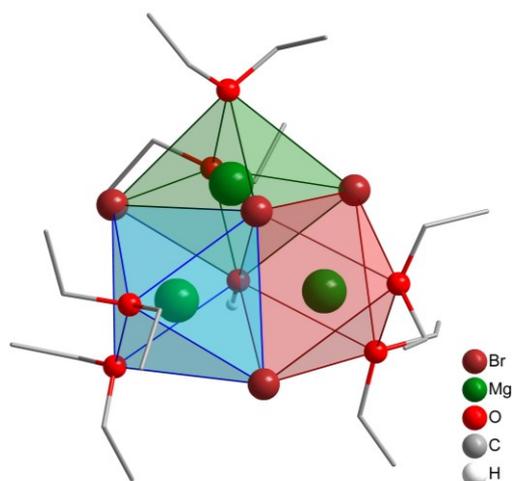


Abbildung 101: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**. Dargestellt ist die höherbesetzte Lage des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Polycyclus mit den verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebungen der drei Magnesiumatome, wobei sich eine Flächenverknüpfung der Polyeder erkennen lässt (Besetzungsfaktor(H1) = 0,66).

Relevante Bindungslängen und -winkel für den $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Polycyclus liegen in dem für vergleichbare Verbindungen beobachteten Bereich^[145-146] (s. Tabelle 48 und Tabelle 49). Während in den bereits publizierten Verbindungen, in denen das Gegenion ein $[\text{Ada}_2\text{MMe}_2]^-$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$)^[145] oder $[\text{InPh}_2\text{Br}_2]^-$ -Anion^[146] darstellt, eine axiale Position teilweise durch einen Ethoxyrest besetzt ist, wird in **8** eine Teilbesetzung durch Hydroxid- bzw. Oxidionen beobachtet. Grundsätzlich wäre in diesem Fall auch denkbar, dass bei **8** ähnlich wie in der Literatur ebenfalls eine axiale Position durch einen Methoxyrest besetzt wird, jedoch sprechen die Kontamination mit feuchtigkeitshaltiger Atmosphäre und die etwas kürzeren Mg–O1/Mg–O1A-Bindungen für die Besetzung durch Hydroxidionen und nicht für Alkoxygruppen.

Die Geometrie des $[\text{MeSi}(\text{N}^i\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^i\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ -Polycyclus ist vor dem Hintergrund der Untersuchungen von Silyltriamiden in dieser Arbeit deutlich relevanter als die des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Fragments. Für vergleichende Betrachtungen werden besonders **5** (s. Abbildung 70 und Abbildung 71) und **VI**^[89-90] (s. Abbildung 12) aufgrund bestehender Strukturverwandtschaft herangezogen. Während in **5** eine elektronische Absättigung der Magnesiumatome durch sekundäre Wechselwirkungen mit der an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppe, welches sich in einer längeren Al1–C15-Bindung äußert, beobachtet werden kann, wird diese Wechselwirkung in **8** teilweise durch das verbrückende Bromidion kompensiert. Die partielle Besetzung dieser Position durch ein CH_3^- -Anion, wie in **VI**, kann in **8** nicht beobachtet werden. Wird in diesem Zusammenhang der Mg–Mg-Abstand (2,933(4) Å) in dem anionischen Fragment betrachtet, so fällt auf, dass dieser verglichen mit den relevanten Mg–Mg-Abständen in **VI** (2,820(7) Å)^[89] und dem

[Et₂MgEt₂MgEt₂]²⁻-Anion (2,816(5) Å)^[148], welches bereits von Veith *et al.*^[90] für einen Vergleich mit **VI** herangezogen wurde, deutlich größer ist. Vor diesem Gesichtspunkt erscheint die Besetzung der Brückenposition mit einem Carbanion in **8** nicht sinnvoll, zumal diese Bindungslängen sich deutlich von vergleichbaren Atomanständen in **XIII**^[89-90] unterscheiden, in welchem eine Methylgruppe zwei Magnesiumatome verbrückt. Darüber hinaus muss weiterführend die gesamte Geometrie des *N*-deprotonierten Tris(amino)silantrid-Liganden untersucht werden, da der formale Austausch der MgI–THF-Einheit durch eine AlMe₂-Einheit (vgl. **VI** und **8**) weitere Veränderungen zur Folge haben kann, die noch nicht untersucht wurden. Grundsätzlich ist zu beobachten, dass der mittels des Programms Mercury^[132] bestimmte Abstand der beiden Stickstoffatome, welche zu den zuvor genannten Fragmenten (MgI–THF, AlMe₂) benachbart sind im Falle von **VI** mit 2,64 Å größer ist als in **8**, bei der der entsprechende Abstand bei 2,55 Å liegt. Dies könnte auf die Größe des Metallatoms zurückgeführt werden (vgl. r_{ion,CN=4} = 53 pm (Al³⁺), 71 pm (Mg²⁺))^[1]. Damit einhergehend wäre denkbar, dass diese Veränderung eine Vergrößerung des Mg–Mg-Abstands in **8** zur Folge hat. Verglichen mit **5** sind die terminalen Mg–Br-Bindungen erwartungsgemäß deutlich kürzer, die Erdalkalimetall-Halogen-Bindungen der verbrückenden Einheit hingegen liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie in **5**. Diese Beobachtung in Verbindung mit dem deutlich spitzeren Mg1–Br3–Mg2-Winkel in **8** (70,92(12)°) im Vergleich zu **5** (Mg–Br–Mg = 89,83(2)°) sowie der deutlich geringere Mg1–Mg2-Abstand deuten auf eine erhöhte Ringspannung dieses Systems hin. Daneben kann bei der Betrachtung der Si–N-Bindungslängen in **8** verglichen mit **5** ein deutlicher Unterschied beobachtet werden, der sich durch die Einführung eines weiteren Mg–Br-Fragments und der daraus resultierenden Bindungssituation erklären lässt. Einerseits nähern sich die Si1–N2- und Si1–N3-Bindungen in ihrer Länge an, andererseits nimmt die Länge der Al1–N2-Bindung beim Vergleich von **5** mit **8** deutlich zu. Da jedoch in **5** im Gegensatz zu **8** auch wesentliche Wechselwirkungen zwischen dem Magnesiumatom und der am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppe wirksam werden, die Einfluss auf die Ladungssituation am Aluminiumatom haben, kann hier die Verbindung **XIII**^[89-90] herangezogen werden, in der diese Wechselwirkungen ebenfalls nicht bzw. wenn nur in geringem Maße auftreten. Beim Vergleich mit **XIII** kann beobachtet werden, dass eine Al–N-Bindung länger, die andere kürzer ist als in **8**. Demnach wird die eine Bindung des Aluminiumatoms formal geschwächt, während die andere Bindung formal gestärkt wird. Demzufolge ist bei **8** nicht mehr eindeutig zu beurteilen, welche der beiden Al–N-Bindungen eher den Charakter einer sekundären Wechselwirkung aufweist. In diesem Zusammenhang ist die Si–N3-Bindung etwas kürzer im Vergleich zu den übrigen Si–N-Bindungen. Einen möglichen Zugang liefert nach A. Spaniol^[89] die Betrachtung von Si–N-Bindungslängen von λ³- und λ⁴-koordinierten Stickstoffatomen. In diesem Fall ist zu beobachten, dass die Si–N3-Bindung gegenüber relevanten Si–N-Bindungen zu λ³-Stickstoffatomen in den in Tabelle 47 aufgeführten Literaturverbindungen etwas verlängert ist. Daraus folgt, dass nicht beurteilt werden kann, ob eine der beiden Mg–N3-Bindungen formal eine höhere Tendenz zur sekundären Wechselwirkung aufweist, was in Abbildung 102 durch beide Grenzformeln veranschaulicht wird. Die Längen der übrigen Si–N-Bindungen in **8** sind gegenüber

der Länge vergleichbarer Bindungen in der Literatur etwas verkürzt (vgl. Tabelle 47). Auch hier scheint demnach eine einheitliche Beschreibung der Bindungssituation nicht möglich. Auf der anderen Seite lassen die gegenüber den Mg1/Mg2–N3-Abständen längeren Mg2–N1/Mg1–N2-Bindungslängen jedoch vermuten, dass N1 und N3 eher an einer koordinativen Bindung beteiligt sind, was in Abbildung 102 deutlich wird. Auch der Vergleich der beiden verwandten Verbindungen **7** und **8** erscheint sinnvoll, da beide Verbindungen einen *N*-deprotonierten Tris(amino)silan-Liganden enthalten. Allgemein kann beobachtet werden, dass die Bindungen des Magnesiumatoms zu dem Ligandengerüst bei **7** im Vergleich zu **8** etwas stärker sind. Dies lässt sich durch die unterschiedliche Koordinationsumgebung des Erdalkalimetallatoms erklären. Während in **7** eine Koordinationszahl von CN = 3 + 1 ermittelt werden kann, liegt diese in **8** bei CN = 4. Darüber hinaus kann aus dem Vergleich der Atomabstände des Aluminiumatoms zu beiden Stickstoffatomen N1 und N2 des Ligandensystems in **7** geschlossen werden, dass die Bindung zu N1 im Vergleich zur Al1–N2-Bindung eher als koordinativ zu beschreiben ist, wohingegen diese Bindungslängen in **8** grundsätzlich sehr ähnlich sind. Eine Beurteilung welche der beiden Bindungen demnach als eher koordinative Donorbindung zu bezeichnen wäre, ist bei **8** daher nicht gegeben.

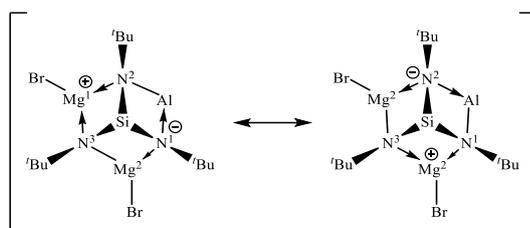


Abbildung 102: Mögliche mesomere Grenzstrukturen des $[\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ -Polycyclus in **8**, welche einen ionischen Bindungscharakter einführen, wobei die an das Siliciumatom gebundene Methylgruppe sowie das verbrückende Halogenatom nicht dargestellt sind.

Tabelle 47: Übersicht über Si–N-Bindungslängen in ausgewählten Vergleichsverbindungen (nach A. Spaniol^[89]).

Verbindung	Si–N(λ^3) [Å]	Si–N(λ^4) [Å]
$\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[149]	1,75(1)	-
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{HAICl}_2$ ^[83]	1,712(2)	1,861(2)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlPh}_2)_2$ ^[83]	1,728(6)	1,815(7)
$(\text{ClAl}(\text{NMeSiMe}_2)_2)_2$ ^[150]	1,727(2)	1,817(2)
$[\text{ClAlN}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{N}(\text{Me})]_2$ ^[151]	1,718(2)	1,798(2)

Tabelle 48: Ausgewählte Atomabstände in 8.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Al1–N1	1,959(6)	Mg5–O7	2,094(6)
Al1–N2	1,954(6)	Mg3–O1	2,076(6)
Al1–C14	2,006(9)	Mg3–O1A	2,055(9)
Al1–C15	2,006(9)	Mg3–Br4	2,654(3)
Mg1–N2	2,180(7)	Mg3–Br6	2,701(3)
Mg1–N3	2,103(6)	Mg3–Br7	2,802(3)
Mg1–Br1	2,457(3)	Mg3–Br7A	2,861(4)
Mg1–Br3	2,534(3)	Mg4–O1	2,094(7)
Mg2–Br2	2,449(3)	Mg4–O1A	2,071(9)
Mg2–Br3	2,520(3)	Mg4–Br4	2,654(2)
Mg2–N1	2,192(7)	Mg4–Br5	2,666(2)
Mg2–N3	2,113(7)	Mg4–Br7	2,869(3)
Mg1–Mg2	2,933(4)	Mg4–Br7A	2,920(4)
Si1–C1	1,863(7)	Mg5–O1	2,064(6)
Si1–N1	1,777(6)	Mg5–O1A	2,061(9)
Si1–N2	1,775(6)	Mg5–Br6	2,677(3)
Si1–N3	1,735(7)	Mg5–Br5	2,653(3)
Mg3–O2	2,060(6)	Mg5–Br7	2,789(3)
Mg3–O3	2,091(6)	Mg5–Br7A	2,887(4)
Mg4–O4	2,074(6)	Mg3–Mg5	3,214(3)
Mg4–O5	2,073(6)	Mg3–Mg4	3,232(4)
Mg5–O6	2,073(6)	Mg4–Mg5	3,224(4)

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungswinkel in 8.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1–Si1–N2	92,0(3)	O2–Mg3–O3	90,8(2)
N1–Si1–N3	102,8(3)	O4–Mg4–O5	95,5(3)
N2–Si1–N3	102,6(3)	O6–Mg5–O7	90,5(2)
N1–Al1–N2	81,5(3)	Mg4–Mg3–Mg5	60,03(8)
C14–Al1–C15	103,9(4)	Mg3–Mg4–Mg5	59,70(8)
N3–Mg1–N2	79,5(2)	Mg4–Mg5–Mg3	60,27(8)
N3–Mg2–N1	79,2(3)	Mg3–Br4–Mg4	75,01(8)
Mg1–Br3–Mg2	70,95(9)	Mg4–Br5–Mg5	74,64(8)

Mg3–O1–Mg4	101,6(3)	Mg3–Br6–Mg5	73,38(7)
Mg3–O1–Mg5	101,8(3)	Mg3–Br7–Mg4	69,48(8)
Mg4–O1–Mg5	101,7(3)	Mg3–Br7–Mg5	70,17(7)
Mg3–O1A–Mg4	103,1(5)	Mg4–Br7–Mg5	69,46(8)
Mg3–O1A–Mg5	102,6(5)	Mg3–Br7A–Mg4	67,97(10)
Mg4–O1A–Mg5	102,6(5)	Mg3–Br7A–Mg5	67,98(10)
		Mg4–Br7A–Mg5	67,46(10)

Im Festkörper von **8** bilden die $[\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ - und $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Polycyclen jeweils wellenförmige Schichten parallel zur *ab*-Ebene aus (s. Abbildung 103 und Abbildung 104). Da Wasserstoffbrückenbindungen nicht zu beobachten sind, wird der intermolekulare Zusammenhalt in **8** demnach vorwiegend durch ungerichtete elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den geladenen Fragmenten gewährleistet.

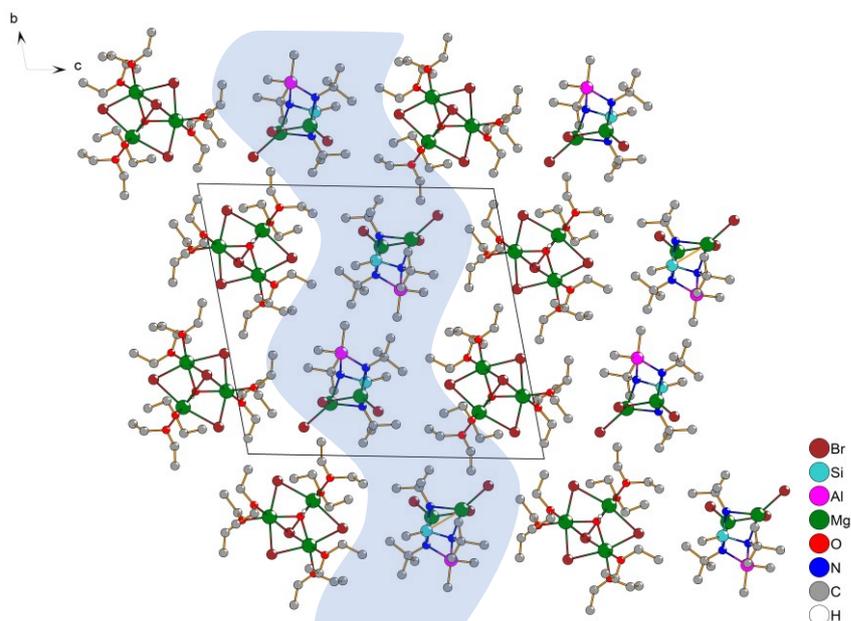


Abbildung 103: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Sämtliche Wasserstoffatome der organischen Gruppen sowie die zweite Teillage des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Fragments sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

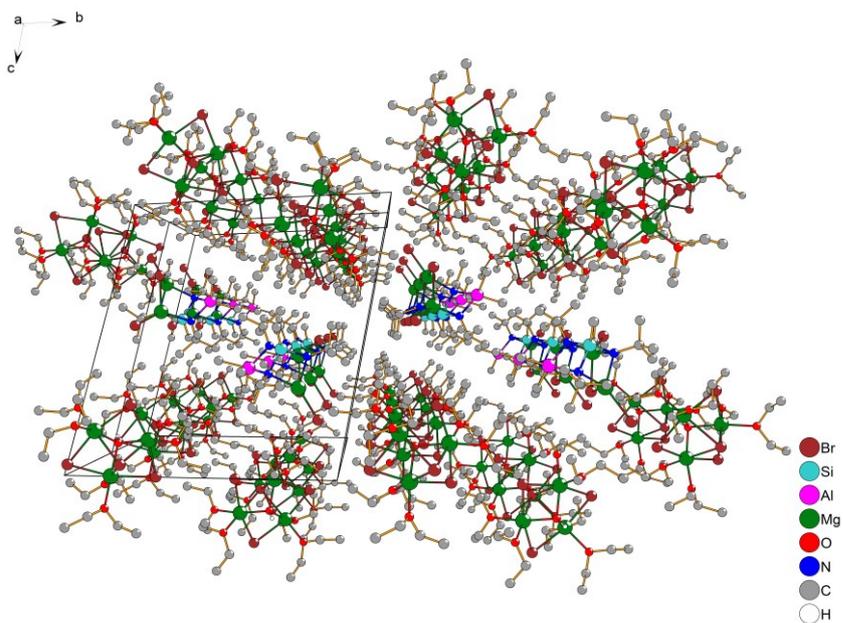
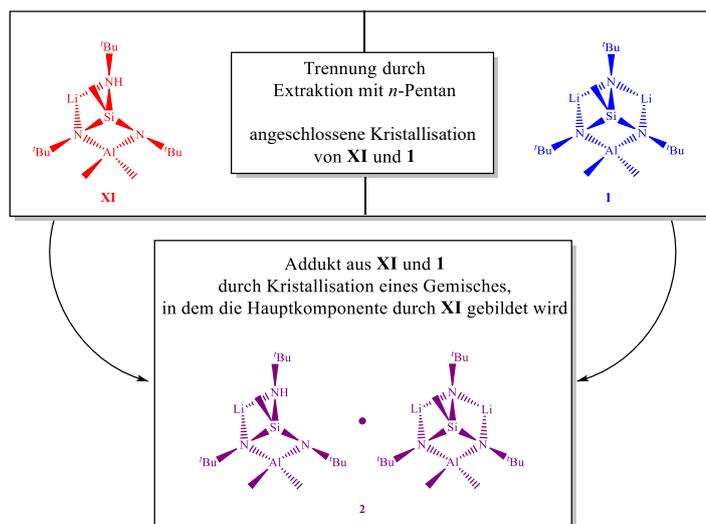


Abbildung 104: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang [100] (Zentralprojektion). Sämtliche Wasserstoffatome der organischen Gruppen sowie die zweite Teillage des $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}]^{x+}$ -Fragments sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

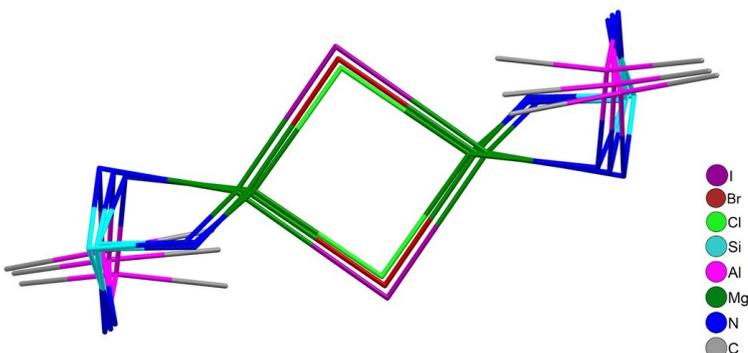
6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Lithierungsstufen des Aluminiumsilylamids **VIII**^[89-90] eingehend untersucht. Neben der Weiterentwicklung des Kristallstrukturmodells des Monolithierungsprodukts **XI**^[96] und der Aufklärung der Kristallstruktur des Dilithierungsprodukts **1**^[89] konnte in diesem Zuge auch das Verhalten dieser Verbindungen in Lösung mittels NMR-



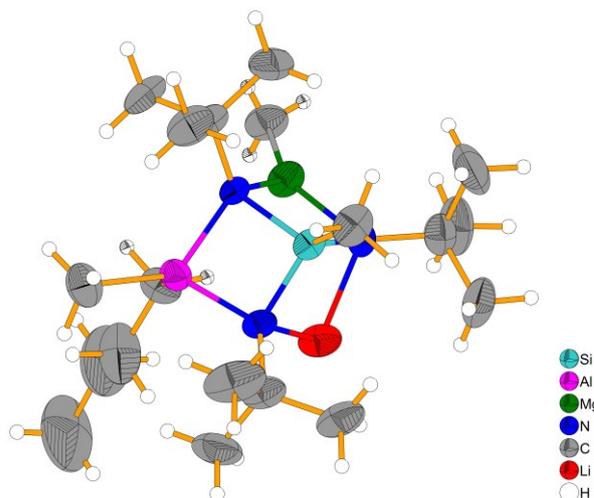
spektroskopischer Messungen untersucht werden. In diesem Zusammenhang konnte auch Verbindung **2**, formal das Addukt von **XI** und **1**, kristallisiert, röntgenographisch untersucht und als formales Bindeglied identifiziert werden, wobei Verwandtschaftsbeziehungen innerhalb dieser Gruppe von Lithiumverbindungen bzw. zu der mit **XI**^[96] formal vergleichbaren natriumhaltigen Verbindung (**X**^[89-90]) herausgearbeitet und der intermolekulare Zusammenhalt im Festkörper analysiert wurden. Während die Verwandtschaft der Kristallstrukturen von **X** und **XI** trotz gleicher allgemeiner Formel ($\text{MeSi}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuM})$, $\text{M} = \text{Na}$ oder Li) nicht gegeben ist, erscheinen in diesem Zusammenhang herausgearbeitete Beziehungen zwischen **2** und **X** auf den ersten Blick überraschend, können jedoch durch die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Lithium- und Natriumatome begründet werden.

Darüber hinaus wurden weitere spirocyclische Verbindungen des Typs $[\text{MeSi}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgX})_2]$ ($\text{X} = \text{OEt}$ (**3**), $\text{X} = \text{Cl}$ (**4**)) synthetisiert und umfassend charakterisiert, wobei Strukturmodelle bekannter Verbindungen ($\text{X} = \text{Me}$ (**XIII**^[89-90]), $\text{X} = \text{Br}$ (**XIV**^[96]/**5**)) weiterentwickelt und verbessert werden konnten. In einzelnen Fällen konnten NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen sowie eine angeschlossene Lineshape-Analyse Hinweise zum Verhalten der Substanzen dieser Verbindungsklasse in Lösung geben. Ein umfassender Strukturvergleich ermöglichte die Identifizierung wesentlicher Einflussfaktoren auf die Geometrie des *N*-deprotonierten Tris(amino)silandiid-Gerüsts.



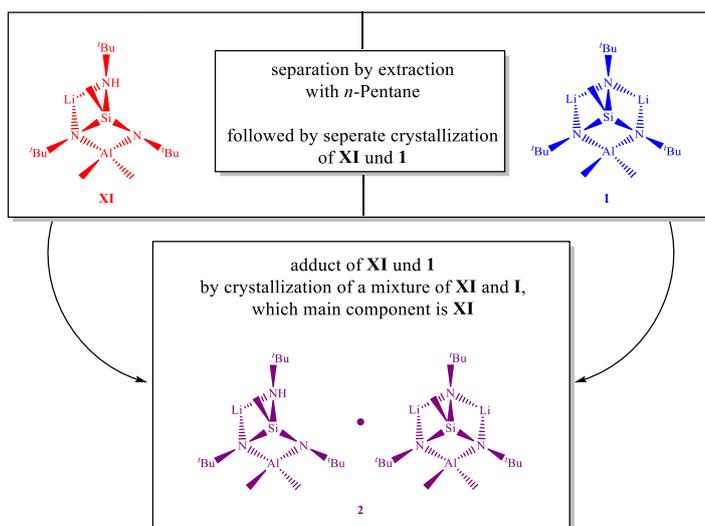
Des Weiteren konnten zwei neuartige *N*-deprotonierte Tris(amino)silantriide hergestellt und einkristalldiffraktometrisch untersucht werden (**7** und **8**). Als zentrales Ergebnis dieser Arbeit konnte das erste Tris(amino)silanderivat, in dem drei Metalle aus drei benachbarten Hauptgruppen des Periodensystems durch einen Tris(amino)silantriid-Liganden *N*-koordiniert sind (**7**), synthetisiert werden. Auf Basis dieser Messergebnisse,

welche durch NMR-spektroskopische Untersuchungen erweitert wurden, war ein Vergleich mit literaturbekannten verwandten Verbindungen möglich, um die Bindungssituationen in dieser Verbindung genauer zu analysieren. Darüber hinaus wurde die elektronische Absättigung der Magnesiumatome in **8**, in der die Dimerisierung, welche im Falle der oben genannten μ -X-verbrückten Tris(amino)silandiid-Verbindungen zur koordinativen Absättigung der Erdalkalimetallatome nötig ist, aufgrund sterischer Wechselwirkungen unterbunden wird, untersucht.



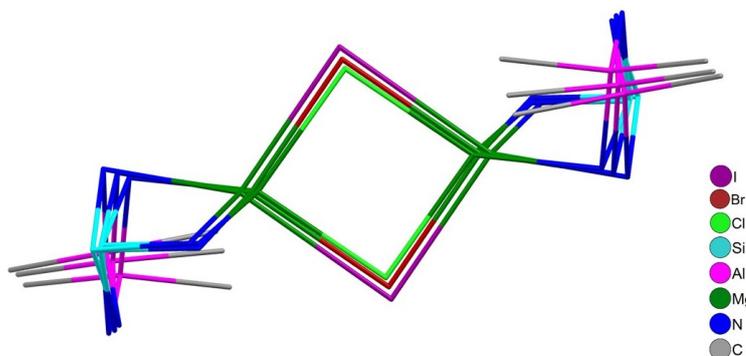
7. Summary

In this work the steps of lithiation of the aluminum-containing compound **VIII**^[89-90] could be investigated profoundly. Besides the improvement of the crystal structure model of the mono-lithiated compound **XI**^[96] and the determination of the crystal structure of the di-lithiated compound **1**^[89] the behavior of these substances in solution was studied by NMR-spectroscopy. In this context the compound **2**, which is

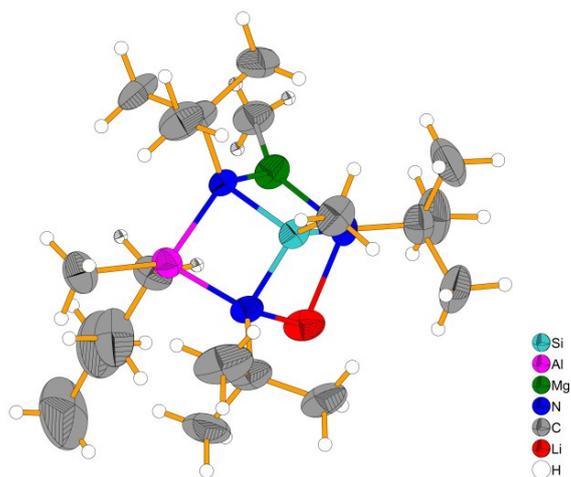


the formal adduct of **XI** and **1**, could be crystalized, analyzed by X-ray diffraction and identified as link between the mentioned compounds. Furthermore, symmetry relations in this group were analyzed and compared to the related sodium containing compound (**X**^[89-90]) especially taking intermolecular interactions in these solids into account. Although **X** and **XI** have the same general formular ($\text{MeSi}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuM})$, $\text{M} = \text{Na}$ or Li) symmetry relations of their crystal structures are not given. In contrast to that the relations between **2** and **X** are surprising at first sight but can be explained by the different coordination environment of the lithium and the sodium atom.

Beyond that, additional spirocyclic compounds of the type $[\text{MeSi}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgX})]_2$ ($\text{X} = \text{OEt}$ (**3**), $\text{X} = \text{Cl}$ (**4**)) were synthesized and characterized. In some cases, the published model of the crystal structure was improved ($\text{X} = \text{Me}$ (**XIII**^[89-90]), $\text{X} = \text{Br}$ (**XIV**^{[96]/5})). In addition, measured NMR-spectra at different temperatures followed by a lineshape-analysis gained the insights into the behavior and dynamic processes of these compound class in solution. Furthermore, the geometry of the Tris(amino)silane-framework was analyzed comprehensively. By comparison main factors, which influence the distortion of the ligand, were identified.



Apart from that, two new compounds containing the triple *N*-deprotonated Tris(amino)silane-ligand (**7** and **8**) were synthesized and analyzed by single crystal X-ray diffraction. The main focus of this work was the synthesis of the first *N*-deprotonated Tris(amino)silane-compound, containing three metal fragments of three neighbored main groups (**7**). This substance is the first of its kind. Based on the results of the crystal structure determination, which was further completed by NMR-spectroscopy, the binding situation of the metal fragments was analyzed by comparison with related structures. Furthermore, the electronical saturation of the Mg-atoms in **8** was investigated. In this compound dimerization, which is needed for filling the coordination sphere of the alkaline earth metal atom in the μ -X-bridged compounds mentioned before, is prevented by steric demand.



8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Experimente wurden unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um die zu synthetisierenden Verbindungen vor Hydrolyse und Oxidation zu schützen. Als Schutzgas wurde zu diesem Zweck Argon verwendet (Argon 5.0, Air Liquide; Fremdgasanteile: $N_2 < 5$ ppm-mol, $O_2 < 2$ ppm-mol, $H_2O < 2$ ppm-mol). Eine Glasvakuumapparatur mit Young-PTFE-Ventilen sowie geeignete Schlenkkolben wurden dazu eingesetzt, den Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss unter Verwendung der Schlenktechnik^[152-153] sicherzustellen. Der Druck konnte innerhalb der Apparatur auf bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar mittels einer zweistufigen Öldrehschieberpumpe gesenkt werden. Für spezielle Zwecke wurde bei benötigtem Hochvakuum (bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) eine Öldiffusionspumpe eingesetzt. Vor Verwendung von Glasgeräten, Teflonschläuchen und Stahlkanülen wurden diese bei 80 °C getrocknet und anschließend nochmal sekuriert. Sofern möglich wurden die Gerätschaften dazu an der Glasvakuumapparatur evakuiert und bei einer Temperatur von 200 °C mithilfe eines Heißluftföhns ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden diese wieder mit Argon geflutet. Dieser Vorgang wurde mindestens zwei weitere Male wiederholt. Auf diese Weise konnten Luft- und Wasserspuren weitestgehend entfernt werden. Sofern die Evakuierung nicht möglich war, wurden die Glasgeräte mit Argon gespült und bei 220 °C ca. 10 Minuten ausgeheizt, um eine trockene Schutzgasatmosphäre zu gewährleisten. Um Flüssigkeiten unter möglichst inerten Bedingungen zugeben oder entnehmen zu können, wurden Spritzen mit geeigneten Kanülen, Septen und Teflonschläuche eingesetzt, welche zuvor ebenfalls durch Spülen mit Inertgas sowie, wenn möglich, durch Aufheizen getrocknet wurden. Der Einsatz einer Inertgasbox (MBraun LABstar mit Argon 5.0) ermöglichte darüber hinaus die Handhabung und Aufbewahrung von oxidations- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffen. Zur Trocknung der verwendeten Lösungsmittel wurde Molekularsieb (4 \AA Carl Roth) eingesetzt. Darüber hinaus wurden diese ausschließlich unter einer Schutzgasatmosphäre geöffnet und gelagert, um einerseits die enthaltene Wassermenge möglichst gering zu halten, andererseits auch die Bildung von Peroxiden zu verhindern.

8.2. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

8.2.1. Chemikalien aus kommerziellen Quellen

Tabelle 50: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel (^[a] vor Verwendung destilliert).

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Bromethan	98 % ^[a]	Acros Organics
Diethylether	≥99,8 %	Honeywell Riedel-de Haën
1,4-Dioxan	99,99 %	Fisher Chemical
Ethylmagnesiumchlorid	Lösung in Diethylether; c = 2,0 mol·l ⁻¹	Sigma-Aldrich
Magnesium	≥99,9 %	Carl Roth GmbH
Methylithium	Lösung in Diethylether; c = 1,6 mol·l ⁻¹	Sigma-Aldrich
Methylmagnesiumbromid	Lösung in Diethylether; c = 3 mol·l ⁻¹	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium	Lösung in <i>n</i> -Hexan; c = 1,6 mol·l ⁻¹	Acros Organics
<i>n</i> -Butyllithium	Lösung in <i>n</i> -Hexan; c = 2,5 mol·l ⁻¹	Acros Organics
<i>n</i> -Pentan	≥99,0 %	Honeywell Riedel-de Haën
<i>tert</i> -Butylamin	98 % ^[a]	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran-d ₈	99,5 %	Eurisotop
Toluol	≥99,8 %	Fisher Chemical
Toluol-d ₈	99,6 %	Sigma-Aldrich
Trichlormethylsilan	99 % ^[a]	Aldrich Chemicals
Trimethylaluminium	Lösung in <i>n</i> -Heptan; c = 2 mol·l ⁻¹	Sigma-Aldrich

8.2.2. Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen

- Diethylmagnesium^[121] (genaue Versuchsbeschreibung in Kapitel 8.4.4.)
- Tris(*tert*-butylamino)methylsilan^[88-90] in Anlehnung an Dissertationsschrift^[89] bzw. Veith *et al.*^[90]
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2-*tert*-butylamino-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutan (**VIII**^[89-90])
- 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2λ⁴-alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexan (**XIV**)^[96]
- 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-butyl-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2λ⁴-alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexan (**6**)^[96]

8.3. Analyseverfahren

8.3.1. NMR-Spektroskopie

Da die synthetisierten Verbindungen in der Regel instabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind, wurde bei der Probenvorbereitung für die Kernresonanzspektroskopie eine Schutzgasatmosphäre gewährleistet. Dazu wurden die Substanzen in ein NMR-Glasröhrchen mit Young-PTFE-Hahn überführt und im Schutzgasgegenstrom die Lösungsmittel über eine geeignete Spritze hinzugegeben. Sämtliche Messungen wurden auf einem Bruker Avance III 600 MHz oder einem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer durchgeführt, wobei die Temperatur auf dem erstgenannten Gerät bis auf 228 K gesenkt werden konnte. Für die Auswertung und Visualisierung der Spektren wurden die Programme MestReNova^[154] sowie Topspin^[125] verwendet.

Tabelle 51: Messfrequenz in Abhängigkeit vom zu detektierenden Kern und dem verwendeten Messgerät.

Kern	Messfrequenz (Bruker Avance III 600 MHz)	Messfrequenz (Bruker Avance III 300 MHz)
¹ H	600,13	300,13
¹³ C	150,90	75,48

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (parts per million). Es wird auf die Zugabe interner Standards wie Tetramethylsilan (TMS) verzichtet, sodass in allen Fällen auf die Signale des Lösungsmittels referenziert wird.

Tabelle 52: Signale der verwendeten Lösungsmittel in Abhängigkeit des Kerns.

Lösungsmittel	¹ H	¹³ C
Tetrahydrofuran-d ₈	THF-d ₇ : 3,58 ppm, 1,73 ppm	THF-d ₈ : 67,57 ppm, 25,37 ppm
Toluol-d ₈	Tol-d ₇ : 7,09 ppm, 7,00 ppm 6,98 ppm, 2,09 ppm	Tol-d ₈ : 137,86 ppm, 129,24 ppm, 128,33 ppm, 125,49 ppm, 20,40 ppm

Die Multiplizitäten der einzelnen Signale werden mit den folgenden Abkürzungen beschrieben:

s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) angegeben.

8.3.2. Schwingungsspektroskopie

Die gezeigten Infrarotspektren wurden mit einem Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer Spektrum Two aufgenommen. Dieses Gerät verfügt über eine ATR-Einheit mit Diamantkristall. Als Strahlenteiler wurde Kaliumbromid (KBr) verwendet, während für den Detektor Lithiumtantalat (LiTaO_3) eingesetzt wurde. Die Spektren werden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 350 cm^{-1} aufgenommen. Da die Probe auf dem Probenträger nicht mit Inertgas vor Oxidation und Hydrolyse geschützt werden kann, wurde die Messung zügig nach der Auftragung gestartet, um die Zersetzung der Substanzen über den Messzeitraum möglichst gering zu halten.

Die Ramanspektren wurden mit einem Bruker Multiram Spektrometer mit Neodym-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd: YAG, 1064 nm Linie) aufgenommen. Die Ausgangsleistung lag bei $\leq 500\text{ mW}$ und der Messbereich bei 4003 cm^{-1} bis 54 cm^{-1} (Auflösung: 4 cm^{-1}). Da die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen entweder in Schraubdeckelgläschen oder verschlossenen Schmelzpunktröhrchen für die Messung vorbereitet wurden, konnte während der Messung stets eine Schutzgasatmosphäre gewährleistet werden.

Für die Beschreibung der Schwingungsbanden und -linien werden die folgenden Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter.

8.3.3. Einkristallstrukturbestimmung

Um die empfindlichen Kristalle möglichst gut vor Oxidation und Hydrolyse zu schützen, werden diese zügig aus dem entsprechenden Gefäß entnommen und auf einen Objektträger mit perfluoriertem Öl überführt. Die Auswahl eines geeigneten Kristalls erfolgt mittels eines Polarisationsmikroskops. In einigen Fällen wird das Öl zuvor noch mit einem kalten Stickstoffstrom gekühlt. Für die Messung werden einerseits ein STOE & Cie IPDS 2T sowie ein Bruker APEX II CCD mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$), andererseits ein Rigaku XtaLAB Synergy S mit Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$) verwendet. Die Messungen werden bei 173 K durchgeführt. Für die Aufnahme und Verarbeitung der Messdaten werden je nach Gerät die Programme X-Area^[155], APEX2^[156] und CrysAlis^{Pro}^[157] eingesetzt. Absorptionskorrekturen werden in allen Fällen semi-empirisch (multi-Scan) durchgeführt, wobei Datensätze, die mit dem STOE & Cie IPDS 2T aufgenommen werden, mit dem Programm XPREP^[158] von Absorptionseffekten bereinigt werden können, während im Falle des Bruker APEX II CCD das Programm APEX2^[156] genutzt wird. Durch die Verwendung der Software CrysAlis^{Pro}^[157] können Datensätze des Rigaku-Einkristalldiffraktometers ebenfalls absorptionskorrigiert werden. Die Strukturlösung erfolgt unter Verwendung Direkter Methoden mit dem Programmpaket SHELX-2018^[159-162], eingebunden in die graphische Oberfläche ShelXle^[163]. Während bei dem Großteil der Verbindungen die Kristallstrukturverfeinerung durch die Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate mithilfe der oben genannten Software in mehreren Zyklen erfolgt, wird bei den Verbindungen **XI**^[96] und **XIII**^[89-90] zur genaueren Bestimmung und Verfeinerung der Wasserstoffatmosphären im Anschluss

das Programm OLEX2^[105-107] unter Verwendung der implementierten Software NoSpherA2^[104] eingesetzt. Die dafür benötigte Berechnung der Wellenfunktionen erfolgt durch das Programm ORCA^[102-103]. Während Wasserstoffatompositionen von *tert*-Butyl oder Methylgruppen in der Regel unter Verwendung des Reitermodells verfeinert werden, können in einzelnen Fällen die Lagen weiterer struktureller Wasserstoffatome, die unter anderem an intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt sind, ohne *restraints* verfeinert werden. In allen Fällen werden für Methylgruppen die U_{iso} - auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte des dazugehörigen Mutteratoms gesetzt. Dieser Wert wird für Wasserstoffatome, die an ein Sauerstoffatom gebunden sind oder zu einer Methyleinheit gehören, auf 1,2 gesetzt. Zur Idealisierung der Auslenkungsparameter einzelner Atome bzw. der Atomabstände werden *restraints* verwendet. In seltenen Fällen müssen *constraints* eingesetzt werden, um Auslenkungsparameter zu idealisieren. Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgt in der Regel mithilfe des Programms Diamond^[164], wobei in Ausnahmefällen, um einzelne Kristallstrukturen parallel zu visualisieren bzw. übereinander zu legen, das Programm Mercury^[132] eingesetzt wird. Eine detaillierte Beschreibung der Strukturverfeinerung ist den jeweiligen Kapiteln im Anhang zu entnehmen.

8.4. Synthesevorschriften

8.4.1. Synthese und Isolierung des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XI**)

1,74 g ($M = 315,56$ g/mol, 5,51 mmol) der Aluminiumverbindung (**VIII**^[89-90]) werden in 35 ml Toluol gelöst, auf -45 °C gekühlt und mit 3,5 ml (5,6 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexanfraktion ($c = 1,6$ mol \cdot l⁻¹) versetzt. Im Anschluss wird für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt bevor langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Im Zuge dessen bildet sich ein farbloser feiner Feststoff in dem Kolben. Die Mutterlauge wird mithilfe eines Teflonschlauchs abdekantiert und der erhaltene Feststoff zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen. Reste des Lösungsmittels werden *in vacuo* entfernt, wobei 0,893 g des feinen farblosen Pulvers erhalten werden können. Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums des Rohprodukts in deuteriertem Tetrahydrofuran deutet auf die Anwesenheit beider Lithierungsstufen von **VIII** hin (s. Abbildung 19). Zur Isolierung von **XI** wird das farblose Rohprodukt in ein Reagenzglas überführt, mit 20 ml *n*-Pentan versetzt und für 10 Minuten stark aufgerührt. Nach der Sedimentation kann die Mutterlauge abgenommen werden. Dieses Verfahren wird nochmal wiederholt wobei diesmal nur 5 Minuten gerührt wird. Im Anschluss werden beide Fraktionen vereinigt und das Lösungsmittel erneut *in vacuo* entfernt. An der Kolbenwand scheidet sich eine dünne Schicht eines farblosen bis leicht gelblichen Feststoffs ab, welcher in deuteriertem Tetrahydrofuran aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt wird. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse deutet auf die nahezu selektive Abtrennung von **XI**^[96] hin.

Summenformel: C₁₅H₃₇AlLiN₃Si

Molare Masse: 321,49 g/mol

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR (600,13 MHz, THF-d₈, ppm): $\delta = 1,25$ (s, 9H; NHC(CH₃)₃), 1,11 (s, 18H; NC(CH₃)₃), 0,19 (s, 1H; NH), $-0,12$ (s, 3H; SiCH₃), $-1,12$ (s, 3H; AlCH₃), $-1,15$ (s, 3H; AlCH₃).

8.4.2. Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (**I**)

In einem 25 ml Einhalskolben werden 0,84 g ($M = 315,56$ g/mol, 2,7 mmol) der Aluminiumverbindung **VIII**^[89-90] in 10 ml Toluol gelöst und auf -30 °C gekühlt. Die Lösung bleibt auch bei dieser Temperatur weiterhin klar. Anschließend werden ebenfalls bei -30 °C 4,2 ml (6,7 mmol) einer 1,6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan hinzugegeben, wobei zügig farbloser Feststoff ausfällt. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mutterlauge wird abgenommen, der permuttartig schimmernde Feststoff zweimal mit je 6 ml *n*-Pentan gewaschen und im Anschluss *in vacuo* ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Das Pulver wird NMR-spektroskopisch untersucht. Für ein Röntgenbeugungsexperiment geeignete, plättchenförmige Einkristalle können durch eine Umkristallisation aus Toluol in einer abgeschmolzenen Ampulle erhalten werden. Dazu werden

ca. 17 mg des farblosen Pulvers in 4 ml Toluol suspendiert, auf 100 °C aufgeheizt und mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1,5 °C/h langsam wieder auf Raumtemperatur gebracht.

Summenformel: C₁₅H₃₆AlLi₂N₃Si

Molare Masse: 327,42 g/mol

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR (600,13 MHz, THF-d₈, ppm): δ = 1,17 (s, 27H; NC(CH₃)₃), 0,52 (s, 3H; SiCH₃), -0,85 (s, 3H; AlCH₃), -1,11 (s, 3H; AlCH₃).

IR-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 3678 (vw, sh), 2948 (vs), 2867 (m), 1465 (w), 1375 (w), 1357 (m), 1249 (w), 1221 (m), 1198 (vs), 1119 (m), 1077 (m), 1059 (m), 1027 (s), 1017 (s), 953 (vw), 891 (vw), 818 (m), 801 (s), 772 (s), 767 (s), 711 (s), 650 (m), 580 (m), 512 (m), 471 (m), 406 (w), 388 (w), 373 (w), 363 (w), 353 (w).

Raman-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 2950 (vs), 2901 (vs), 2812 (w), 2764 (vw), 2700 (vw), 1466 (s), 1442 (s), 1358 (vw), 1209 (s), 1120 (w), 1077 (vw), 1024 (vw), 897 (s), 805 (m), 776 (w), 647 (w), 544 (s), 477 (w), 399 (m), 327 (w), 248 (s), 211 (m), 120 (m), 76 (s).

8.4.3. Synthese von 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2λ⁴-alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexan — 1,3,5-Tri-tert-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2λ⁴-alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (1/1) (2)

In einem 25 ml Einhalskolben werden 1,08 g (M = 315,56 g/mol, 3,42 mmol) VIII^[89-90] in 15 ml Toluol gelöst und auf -30 °C gekühlt. Im Anschluss werden 1,4 ml (2,2 mmol) einer 1,6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan hinzugegeben und 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Im Zuge dessen fällt nach 15 Minuten farbloser, perlmuttartig schimmernder Feststoff aus. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird gewartet, bis der Feststoff sich am Boden des Kolbens absetzt. Die überstehende Lösung wird im Anschluss abgenommen, der farblose Feststoff zweimal mit 6 ml *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts kann ein Verhältnis der beiden Lithiierungsstufen (XI^[89-90]:I^[96]) von etwa 6:1 bestimmt werden (s. Abbildung 105). Um Einkristalle von 2 zu erhalten, werden 19 mg des Rohprodukts in 3,5 ml Toluol suspendiert und in eine Ampulle abgeschmolzen. Diese wird auf 100 °C erhitzt und mit 1,5 °C/h langsam wieder auf Raumtemperatur gebracht.

Summenformel: C₃₀H₇₃Al₂Li₃N₆Si₂

Molare Masse: 628,91 g/mol

8.4.4. Synthese von Diethylmagnesium

Die Synthese des Diethylmagnesiums erfolgt in Anlehnung an Strohmeier und Seifert^[121]. Zur Herstellung des Ethylmagnesiumbromids in Diethylether werden 1,229 g ($M = 24,305 \text{ g/mol}$, 50,57 mmol) Magnesiumspäne in einen 100 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter in 17,5 ml trockenem Diethylether suspendiert. Anschließend werden 5,51 g ($M = 108,97 \text{ g/mol}$, 50,6 mmol) Bromethan in 20 ml getrocknetem Diethylether gelöst und 1,5 ml dieser Lösung zu den Magnesiumspänen über den Tropftrichter hinzugegeben, wobei die Reaktion unter Wärmeentwicklung und Trübung einsetzt. Die restliche Lösung wird so langsam hinzugegeben, dass der Ether gelinde siedet, wobei die letzten 0,5 ml zügig hinzugegeben werden, um die Reaktion nochmal zu beschleunigen. Sobald kein Ether mehr an der Glaswand kondensiert wird nochmals kurz mit einem Heißluftföhn zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wird nun für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine weitere Eintrübung sowie gräuliche Färbung zu beobachten ist. Da noch geringe Mengen des Magnesiums vorhanden sind, wird gewartet, bis diese sedimentieren und die überstehende Lösung in einen weiteren Tropftrichter überführt, welcher ebenfalls an einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler angesetzt ist. In dieser Apparatur werden 100 ml des trockenen Diethylethers sowie 20 ml trockenes 1,4-Dioxan zum Rückfluss erhitzt und die Grignard-Lösung langsam in das siedende Gemisch eingetropft. Dabei ist die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Nach der Zugabe wird für weitere 4,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension wird der Dreihalskolben verschlossen und bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei der enthaltene Feststoff sich am Boden sammelt, sodass die überstehende Lösung mittels eines Teflonschlauchs und Argonüberdruck weitestgehend abgetrennt werden kann. Zur Isolierung des Diethylmagnesiums wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das 1,4-Dioxan des Ethylmagnesium-Dioxanats bei einer Badtemperatur von 130 °C im Hochvakuum (ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) für 1,5 Stunden abgespalten. Die Überprüfung der Reaktion erfolgt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 108).

Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Mg}$

Molare Masse: 82,43 g/mol

NMR-Spektroskopie

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, C_6D_6 , ppm/ OEt_2): $\delta = 1,60$ (t, 6H, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8,2 \text{ Hz}$; MgCH_2CH_3), $-0,235$ (q, 4H, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8,2 \text{ Hz}$; MgCH_2CH_3).

8.4.5. Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (3)

In einem 25 ml Einhalskolben werden 113,9 mg Diethylmagnesium^[121] ($M = 82,43 \text{ g/mol}$, 1,382 mmol) eingewogen und in 7 ml Toluol suspendiert. Es wird für ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur langsam gerührt, um die Partikel möglichst fein zu verteilen und kleine Brocken zu zerkleinern. Zu der Suspension werden im Anschluss bei Raumtemperatur 1,03 g ($M = 315,56 \text{ g/mol}$, 3,26 mmol) der Aluminiumverbindung **VIII**^[89-90] hinzugegeben. Nach einer halben Stunde ist die Suspension vollständig

aufgeklart und eine farblose bis leicht gelbliche Lösung wird erhalten. Diese wird für 5 Stunden weiter bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 3 Tage bei 7 °C im Kühlschrank gelagert. Anschließend wird der Kolben bei -20 °C in das Gefrierfach gestellt. Nach fünf Tagen wird die Lösung *in vacuo* auf 4/5 eingengt und wieder in das Gefrierfach gestellt. Nach ca. 4 Wochen bilden sich 29 mg farblose, kristalline Plättchen. Die Mutterlauge wird abgenommen und die Kristalle *in vacuo* getrocknet. Die abgenommene Lösung wird nochmals auf 2/3 eingengt und anschließend im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt. Nach ca. 24 Stunden bildet sich erneut farbloser Feststoff. Durch leichtes Erwärmen und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur können im Anschluss 72 mg farblose Kristalle, welche für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment geeignet sind, erhalten werden. Die Reaktion mit Sauerstoff hat zu einem unbekanntem Zeitpunkt stattgefunden und war in diesem Maße nicht beabsichtigt.

Summenformel: C₁₇H₄₂AlMgN₃OSi

Molar Masse: 383,91 g/mol

Ausbeute: 19 % (0,101 g = 0,263 mmol) d. Th. bezogen auf 1,382 mmol Diethylmagnesium^[121]

NMR-Spektroskopie (Angabe der Integrale für monomere Moleküleinheit)

¹H-NMR (600,13 MHz, Tol-d₈, ppm): δ = 4,15 (s (br), 2H; OCH₂CH₃, Isomere von **A** und **B**), 1,84 (s, 1H; NH, Isomere von **B**), 1,80 (s, 1H; NH, Isomere von **A**), 1,32 (s, 18H; NC(CH₃)₃, Isomere von **A**), 1,31 (s, 18H; NC(CH₃)₃, Isomere von **B**), 1,27 (s (br), 3H; OCH₂CH₃, Isomere von **A** und **B**), 1,15 (s, 9H; NHC(CH₃)₃, Isomere von **A**), 1,14 (s, 9H; NHC(CH₃)₃, Isomere von **B**), 0,62 (s, 3H; SiCH₃, Isomere von **A**), 0,60 (s, 3H; SiCH₃, Isomere von **B**), -0,20 (s, 3H; AlCH₃, Isomere von **B**), -0,21 (s, 3H; AlCH₃, Isomere von **A**), -0,33 (s, 3H; AlCH₃, Isomere von **A**), -0,33 (s, 3H; AlCH₃, Isomere von **B**).

¹³C{¹H}-NMR (150,91 MHz, Tol-d₈, ppm): δ = 60,72 (s, OCH₂CH₃ Isomere von **B**), 58,49 (s, OCH₂CH₃ Isomere von **A**), 51,91 (s, NHC(CH₃)₃ Isomere von **A**), 51,19 (s, NC(CH₃)₃ Isomere von **A**), 35,52 (s, NC(CH₃)₃ Isomere von **A**), 33,86 (s, NHC(CH₃)₃ Isomere von **B**), 33,51 (s, NHC(CH₃)₃ Isomere von **A**), 33,23 (s, NC(CH₃)₃ Isomere von **B**), 21,64 (s, OCH₂CH₃ Isomere von **A**), 20,93 (s, OCH₂CH₃ Isomere von **B**), 5,81 (s, SiCH₃ Isomere von **A**).

IR-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 3666 (vw), 3295 (vw), 2959 (vs), 2927 (s), 2910 (s), 2862 (s), 2816 (w), 1468 (w), 1392 (w), 1375 (m), 1364 (m), 1357 (m), 1257 (m), 1229 (m), 1185 (s), 1102 (s), 1060 (m), 1026 (m), 1013 (s), 951 (m), 920 (vw), 885 (vw), 843 (s), 818 (s), 792 (m), 780 (m), 762 (vw), 753 (w), 731 (m), 694 (m), 675 (m), 650 (m), 635 (m), 591(w), 577 (w), 550(w), 523 (w), 490 (m), 473 (w), 435 (vw), 405 (vw), 371 (vw), 359 (vw).

Raman-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 3295 (vw), 2971 (s), 2909 (vs), 2817 (w), 2715 (vw), 1148 (m), 1355 (vw), 1304 (vw), 1215 (m), 2287 (w), 1104 (vw), 1065 (vw), 1028 (vw), 905 (m), 844 (vw), 820 (vw), 796 (m), 763 (w), 733 (vw), 641 (w), 587 (vw), 551 (w), 524 (m), 435 (w), 391 (w), 326 (m), 258 (m), 216 (w), 173 (w), 132 (m), 95 (m), 78 (m).

8.4.6. *Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-2,2,4,6-tetramethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (XIII)*

2,000 g des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (XIV^[96]) (M = 418,76 g/mol, 4,776 mmol) werden in 150 ml Toluol suspendiert und mithilfe eines Ethanol-/Stickstoffbads auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 3,0 ml (4,8 mmol) einer Methyllithium Lösung in Diethylether ($c = 1,6\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) hinzuge tropft. Es wird für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, wobei die Suspension etwas aufklart. Im Anschluss wird für 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt, woraufhin die Trübung weiter zunimmt. Es wird gewartet, bis sich der Feststoff am Boden des Kolbens absetzt. Anschließend wird die darüber befindliche, klare Lösung abgenommen. Der Feststoff wird nochmals mit 40 ml Toluol gewaschen und die Lösungen vereinigt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, wobei ein farbloser Feststoff im Kolben verbleibt. Ein Teil dieses Feststoffs wird in einer abgeschmolzenen Ampulle bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert. An der kühlen Gefäßwand bilden sich sehr wenige kleine, plättchenförmige, farblose Kristalle.

Summenformel: C₁₆H₄₀AlMgN₃Si

Molare Masse: 353,89 g/mol

NMR-Spektroskopie (Angabe der Integrale für monomere Moleküleinheit)

¹H-NMR (600,13 MHz, Tol-d₈, ppm): $\delta = 1,43$ (s, 1H; NH), 1,18 (s, 18H; NC(CH₃)₃), 1,04 (s, 9H; NHC(CH₃)₃), 0,53 (s, 3H; SiCH₃), $-0,30$ (s, 3H; AlCH₃), $-0,40$ (s, 3H; AlCH₃), $-0,75$ (s, 3H; MgCH₃).

¹³C{¹H}NMR (150,91 MHz, Tol-d₈, ppm): $\delta = 51,00$ (s, NC(CH₃)₃), 47,55 (s, NHC(CH₃)₃), 35,24 (s, NC(CH₃)₃), 32,36 (s, NHC(CH₃)₃), 6,29 (s, SiCH₃).

8.4.7. *Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-6-chlorido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (4)*

1,42 g der Aluminiumverbindung VIII^[89-90] (M = 315,56 g/mol, 4,50 mmol) werden in 37 ml Toluol gelöst und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 2,25 ml einer Ethylmagnesiumchlorid-Lösung in Diethylether ($c = 2\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 4,50 mmol) hinzuge tropft und für 20 Minuten weiter bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgefäß langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich langsam ein farbloser Niederschlag bildet und die bräunliche Färbung, welche durch das Ethylmagnesiumchlorid in Diethylether hervorgerufen wird, etwas blasser wird. Die Suspension wird eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Der Feststoff geht im Zuge dessen wieder in Lösung. Die Reaktionslösung wird langsam im Ölbad auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich farblose plättchen- und stäbchenförmige Kristalle in dem Reaktionsgefäß bilden, welche für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment geeignet sind. Die Mutterlauge wird im Anschluss abgenommen und die Kristalle nochmals mit 3 ml Toluol gewaschen.

Summenformel: C₁₅H₃₇AlClMgN₃Si

Molare Masse: 374,30 g/mol

Ausbeute: 58 % (0,97 g = 2,6 mmol) d. Th. bezogen auf 4,50 mmol der Verbindung **VIII**^[89-90]

NMR-Spektroskopie (Angabe der Integrale für monomere Moleküleinheit)

¹H-NMR (600,13 MHz, Tol-d₈, ppm): δ = 2,01 (s, 1H; NH), 1,30 (s, 18H; NC(CH₃)₃), 1,20 (s, 9H; NHC(CH₃)₃), 0,54 (s, 3H; SiCH₃), -0,12 (s, 3H; AlCH₃), -0,23 (s, 3H; AlCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150,91 MHz, Tol-d₈, ppm): δ = 52,30 (s, NHC(CH₃)₃), 51,29 (s, NC(CH₃)₃), 35,28 (s, NC(CH₃)₃), 33,37 (s, NHC(CH₃)₃), 5,31 (s, SiCH₃).

IR-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 3288 (vw), 2957 (vs), 2869 (m), 1562 (vw), 1467 (w), 1391 (w), 1374 (m), 1359 (s), 1257 (m), 1229 (s), 1186 (vs), 1105 (s), 1026 (s), 1013 (s), 948 (m), 921 (w), 844 (s), 824 (s), 783 (s), 758 (s), 737 (s), 694 (s), 678 (s), 658 (s), 638 (s), 589 (m), 549 (w), 511 (w), 486 (w), 399 (m), 384 (w), 366 (w), 358 (w).

Raman-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 3289 (vw), 2963 (s), 2941 (s), 2910 (vs), 2820 (w), 2724 (vw), 2715 (vw), 2699 (vw), 1469 (m), 1445 (m), 1415 (w), 1361 (vw), 1257 (vw), 1227 (m), 1188 (w), 1107 (vw), 1027 (vw), 949 (vw), 911(m), 846 (vw), 830 (vw), 795 (w), 784 (m), 765 (vw), 742 (vw), 660 (w), 643 (m), 550 (w), 525 (s), 426 (m), 405 (m), 390 (m), 326 (m), 253 (s), 224 (m), 170 (s), 136 (m), 113 (m), 88 (s).

8.4.8. Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2λ⁴-alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XIV**) bzw. des Mischkristalls **5**

Die Verbindung **XIV**^[96] wird in Anlehnung an die in eigenen vorangegangenen Arbeiten angegebene Vorschrift synthetisiert, sodass im Folgenden ausschließlich Arbeitsvorgänge zur Kristallisation ergänzt werden, die zur Bildung des mischkristallinen Materials **5** führen.

Das nach der Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit Methylmagnesiumbromid in Diethylether erhaltene, farblose Pulver wird in eine Glasampulle abgeschmolzen und für 72 Stunden bei 130 °C unter teilweiser dismutativer Umwandlung und Bildung von **5** sublimiert.

8.4.9. Synthese des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-6-butyl-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2λ⁴-alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**6**)

Bei der Synthese der Verbindung **6** handelt es sich um eine in eigenen Arbeiten^[96] aufgeführte Umsetzung, welche im Folgenden nochmals aufgegriffen wird:

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,52 g (M = 418,76 g/mol, 1,2 mmol) der Verbindung **XIV**^[96] eingewogen und in 40 ml Toluol suspendiert. Anschließend wird mit einem Ethanol-/Stickstoffbad auf

−40 °C gekühlt und 0,55 ml (1,4 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung ($c = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in *n*-Hexan vorsichtig hinzutropft. Die Suspension wird nach der Zugabe etwas klarer. Es wird noch weitere 30 Minuten bei der oben genannten Temperatur gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Entstehung von weiterem farblosen Feststoff zu beobachten ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{AlMgN}_3\text{Si}$

Molare Masse: 395,97 g/mol

NMR-Spektroskopie (Angabe der Integrale für monomere Moleküleinheit)

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, Tol- d_8/n -Hexan, ppm): $\delta = 1,18$ (s, 18H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,03 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0,52 (s, 3H; SiCH_3), 0,07 (m, 2H, $\text{MgCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), −0,29 (s, 3H; AlCH_3), −0,39 (s, 3H; AlCH_3).

8.4.10. Synthese des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4-magnesia-7-lithia-tricyclo[3.1.1.0 3,6]heptans (7)

Bei der Synthese der Verbindung 7 handelt es sich um eine in eigenen Vorarbeiten^[96] aufgeführte Umsetzung, welche im Folgenden nochmals aufgegriffen wird:

Der Ansatz aus 8.4.9. wird auf −35 °C gekühlt und anschließend werden 0,50 ml (1,3 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan ($c = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) hinzutropft. Nach der Zugabe wird 20 Minuten weiter gekühlt. Dabei bildet sich eine schlecht zu rührende, zähe Masse, welche stark an dem Rührkern haftet. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich wieder Feststoff bzw. eine rührfähige Suspension bildet. Es wird weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor eine Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der über dem Feststoff befindlichen Lösung erfolgt. Ein Teil der über dem Feststoff befindlichen Lösung wird in ein anderes Schlenkrohr überführt. Aus diesem Gefäß werden 3 ml entnommen, über einen Spritzenfilter filtriert und im Anschluss in einem weiteren Gefäß gesammelt, welches erst drei Tage im Kühlschrank und dann im Gefrierfach bei ca. −20 °C aufbewahrt wird. Im Laufe von ca. 8 Monaten bilden sich etwa 70 mg farbloser verwachsener Kristalle, die dennoch für ein Röntgenbeugungsexperiment geeignet sind.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{AlLiMgN}_3\text{Si}$

Molare Masse: 401,90 g/mol

Ausbeute: 15 % (70 mg = 0,17 mmol) d. Th. bezogen auf 0,62 mmol der Verbindung XIV^[96]

NMR-Spektroskopie

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, Tol- d_8 , ppm): $\delta = -0,25$ (s, 3H; AlCH_3), −0,28 bis −0,44 (m, 4H; $\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), −0,71 (s, 3H; MgCH_3), weitere Signale können aufgrund von Überlagerungen nicht eindeutig zugeordnet werden.

IR-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3644 (br, vw), 2958 (vs), 2927 (s), 2867 (m), 2735 (vw), 1463 (vw), 1376 (vw), 1358 (m), 1308 (w), 1221 (vs), 1191 (vs), 1125 (m), 1045 (m), 1028 (m), 997 (s), 984 (s), 803 (s), 772 (m), 757 (m), 710 (m), 681 (m), 638 (m), 588 (w), 564 (w), 521 (w), 407 (vw), 374 (vw), 360 (vw), 352 (vw).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 2956 (vs), 2902 (vs), 2704 (vw), 1467 (m), 1441 (m), 1218 (m), 999 (w), 902 (w), 874 (vw), 810 (w), 774 (vw), 642 (m), 519 (w), 410 (w), 329 (s), 256 (m), 76 (s).

8.4.11. Umsetzung des 1,3,5-Tri-tert-butyl-5-hydro-6-butyl-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**6**) mit Natriumhydrid

Zu einer Lösung aus 3,75 mmol von **6**, welche analog zu 8.4.9. synthetisiert wird, in 60 ml Toluol werden 75 mg ($M = 23,99$ g/mol, 3,1 mmol) Natriumhydrid, suspendiert in 20 ml Toluol, gegeben. Anschließend wird 1 ml Diethylether hinzugefügt. Die Suspension wird für 17 Stunden mit mehreren Unterbrechungen zum Rückfluss erhitzt, bevor eine Reaktionskontrolle durch eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung durchgeführt wird.

8.4.12. Synthese von $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}(\text{OEt}_2)_6]^{x+} [\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ (**8**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,58 g ($M = 315,56$ g/mol, 1,8 mmol) der Aluminiumverbindung **VIII**^[89-90] in 15 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt, wobei es sich bei dieser Temperatur weiterhin um eine farblose Lösung handelt. Anschließend werden 1,27 ml (3,81 mmol) einer Methylmagnesiumbromid-Lösung in Diethylether ($c = 3$ mol·l⁻¹) hinzugegeben. Es wird für 30 Minuten bei der oben genannten Temperatur gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach ca. einer Stunde fällt farbloser bis leicht beiger Feststoff aus der Lösung aus. Es wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss etwa 0,5 ml der überstehenden Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, wobei ein farbloser Feststoff in dem NMR-Röhrchen verbleibt. Da sich der Feststoff nicht in 0,6 ml deuteriertem Toluol löst, werden ca. 0,3 ml Diethylether hinzugegeben, woraufhin der Feststoff zügig in Lösung geht. Es wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Nach der Messung sind in dem Röhrchen farblose, kristalline Plättchen und Stäbchen zu beobachten, welche für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment geeignet sind. Die Kontamination mit Spuren von Wasser und Sauerstoff kann nicht ausgeschlossen werden, da das NMR-Röhrchen vor der Durchführung der Kristallstrukturbestimmung zerbrach.

Summenformel: $\text{C}_{39}\text{H}_{96,66}\text{AlBr}_{6,66}\text{Mg}_5\text{N}_3\text{O}_7\text{Si}$

Molare Masse: 1428,93 g/mol

NMR-Spektroskopie

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, Tol- d_8 , ppm): $\delta = 1,41$ (s, 18H; $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1,39 (s, 9H; $\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 0,75 (s, 3H; SiCH_3), -0,40 (s, 3H; AlCH_3), -0,48 (s, 3H; AlCH_3).

9. Literaturverzeichnis

- [1] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [3] C. Janiak, *Organometallchemie in Riedel - Moderne Anorganische Chemie*, (Hrsg.: H.-J. Meyer), 5. Aufl., Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Boston, **2018**.
- [4] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse* 2. Aufl., Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [5] D. J. Gallagher, S. Wu, N. A. Nikolic, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8148-8154.
- [6] D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 67-69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 69-71.
- [7] D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457-1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422-1424.
- [8] P. Knochel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1486-1488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1459-1461.
- [9] S. Bywater, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 287-316.
- [10] R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 3139-3176.
- [11] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320-3334.
- [12] G. D. Graham, D. S. Myrnyck, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4572-4578.
- [13] H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 172-176.
- [14] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322-1324.
- [15] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [16] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598-1605.
- [17] L. Ackermann, A. Althammer, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 74-83.
- [18] E. Pietrasiak, E. Lee, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2799-2813.
- [19] J. Brzeski, S. Freza, M. Czapla, P. Skurski, *J. Phys. Chem A* **2021**, *125*, 2334-2343.
- [20] W. Schlenk, W. Schlenk jun., *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1929**, *62*, 920-924.
- [21] R. M. Peltzer, O. Eisenstein, A. Nova, M. Cascella, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4226-4237.
- [22] J. Tammiku-Taul, P. Burk, A. Tuulmets, *J. Phys. Chem A* **2004**, *108*, 133-139.
- [23] F. W. Walker, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3845-3850.
- [24] J. Toney, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **1967**, 1168-1169.
- [25] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 5-20.

- [26] C. Stuhl, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12546-12552.
- [27] T. Y. Her, C. C. Chang, L. K. Liu, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2291-2294.
- [28] P. J. Quinlivan, D. G. Shlian, E. Amemiya, G. Parkin, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 9139-9151.
- [29] P. J. Bailey, C. M. E. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1655-1661.
- [30] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7120-7121.
- [31] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 559-562.
- [32] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 563-566.
- [33] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 823-827.
- [34] M. Brighi, F. Murgia, Z. Łodziana, R. Černý, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 5813-5823.
- [35] W. N. Lipscomb, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1959**, 1, 117-156.
- [36] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 3489-3493.
- [37] P. Melichar, D. Hnyk, J. Fanfrlík, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 4666-4675.
- [38] S. P. Thomas, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1928-1930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1896-1898.
- [39] T.-T. Gao, W.-W. Zhang, X. Sun, H.-X. Lu, B.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4670-4677.
- [40] S. Park, *ChemCatChem* **2020**, 12, 3170-3185.
- [41] S. Rej, A. Das, T. K. Panda, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 4818-4840.
- [42] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162-5183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5010-5030.
- [43] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 289-327.
- [44] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry, 4. Aufl.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2003**.
- [45] G. B. Buckton, W. Odling, *Proc. R. Soc. London* **1865**, 14, 19-21.
- [46] P. H. Lewis, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 986-992.
- [47] J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 911-912.
- [48] G. S. McGrady, J. F. C. Turner, R. M. Ibberson, M. Prager, *Organometallics* **2000**, 19, 4398-4401.
- [49] Y. S. Hiraoka, M. Mashita, *J. Cryst. Growth* **1994**, 145, 473-477.
- [50] D. Berthomieu, Y. Bacquet, L. Pedocchi, A. Goursot, *J. Phys. Chem A* **1998**, 102, 7821-7827.
- [51] B. G. Willis, K. F. Jensen, *J. Phys. Chem A* **1998**, 102, 2613-2623.
- [52] H.-G. Stammer, S. Blomeyer, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 14021-14026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13816-13820.
- [53] Y. Yuan, R. Zuo, Z. Zhang, K. Mao, L. Tang, J. Liu, Z. Li, *Comput. Theor. Chem.* **2018**, 1139, 77-81.
- [54] K.-Y. Akiba, *Organo Main Group Chemistry, 1. Aufl.*, John Wiley Sons, Inc., Hooken, New Jersey, (simultaneously in Canada), **2011**.
- [55] A. Burawoy, *Nature* **1945**, 155, 269.

- [56] K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 2204-2209.
- [57] S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 16-17.
- [58] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Soc.* **1946**, 139-143.
- [59] M. J. S. Dewar, D. B. Patterson, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 544-544.
- [60] S. Albert, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 722-725.
- [61] G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 571, 167-201.
- [62] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3726-3731.
- [63] T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 209-213.
- [64] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2538-2543.
- [65] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7-22.
- [66] M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 287-288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 263-264.
- [67] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1375-1381.
- [68] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1600-1615.
- [69] F. Töllner, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, **1985**.
- [70] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 315-333.
- [71] C. Bessenbacher, W. Kaim, *K. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 469-470.
- [72] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **2000**, 55, 352-360.
- [73] N. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [74] V. Breuers, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [75] V. Breuers, C. W. Lehmann, W. Frank, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4596-4606.
- [76] H. Gün, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [77] H. Gün, C. Mettlach née Casel, W. Frank, *Z. Naturforsch. B* **2017**, 72, 873-882.
- [78] W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 494-495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 478-479.
- [79] M. Veith, K. C. Kumara Swamy, V. Huch, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 103, 25-37.
- [80] R. A. Jones, M. H. Seeberger, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 1-2.
- [81] M. Veith, E. Werle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 609, 19-28.
- [82] W. Frank, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, **1985**.
- [83] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 273-294.
- [84] H. Bürger, D. Beiersdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 111-118.
- [85] D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 343-351.
- [86] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 317-332.

- [87] D. Buhl, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [88] L. Transjö, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 35-39.
- [89] A. Spaniol, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1988**.
- [90] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625-2635.
- [91] R. P. Schloots, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.
- [92] E. Weiss, G. Sauermann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 74-85.
- [93] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629-1634.
- [94] J. L. Wardell, Group I: The Alkali and Coinage Metals in *Organometallic Chemistry*, (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone), *13. Aufl.*, The Royal Society of Chemistry, London, **1985**.
- [95] E. Weiss, G. Sauermann, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 1-7.
- [96] R. P. Schloots, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.
- [97] H. Günther, *NMR-Spektroskopie - Eine Einführung in die Protonenresonanz-Spektroskopie und ihre Anwendungen in der Chemie*, *2. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**.
- [98] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Hesse-Meier-Zeeh - Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, *9. Aufl.*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, New York, **2016**.
- [99] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [100] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1396.
- [101] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [102] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78.
- [103] F. Neese, *ORCA Version 5.0.3*, Mühlheim a.d. Ruhr, **2022**.
- [104] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer, F. White, B. Grundkötter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann, S. Grabowsky, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1675-1692.
- [105] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [106] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 59-75.
- [107] OlexSys Ltd., *Olex2 Version 1.5 alpha*, Durham, **2022**.
- [108] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197-205.
- [109] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265-268.
- [110] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291-299.
- [111] I. D. Brown, The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding in *Structure and bonding in crystals*, (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), *2. Aufl.*, Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, **1981**.
- [112] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganischen Chemie - Band 1 Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, *103. Aufl.*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Boston, **2017**.
- [113] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Mueller, *Organometallics* **1985**, *4*, 1624-1632.

- [114] R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 872-875.
- [115] J. F. Ross, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 503-510.
- [116] O. Tai, R. Hopson, P. G. Williard, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3966-3969.
- [117] H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130-7178.
- [118] G. Barozzino-Consiglio, M. Rouen, H. Oulyadi, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14219-14228.
- [119] W. Bauer, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*.
- [120] H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1242-1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212-1220.
- [121] W. Strohmeier, F. Seifert, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2356-2357.
- [122] T. Y. Her, C. C. Chang, G. H. Lee, S. M. Peng, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 99-104.
- [123] R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 748-757.
- [124] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Aufl.*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2005**.
- [125] Bruker Biospin GmbH, *Topspin Version 3.6.4*, Rheinstetten, **2021**.
- [126] H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5014-5016.
- [127] J. e. Huheey, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284-3291.
- [128] A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 3088-3097.
- [129] P. A. Renes, C. H. MacGillavry, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1945**, *64*, 275-283.
- [130] R. W. Berg, F. W. Poulsen, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 442-448.
- [131] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [132] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.
- [133] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872-879.
- [134] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.
- [135] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679-2681.
- [136] A. Poater, F. Ragone, R. Mariz, R. Dorta, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14348-14353.
- [137] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [138] H. Reich. "Hans Reich's Collection. NMR Spectroscopy", zu finden unter <https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?page=05-hmr-15-aabb/>, **2020**, zuletzt zugegriffen am 16.02.2023.
- [139] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337-1345.

- [140] Gerd Ballmann, Holger Elsen, S. Harder, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5883-15888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5736-15741.
- [141] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *Organometallics* **2001**, *20*, 798-801.
- [142] W. Zhang, J.-P. Hu, X.-F. Ding, Y.-J. Wu, Z.-W. Ye, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1185-1187.
- [143] B. Werner, T. Kräter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 346-358.
- [144] D. Loos, K. Eichkorn, J. Magull, R. Ahlrichs, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1582-1588.
- [145] J. K. Vohs, L. Ellen Downs, M. E. Barfield, K. Latibeaudiere, G. H. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *666*, 7-13.
- [146] P. C. Andrews, P. C. Junk, I. Nuzhnaya, L. Spiccia, N. Vanderhoek, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3426-3433.
- [147] E. V. Brouillet, A. R. Kennedy, K. Koszinowski, R. McLellan, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5590-5597.
- [148] E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 432-435.
- [149] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279-2282.
- [150] T. Blumenthal, U. Wannagat, D. J. Brauer, H. Bürger, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 1271-1280.
- [151] U. Wannagat, T. Blumenthal, D. J. Brauer, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 33-46.
- [152] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of air-sensitive compounds*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York, Cichster, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**.
- [153] U. Böhme, *Inertgastechnik - Arbeiten unter Schutzgas in der Chemie*, De Gruyter, Berlin, München, Boston, **2020**.
- [154] Mestrelab Research S.L., *MestReNova Version 14.1.2*, Santiago de Compostela, **2020**.
- [155] STOE & Cie GmbH, *Stoe X-Area Software Package Version 1.70*, Darmstadt, **2009**.
- [156] Bruker AXS Inc., *APEX2 Version v2014.11-0*, Madison, WI, USA, **2014**.
- [157] Rigaku Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlis^{Pro} Version 1.171.42.58a*, England, **2015**.
- [158] Bruker Analytical X-ray Systems, *XPREP Version 2008/2*, Madison, **2008**.
- [159] G. M. Sheldrick, *A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, *SHELX-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [160] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [161] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3-8.
- [162] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3-8.
- [163] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [164] K. Brandenburg, *Diamond Version 4.6.8*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2022**.
- [165] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192-197.

-
- [166] H. Zheng, K. M. Langner, G. P. Shields, J. Hou, M. Kowiel, F. H. Allen, G. Murshudov, W. Minor, *Acta Crystallogr.* **2017**, *D73*, 316-325.
- [167] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244-247.

10. Anhang

10.1. Abkürzungsverzeichnis

Ada	Adamantyl
BO	Bindungsordnung
Bzw.	Beziehungsweise
ca.	circa
CN	Koordinationszahl
DMF	Dimethylformamid
d. Th.	Der Theorie
Et	Ethyl
g	Gramm
Ggf.	Gegebenenfalls
GOOF	Goodness of fit
h	Stunde
Hrsg.	Herausgeber
HSAB	Hard-Soft-Acid-Base
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
Me	Methyl
mm	Millimeter
NMR	Magnetische Kernresonanz
NO	Nordost
NW	Nordwest
pm	Pikometer
ppm	Parts per million
PSE	Periodensystem der Elemente
PTFE	Polytetrafluorethylen

r_{ion}	Ionenradius
r_{vdW}	Van-der-Waals-Radius
s.	siehe
SO	Südost
SW	Südwest
$t\text{Bu}$	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
T_{max}	Maximale Transmission
T_{min}	Minimale Transmission
Tol	Toluol
vgl.	Vergleiche
vs.	versus
Å	Ångström
°C	Grad Celsius

10.2. Angaben zur Berechnung empirischer Bindungsordnungen

Formel zu Berechnung der empirischen Bindungsordnung:

$$BO = \exp[(R_0 - R)/B] \quad (6)$$

R_0 = Einfachbindungslänge [Å]

R = Atomabstand [Å]

B = empirischer Parameter

Tabelle 53: Übersicht über verwendete Parameter für die Berechnung empirischer Bindungsordnungen^[111].

Bindung	R_0	B	Quelle
Li–N	1,61	0,37	Brese und O'Keeffe ^[165]
Na–N	1,93	0,37	Brese und O'Keeffe ^[165]
Mg–N	1,78	0,37	Zheng <i>et al.</i> ^[166]
Mg–O	1,693	0,37	Brown und Altermatt ^[167]
Mg–Cl	2,11	0,37	Zheng <i>et al.</i> ^[166]
Mg–Br	2,28	0,37	Brese und O'Keeffe ^[165]
Mg–I	2,46	0,37	Brese und O'Keeffe ^[165]

10.3. Anhang zu Kapitel 3

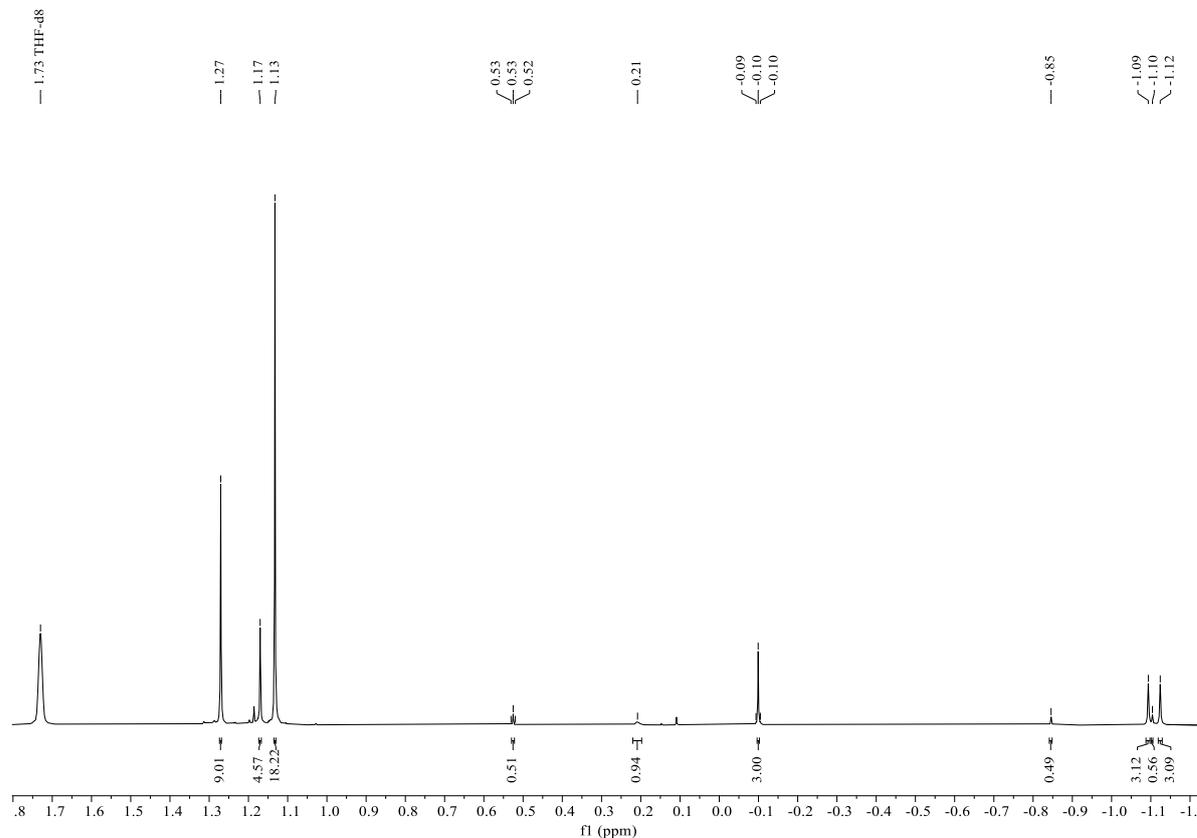
10.3.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen im Rahmen der Darstellung von **XI** und **I**

Abbildung 105: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **VIII**^[89-90] mit einem Unterschuss *n*-Butyllithium, aufgenommen in Tetrahydrofuran- d_8 bei Raumtemperatur.

10.3.2. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von **XI**

Tabelle 54: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- $2\lambda^4$ -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XI**^[96]).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Si1	0,27415(5)	0,38059(2)	0,66344(4)	0,02382(10)
Al1	0,35266(5)	0,23642(3)	0,67248(4)	0,02567(12)
N1	0,43012(14)	0,33542(8)	0,72226(11)	0,0264(3)
N2	0,19277(14)	0,29541(7)	0,62422(12)	0,0270(3)
N3	0,21429(15)	0,41847(8)	0,77834(12)	0,0290(3)
H1	0,144(3)	0,3816(15)	0,791(2)	0,0572(10)
C1	0,2756(2)	0,45563(11)	0,55601(17)	0,0379(4)
H13	0,304(3)	0,4284(14)	0,487(2)	0,0569(6)
H12	0,179(3)	0,4834(14)	0,531(2)	0,0569(6)
H11	0,347(3)	0,4999(14)	0,581(2)	0,0569(6)
C2	0,57330(18)	0,35975(11)	0,73334(16)	0,0358(4)
C3	0,6022(3)	0,43506(16)	0,8000(3)	0,0608(7)
H32	0,536(4)	0,4800(19)	0,756(3)	0,0911(10)
H31	0,580(3)	0,4292(18)	0,880(3)	0,0911(10)

H33	0,710(4)	0,4511(18)	0,809(3)	0,0911(10)
C4	0,6094(2)	0,37225(17)	0,6216(2)	0,0531(6)
H42	0,594(3)	0,3178(18)	0,575(3)	0,0796(9)
H41	0,547(3)	0,4162(17)	0,576(3)	0,0796(9)
H43	0,719(3)	0,3862(16)	0,634(3)	0,0796(9)
C5	0,6672(2)	0,29681(16)	0,7962(2)	0,0534(6)
H53	0,648(3)	0,2430(17)	0,747(3)	0,0801(9)
H52	0,773(3)	0,3117(16)	0,804(3)	0,0801(9)
H51	0,642(3)	0,2842(17)	0,876(3)	0,0801(9)
C6	0,05042(18)	0,27474(10)	0,57836(16)	0,0344(4)
C7	-0,0261(2)	0,26046(16)	0,6714(2)	0,0565(6)
H72	-0,132(3)	0,2390(17)	0,641(3)	0,0847(9)
H71	0,032(3)	0,2131(18)	0,729(3)	0,0847(9)
H73	-0,033(3)	0,3148(18)	0,716(3)	0,0847(9)
C8	0,0458(2)	0,19857(13)	0,5141(2)	0,0524(6)
H83	-0,067(3)	0,1810(17)	0,482(3)	0,0786(9)
H82	0,097(3)	0,2194(17)	0,446(3)	0,0786(9)
H81	0,101(3)	0,1529(17)	0,571(3)	0,0786(9)
C9	-0,0258(2)	0,33672(14)	0,5013(2)	0,0564(6)
H92	0,034(3)	0,3444(17)	0,437(3)	0,0846(9)
H91	-0,136(3)	0,3207(17)	0,465(3)	0,0846(9)
H93	-0,031(3)	0,3886(18)	0,546(3)	0,0846(9)
C10	0,1680(2)	0,49639(10)	0,80446(16)	0,0370(4)
C11	0,2735(4)	0,55686(15)	0,7961(4)	0,0784(10)
H112	0,301(4)	0,559(2)	0,720(4)	0,1175(15)
H111	0,246(4)	0,610(2)	0,823(3)	0,1175(15)
H113	0,370(4)	0,540(2)	0,852(4)	0,1175(15)
C12	0,1460(4)	0,49496(16)	0,9209(2)	0,0700(9)
H122	0,115(4)	0,550(2)	0,947(3)	0,1050(13)
H121	0,073(4)	0,452(2)	0,929(3)	0,1050(13)
H123	0,237(4)	0,481(2)	0,976(3)	0,1050(13)
C13	0,0307(3)	0,51744(16)	0,7262(3)	0,0654(7)
H131	0,047(4)	0,5224(19)	0,640(3)	0,0982(11)
H133	-0,042(4)	0,474(2)	0,741(3)	0,0982(11)
H132	-0,006(4)	0,574(2)	0,749(3)	0,0982(11)
C14	0,4152(2)	0,18743(11)	0,54554(16)	0,0370(4)
H141	0,522(3)	0,1721(18)	0,559(3)	0,0911(10)
H142	0,389(3)	0,2287(17)	0,477(3)	0,0796(9)
H143	0,353(3)	0,1360(14)	0,525(2)	0,0538(6)
C15	0,3530(3)	0,15835(12)	0,78896(18)	0,0444(5)
H153	0,298(3)	0,1069(16)	0,757(2)	0,0665(7)
H152	0,452(3)	0,1419(15)	0,830(2)	0,0665(7)
H151	0,309(3)	0,1771(15)	0,854(2)	0,0665(7)

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 55: U^{ij} -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- $2\lambda^4$ -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XI**^[96]).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,0275(2)	0,02154(19)	0,0226(2)	0,00038(16)	0,00616(16)	0,00180(16)
Al1	0,0304(2)	0,0241(2)	0,0223(3)	0,00452(19)	0,00576(19)	0,00059(18)
N1	0,0251(6)	0,0291(7)	0,0251(7)	0,0003(5)	0,0057(5)	0,0003(5)
N2	0,0266(6)	0,0241(6)	0,0293(8)	0,0006(5)	0,0043(5)	-0,0007(5)
N3	0,0364(8)	0,0245(6)	0,0287(8)	0,0029(5)	0,0126(6)	0,0005(5)
C1	0,0495(11)	0,0318(9)	0,0340(10)	0,0009(8)	0,0126(9)	0,0081(7)
C2	0,0264(8)	0,0461(10)	0,0354(10)	-0,0043(7)	0,0078(7)	0,0008(8)
C3	0,0444(13)	0,0640(15)	0,0738(19)	-0,0246(11)	0,0134(12)	-0,0197(13)
C4	0,0371(11)	0,0788(17)	0,0477(14)	-0,0055(11)	0,0189(10)	0,0124(12)
C5	0,0276(10)	0,0795(17)	0,0508(15)	0,0076(10)	0,0045(9)	0,0114(12)
C6	0,0288(8)	0,0308(9)	0,0398(11)	-0,0003(7)	0,0005(7)	-0,0024(7)
C7	0,0399(11)	0,0620(15)	0,0713(17)	-0,0136(11)	0,0204(11)	-0,0042(13)
C8	0,0456(12)	0,0409(11)	0,0621(16)	-0,0054(9)	-0,0056(11)	-0,0140(10)
C9	0,0405(12)	0,0462(12)	0,0701(18)	0,0021(10)	-0,0128(11)	0,0068(11)
C10	0,0493(11)	0,0260(8)	0,0386(11)	0,0060(7)	0,0161(9)	-0,0015(7)
C11	0,087(2)	0,0366(12)	0,127(3)	-0,0191(13)	0,055(2)	-0,0346(15)
C12	0,122(3)	0,0482(13)	0,0484(15)	0,0333(15)	0,0372(16)	-0,0019(11)
C13	0,0714(17)	0,0485(14)	0,0731(19)	0,0287(12)	0,0097(14)	0,0001(12)
C14	0,0469(11)	0,0374(10)	0,0279(10)	0,0090(8)	0,0110(8)	-0,0035(7)
C15	0,0653(14)	0,0337(10)	0,0330(11)	0,0034(9)	0,0093(10)	0,0083(8)
Li1	0,0427(17)	0,0460(18)	0,0261(17)	0,0056(14)	0,0088(13)	0,0027(13)

10.3.3. Schwingungsspektroskopie von **1**

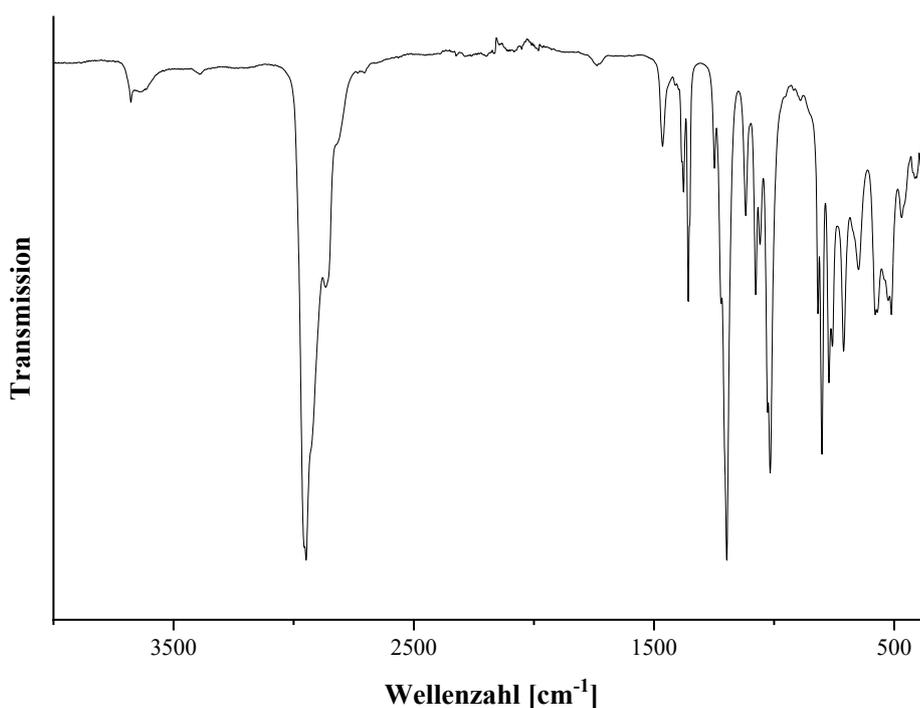


Abbildung 106: Infrarot-Spektrum von **1**^[89].

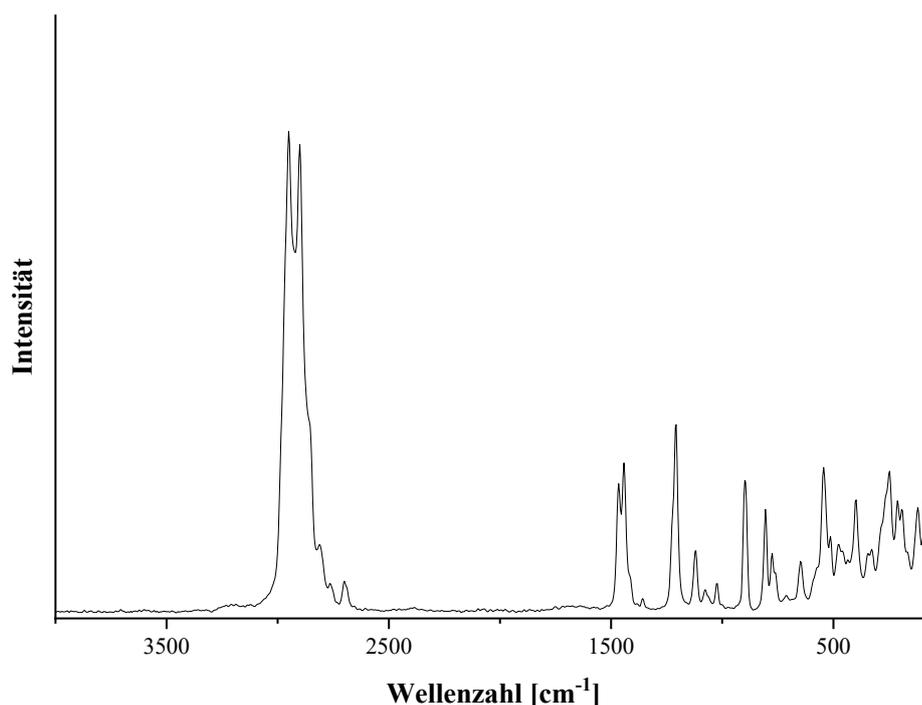


Abbildung 107: Raman-Spektrum von **1**^[89].

10.3.4. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von **1**

Für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment wird ein geeigneter Kristall am Polarisationsmikroskop ausgewählt und auf einem Loop platziert. Das Experiment wird bei 173 K auf einem Rigaku XtaLAB Synergy S mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Struktur wird anschließend mittels Direkter Methoden gelöst und fehlende Atompositionen von Nicht-Wasserstoffatomen mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. Für die Bestimmung der Lagen strukturelevanter, an intermolekularen Wechselwirkungen beteiligter Wasserstoffatome wird ebenfalls diese Methode angewendet. Die übrigen Wasserstoffatome an peripheren Alkylgruppen werden einheitlich über das Reitermodell positioniert. In allen Fällen werden die U_{iso} -Werte auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Sämtliche Atompositionen von Nicht-Wasserstoffatomen werden nach der Differenzfouriersynthese anschließend mit anisotroper Auslenkung verfeinert. In einzelnen Fällen werden Auslenkungsparameter für Kohlenstoffatome unter Verwendung von *restraints* idealisiert.

Tabelle 56: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (**1**^[89]).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Si1	0,29379(3)	0,43024(2)	0,89073(2)	0,02340(11)
Si2	0,20555(3)	0,25778(2)	0,61343(2)	0,02185(10)
Si3	0,66320(3)	0,44810(2)	0,61239(2)	0,02517(11)
Si4	0,83369(3)	0,24510(2)	0,88084(2)	0,02553(11)

A11	0,15752(3)	0,38977(2)	0,82375(2)	0,02230(11)
A12	0,34355(3)	0,30605(2)	0,67231(2)	0,02169(11)
A13	0,70933(3)	0,48958(3)	0,71038(2)	0,02728(12)
A14	0,78515(3)	0,19869(2)	0,78414(2)	0,02653(12)
N1	0,36390(9)	0,45387(7)	0,86211(6)	0,0300(3)
N2	0,25658(8)	0,35140(7)	0,86266(5)	0,0224(3)
N3	0,20422(9)	0,47165(7)	0,85502(5)	0,0254(3)
N4	0,14281(9)	0,24092(7)	0,64932(5)	0,0271(3)
N5	0,29814(8)	0,22028(7)	0,64911(5)	0,0238(3)
N6	0,24318(8)	0,34021(7)	0,63150(5)	0,0242(3)
N7	0,63395(9)	0,36568(7)	0,60290(5)	0,0287(3)
N8	0,75536(9)	0,44850(8)	0,66328(6)	0,0308(3)
N9	0,61305(8)	0,48227(7)	0,65423(5)	0,0254(3)
N10	0,86200(9)	0,32776(8)	0,88545(6)	0,0303(3)
N11	0,88262(8)	0,20744(7)	0,83942(5)	0,0263(3)
N12	0,73993(8)	0,24088(7)	0,83144(6)	0,0280(3)
C1	0,32208(13)	0,43543(10)	0,96388(7)	0,0388(5)
H11	0,335317	0,482423	0,975037	0,058
H12	0,36888	0,40647	0,979535	0,058
H13	0,276811	0,420116	0,975265	0,058
C2	0,44667(13)	0,47826(11)	0,88273(9)	0,0446(5)
C3	0,50031(15)	0,43191(17)	0,92513(12)	0,0770(9)
H31	0,501052	0,386351	0,91076	0,115
H32	0,479003	0,429634	0,954803	0,115
H33	0,555133	0,450133	0,936893	0,115
C4	0,44963(18)	0,54989(14)	0,90499(13)	0,0760(9)
H41	0,419854	0,580886	0,877288	0,114
H42	0,505726	0,564794	0,918685	0,114
H43	0,425214	0,549889	0,933279	0,114
C5	0,48323(15)	0,48000(14)	0,83756(11)	0,0629(7)
H51	0,482834	0,434234	0,823317	0,094
H52	0,538727	0,496565	0,850529	0,094
H53	0,451452	0,510311	0,81002	0,094
C6	0,27468(11)	0,28223(8)	0,88382(7)	0,0285(4)
C7	0,23290(14)	0,23098(9)	0,84190(8)	0,0424(5)
H71	0,174584	0,237948	0,831735	0,064
H72	0,245787	0,184984	0,855692	0,064
H73	0,25142	0,237024	0,811292	0,064
C8	0,24478(14)	0,27073(10)	0,93109(8)	0,0412(5)
H81	0,187053	0,280484	0,921259	0,062
H82	0,273817	0,30087	0,959663	0,062
H83	0,254363	0,223494	0,942588	0,062
C9	0,36570(13)	0,26872(11)	0,90107(9)	0,0448(5)
H91	0,385273	0,271689	0,870675	0,067
H92	0,376539	0,223306	0,916397	0,067
H93	0,393323	0,302534	0,927125	0,067
C10	0,15954(13)	0,52684(9)	0,87081(8)	0,0375(4)
C11	0,08631(15)	0,54412(12)	0,82369(8)	0,0507(6)
H111	0,104365	0,555929	0,793704	0,076
H112	0,057481	0,582631	0,832459	0,076

H113	0,050367	0,504819	0,814832	0,076
C12	0,21165(18)	0,59005(11)	0,88674(10)	0,0601(7)
H121	0,227187	0,606524	0,856833	0,090
H122	0,260059	0,578898	0,915579	0,090
H123	0,181184	0,625332	0,898045	0,090
C13	0,12922(15)	0,50568(11)	0,91646(8)	0,0469(5)
H131	0,095076	0,541607	0,923308	0,070
H132	0,175258	0,498218	0,947803	0,070
H133	0,098011	0,463722	0,907392	0,070
C14	0,05540(11)	0,35482(10)	0,83360(8)	0,0343(4)
H141	0,012313	0,388025	0,819973	0,051
H142	0,063479	0,347439	0,870924	0,051
H143	0,040519	0,311921	0,814714	0,051
C15	0,14338(12)	0,38487(11)	0,74715(7)	0,0332(4)
H151	0,0998(16)	0,4066(13)	0,7268(10)	0,058
H152	0,1370(15)	0,3366(14)	0,7388(9)	0,058
H153	0,1921(16)	0,4003(13)	0,7403(10)	0,058
C16	0,16721(12)	0,24063(11)	0,54134(7)	0,0360(4)
H161	0,11815	0,26701	0,525716	0,054
H162	0,155229	0,192231	0,535445	0,054
H163	0,208216	0,253674	0,52519	0,054
C17	0,06034(12)	0,21502(10)	0,63532(8)	0,0368(4)
C18	0,05530(14)	0,14289(11)	0,61343(9)	0,0479(5)
H181	-0,000749	0,127536	0,60277	0,072
H182	0,088255	0,112486	0,640429	0,072
H183	0,075179	0,142518	0,583097	0,072
C19	0,00077(13)	0,25993(14)	0,59483(11)	0,0615(7)
H191	0,01742	0,263128	0,563278	0,092
H192	-0,000014	0,305314	0,609471	0,092
H193	-0,053154	0,240023	0,585883	0,092
C20	0,03426(16)	0,21315(14)	0,68479(10)	0,0608(7)
H201	0,035803	0,259103	0,698901	0,091
H202	0,070917	0,183898	0,710962	0,091
H203	-0,020596	0,195259	0,676127	0,091
C21	0,34176(11)	0,16376(9)	0,63369(7)	0,0336(4)
C22	0,41687(13)	0,14893(11)	0,67979(9)	0,0487(5)
H221	0,445369	0,109947	0,671376	0,073
H222	0,401048	0,138724	0,710929	0,073
H223	0,452311	0,188613	0,686601	0,073
C23	0,36809(13)	0,18203(12)	0,58597(8)	0,0457(5)
H231	0,320463	0,190477	0,555852	0,068
H232	0,399026	0,144424	0,577992	0,068
H233	0,401625	0,222859	0,593574	0,068
C24	0,28983(15)	0,09969(10)	0,62116(10)	0,0528(6)
H241	0,239684	0,109561	0,59336	0,079
H242	0,277422	0,084688	0,652566	0,079
H243	0,319173	0,063819	0,609533	0,079
C25	0,22325(12)	0,40539(9)	0,60346(8)	0,0342(4)
C26	0,25059(15)	0,40707(12)	0,55440(9)	0,0519(6)
H261	0,220353	0,373281	0,529247	0,078

H262	0,308177	0,396773	0,564091	0,078
H263	0,240685	0,452236	0,538533	0,078
C27	0,26607(15)	0,46237(10)	0,64009(10)	0,0494(5)
H271	0,324402	0,456188	0,64916	0,074
H272	0,250198	0,461293	0,672012	0,074
H273	0,25104	0,506151	0,622584	0,074
C28	0,13218(13)	0,41877(11)	0,58695(10)	0,0502(6)
H281	0,120149	0,461312	0,567263	0,075
H282	0,114674	0,422097	0,618168	0,075
H283	0,103668	0,381417	0,564907	0,075
C29	0,44460(12)	0,33592(10)	0,65868(8)	0,0318(4)
H291	0,4602(15)	0,3796(13)	0,6771(10)	0,058
H292	0,4354(15)	0,3400(13)	0,6219(10)	0,058
H293	0,4856(16)	0,3036(13)	0,6717(10)	0,058
C30	0,35947(12)	0,32320(10)	0,74847(7)	0,0306(4)
H301	0,4072(16)	0,3035(13)	0,7715(10)	0,058
H302	0,3100(16)	0,3070(13)	0,7560(10)	0,058
H303	0,3655(15)	0,3712(14)	0,7528(9)	0,058
C31	0,65858(14)	0,49996(11)	0,55283(8)	0,0452(5)
H311	0,692419	0,478929	0,534075	0,068
H312	0,678041	0,545915	0,563554	0,068
H313	0,602871	0,502073	0,52984	0,068
C32	0,60615(13)	0,32180(11)	0,55655(8)	0,0425(5)
C33	0,59264(18)	0,25079(12)	0,57460(10)	0,0606(7)
H331	0,64408	0,231886	0,59608	0,091
H332	0,569833	0,221746	0,544032	0,091
H333	0,555337	0,253099	0,595293	0,091
C34	0,6666(2)	0,31750(19)	0,52654(13)	0,0984(13)
H341	0,645914	0,287294	0,496426	0,148
H342	0,717622	0,299645	0,549481	0,148
H343	0,675316	0,362776	0,514307	0,148
C35	0,52463(19)	0,34648(16)	0,51995(10)	0,0798(9)
H351	0,530093	0,393061	0,508856	0,120
H352	0,484433	0,345126	0,538539	0,120
H353	0,507465	0,316978	0,489173	0,120
C36	0,83817(12)	0,45462(12)	0,66059(10)	0,0466(5)
C37	0,85762(16)	0,39668(15)	0,62854(13)	0,0718(8)
H371	0,81812	0,39625	0,593553	0,108
H372	0,855592	0,35343	0,646006	0,108
H373	0,911601	0,403285	0,625538	0,108
C38	0,89671(14)	0,45106(18)	0,71587(12)	0,0810(10)
H381	0,952021	0,45255	0,714407	0,121
H382	0,888245	0,4087	0,732476	0,121
H383	0,887512	0,489622	0,73628	0,121
C39	0,85085(16)	0,52166(14)	0,63570(14)	0,0745(9)
H391	0,816405	0,522963	0,599217	0,112
H392	0,907308	0,525569	0,636945	0,112
H393	0,836952	0,559425	0,654977	0,112
C40	0,54482(10)	0,53047(9)	0,64345(7)	0,0301(4)
C41	0,47465(11)	0,50748(10)	0,59627(8)	0,0392(5)

H411	0,431187	0,540955	0,589292	0,059
H412	0,45477	0,46348	0,603885	0,059
H413	0,493196	0,503348	0,565516	0,059
C42	0,56972(12)	0,60173(10)	0,63172(9)	0,0413(5)
H421	0,58868	0,600053	0,601026	0,062
H422	0,613012	0,618404	0,661911	0,062
H423	0,523393	0,632273	0,624734	0,062
C43	0,51629(12)	0,53361(10)	0,69185(8)	0,0396(4)
H431	0,470966	0,565151	0,685421	0,059
H432	0,560476	0,549279	0,721923	0,059
H433	0,499173	0,488394	0,699165	0,059
C44	0,74845(13)	0,58038(10)	0,74281(8)	0,0396(5)
H441	0,766398	0,607762	0,718092	0,059
H442	0,793414	0,573689	0,774889	0,059
H443	0,704541	0,603811	0,751206	0,059
C45	0,71366(15)	0,42864(11)	0,77061(8)	0,0402(5)
H451	0,6930(15)	0,3814(13)	0,7586(10)	0,058
H452	0,6898(15)	0,4450(13)	0,7949(10)	0,058
H453	0,7708(16)	0,4250(13)	0,7918(10)	0,058
C46	0,84183(15)	0,19922(13)	0,94355(9)	0,0526(6)
H461	0,825705	0,151831	0,935873	0,079
H462	0,806484	0,220848	0,960937	0,079
H463	0,89756	0,201047	0,966545	0,079
C47	0,88593(14)	0,37760(12)	0,92803(8)	0,0481(5)
C48	0,89535(19)	0,44752(12)	0,90437(11)	0,0754(9)
H481	0,931168	0,443162	0,882772	0,113
H482	0,918301	0,479974	0,932639	0,113
H483	0,842549	0,463661	0,882714	0,113
C49	0,96963(19)	0,36203(15)	0,96501(10)	0,0784(9)
H491	0,968783	0,318337	0,982165	0,118
H492	0,985847	0,397743	0,991533	0,118
H493	1,008041	0,360009	0,945106	0,118
C50	0,8267(2)	0,3836(2)	0,95735(16)	0,1088(11)
H501	0,77384	0,395168	0,933056	0,163
H502	0,844037	0,419308	0,98382	0,163
H503	0,82331	0,340421	0,974496	0,163
C51	0,95084(10)	0,15920(9)	0,85220(7)	0,0313(4)
C52	0,98131(13)	0,15442(11)	0,80470(9)	0,0418(5)
H521	0,937595	0,138954	0,774268	0,063
H522	1,026023	0,12214	0,812033	0,063
H523	0,99981	0,199122	0,797383	0,063
C53	0,92504(13)	0,08808(10)	0,86427(10)	0,0460(5)
H531	0,883115	0,070718	0,833623	0,069
H532	0,904025	0,090636	0,894062	0,069
H533	0,971555	0,057586	0,872803	0,069
C54	1,01983(12)	0,18320(11)	0,89972(8)	0,0424(5)
H541	1,064157	0,150535	0,907047	0,064
H542	1,000554	0,186746	0,930211	0,064
H543	1,038782	0,227639	0,892225	0,064
C55	0,65878(12)	0,23321(11)	0,83625(9)	0,0432(5)

C56	0,59783(14)	0,23458(18)	0,78195(11)	0,0750(9)
H561	0,603711	0,276808	0,764292	0,113
H562	0,543366	0,231933	0,784841	0,113
H563	0,607074	0,195877	0,761685	0,113
C57	0,63863(14)	0,29113(13)	0,86814(11)	0,0601(7)
H571	0,638871	0,334236	0,850085	0,090
H572	0,67888	0,292636	0,902828	0,090
H573	0,585272	0,283523	0,871886	0,090
C58	0,65073(16)	0,16604(14)	0,86320(13)	0,0690(8)
H581	0,595278	0,160842	0,86384	0,103
H582	0,68742	0,166233	0,899093	0,103
H583	0,664358	0,128244	0,843838	0,103
C59	0,74618(12)	0,10724(9)	0,75278(8)	0,0382(4)
H591	0,699783	0,113283	0,721424	0,057
H592	0,730377	0,079757	0,778362	0,057
H593	0,789458	0,084286	0,74333	0,057
C60	0,77736(14)	0,25821(11)	0,72221(8)	0,0389(5)
H601	0,7205(17)	0,2608(13)	0,7007(10)	0,058
H602	0,8063(16)	0,2416(13)	0,7011(10)	0,058
H603	0,7964(15)	0,3039(14)	0,7328(10)	0,058
Li1	0,2794(2)	0,51398(16)	0,81691(13)	0,0373(7)
Li2	0,34334(19)	0,36663(16)	0,82575(11)	0,0319(6)
Li3	0,16356(19)	0,33461(16)	0,67409(12)	0,0325(7)
Li4	0,2293(2)	0,18292(16)	0,69353(12)	0,0360(7)
Li5	0,55974(19)	0,38654(16)	0,64321(13)	0,0340(7)
Li6	0,7347(2)	0,34399(16)	0,65788(13)	0,0370(7)
Li7	0,93592(19)	0,30355(17)	0,84619(13)	0,0368(7)
Li8	0,7579(2)	0,34477(16)	0,83258(12)	0,0345(7)

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 57: U^{ij} -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (**1**^[89]).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,0296(2)	0,0199(2)	0,0199(2)	-0,00251(17)	0,00632(18)	-0,00244(16)
Si2	0,0224(2)	0,0247(2)	0,0192(2)	-0,00190(17)	0,00750(17)	-0,00319(16)
Si3	0,0225(2)	0,0286(2)	0,0239(2)	-0,00351(18)	0,00652(18)	0,00360(18)
Si4	0,0243(2)	0,0283(2)	0,0241(2)	0,00262(18)	0,00762(18)	0,00379(18)
Al1	0,0230(2)	0,0228(2)	0,0225(2)	-0,00055(19)	0,00922(19)	-0,00218(18)
Al2	0,0214(2)	0,0227(2)	0,0227(2)	-0,00287(19)	0,00939(19)	-0,00239(18)
Al3	0,0282(3)	0,0227(2)	0,0261(2)	0,0005(2)	0,0013(2)	0,00102(19)
Al4	0,0266(3)	0,0218(2)	0,0293(3)	0,0003(2)	0,0059(2)	-0,00189(19)
N1	0,0282(8)	0,0288(8)	0,0316(8)	-0,0091(6)	0,0072(6)	-0,0005(6)
N2	0,0268(7)	0,0171(6)	0,0243(7)	-0,0004(5)	0,0093(6)	0,0003(5)
N3	0,0329(8)	0,0205(7)	0,0246(7)	0,0029(6)	0,0111(6)	-0,0018(5)
N4	0,0269(8)	0,0299(8)	0,0265(7)	-0,0082(6)	0,0115(6)	-0,0056(6)
N5	0,0261(7)	0,0213(7)	0,0244(7)	0,0000(6)	0,0081(6)	-0,0033(5)

N6	0,0261(7)	0,0208(7)	0,0274(7)	0,0001(6)	0,0106(6)	0,0023(5)
N7	0,0293(8)	0,0315(8)	0,0249(7)	-0,0057(6)	0,0079(6)	-0,0029(6)
N8	0,0195(7)	0,0329(8)	0,0375(8)	-0,0025(6)	0,0053(6)	-0,0011(6)
N9	0,0228(7)	0,0240(7)	0,0275(7)	0,0015(6)	0,0052(6)	0,0053(6)
N10	0,0279(8)	0,0316(8)	0,0282(7)	-0,0003(6)	0,0042(6)	-0,0076(6)
N11	0,0232(7)	0,0247(7)	0,0306(7)	0,0033(6)	0,0077(6)	0,0030(6)
N12	0,0198(7)	0,0284(8)	0,0344(8)	-0,0008(6)	0,0064(6)	-0,0032(6)
C1	0,0503(12)	0,0383(11)	0,0237(9)	0,0001(9)	0,0055(8)	-0,0057(8)
C2	0,0348(11)	0,0434(12)	0,0515(12)	-0,0184(9)	0,0074(9)	-0,0019(9)
C3	0,0337(13)	0,100(2)	0,082(2)	-0,0137(14)	-0,0054(13)	0,0244(17)
C4	0,0732(19)	0,0637(17)	0,094(2)	-0,0443(15)	0,0292(16)	-0,0348(16)
C5	0,0437(14)	0,0709(17)	0,0800(18)	-0,0251(12)	0,0278(13)	-0,0062(14)
C6	0,0359(10)	0,0191(8)	0,0330(9)	0,0015(7)	0,0142(8)	0,0032(7)
C7	0,0617(14)	0,0219(9)	0,0460(11)	-0,0049(9)	0,0201(10)	-0,0035(8)
C8	0,0590(13)	0,0318(10)	0,0379(10)	-0,0026(9)	0,0223(10)	0,0079(8)
C9	0,0415(12)	0,0348(11)	0,0574(13)	0,0131(9)	0,0143(10)	0,0114(9)
C10	0,0541(13)	0,0254(9)	0,0362(10)	0,0124(9)	0,0185(9)	-0,0024(8)
C11	0,0621(15)	0,0472(13)	0,0451(12)	0,0310(11)	0,0198(11)	0,0073(10)
C12	0,091(2)	0,0247(10)	0,0675(16)	0,0027(11)	0,0296(14)	-0,0125(10)
C13	0,0612(14)	0,0484(12)	0,0380(11)	0,0200(11)	0,0253(10)	-0,0031(9)
C14	0,0282(9)	0,0377(10)	0,0398(10)	-0,0027(8)	0,0149(8)	-0,0008(8)
C15	0,0310(10)	0,0435(11)	0,0254(9)	-0,0018(9)	0,0092(8)	-0,0058(8)
C16	0,0338(10)	0,0504(12)	0,0230(8)	0,0017(9)	0,0077(7)	-0,0053(8)
C17	0,0310(10)	0,0409(11)	0,0436(11)	-0,0143(8)	0,0189(8)	-0,0113(9)
C18	0,0505(13)	0,0452(12)	0,0533(13)	-0,0254(10)	0,0238(11)	-0,0179(10)
C19	0,0256(11)	0,0700(17)	0,0867(19)	-0,0009(11)	0,0141(11)	-0,0027(14)
C20	0,0614(15)	0,0693(16)	0,0708(16)	-0,0369(13)	0,0486(14)	-0,0308(13)
C21	0,0340(10)	0,0267(9)	0,0370(10)	0,0070(8)	0,0062(8)	-0,0072(7)
C22	0,0455(13)	0,0392(11)	0,0514(13)	0,0173(10)	0,0003(10)	-0,0032(9)
C23	0,0433(12)	0,0540(13)	0,0424(11)	0,0127(10)	0,0174(9)	-0,0152(10)
C24	0,0576(14)	0,0284(10)	0,0652(15)	0,0004(10)	0,0083(12)	-0,0160(10)
C25	0,0359(10)	0,0267(9)	0,0420(10)	0,0034(8)	0,0153(8)	0,0097(8)
C26	0,0642(15)	0,0475(13)	0,0502(13)	0,0025(11)	0,0266(11)	0,0201(10)
C27	0,0586(14)	0,0236(10)	0,0667(15)	-0,0044(9)	0,0205(12)	0,0036(9)
C28	0,0422(12)	0,0389(12)	0,0664(15)	0,0131(9)	0,0120(11)	0,0181(10)
C29	0,0278(9)	0,0345(10)	0,0362(10)	-0,0048(8)	0,0144(8)	-0,0012(8)
C30	0,0288(10)	0,0382(10)	0,0259(9)	-0,0035(8)	0,0100(7)	-0,0063(8)
C31	0,0514(13)	0,0505(12)	0,0371(11)	-0,0055(10)	0,0188(10)	0,0124(9)
C32	0,0505(13)	0,0451(12)	0,0323(10)	-0,0138(10)	0,0136(9)	-0,0117(9)
C33	0,0773(18)	0,0407(13)	0,0619(15)	-0,0146(12)	0,0188(13)	-0,0188(11)
C34	0,121(3)	0,112(3)	0,092(2)	-0,054(2)	0,077(2)	-0,065(2)
C35	0,088(2)	0,0756(19)	0,0476(14)	-0,0171(16)	-0,0202(14)	-0,0107(13)
C36	0,0215(10)	0,0502(13)	0,0683(14)	-0,0042(9)	0,0138(9)	-0,0109(11)
C37	0,0427(14)	0,0706(18)	0,116(2)	-0,0039(13)	0,0444(15)	-0,0263(17)
C38	0,0216(11)	0,113(3)	0,091(2)	0,0028(13)	-0,0077(12)	-0,0207(19)
C39	0,0412(14)	0,0634(17)	0,129(3)	-0,0210(12)	0,0412(16)	-0,0007(17)
C40	0,0235(9)	0,0265(9)	0,0387(10)	0,0028(7)	0,0071(7)	0,0064(7)
C41	0,0260(9)	0,0405(11)	0,0446(11)	0,0022(8)	0,0014(8)	0,0104(9)
C42	0,0332(10)	0,0287(10)	0,0594(13)	0,0041(8)	0,0106(9)	0,0133(9)
C43	0,0371(11)	0,0346(10)	0,0504(12)	0,0050(8)	0,0185(9)	0,0014(9)

C44	0,0461(12)	0,0293(10)	0,0355(10)	-0,0037(9)	0,0013(9)	-0,0024(8)
C45	0,0545(13)	0,0301(10)	0,0293(10)	0,0018(9)	0,0032(9)	0,0040(8)
C46	0,0547(14)	0,0654(15)	0,0433(12)	0,0140(12)	0,0233(11)	0,0232(11)
C47	0,0463(12)	0,0514(13)	0,0418(11)	-0,0054(10)	0,0067(10)	-0,0249(10)
C48	0,090(2)	0,0377(13)	0,0745(18)	0,0015(13)	-0,0103(16)	-0,0209(12)
C49	0,088(2)	0,0732(19)	0,0444(14)	-0,0208(16)	-0,0233(14)	-0,0068(13)
C50	0,1105(14)	0,1130(14)	0,1075(14)	-0,0056(9)	0,0403(10)	-0,0550(9)
C51	0,0233(9)	0,0269(9)	0,0440(10)	0,0053(7)	0,0108(8)	0,0049(8)
C52	0,0373(11)	0,0377(11)	0,0562(13)	0,0063(9)	0,0229(10)	-0,0025(9)
C53	0,0377(11)	0,0289(10)	0,0732(15)	0,0095(9)	0,0199(11)	0,0157(10)
C54	0,0283(10)	0,0442(12)	0,0491(12)	0,0057(9)	0,0036(9)	0,0071(9)
C55	0,0256(10)	0,0439(12)	0,0625(13)	-0,0054(8)	0,0173(9)	-0,0149(10)
C56	0,0217(11)	0,111(2)	0,0809(19)	0,0002(13)	-0,0013(11)	-0,0337(17)
C57	0,0389(13)	0,0624(15)	0,0890(19)	-0,0012(11)	0,0342(13)	-0,0244(14)
C58	0,0517(15)	0,0576(15)	0,113(2)	-0,0223(12)	0,0479(16)	-0,0085(15)
C59	0,0413(11)	0,0290(9)	0,0419(11)	-0,0024(8)	0,0091(9)	-0,0072(8)
C60	0,0481(13)	0,0320(10)	0,0327(10)	0,0019(9)	0,0068(9)	0,0015(8)
Li1	0,0465(19)	0,0269(15)	0,0388(17)	-0,0026(14)	0,0136(15)	0,0072(13)
Li2	0,0346(17)	0,0340(16)	0,0287(15)	-0,0019(13)	0,0124(13)	-0,0048(12)
Li3	0,0355(17)	0,0340(16)	0,0326(16)	-0,0027(13)	0,0170(13)	-0,0082(13)
Li4	0,0438(19)	0,0320(16)	0,0334(16)	-0,0045(14)	0,0139(14)	0,0026(13)
Li5	0,0300(16)	0,0352(17)	0,0393(17)	-0,0051(13)	0,0142(13)	0,0013(13)
Li6	0,0380(18)	0,0324(17)	0,0369(17)	0,0041(14)	0,0059(14)	0,0036(13)
Li7	0,0280(16)	0,0382(17)	0,0457(18)	-0,0046(13)	0,0137(14)	-0,0035(14)
Li8	0,0359(17)	0,0310(16)	0,0328(16)	0,0046(13)	0,0049(13)	0,0029(13)

10.3.5. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 2

Das Einkristallröntgenbeugungsexperiment wird bei 173 K mit einem am Polarisationsmikroskop ausgewählten Kristall auf einem Rigaku XtaLAB Synergy S Einkristalldiffraktometer mit einer Kupfer-Röntgenröhre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) durchgeführt. Dazu wird der Kristall auf einem Loop in perfluoriertem Öl präpariert und im Stickstoffstrom platziert. Die Daten werden semiempirisch von Absorptionseffekten bereinigt (multi-Scan) und im Anschluss für die Strukturlösung mittels Direkter Methoden genutzt. Sämtliche fehlende Nicht-Wasserstoffatompositionen werden mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. In einzelnen Fällen werden schwache *restraints* zur Idealisierung der C–C-Bindungslängen sowie *constraints* für die Auslenkungsparameter angewendet. Die Verfeinerung erfolgt im Anschluss unter Verwendung anisotroper Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Sämtliche Wasserstoffatome werden einheitlich durch das Reitermodell positioniert. Im Zuge dessen werden für die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome die U_{iso} -Werte auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte des Mutteratoms gesetzt, während für die übrigen Wasserstoffatome dieser Wert auf das 1,2-fache festgelegt wird.

Tabelle 58: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- $2\lambda^4$ -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexan — 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila- $2\lambda^4$ -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (1/1) (2).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Si1	0,88577(8)	0,29654(16)	0,3791(3)	0,0449(6)
Si2	0,59557(9)	0,23457(17)	0,1399(3)	0,0488(7)
Al1	0,80701(9)	0,39812(16)	0,4093(3)	0,0412(6)
Al2	0,68397(11)	0,16078(19)	0,0822(5)	0,0779(13)
N1	0,8542(2)	0,3664(4)	0,2774(7)	0,0373(17)
N2	0,8424(3)	0,3157(5)	0,4977(7)	0,049(2)
N3	0,8729(3)	0,1944(5)	0,3141(9)	0,052(2)
H1	0,84738	0,167448	0,373646	0,062
N4	0,5967(3)	0,3359(5)	0,1876(8)	0,054(2)
N5	0,6433(3)	0,1812(6)	0,2283(10)	0,073(3)
N6	0,6343(3)	0,2287(5)	0,0044(8)	0,047(2)
C1	0,9564(3)	0,3137(7)	0,4113(12)	0,063(3)
H11	0,976311	0,305375	0,332563	0,094
H12	0,968314	0,273582	0,475852	0,094
H13	0,961726	0,371109	0,44231	0,094
C2	0,8746(3)	0,4181(7)	0,1693(9)	0,051(3)
C3	0,8919(6)	0,3625(8)	0,0586(12)	0,082(4)
H31	0,862165	0,328988	0,028838	0,123
H32	0,919918	0,3249	0,087087	0,123
H33	0,90472	0,39782	-0,011131	0,123
C4	0,9222(4)	0,4719(7)	0,2081(14)	0,078(4)
H41	0,95362	0,436538	0,209861	0,117
H42	0,916309	0,495843	0,29286	0,117
H43	0,927038	0,517326	0,146265	0,117
C5	0,8320(4)	0,4790(8)	0,1271(14)	0,088(4)
H51	0,845807	0,516405	0,061092	0,132
H52	0,820365	0,512362	0,200207	0,132
H53	0,802308	0,447216	0,092746	0,132
C6	0,8353(3)	0,2797(7)	0,6293(10)	0,054(2)
C7	0,8867(5)	0,2663(13)	0,6905(12)	0,127(7)
H71	0,905183	0,220539	0,647068	0,190
H72	0,881612	0,251521	0,780221	0,190
H73	0,907456	0,317932	0,684639	0,190
C8	0,8018(6)	0,2014(9)	0,6170(14)	0,112(5)
H81	0,771852	0,213332	0,56158	0,167
H82	0,789181	0,184542	0,701389	0,167
H83	0,822591	0,155794	0,580113	0,167
C9	0,8045(5)	0,3425(9)	0,7104(12)	0,086(4)
H91	0,825161	0,393754	0,721969	0,129
H92	0,796925	0,317541	0,793776	0,129
H93	0,771579	0,356344	0,667441	0,129
C10	0,9068(5)	0,1260(6)	0,2682(12)	0,074(4)
C11	0,8698(6)	0,0579(8)	0,2151(13)	0,096(5)
H111	0,839853	0,084851	0,1737	0,143
H112	0,857531	0,022247	0,284941	0,143

H113	0,888666	0,023494	0,152749	0,143
C12	0,9394(4)	0,0876(8)	0,3755(15)	0,088(4)
H121	0,944598	0,027571	0,359139	0,133
H122	0,921124	0,094934	0,4568	0,133
H123	0,973448	0,11579	0,379467	0,133
C13	0,9407(8)	0,1584(10)	0,1572(18)	0,166(10)
H131	0,918651	0,188797	0,096376	0,250
H132	0,95734	0,110656	0,114239	0,250
H133	0,967694	0,196188	0,190335	0,250
C14	0,8151(4)	0,5151(6)	0,4720(11)	0,056(3)
H141	0,852285	0,529811	0,474564	0,084
H142	0,800263	0,519664	0,557809	0,084
H143	0,796719	0,553713	0,414646	0,084
C15	0,7322(3)	0,3692(6)	0,3693(11)	0,052(2)
H151	0,729595	0,309299	0,348915	0,079
H152	0,720401	0,402513	0,296274	0,079
H153	0,710262	0,381843	0,443385	0,079
C16	0,5300(4)	0,1819(8)	0,1292(13)	0,075(4)
H161	0,508707	0,210011	0,064358	0,113
H162	0,512334	0,185366	0,211872	0,113
H163	0,534713	0,122733	0,105814	0,113
C17	0,5575(4)	0,3966(8)	0,2301(11)	0,068(3)
C18	0,5222(10)	0,3656(16)	0,327(3)	0,235(13)
H181	0,498413	0,410764	0,35328	0,352
H182	0,542399	0,3466	0,401122	0,352
H183	0,501868	0,31854	0,293085	0,352
C19	0,5221(8)	0,4192(16)	0,118(3)	0,204(11)
H191	0,525936	0,47903	0,097948	0,305
H192	0,485665	0,407298	0,140193	0,305
H193	0,532078	0,385644	0,043408	0,305
C20	0,5820(6)	0,4712(11)	0,278(3)	0,186(13)
H201	0,555542	0,507554	0,317091	0,280
H202	0,598924	0,50127	0,207686	0,280
H203	0,608253	0,455914	0,341816	0,280
C21	0,6469(11)	0,1163(17)	0,320(3)	0,073(9)
C22	0,7032(13)	0,094(3)	0,360(5)	0,111(13)
H221	0,722431	0,072641	0,285894	0,167
H222	0,702392	0,051356	0,426637	0,167
H223	0,720654	0,144786	0,391996	0,167
C23	0,6188(11)	0,0352(14)	0,279(3)	0,078(9)
H231	0,580956	0,042777	0,287971	0,116
H232	0,630257	-0,011336	0,333535	0,116
H233	0,627274	0,022557	0,190211	0,116
C24	0,6180(19)	0,156(3)	0,434(3)	0,123(15)
H241	0,634358	0,209435	0,456433	0,184
H242	0,620035	0,117537	0,507561	0,184
H243	0,581266	0,165043	0,412035	0,184
C25	0,6188(4)	0,2268(7)	-0,1292(10)	0,056(2)
C26	0,5857(5)	0,1514(7)	-0,1647(12)	0,074(4)
H261	0,580405	0,150548	-0,257176	0,112

H262	0,551789	0,155175	-0,121815	0,112
H263	0,603582	0,099834	-0,138282	0,112
C27	0,6693(5)	0,2274(12)	-0,2100(13)	0,121(6)
H271	0,661393	0,207602	-0,296325	0,181
H272	0,695276	0,19015	-0,170954	0,181
H273	0,683251	0,284645	-0,214100	0,181
C28	0,5882(6)	0,3046(7)	-0,1695(11)	0,085(4)
H281	0,609037	0,354975	-0,152020	0,128
H282	0,555383	0,30733	-0,121572	0,128
H283	0,580553	0,30147	-0,260831	0,128
C29	0,6947(7)	0,0420(9)	0,023(2)	0,185(12)
H291	0,724501	0,039894	-0,035993	0,278
H292	0,663179	0,022446	-0,021569	0,278
H293	0,70159	0,005687	0,096026	0,278
C30	0,7558(3)	0,2124(7)	0,0939(15)	0,085(4)
H301	0,772839	0,209624	0,010419	0,127
H302	0,776686	0,18139	0,156414	0,127
H303	0,7527	0,271195	0,120494	0,127
C21A	0,6296(9)	0,1438(18)	0,366(3)	0,058(9)
C22A	0,6830(11)	0,120(2)	0,423(3)	0,064(9)
H224	0,703792	0,089857	0,359436	0,096
H225	0,677685	0,083835	0,497653	0,096
H226	0,701533	0,171109	0,449084	0,096
C23A	0,597(2)	0,062(3)	0,351(5)	0,13(2)
H234	0,600237	0,04171	0,263819	0,193
H235	0,560611	0,074096	0,371064	0,193
H236	0,610744	0,019824	0,410372	0,193
C24A	0,6013(11)	0,203(3)	0,460(3)	0,074(10)
H244	0,567762	0,220026	0,423562	0,110
H245	0,623035	0,252244	0,475626	0,110
H246	0,595306	0,172806	0,540211	0,110
Li1	0,8285(6)	0,2632(13)	0,1880(19)	0,064(5)
Li2	0,6527(7)	0,3031(14)	0,2984(17)	0,071(6)
Li3	0,6429(7)	0,3562(11)	0,0430(17)	0,055(4)

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 59: U^{ij} -Werte [\AA^2] von 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-lithia-bicyclo[2.2.0]hexan — 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2,2,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4,7-dilithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan (1/1) (2).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,0256(10)	0,0537(14)	0,0553(16)	-0,0011(10)	-0,0010(11)	0,0039(13)
Si2	0,0310(11)	0,0593(16)	0,0562(17)	-0,0142(11)	-0,0065(11)	0,0081(14)
Al1	0,0267(11)	0,0479(14)	0,0491(16)	-0,0015(11)	-0,0015(11)	-0,0037(13)
Al2	0,0389(15)	0,0436(16)	0,151(4)	0,0043(13)	-0,036(2)	-0,014(2)
N1	0,025(3)	0,040(4)	0,047(4)	-0,001(3)	-0,001(3)	-0,001(3)
N2	0,040(4)	0,066(5)	0,040(4)	0,003(4)	0,006(3)	0,002(4)

N3	0,039(4)	0,035(4)	0,082(6)	0,007(3)	0,004(4)	-0,002(4)
N4	0,031(4)	0,067(5)	0,064(5)	-0,005(4)	0,004(4)	-0,006(4)
N5	0,054(5)	0,072(6)	0,095(8)	-0,024(5)	-0,034(5)	0,032(6)
N6	0,030(4)	0,046(4)	0,066(5)	-0,003(3)	0,000(3)	-0,003(4)
C1	0,032(4)	0,080(7)	0,077(8)	-0,003(4)	-0,003(5)	0,003(7)
C2	0,036(5)	0,067(6)	0,050(6)	-0,001(4)	0,013(4)	0,012(5)
C3	0,112(10)	0,070(7)	0,065(8)	-0,001(7)	0,027(8)	0,004(6)
C4	0,059(7)	0,067(7)	0,107(11)	-0,017(6)	0,001(7)	0,025(7)
C5	0,070(7)	0,101(10)	0,093(10)	0,028(7)	0,019(7)	0,045(9)
C6	0,045(5)	0,064(6)	0,054(6)	-0,001(4)	0,001(5)	0,007(6)
C7	0,089(10)	0,25(2)	0,041(7)	0,034(12)	-0,003(7)	0,017(10)
C8	0,160(14)	0,096(10)	0,079(10)	-0,044(11)	0,033(10)	-0,015(9)
C9	0,081(8)	0,118(11)	0,059(8)	0,023(8)	0,027(7)	0,007(8)
C10	0,076(7)	0,046(6)	0,102(10)	0,013(6)	0,037(7)	0,010(6)
C11	0,137(13)	0,068(8)	0,082(9)	0,043(8)	-0,032(9)	-0,016(7)
C12	0,053(6)	0,078(8)	0,134(12)	0,023(6)	-0,019(8)	-0,012(9)
C13	0,22(2)	0,092(11)	0,184(19)	0,060(13)	0,163(17)	0,037(12)
C14	0,046(5)	0,058(6)	0,065(7)	-0,002(5)	0,002(5)	-0,004(5)
C15	0,031(4)	0,065(6)	0,061(7)	-0,009(4)	-0,005(5)	-0,006(6)
C16	0,050(6)	0,101(9)	0,075(8)	-0,029(6)	-0,005(6)	-0,005(8)
C17	0,034(5)	0,097(9)	0,072(8)	-0,011(6)	0,012(5)	-0,023(7)
C18	0,232(19)	0,21(2)	0,26(2)	0,018(16)	0,201(17)	-0,014(17)
C19	0,159(15)	0,25(2)	0,199(19)	0,137(15)	-0,046(15)	-0,081(17)
C20	0,078(10)	0,130(15)	0,35(3)	0,026(10)	-0,031(15)	-0,15(2)
C21	0,066(15)	0,077(16)	0,078(17)	0,004(12)	0,002(13)	0,013(13)
C22	0,10(2)	0,09(2)	0,14(3)	-0,008(18)	-0,03(2)	0,03(2)
C23	0,101(19)	0,048(13)	0,08(2)	-0,013(13)	0,006(16)	0,021(13)
C24	0,22(4)	0,08(2)	0,07(2)	-0,04(2)	0,05(2)	-0,008(19)
C25	0,045(5)	0,066(6)	0,056(6)	-0,004(5)	0,011(5)	-0,002(6)
C26	0,073(8)	0,066(7)	0,085(9)	-0,010(6)	-0,023(7)	-0,007(6)
C27	0,085(9)	0,211(16)	0,066(8)	-0,042(10)	0,038(7)	-0,074(10)
C28	0,149(12)	0,063(7)	0,044(6)	-0,009(8)	-0,032(7)	0,004(6)
C29	0,123(13)	0,066(9)	0,37(3)	0,043(9)	-0,135(18)	-0,063(14)
C30	0,036(5)	0,080(8)	0,137(12)	0,004(5)	-0,022(7)	-0,037(9)
C21A	0,042(13)	0,075(18)	0,057(18)	-0,008(12)	-0,023(13)	0,015(16)
C22A	0,059(17)	0,067(17)	0,067(19)	0,011(13)	-0,031(14)	0,006(14)
C23A	0,15(3)	0,13(3)	0,11(3)	-0,09(3)	-0,07(3)	0,04(2)
C24A	0,075(15)	0,10(2)	0,049(14)	0,007(15)	0,010(12)	0,001(15)
Li1	0,038(8)	0,083(13)	0,071(12)	-0,010(8)	-0,011(8)	0,011(10)
Li2	0,054(10)	0,109(16)	0,050(10)	-0,042(11)	-0,017(8)	0,010(11)
Li3	0,060(10)	0,053(10)	0,052(10)	-0,005(8)	0,000(8)	0,008(8)

10.4. Anhang zu Kapitel 4

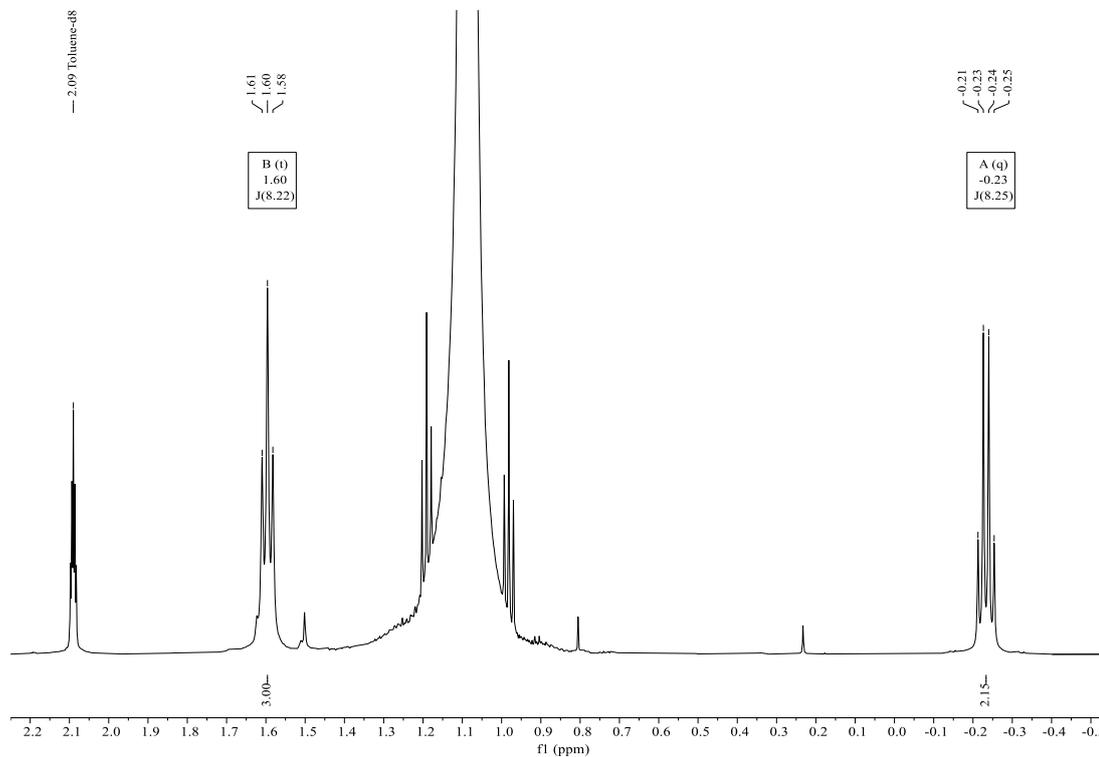
10.4.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen im Rahmen der Darstellung von **3**

Abbildung 108: ^1H -NMR-Spektrum des bei der Synthese von **3** eingesetzten Diethylmagnesiums^[121] in einer Mischung aus Toluol- d_8 und Diethylether (6:1) bei Raumtemperatur.

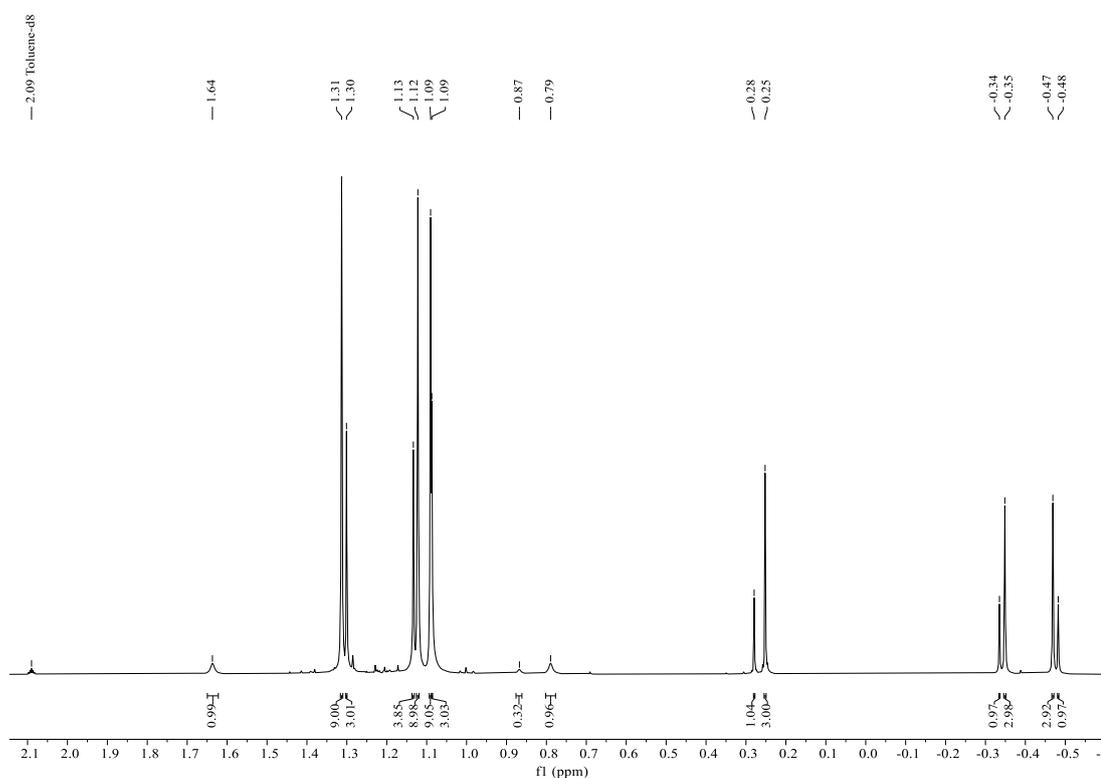


Abbildung 109: ^1H -NMR-Spektrum des für die Synthese von **3** eingesetzten Diastereomergemisches von Verbindung **VIII**^[89-90] in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur.

10.4.2. Ausschnitte aus NMR-Spektren von **3** bei unterschiedlichen Temperaturen für die Lineshape-Analyse

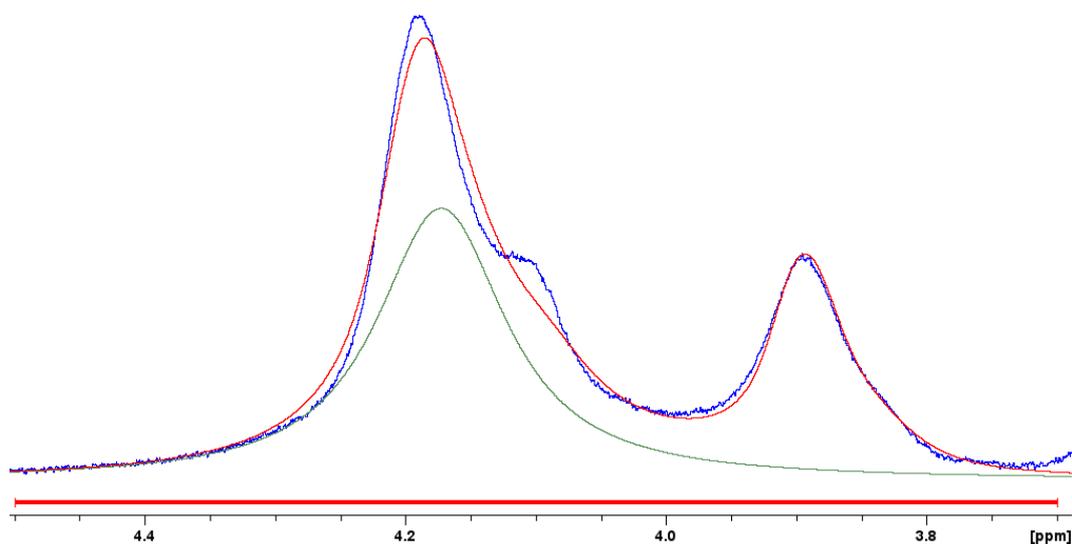


Abbildung 110: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 bei 278 K (5 °C). Die rote Linie beschreibt den Fit des Spektrums, die grüne Linie den Beitrag durch eines der simulierten ABX_3 -Teilspektren.

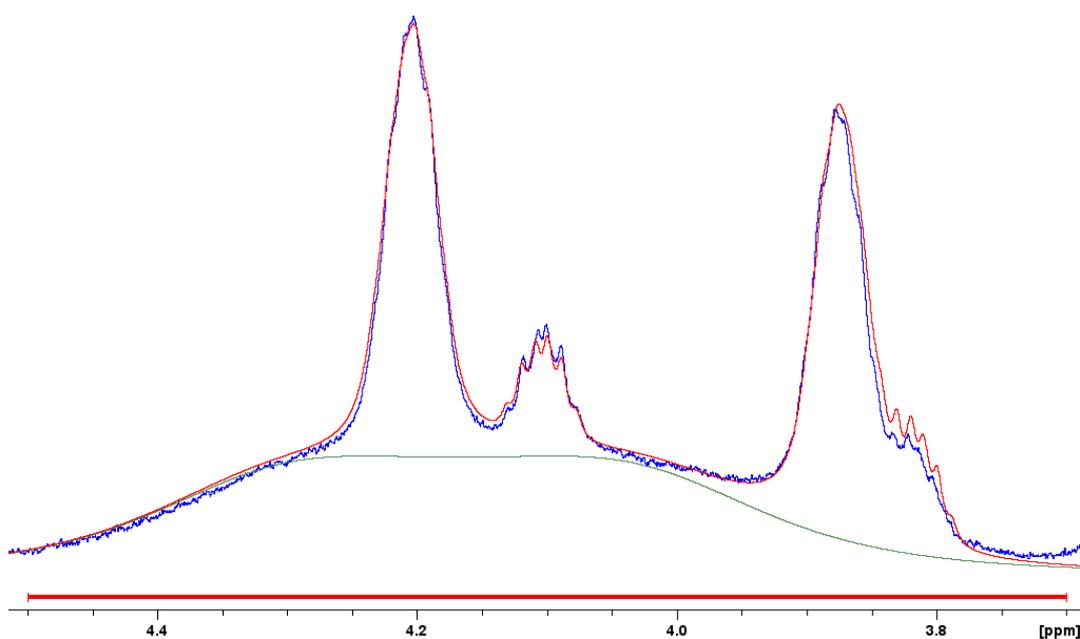


Abbildung 111: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 bei 268 K (-5 °C). Die rote Linie beschreibt den Fit des Spektrums, die grüne Linie den Beitrag durch eines der simulierten ABX_3 -Teilspektren.

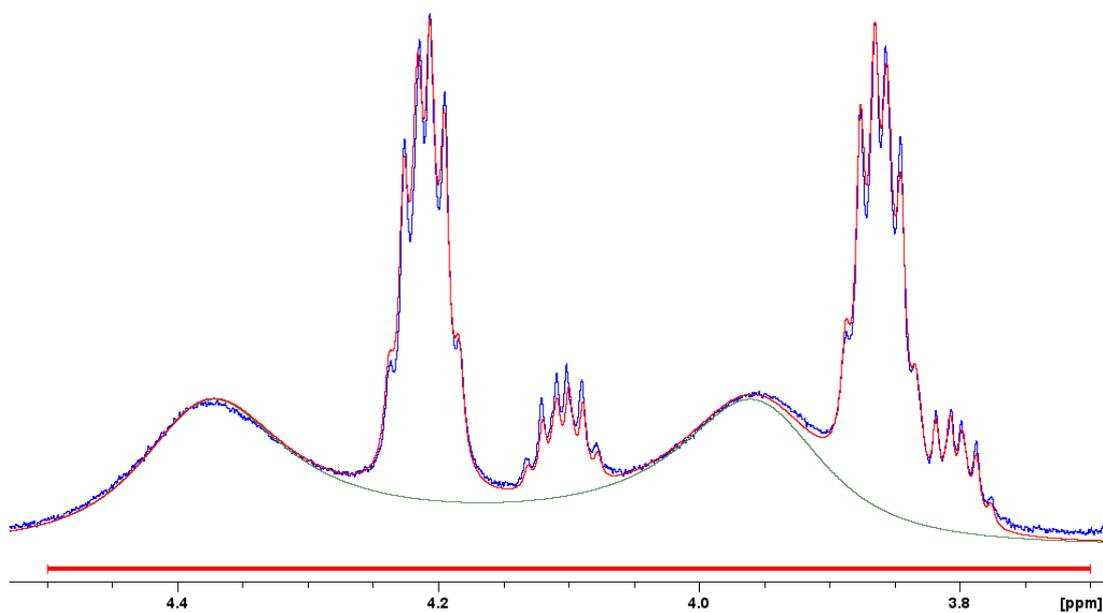


Abbildung 112: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 bei 258 K (-15 °C). Die rote Linie beschreibt den Fit des Spektrums, die grüne Linie den Beitrag durch eines der simulierten ABX_3 -Teilspektren.

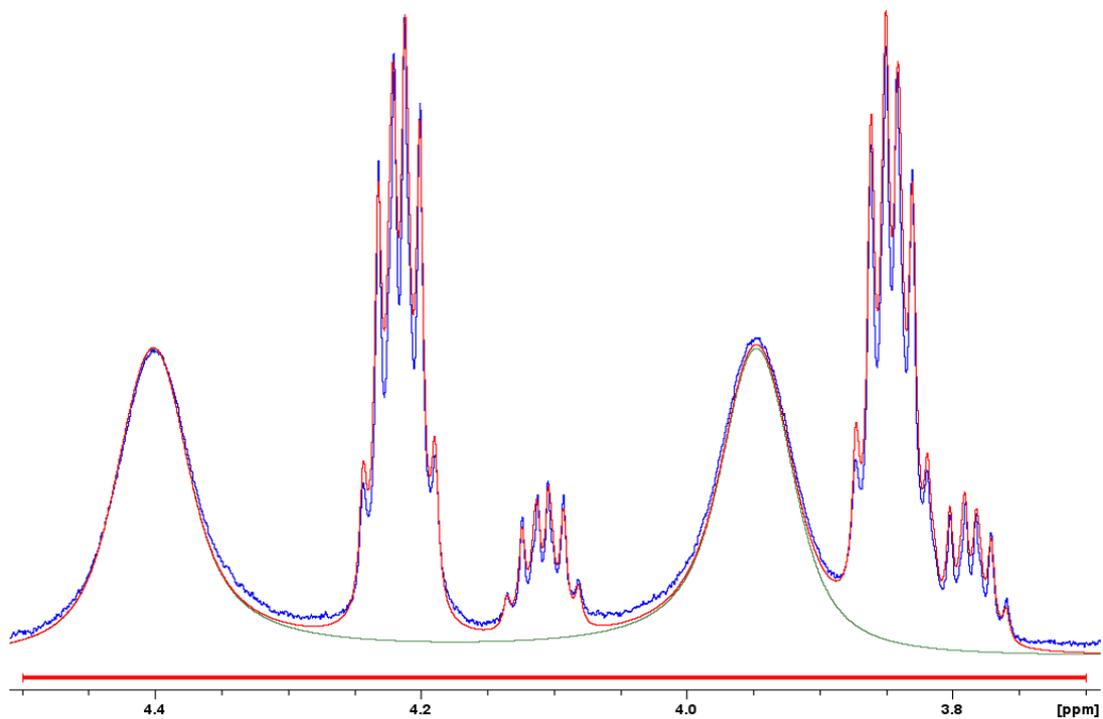


Abbildung 113: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 bei 248 K (-25 °C). Die rote Linie beschreibt den Fit des Spektrums, die grüne Linie den Beitrag durch eines der simulierten ABX_3 -Teilspektren.

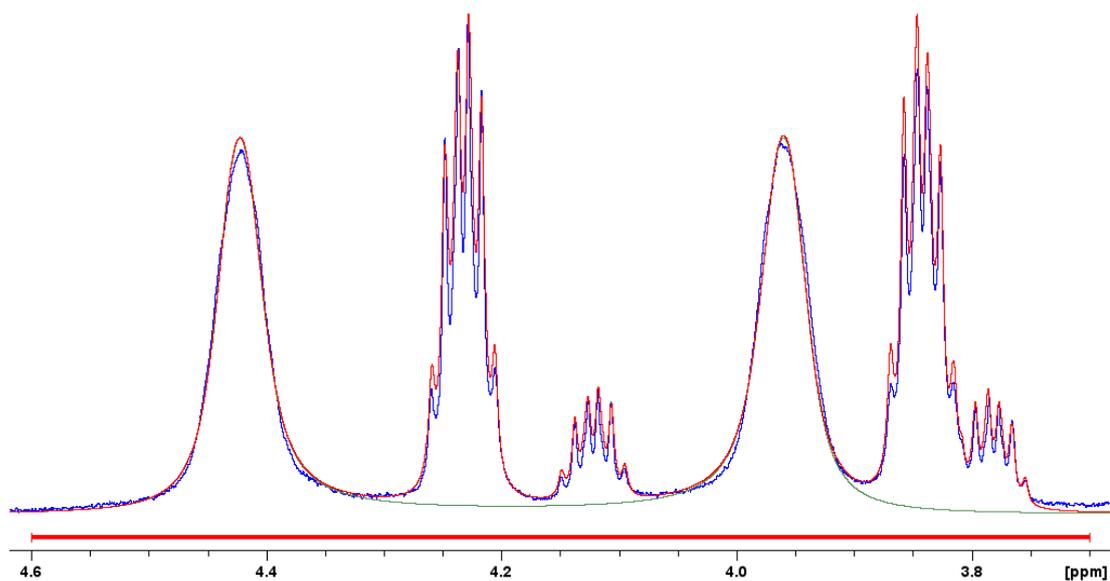


Abbildung 114: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 bei 238 K ($-35\text{ }^\circ\text{C}$). Die rote Linie beschreibt den Fit des Spektrums, die grüne Linie den Beitrag durch eines der simulierten ABX_3 -Teilspektren.

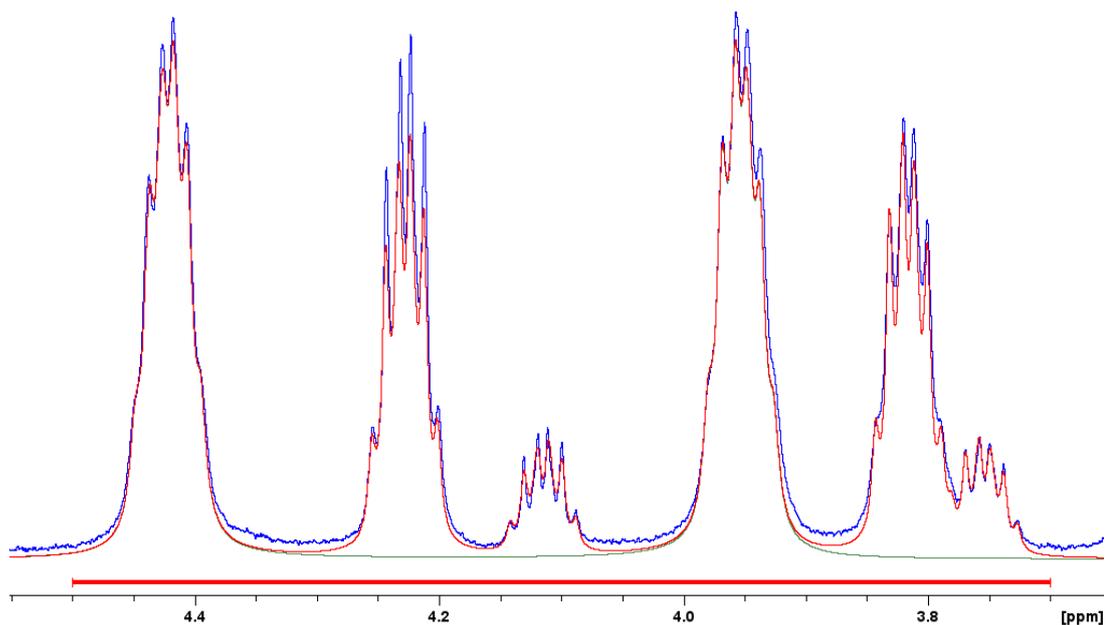
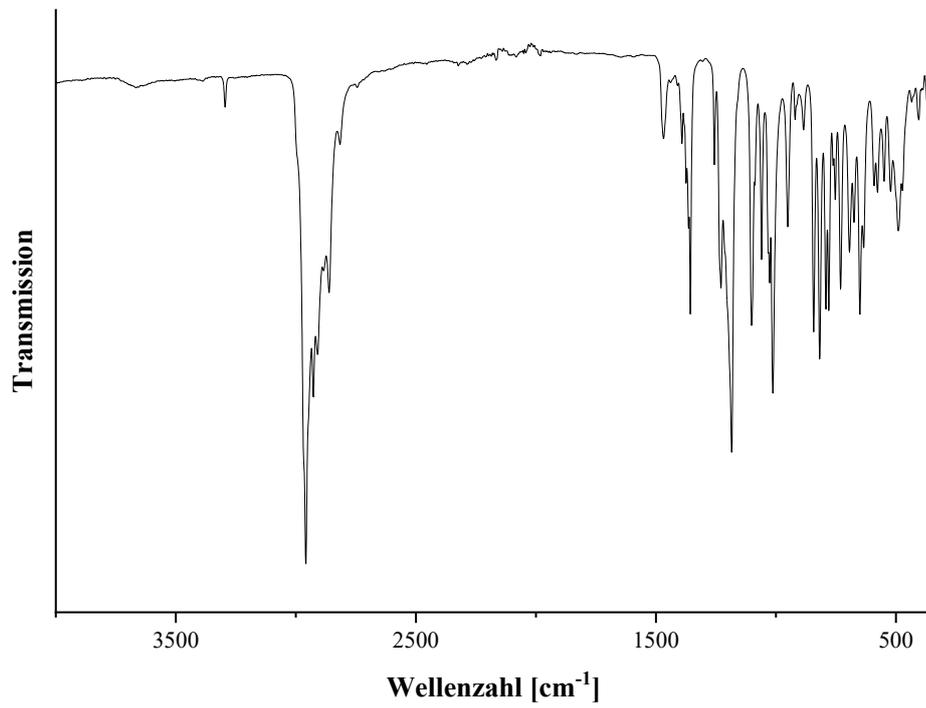
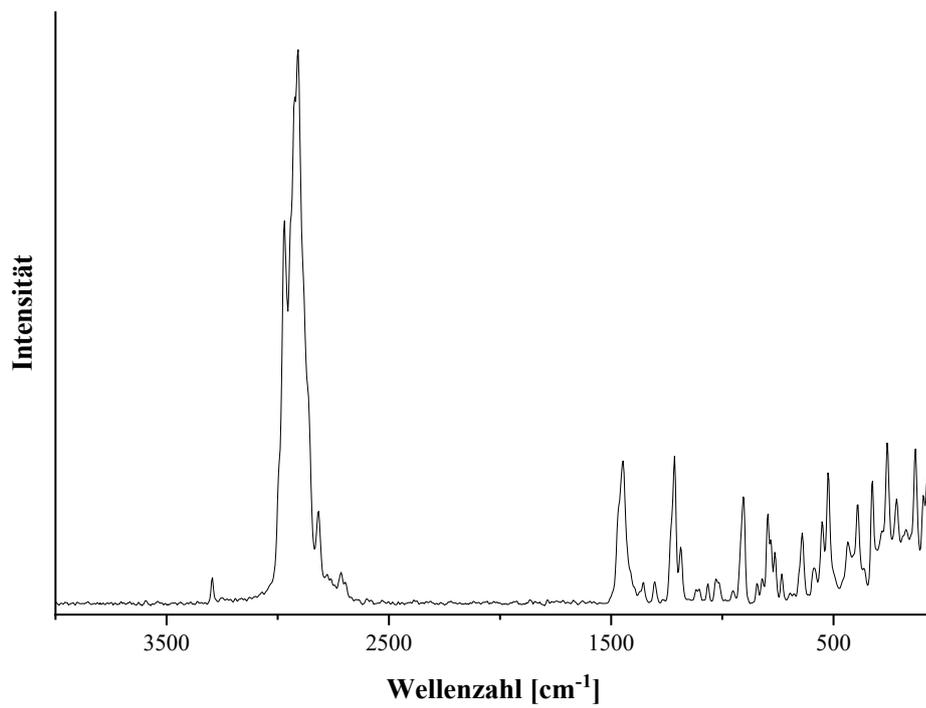


Abbildung 115: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 bei 228 K ($-45\text{ }^\circ\text{C}$). Die rote Linie beschreibt den Fit des Spektrums, die grüne Linie den Beitrag durch eines der simulierten ABX_3 -Teilspektren.

10.4.3. Schwingungsspektroskopie von **3**Abbildung 116: Infrarot-Spektrum von **3**.Abbildung 117: Raman-Spektrum von **3**.

10.4.4. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 3

Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls in gekühltem perfluoriertem Öl wird das Röntgenbeugungsexperiment bei 173 K auf einem STOE & Cie IPDS 2T Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Direkte Methoden werden für die Strukturlösung verwendet. Zur Bestimmung fehlender Nicht-Wasserstoffatompositionen wird die Differenzfouriersynthese eingesetzt. In einzelnen Fällen werden strukturelevante Wasserstoffatompositionen ebenfalls auf diese Weise bestimmt. Nicht-Wasserstoffatome werden im Anschluss unter Verwendung von Parametern des Tensors der anisotropen Auslenkung der Elektronendichtemaxima verfeinert. Abgesehen von den oben bereits erwähnten strukturelevanten Wasserstoffatomen wird für die Verfeinerung der übrigen Wasserstoffatompositionen das Reitermodell verwendet. Allgemein werden die U_{iso} - auf das 1,5-fache für Methylgruppen bzw. 1,2-fache für Methyleinheiten der U_{eq} -Werte des entsprechenden Kohlenstoffatoms gesetzt.

Tabelle 60: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (3).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Si1	0,51591(4)	0,33540(4)	0,79693(2)	0,02166(9)
Al1	0,25933(4)	0,57329(4)	0,77465(3)	0,02594(10)
Mg1	0,51396(5)	0,46981(5)	0,60271(3)	0,02401(11)
O1	0,61266(11)	0,55172(11)	0,48598(6)	0,0272(2)
N1	0,47818(12)	0,52971(12)	0,73794(7)	0,0228(2)
N2	0,32945(12)	0,35696(12)	0,81178(8)	0,0246(2)
N3	0,59352(13)	0,24115(12)	0,70002(8)	0,0236(2)
H1	0,531(2)	0,206(2)	0,6950(12)	0,035
C1	0,63788(17)	0,24860(17)	0,90261(10)	0,0325(3)
H11	0,739684	0,25284	0,88351	0,049
H12	0,645446	0,141334	0,928157	0,049
H13	0,592736	0,305925	0,95183	0,049
C2	0,55278(16)	0,63643(15)	0,74780(10)	0,0282(3)
C3	0,46640(19)	0,79561(16)	0,68658(12)	0,0379(3)
H31	0,466201	0,789313	0,620555	0,057
H32	0,516322	0,867239	0,688127	0,057
H33	0,361354	0,832199	0,711866	0,057
C4	0,72006(17)	0,58280(18)	0,71382(11)	0,0350(3)
H41	0,727316	0,57216	0,648138	0,053
H42	0,775507	0,483408	0,755601	0,053
H43	0,764517	0,658484	0,715955	0,053
C5	0,5468(2)	0,6489(2)	0,85130(11)	0,0416(4)
H51	0,589408	0,726159	0,853156	0,062
H52	0,606379	0,549203	0,891001	0,062
H53	0,440938	0,679379	0,875757	0,062
C6	0,25075(16)	0,25191(16)	0,86467(10)	0,0299(3)
C7	0,08442(19)	0,3224(2)	0,83674(13)	0,0466(4)
H71	0,079462	0,337987	0,767686	0,070

H72	0,036517	0,421364	0,853915	0,070
H73	0,030637	0,252972	0,870709	0,070
C8	0,2555(2)	0,2303(2)	0,97261(11)	0,0423(4)
H81	0,361073	0,178783	0,992392	0,063
H82	0,194962	0,167492	1.006.419	0,063
H83	0,213467	0,330851	0,988049	0,063
C9	0,3229(2)	0,09495(19)	0,84117(13)	0,0466(4)
H91	0,317638	0,10723	0,772508	0,070
H92	0,267887	0,027718	0,876914	0,070
H93	0,429632	0,049223	0,859021	0,070
C10	0,74670(15)	0,12474(15)	0,68404(10)	0,0284(3)
C11	0,78059(19)	-0,02079(17)	0,76546(11)	0,0418(4)
H111	0,697006	-0,060067	0,773603	0,063
H112	0,79087	0,003387	0,824781	0,063
H113	0,875582	-0,098846	0,750115	0,063
C12	0,86869(18)	0,1947(2)	0,67506(14)	0,0454(4)
H121	0,968262	0,119358	0,663435	0,068
H122	0,869608	0,223753	0,734332	0,068
H123	0,846949	0,286025	0,621616	0,068
C13	0,74321(19)	0,08295(18)	0,59061(11)	0,0405(4)
H131	0,721429	0,175533	0,538048	0,061
H132	0,663779	0,038851	0,59594	0,061
H133	0,842194	0,007673	0,577954	0,061
C14	0,16687(19)	0,6746(2)	0,88083(12)	0,0426(4)
H141	0,165195	0,780561	0,862258	0,064
H142	0,227121	0,618297	0,937793	0,064
H143	0,06262	0,675087	0,894886	0,064
C15	0,13560(17)	0,68904(17)	0,65990(11)	0,0364(3)
H151	0,193786	0,658396	0,603233	0,055
H152	0,110461	0,799442	0,652012	0,055
H153	0,041541	0,666338	0,667873	0,055
C16	0,73689(19)	0,60489(19)	0,45506(11)	0,0383(3)
H161	0,770345	0,591141	0,389675	0,046
H162	0,822783	0,539347	0,497266	0,046
C17	0,7042(2)	0,7687(2)	0,45430(13)	0,0506(4)
H171	0,793873	0,796255	0,428786	0,076
H172	0,679638	0,782229	0,519604	0,076
H173	0,617705	0,835019	0,414023	0,076

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 61: U^{ij} -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (3).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,02255(17)	0,02306(17)	0,01789(16)	-0,00657(13)	-0,00015(12)	-0,00500(13)
Al1	0,0248(2)	0,02524(19)	0,0240(2)	-0,00441(15)	0,00231(14)	-0,00776(15)
Mg1	0,0293(2)	0,0244(2)	0,0179(2)	-0,00911(17)	-0,00056(16)	-0,00499(16)

O1	0,0308(5)	0,0318(5)	0,0210(4)	-0,0148(4)	0,0000(4)	-0,0049(4)
N1	0,0254(5)	0,0226(5)	0,0210(5)	-0,0085(4)	0,0007(4)	-0,0069(4)
N2	0,0243(5)	0,0253(5)	0,0226(5)	-0,0086(4)	0,0020(4)	-0,0050(4)
N3	0,0235(5)	0,0228(5)	0,0232(5)	-0,0058(4)	0,0001(4)	-0,0075(4)
C1	0,0334(7)	0,0373(7)	0,0239(6)	-0,0097(6)	-0,0040(5)	-0,0054(6)
C2	0,0327(7)	0,0275(6)	0,0284(6)	-0,0130(5)	-0,0001(5)	-0,0103(5)
C3	0,0426(8)	0,0264(7)	0,0458(9)	-0,0142(6)	-0,0014(7)	-0,0076(6)
C4	0,0329(7)	0,0385(8)	0,0386(8)	-0,0173(6)	-0,0021(6)	-0,0102(6)
C5	0,0559(10)	0,0475(9)	0,0348(8)	-0,0272(8)	0,0013(7)	-0,0198(7)
C6	0,0295(7)	0,0330(7)	0,0267(7)	-0,0141(6)	0,0031(5)	-0,0044(5)
C7	0,0336(8)	0,0575(10)	0,0483(9)	-0,0245(8)	-0,0031(7)	0,0008(8)
C8	0,0452(9)	0,0532(10)	0,0273(7)	-0,0230(8)	0,0046(6)	-0,0030(7)
C9	0,0580(10)	0,0357(8)	0,0503(10)	-0,0261(8)	0,0150(8)	-0,0115(7)
C10	0,0264(6)	0,0253(6)	0,0292(7)	-0,0046(5)	0,0038(5)	-0,0086(5)
C11	0,0432(9)	0,0277(7)	0,0373(8)	0,0025(6)	0,0012(7)	-0,0034(6)
C12	0,0293(8)	0,0434(9)	0,0635(11)	-0,0112(7)	0,0085(7)	-0,0205(8)
C13	0,0452(9)	0,0363(8)	0,0349(8)	-0,0059(7)	0,0069(6)	-0,0167(6)
C14	0,0404(8)	0,0454(9)	0,0392(8)	-0,0079(7)	0,0085(7)	-0,0207(7)
C15	0,0322(7)	0,0332(7)	0,0347(7)	-0,0028(6)	-0,0021(6)	-0,0055(6)
C16	0,0430(8)	0,0502(9)	0,0303(7)	-0,0281(7)	0,0055(6)	-0,0102(7)
C17	0,0633(12)	0,0543(10)	0,0444(9)	-0,0352(9)	0,0020(8)	-0,0099(8)

10.4.5. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von **XIII**

Tabelle 62: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4,6-tetramethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XIII**^[89-90]).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Si1	0,36262(2)	0,32302(7)	0,41493(4)	0,02630(14)
Al1	0,35810(2)	0,55647(8)	0,32430(4)	0,03091(17)
Mg1	0,45682(2)	0,42632(8)	0,45793(4)	0,02681(17)
N1	0,39797(6)	0,3717(2)	0,35486(10)	0,0263(4)
N2	0,33573(7)	0,4917(2)	0,40617(12)	0,0337(4)
N3	0,40732(6)	0,3169(2)	0,51142(11)	0,0283(4)
H1	0,3971(15)	0,395(5)	0,540(2)	0,0707(10)
C1	0,32497(10)	0,1516(3)	0,3917(2)	0,0471(6)
H11	0,2957(15)	0,170(5)	0,336(2)	0,0707(10)
H12	0,3433(14)	0,054(5)	0,388(2)	0,0707(10)
H13	0,3065(14)	0,136(4)	0,432(2)	0,0707(10)
C2	0,40819(8)	0,2812(3)	0,29220(14)	0,0336(5)
C3	0,44117(10)	0,1477(3)	0,32584(18)	0,0439(6)
H31	0,4466(13)	0,079(4)	0,278(2)	0,0659(9)
H32	0,4750(14)	0,181(4)	0,364(2)	0,0659(9)
H33	0,4247(14)	0,076(4)	0,360(2)	0,0659(9)
C4	0,43343(11)	0,3836(4)	0,24879(18)	0,0484(7)
H41	0,4389(14)	0,322(4)	0,203(2)	0,0725(10)
H42	0,4059(15)	0,472(5)	0,219(2)	0,0725(10)
H43	0,4649(14)	0,425(4)	0,287(2)	0,0725(10)

C5	0,36200(10)	0,2196(4)	0,23231(17)	0,0478(7)
H51	0,3338(15)	0,308(5)	0,207(2)	0,0717(10)
H52	0,3696(14)	0,176(5)	0,181(2)	0,0717(10)
H53	0,3437(14)	0,139(5)	0,258(2)	0,0717(10)
C6	0,30027(10)	0,5567(3)	0,43829(18)	0,0465(6)
C7	0,2648(4)	0,6528(13)	0,3815(6)	0,083(4)
H71	0,2820(4)	0,724(6)	0,359(4)	0,125(6)
H72	0,2435(19)	0,5909(15)	0,340(3)	0,125(6)
H73	0,245(2)	0,707(7)	0,4082(11)	0,125(6)
C8	0,3279(3)	0,6505(10)	0,5117(5)	0,066(3)
H81	0,3456(19)	0,731(4)	0,4961(8)	0,100(4)
H82	0,3047(3)	0,693(6)	0,535(2)	0,100(4)
H83	0,3507(17)	0,5864(19)	0,5499(17)	0,100(4)
C9	0,2727(3)	0,4344(11)	0,4708(6)	0,075(3)
H91	0,254(2)	0,372(5)	0,4277(8)	0,112(4)
H92	0,2962(3)	0,373(5)	0,509(3)	0,112(4)
H93	0,251(2)	0,4830(11)	0,496(4)	0,112(4)
C10	0,42241(9)	0,1930(3)	0,56922(15)	0,0376(5)
C11	0,46396(13)	0,2504(4)	0,63841(18)	0,0566(8)
H111	0,4942(16)	0,276(5)	0,618(3)	0,0849(12)
H112	0,4500(16)	0,343(5)	0,666(3)	0,0849(12)
H113	0,4747(15)	0,165(5)	0,680(3)	0,0849(12)
C12	0,43968(14)	0,0605(4)	0,5325(2)	0,0578(8)
H121	0,4074(17)	0,022(5)	0,481(3)	0,0867(12)
H122	0,4680(16)	0,090(5)	0,515(3)	0,0867(12)
H123	0,4509(16)	-0,026(5)	0,578(3)	0,0867(12)
C13	0,38081(14)	0,1464(5)	0,5989(2)	0,0644(10)
H131	0,3487(18)	0,108(6)	0,553(3)	0,0966(15)
H132	0,3915(16)	0,071(5)	0,640(3)	0,0966(15)
H133	0,3626(17)	0,240(6)	0,620(3)	0,0966(15)
C14	0,30825(11)	0,5676(4)	0,22060(19)	0,0548(8)
H141	0,3171(15)	0,565(5)	0,168(3)	0,0822(11)
H142	0,2786(16)	0,486(5)	0,207(2)	0,0822(11)
H143	0,2892(16)	0,671(5)	0,216(2)	0,0822(11)
C15	0,39675(12)	0,7421(3)	0,3371(2)	0,0517(7)
H151	0,3699(15)	0,835(5)	0,309(2)	0,0725(10)
H152	0,4103(12)	0,759(4)	0,289(2)	0,0504(7)
H153	0,4187(13)	0,770(4)	0,387(2)	0,0659(9)
C16	0,53229(8)	0,3618(3)	0,46926(16)	0,0353(5)
H161	0,5261(14)	0,251(5)	0,473(2)	0,0707(10)
H162	0,5713(15)	0,363(5)	0,504(2)	0,0707(10)
H163	0,5339(14)	0,359(4)	0,414(2)	0,0707(10)
C7A	0,3003(4)	0,7290(8)	0,4279(7)	0,088(3)
H74	0,292(2)	0,7532(8)	0,3723(7)	0,131(5)
H75	0,2762(19)	0,7736(11)	0,449(4)	0,131(5)
H76	0,3323(8)	0,7685(11)	0,456(3)	0,131(5)
C8A	0,3065(3)	0,5151(10)	0,5191(4)	0,074(3)
H84	0,2796(13)	0,555(6)	0,5345(13)	0,110(4)
H85	0,307(2)	0,4064(10)	0,5237(8)	0,110(4)
H86	0,3370(12)	0,556(6)	0,5533(6)	0,110(4)

C9A	0,2495(2)	0,5054(12)	0,3859(5)	0,081(3)
H94	0,2451(10)	0,532(7)	0,3314(7)	0,121(4)
H95	0,2468(9)	0,3972(15)	0,390(3)	0,121(4)
H96	0,2246(2)	0,554(6)	0,403(3)	0,121(4)

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 63: U^{ij} -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,2,4,6-tetramethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (**XIII**^[89-90]).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,0192(2)	0,0266(3)	0,0322(3)	-0,0010(2)	0,0068(2)	-0,0008(2)
Al1	0,0266(3)	0,0314(4)	0,0321(3)	0,0038(3)	0,0056(3)	0,0038(3)
Mg1	0,0218(3)	0,0270(4)	0,0301(4)	-0,0029(3)	0,0060(3)	-0,0048(3)
N1	0,0221(8)	0,0266(8)	0,0286(9)	0,0005(7)	0,0059(7)	-0,0032(7)
N2	0,0290(9)	0,0356(10)	0,0379(10)	0,0100(8)	0,0128(8)	0,0042(8)
N3	0,0264(8)	0,0275(9)	0,0312(9)	0,0030(7)	0,0096(7)	0,0010(7)
C1	0,0360(13)	0,0414(15)	0,0627(18)	-0,0155(11)	0,0138(13)	-0,0045(13)
C2	0,0309(11)	0,0367(12)	0,0320(11)	-0,0006(9)	0,0083(9)	-0,0099(9)
C3	0,0407(13)	0,0381(14)	0,0487(15)	0,0058(11)	0,0080(12)	-0,0146(12)
C4	0,0491(16)	0,0618(18)	0,0412(15)	-0,0023(14)	0,0243(13)	-0,0051(13)
C5	0,0386(13)	0,0583(18)	0,0403(14)	-0,0027(12)	0,0036(11)	-0,0212(13)
C6	0,0372(13)	0,0530(16)	0,0554(16)	0,0160(12)	0,0233(12)	0,0036(13)
C7	0,071(6)	0,102(9)	0,080(6)	0,060(6)	0,027(5)	0,015(5)
C8	0,053(4)	0,084(6)	0,067(5)	0,012(4)	0,024(3)	-0,026(4)
C9	0,051(4)	0,101(7)	0,090(7)	-0,006(4)	0,048(5)	-0,023(5)
C10	0,0411(13)	0,0344(12)	0,0381(12)	0,0083(10)	0,0136(10)	0,0087(10)
C11	0,0580(18)	0,065(2)	0,0376(15)	0,0146(16)	0,0021(13)	0,0099(14)
C12	0,072(2)	0,0369(15)	0,063(2)	0,0215(15)	0,0192(17)	0,0069(14)
C13	0,061(2)	0,070(2)	0,070(2)	0,0049(17)	0,0309(18)	0,0376(19)
C14	0,0430(15)	0,069(2)	0,0415(15)	0,0098(15)	-0,0028(12)	0,0088(14)
C15	0,0531(17)	0,0383(15)	0,0579(19)	-0,0049(13)	0,0092(14)	0,0063(13)
C16	0,0246(10)	0,0317(12)	0,0454(14)	-0,0030(9)	0,0053(9)	-0,0099(10)
C7A	0,100(7)	0,046(4)	0,147(9)	0,036(4)	0,083(7)	0,015(4)
C8A	0,081(5)	0,093(6)	0,065(4)	0,045(5)	0,050(4)	0,017(4)
C9A	0,033(3)	0,123(8)	0,091(5)	0,023(4)	0,026(3)	0,007(5)

10.4.6. Schwingungsspektroskopie von 4

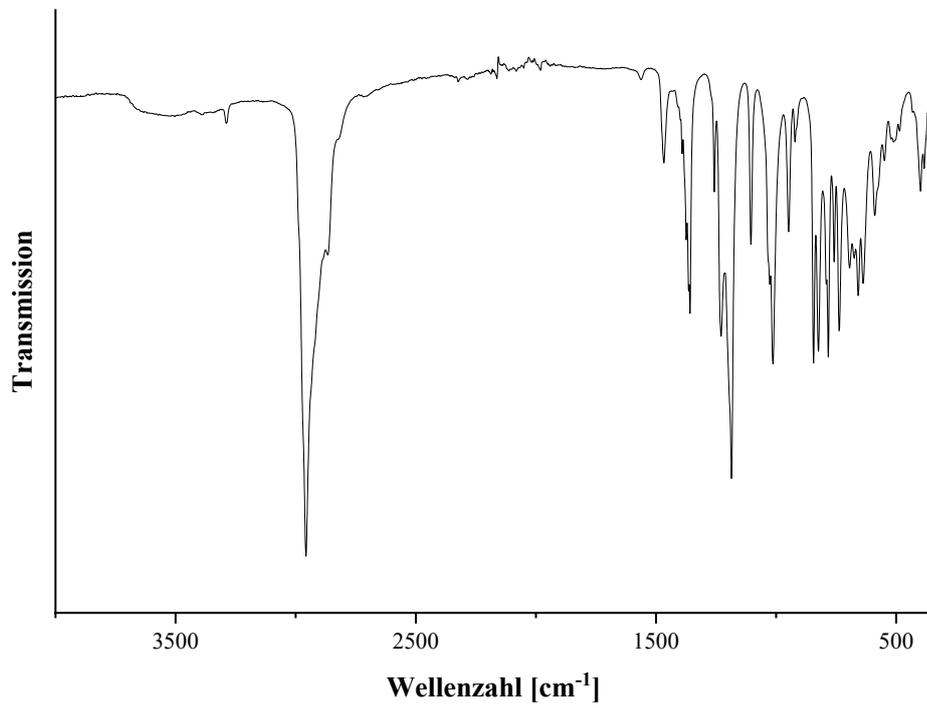


Abbildung 118: Infrarot-Spektrum von 4.

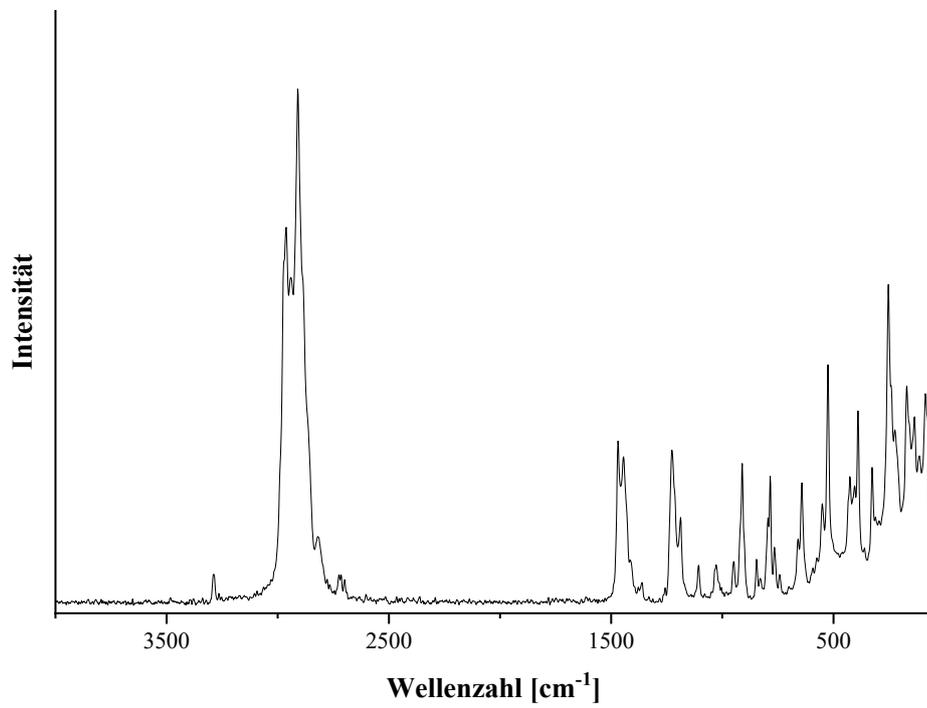


Abbildung 119: Raman-Spektrum von 4.

10.4.7. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 4

Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls am Polarisationsmikroskop in perfluoriertem Öl wird der Kristall auf einem Loop platziert und in den Stickstoffstrahl auf dem Einkristalldiffraktometer eingebracht. Das Röntgenbeugungsexperiment wird bei 173 K auf einem Bruker APEX II CCD-Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Der Datensatz wird durch eine semiempirische Absorptionskorrektur von Absorptionseffekten bereinigt und im Anschluss für eine Strukturlösung mittels Direkter Methoden verwendet. Fehlende Nicht-Wasserstoffatompositionen werden über die Differenzfouriersynthese bestimmt. Wasserstoffatompositionen werden in der Regel unter Verwendung des Reitermodells mit verfeinert. In Ausnahmefällen werden Atompositionen strukturelevanter Wasserstoffatome ebenfalls mittels Differenzfouriersynthese bestimmt und die Lagen frei verfeinert. In allen Fällen werden die U_{iso} - auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte des dazugehörigen Mutterkohlenstoffatoms gesetzt. Für die Strukturverfeinerung wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate genutzt, wobei für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope Parameter verfeinert werden. In Einzelfällen werden *restraints* zur Idealisierung der Auslenkungsparameter angewendet.

Tabelle 64: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-chlorido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]-hexans (4).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
C11	0,52562(2)	0,37740(7)	0,45377(4)	0,04529(17)
Si1	0,35859(2)	0,30711(6)	0,40929(4)	0,03072(15)
Al1	0,35724(2)	0,54831(7)	0,32370(4)	0,03385(16)
Mg1	0,44601(2)	0,43093(8)	0,44798(4)	0,03290(18)
N1	0,39336(5)	0,35893(18)	0,34828(9)	0,0292(4)
N2	0,33258(6)	0,47681(19)	0,40222(10)	0,0338(4)
N3	0,40211(6)	0,3047(2)	0,50432(11)	0,0321(4)
H1	0,3936(10)	0,372(3)	0,5294(17)	0,058(9)*
C1	0,32209(9)	0,1349(3)	0,38692(19)	0,0602(8)
H11	0,342197	0,049524	0,382845	0,090
H12	0,297306	0,147763	0,337186	0,090
H13	0,307431	0,11614	0,428884	0,090
C2	0,40516(8)	0,2733(3)	0,28400(13)	0,0430(5)
C3	0,43670(9)	0,1390(3)	0,31573(17)	0,0577(7)
H31	0,443698	0,085609	0,272313	0,087
H32	0,420365	0,071286	0,342696	0,087
H33	0,466337	0,173553	0,352631	0,087
C4	0,43107(10)	0,3795(4)	0,24359(16)	0,0600(7)
H41	0,439135	0,326411	0,201018	0,090
H42	0,460137	0,415219	0,281563	0,090
H43	0,410622	0,465162	0,222157	0,090
C5	0,35997(9)	0,2159(4)	0,22426(17)	0,0683(9)
H51	0,367728	0,178581	0,177739	0,102
H52	0,337028	0,29799	0,209266	0,102
H53	0,346289	0,134449	0,247643	0,102

C6	0,29939(9)	0,5449(3)	0,43942(16)	0,0512(6)
C7	0,2673(2)	0,6510(8)	0,3847(4)	0,0774(18)
H71	0,250386	0,597845	0,336645	0,116
H72	0,285919	0,732864	0,371791	0,116
H73	0,244339	0,692185	0,409524	0,116
C8	0,3300(2)	0,6472(7)	0,5082(3)	0,077(2)
H81	0,352983	0,584883	0,546078	0,115
H82	0,309072	0,696876	0,534459	0,115
H83	0,346802	0,723115	0,486723	0,115
C9	0,2741(2)	0,4303(9)	0,4754(5)	0,088(2)
H91	0,297533	0,369628	0,51348	0,131
H92	0,254858	0,365119	0,434148	0,131
H93	0,253665	0,481834	0,501745	0,131
C10	0,42042(9)	0,1783(3)	0,56050(16)	0,0509(6)
C11	0,45918(11)	0,2392(4)	0,62897(16)	0,0693(8)
H111	0,471017	0,158945	0,667121	0,104
H112	0,446489	0,320743	0,65385	0,104
H113	0,48516	0,277502	0,610286	0,104
C12	0,44128(13)	0,0591(3)	0,5200(2)	0,0824(11)
H121	0,45487	-0,021237	0,557175	0,124
H122	0,466129	0,103492	0,500496	0,124
H123	0,416346	0,017665	0,475948	0,124
C13	0,38109(12)	0,1157(5)	0,5906(3)	0,1046(15)
H131	0,393945	0,037501	0,629537	0,157
H132	0,356295	0,072796	0,546894	0,157
H133	0,367631	0,196432	0,614831	0,157
C14	0,31212(10)	0,5838(4)	0,22028(16)	0,0687(9)
H141	0,328595	0,575866	0,179904	0,103
H142	0,298477	0,684325	0,218876	0,103
H143	0,286779	0,508776	0,210476	0,103
C15	0,40223(13)	0,7183(4)	0,3499(2)	0,0652(8)
H2	0,4145(10)	0,748(3)	0,3025(18)	0,065
H3	0,4309(13)	0,717(4)	0,387(2)	0,087
H4	0,3836(12)	0,808(4)	0,338(2)	0,090
C7A	0,2985(3)	0,7134(9)	0,4306(5)	0,082(3)
H74	0,273532	0,755276	0,450544	0,124
H75	0,292274	0,739364	0,375129	0,124
H76	0,329226	0,754789	0,46033	0,124
C8A	0,3039(3)	0,4942(11)	0,5187(5)	0,079(3)
H84	0,277975	0,535989	0,536423	0,118
H85	0,334284	0,528055	0,553673	0,118
H86	0,302455	0,384424	0,519606	0,118
C9A	0,2482(2)	0,4993(12)	0,3857(4)	0,086(3)
H94	0,22404	0,541725	0,407579	0,130
H95	0,245279	0,389796	0,383712	0,130
H96	0,243588	0,538419	0,332648	0,130

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 65: U^j -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-chlorido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- $2\lambda^4$ -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans (4).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11	0,0300(3)	0,0516(3)	0,0557(4)	-0,0100(2)	0,0147(2)	-0,0216(3)
Si1	0,0211(3)	0,0284(3)	0,0422(3)	-0,0029(2)	0,0084(2)	-0,0025(2)
Al1	0,0288(3)	0,0391(3)	0,0317(3)	0,0045(3)	0,0055(3)	0,0034(3)
Mg1	0,0258(3)	0,0427(4)	0,0297(4)	-0,0117(3)	0,0072(3)	-0,0067(3)
N1	0,0248(8)	0,0335(8)	0,0283(9)	0,0008(7)	0,0060(7)	-0,0078(7)
N2	0,0295(9)	0,0374(9)	0,0364(10)	0,0088(7)	0,0124(7)	0,0016(8)
N3	0,0278(9)	0,0308(9)	0,0391(10)	0,0021(7)	0,0117(8)	0,0072(8)
C1	0,0395(13)	0,0443(14)	0,094(2)	-0,0168(11)	0,0151(14)	-0,0080(14)
C2	0,0343(11)	0,0570(14)	0,0363(12)	0,0026(10)	0,0079(9)	-0,0206(11)
C3	0,0441(14)	0,0543(15)	0,0707(18)	0,0096(12)	0,0103(13)	-0,0306(14)
C4	0,0548(15)	0,091(2)	0,0420(14)	0,0075(15)	0,0263(13)	-0,0078(14)
C5	0,0452(15)	0,095(2)	0,0555(17)	0,0035(15)	0,0006(13)	-0,0454(16)
C6	0,0459(14)	0,0601(15)	0,0556(16)	0,0214(12)	0,0274(12)	0,0089(12)
C7	0,074(2)	0,082(2)	0,077(2)	0,0265(17)	0,0238(17)	-0,0006(17)
C8	0,079(4)	0,089(4)	0,069(4)	0,023(3)	0,034(3)	-0,029(3)
C9	0,064(4)	0,121(6)	0,102(6)	-0,001(4)	0,062(4)	-0,007(4)
C10	0,0442(13)	0,0490(14)	0,0597(16)	0,0098(11)	0,0153(12)	0,0285(12)
C11	0,0710(19)	0,084(2)	0,0458(16)	0,0176(16)	0,0046(14)	0,0265(15)
C12	0,090(2)	0,0493(16)	0,097(3)	0,0335(16)	0,010(2)	0,0186(17)
C13	0,074(2)	0,117(3)	0,128(3)	0,004(2)	0,037(2)	0,088(3)
C14	0,0533(16)	0,103(2)	0,0444(16)	0,0217(16)	0,0048(13)	0,0184(15)
C15	0,0624(19)	0,0517(16)	0,081(2)	-0,0149(14)	0,0190(17)	0,0039(16)
C7A	0,084(3)	0,080(3)	0,088(3)	0,0060(18)	0,031(2)	-0,0045(19)
C8A	0,081(6)	0,105(7)	0,068(5)	0,036(5)	0,051(5)	0,008(5)
C9A	0,029(3)	0,166(9)	0,067(5)	0,028(4)	0,017(3)	-0,011(5)

10.4.8. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 5

Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls am Polarisationsmikroskop wird dieser auf einem Loop angebracht und im Stickstoffstrom auf 173K gekühlt. Das Röntgenbeugungsexperiment erfolgt auf einem Rigaku XtaLAB Synergy S mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Im Anschluss wird die Struktur mittels Direkter Methoden gelöst. Die Bestimmung der fehlenden Nicht-Wasserstoffatompositionen erfolgt mit Differenzfouriersynthese, wobei diese Methode in Einzelfällen auch für strukturelevante Wasserstoffatome eingesetzt wird. Die Verfeinerung von allen übrigen Wasserstoffatompositionen an den aliphatischen Gruppen erfolgt unter Verwendung des Reitermodells, wobei die U_{iso} -Werte auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt werden. Die Verfeinerung für Nicht-Wasserstoffatome erfolgt im Anschluss unter Verwendung von Parametern des Tensors der anisotropen Auslenkung der Elektronendichtemaxima. Da es sich bei **5** um einen Mischkristall handelt, werden Teillagen aufgrund von Fehlordnungen eingeführt, um das Strukturmodell unter Einbezug der zwei unterschiedlichen Verbindungen, die sich bis auf eine Position dieselben allgemeinen Lagen teilen, zu vervollständigen. Die Besetzungsfaktoren werden frei verfeinert.

Tabelle 66: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]-hexans und 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,6-dibromido-2,4-dimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila-2 λ^4 -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans im Mischkristall **5**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$	Besetzungsfaktor ³⁾
Br1	0,52498(2)	0,62164(2)	0,58394(2)	0,03566(7)	0,05
Br2	0,4158(6)	0,2917(13)	0,5524(9)	0,032(2)	
Si1	0,35356(2)	0,68658(4)	0,44079(2)	0,02342(9)	
Al1	0,35463(2)	0,44872(5)	0,52633(2)	0,02648(10)	
Mg1	0,44101(2)	0,56435(6)	0,49673(3)	0,02937(11)	
N1	0,38528(4)	0,64482(13)	0,53837(7)	0,0253(2)	
N2	0,33443(4)	0,50903(13)	0,42197(6)	0,0258(2)	
N3	0,40033(4)	0,70157(14)	0,39630(7)	0,0266(2)	
H1	0,3936(9)	0,642(3)	0,3608(15)	0,071	
C1	0,30983(7)	0,8417(2)	0,41759(12)	0,0474(4)	
H11	0,295191	0,849286	0,360761	0,071	
H12	0,326234	0,934904	0,437903	0,071	
H13	0,285003	0,822744	0,441871	0,071	
C2	0,39287(6)	0,7326(2)	0,61181(9)	0,0375(4)	
C3	0,42280(8)	0,8715(2)	0,61265(13)	0,0538(5)	
H31	0,453702	0,842532	0,607649	0,081	
H32	0,427906	0,924956	0,662011	0,081	
H33	0,405981	0,936119	0,568834	0,081	
C4	0,41926(7)	0,6342(2)	0,68088(10)	0,0513(5)	
H41	0,399593	0,547328	0,682552	0,077	
H42	0,425584	0,690652	0,729607	0,077	
H43	0,449557	0,601383	0,674851	0,077	
C5	0,34494(7)	0,7795(3)	0,62100(12)	0,0539(5)	
H51	0,329377	0,851995	0,580366	0,081	
H52	0,350471	0,824384	0,672666	0,081	
H53	0,324378	0,692118	0,615838	0,081	
C6	0,30263(6)	0,4356(2)	0,35184(9)	0,0372(4)	
C7	0,25073(6)	0,4686(3)	0,34436(12)	0,0577(5)	
H71	0,244742	0,575402	0,336188	0,087	
H72	0,244401	0,437933	0,392329	0,087	
H73	0,229683	0,41378	0,299743	0,087	
C8	0,31067(9)	0,2681(2)	0,36079(14)	0,0668(6)	
H81	0,289021	0,217311	0,315196	0,100	
H82	0,304354	0,234204	0,408276	0,100	
H83	0,34379	0,245184	0,364651	0,100	
C9	0,31205(8)	0,4892(3)	0,27770(10)	0,0618(6)	
H91	0,290277	0,438713	0,23215	0,093	
H92	0,345124	0,466748	0,281095	0,093	
H93	0,306797	0,596742	0,27226	0,093	
C10	0,41881(6)	0,8337(2)	0,36375(10)	0,0389(4)	
C11	0,45915(8)	0,7800(3)	0,33489(16)	0,0730(7)	
H111	0,447028	0,703834	0,294621	0,110	
H112	0,484666	0,737729	0,378741	0,110	
H113	0,471743	0,863768	0,312722	0,110	

C12	0,43659(11)	0,9488(3)	0,42721(14)	0,0774(8)	
H121	0,44897	1,034695	0,406326	0,116	
H122	0,462107	0,905926	0,470858	0,116	
H123	0,410239	0,980405	0,445677	0,116	
C13	0,37970(7)	0,9007(3)	0,29512(13)	0,0633(6)	
H131	0,392778	0,984198	0,273494	0,095	
H132	0,353567	0,936064	0,313157	0,095	
H133	0,367619	0,825016	0,254598	0,095	
C14	0,30584(7)	0,3924(2)	0,57391(11)	0,0501(5)	
H141	0,279606	0,464428	0,558849	0,075	
H142	0,319952	0,391483	0,630982	0,075	
H143	0,29357	0,293299	0,555679	0,075	
C15	0,4079(3)	0,3024(10)	0,5566(5)	0,052(3)	0,95
H2	0,3999(13)	0,234(4)	0,529(2)	0,075	0,95
H3	0,4115(10)	0,272(3)	0,6033(19)	0,075	0,95
H4	0,4358(13)	0,313(4)	0,5535(19)	0,075	0,95

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

3) Wenn kein expliziter Wert angegeben wird, ist die entsprechenden Lage vollständig besetzt.

Tabelle 67: U^{ij} -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-6-bromido-2,2,4-trimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- $2\lambda^4$ -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans und 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydro-2,6-dibromido-2,4-dimethyl-3-aza-1,5-diazonia-4-sila- $2\lambda^4$ -alumina-6-magnesia-bicyclo[2.2.0]hexans im Mischkristall **5**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0,03060(10)	0,03859(11)	0,03368(10)	0,00623(6)	0,00430(7)	-0,00719(6)
Br2	0,021(3)	0,014(3)	0,060(4)	0,005(3)	0,009(3)	0,014(2)
Si1	0,02151(17)	0,02160(18)	0,02687(18)	0,00372(14)	0,00724(14)	0,00275(14)
Al1	0,0295(2)	0,0267(2)	0,0251(2)	-0,00121(17)	0,01110(16)	0,00277(16)
Mg1	0,0274(2)	0,0353(3)	0,0248(2)	0,0102(2)	0,00744(19)	0,0031(2)
N1	0,0287(6)	0,0241(6)	0,0234(6)	-0,0006(5)	0,0088(5)	-0,0032(5)
N2	0,0272(6)	0,0271(6)	0,0227(5)	-0,0031(5)	0,0073(5)	-0,0012(5)
N3	0,0244(5)	0,0283(6)	0,0263(6)	-0,0004(5)	0,0071(5)	0,0072(5)
C1	0,0397(9)	0,0385(9)	0,0655(12)	0,0177(8)	0,0189(8)	0,0125(9)
C2	0,0420(9)	0,0421(9)	0,0307(8)	-0,0058(7)	0,0146(7)	-0,0144(7)
C4	0,0559(11)	0,0722(13)	0,0244(8)	-0,0081(10)	0,0106(8)	-0,0084(8)
C5	0,0541(11)	0,0646(13)	0,0501(10)	-0,0006(10)	0,0266(9)	-0,0250(10)
C3	0,0655(13)	0,0435(11)	0,0575(12)	-0,0155(9)	0,0265(10)	-0,0277(9)
C6	0,0365(8)	0,0450(9)	0,0282(7)	-0,0128(7)	0,0072(6)	-0,0070(7)
C8	0,0782(15)	0,0465(12)	0,0656(13)	-0,0161(11)	0,0084(12)	-0,0241(10)
C9	0,0597(12)	0,0974(17)	0,0275(8)	-0,0315(12)	0,0126(8)	-0,0147(10)
C7	0,0351(9)	0,0850(16)	0,0467(10)	-0,0166(10)	0,0039(8)	-0,0024(10)
C10	0,0321(8)	0,0408(9)	0,0417(9)	-0,0045(7)	0,0084(7)	0,0198(7)
C11	0,0544(12)	0,0841(17)	0,0967(18)	0,0102(12)	0,0467(13)	0,0479(15)
C12	0,1010(19)	0,0514(13)	0,0700(15)	-0,0431(13)	0,0130(13)	0,0103(11)
C13	0,0457(11)	0,0749(15)	0,0644(13)	0,0040(10)	0,0105(10)	0,0471(12)
C14	0,0543(11)	0,0604(12)	0,0452(10)	-0,0177(9)	0,0297(9)	-0,0032(9)
C15	0,054(5)	0,051(4)	0,053(2)	0,0215(19)	0,019(2)	0,0159(16)

10.5. Anhang zu Kapitel 5

10.5.1. Schwingungsspektroskopie von 7

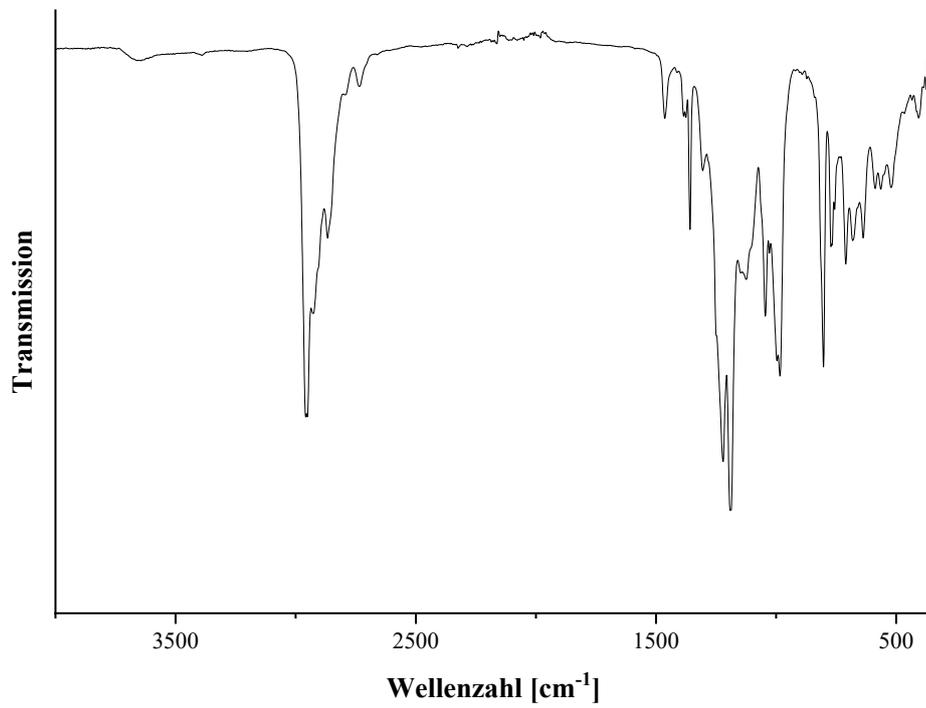


Abbildung 120: Infrarot-Spektrum von 7.

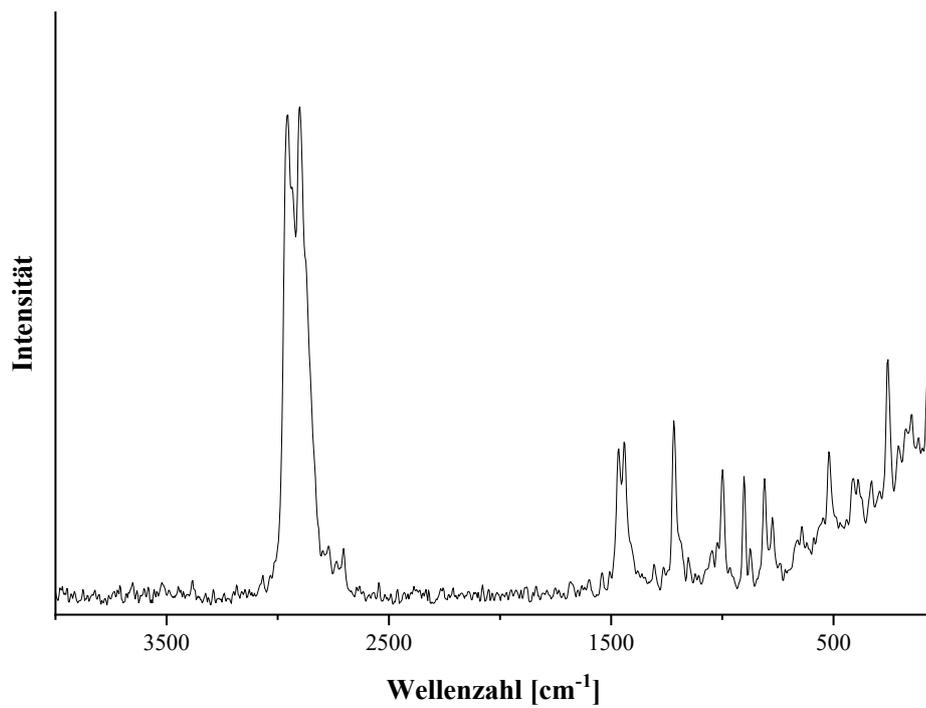


Abbildung 121: Raman-Spektrum von 7.

10.5.2. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 7

Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls am Polarisationsmikroskop wird ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment bei 173 K durchgeführt und ein Festkörperstrukturmodell der Verbindung 7 entwickelt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgt mit Direkten Methoden. Im Anschluss werden fehlende Nicht-Wasserstoffatompositionen mittels Differenzfouriersynthese bestimmt und können mit anisotroper Auslenkung verfeinert werden. Um Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome von Alkylresten zu idealisieren, werden in ausgewählten Fällen *restraints* verwendet. Strukturelevante und an charakteristischen intermolekularen Wechselwirkungen beteiligte Wasserstoffatome werden ebenfalls über Differenzfouriersynthese lokalisiert. Das Reitermodell wird für die übrigen Wasserstoffatome eingesetzt, sodass die Lagen dieser Atome mit idealisierter Geometrie einheitlich verfeinert werden. In diesem Zusammenhang werden die U_{iso} -Werte jeweils auf das 1,5-fache der U_{eq} -Werte des dazugehörigen Mutterkohlenstoffatoms festgelegt. Für die Wasserstoffatome der Methylenheiten wird dieser Faktor auf 1,2 gesetzt.

Tabelle 68: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila-2 λ^4 -alumina-4-magnesia-7-lithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (7).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Si1	0,82914(8)	0,35884(9)	0,31085(5)	0,0327(3)
Al1	0,72516(10)	0,39414(11)	0,40512(5)	0,0383(3)
Mg1	0,62513(11)	0,45888(13)	0,25998(6)	0,0441(4)
N1	0,7611(2)	0,4929(3)	0,33706(13)	0,0300(7)
N2	0,8027(2)	0,2620(3)	0,37202(13)	0,0342(7)
N3	0,7304(3)	0,3171(3)	0,24370(14)	0,0368(7)
C1	0,9800(3)	0,3752(4)	0,3040(2)	0,0533(11)
H11	1,006613	0,293586	0,29006	0,080
H12	1,026391	0,398608	0,345559	0,080
H13	0,986127	0,442084	0,272907	0,080
C2	0,7965(3)	0,6296(3)	0,34036(19)	0,0407(9)
C3	0,8051(4)	0,6775(4)	0,2742(2)	0,0643(14)
H31	0,859708	0,624877	0,25782	0,097
H32	0,830138	0,766987	0,277063	0,097
H33	0,730894	0,671242	0,245396	0,097
C4	0,9105(4)	0,6475(4)	0,3850(2)	0,0622(13)
H41	0,968029	0,599092	0,36899	0,093
H42	0,90655	0,616439	0,427523	0,093
H43	0,930392	0,738685	0,387344	0,093
C5	0,7083(4)	0,7079(4)	0,3645(2)	0,0608(13)
H51	0,731636	0,798003	0,368329	0,091
H52	0,700829	0,675643	0,406241	0,091
H53	0,635417	0,700699	0,334467	0,091
C6	0,8683(4)	0,1548(4)	0,4073(2)	0,0503(11)
C7	0,7943(5)	0,0884(5)	0,4472(2)	0,0734(15)
H71	0,727754	0,051332	0,418995	0,110
H72	0,769963	0,151001	0,475589	0,110

H73	0,837656	0,020175	0,472672	0,110
C8	0,9754(4)	0,2059(5)	0,4517(3)	0,0842(19)
H81	1,025610	0,24327	0,42627	0,126
H82	1,014265	0,135446	0,477512	0,126
H83	0,954583	0,271711	0,47973	0,126
C9	0,9006(4)	0,0590(4)	0,3618(2)	0,0673(14)
H91	0,832311	0,028305	0,332691	0,101
H92	0,939727	-0,013465	0,385842	0,101
H93	0,9507	0,099908	0,337361	0,101
C10	0,7422(4)	0,2704(4)	0,18118(19)	0,0485(11)
C11	0,6262(4)	0,2594(6)	0,1385(2)	0,0752(16)
H111	0,592686	0,344855	0,130668	0,113
H112	0,577977	0,205838	0,159291	0,113
H113	0,632643	0,220237	0,097991	0,113
C12	0,7980(4)	0,1374(5)	0,1864(2)	0,0707(15)
H121	0,804417	0,108143	0,143966	0,106
H122	0,751655	0,07673	0,204585	0,106
H123	0,873431	0,142631	0,213947	0,106
C13	0,8124(5)	0,3618(6)	0,1500(2)	0,0849(18)
H131	0,818379	0,328166	0,108297	0,127
H132	0,888061	0,370063	0,177036	0,127
H133	0,775768	0,446013	0,14473	0,127
C14	0,7765(5)	0,4498(5)	0,4946(2)	0,0744(16)
H141	0,858392	0,463607	0,503631	0,112
H142	0,758114	0,383433	0,523097	0,112
H143	0,738354	0,529802	0,501421	0,112
C15	0,5587(4)	0,3678(5)	0,3823(3)	0,0608(13)
H1	0,536(4)	0,344(4)	0,339(2)	0,058
H2	0,519(3)	0,446(4)	0,3868(18)	0,049
C16	0,5083(5)	0,2812(7)	0,4272(3)	0,0892(18)
H161	0,530147	0,316357	0,470824	0,107
H162	0,543163	0,19526	0,427606	0,107
C17	0,3787(6)	0,2650(8)	0,4108(4)	0,122(3)
H171	0,355048	0,231359	0,366899	0,146
H172	0,342259	0,349433	0,412528	0,146
C18	0,3391(8)	0,1712(9)	0,4582(4)	0,173(4)
H181	0,258488	0,152464	0,443375	0,259
H182	0,351372	0,210779	0,50049	0,259
H183	0,382449	0,091387	0,460678	0,259
C19	0,4710(4)	0,5482(5)	0,2204(2)	0,0526(12)
H3	0,464(5)	0,553(6)	0,183(3)	0,097
H4	0,477(5)	0,622(6)	0,224(3)	0,093
H5	0,409(5)	0,503(5)	0,232(2)	0,091
Li1	0,6845(6)	0,1780(6)	0,3015(3)	0,0485(18)

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

Tabelle 69: U^{ij} -Werte [\AA^2] des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triaza-6-sila- $2\lambda^4$ -alumina-4-magnesia-7-lithia-tricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptans (7).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,0267(5)	0,0314(5)	0,0390(6)	0,0003(4)	0,0050(4)	-0,0023(4)
Al1	0,0438(7)	0,0387(6)	0,0314(6)	-0,0019(5)	0,0052(5)	0,0008(5)
Mg1	0,0365(8)	0,0436(7)	0,0471(8)	0,0091(6)	-0,0028(6)	-0,0027(6)
N1	0,0293(16)	0,0244(14)	0,0356(16)	0,0001(12)	0,0052(13)	-0,0028(12)
N2	0,0314(17)	0,0293(15)	0,0367(16)	0,0041(13)	-0,0047(13)	0,0025(13)
N3	0,0363(18)	0,0411(17)	0,0339(16)	0,0031(14)	0,0091(13)	-0,0053(14)
C1	0,031(2)	0,056(3)	0,075(3)	-0,003(2)	0,014(2)	-0,010(2)
C2	0,043(2)	0,0281(18)	0,050(2)	-0,0027(17)	0,0078(18)	-0,0047(17)
C3	0,083(4)	0,041(2)	0,071(3)	-0,014(2)	0,021(3)	0,008(2)
C4	0,055(3)	0,044(2)	0,081(3)	-0,016(2)	0,000(2)	-0,015(2)
C5	0,063(3)	0,031(2)	0,090(4)	0,004(2)	0,021(3)	-0,016(2)
C6	0,047(3)	0,039(2)	0,054(2)	0,010(2)	-0,013(2)	0,008(2)
C7	0,094(4)	0,059(3)	0,062(3)	0,006(3)	0,005(3)	0,031(3)
C8	0,066(3)	0,062(3)	0,097(4)	0,007(3)	-0,045(3)	0,011(3)
C9	0,072(3)	0,040(2)	0,085(4)	0,019(2)	0,005(3)	0,004(2)
C10	0,046(3)	0,061(3)	0,038(2)	0,007(2)	0,0072(19)	-0,008(2)
C11	0,061(3)	0,116(4)	0,042(3)	0,014(3)	-0,004(2)	-0,026(3)
C12	0,076(4)	0,076(3)	0,061(3)	0,019(3)	0,017(3)	-0,021(3)
C13	0,113(5)	0,104(4)	0,046(3)	-0,021(4)	0,036(3)	-0,002(3)
C14	0,112(5)	0,075(3)	0,034(2)	0,000(3)	0,011(3)	-0,003(2)
C15	0,068(3)	0,055(3)	0,061(3)	-0,001(3)	0,019(3)	0,003(2)
C16	0,086(4)	0,116(5)	0,074(4)	-0,021(4)	0,034(3)	-0,016(3)
C17	0,089(4)	0,156(7)	0,131(6)	-0,029(5)	0,048(4)	-0,034(5)
C18	0,185(9)	0,194(9)	0,183(9)	-0,096(7)	0,137(8)	-0,067(6)
C19	0,045(3)	0,048(2)	0,058(3)	0,012(2)	-0,004(2)	0,008(2)
Li1	0,045(4)	0,039(3)	0,054(4)	-0,010(3)	-0,009(3)	0,001(3)

10.5.3. Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von 8

Das Röntgenbeugungsexperiment wird bei 173 K an einem geeigneten Kristall auf einem STOE & Cie IPDS 2T Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgt mit Direkten Methoden. Die Atompositionen der fehlenden Nicht-Wasserstoffatome werden mit Differenzfouriersynthese bestimmt und anschließend mit anisotroper Auslenkung verfeinert. Für eine einheitliche Verfeinerung der Wasserstoffatompositionen wird das Reitermodell angewendet. Während für Methylgruppen die U_{iso} -Werte auf das 1,5-fache des U_{eq} -Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt werden, können diese Werte für die Wasserstoffatome der Methylenheiten sowie Hydroxygruppen auf das 1,2-fache des Mutteratoms gesetzt werden. Für die Strukturverfeinerung wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet.

Tabelle 70: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}(\text{OEt})_6]^{x+} [\text{MeSi}(\text{N}^i\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^i\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ (8).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$	Besetzungsfaktor ³⁾
Br1	0,85155(11)	0,89715(5)	0,79395(5)	0,0548(2)	
Br2	1,22196(11)	0,83419(8)	0,53237(7)	0,0767(4)	
Br3	1,12473(14)	0,80294(9)	0,71445(7)	0,0535(5)	0,664(4)
Br4	0,50551(9)	0,90203(5)	0,08277(4)	0,0422(2)	
Br5	0,51376(9)	0,72991(4)	0,27292(4)	0,03986(19)	
Br6	0,16564(9)	0,62868(5)	0,01645(4)	0,0432(2)	
Br7	0,56529(10)	0,70963(5)	0,08953(5)	0,0332(3)	0,792(2)
Br7A	0,2147(4)	0,79720(18)	0,15553(17)	0,0297(10)	0,208(2)
Si1	0,7250(2)	0,72606(11)	0,55571(10)	0,0317(4)	
Al1	0,8124(3)	0,61953(13)	0,62036(12)	0,0380(5)	
Mg1	0,8564(3)	0,80720(15)	0,68937(13)	0,0391(6)	
Mg2	1,0232(3)	0,77818(17)	0,58226(15)	0,0445(7)	
Mg3	0,3281(3)	0,76823(15)	0,03257(13)	0,0372(6)	
Mg4	0,5341(3)	0,83102(14)	0,19051(13)	0,0359(6)	
Mg5	0,3311(3)	0,66427(14)	0,14923(13)	0,0371(6)	
O1	0,3215(7)	0,7721(3)	0,1380(3)	0,0334(13)	0,792(2)
H1	0,239767	0,791587	0,153243	0,040	0,66
O1A	0,4700(12)	0,7370(5)	0,1101(5)	0,0334(13)	0,208(2)
O2	0,3871(6)	0,7537(3)	-0,0629(3)	0,0433(13)	
O3	0,1500(6)	0,8101(3)	-0,0120(3)	0,0452(13)	
O4	0,7608(6)	0,8608(3)	0,2213(3)	0,0501(15)	
O5	0,5007(7)	0,9160(3)	0,2627(3)	0,0461(14)	
O6	0,3847(6)	0,5609(3)	0,1470(3)	0,0430(13)	
O7	0,1581(6)	0,6298(3)	0,1957(3)	0,0465(14)	
N1	0,8585(7)	0,6728(4)	0,5461(3)	0,0356(14)	
N2	0,7099(6)	0,6998(3)	0,6375(3)	0,0324(13)	
N3	0,8291(7)	0,8168(4)	0,5825(3)	0,0385(14)	
C1	0,5557(8)	0,7053(4)	0,4832(4)	0,0385(17)	
H11	0,579923	0,721297	0,440894	0,058	
H12	0,484972	0,732307	0,49844	0,058	
H13	0,513035	0,651505	0,472108	0,058	
C2	0,8834(9)	0,6330(4)	0,4779(4)	0,0386(17)	
C3	0,8838(10)	0,6848(5)	0,4242(4)	0,047(2)	
H31	0,900559	0,658722	0,380299	0,071	
H32	0,962011	0,729763	0,443898	0,071	
H33	0,789274	0,698995	0,413949	0,071	
C4	0,7651(11)	0,5619(5)	0,4441(4)	0,053(2)	
H41	0,668294	0,57357	0,439655	0,080	
H42	0,774065	0,524511	0,473926	0,080	
H43	0,777212	0,542172	0,396963	0,080	
C5	1,0331(10)	0,6125(6)	0,4964(5)	0,054(2)	
H51	1,050128	0,583467	0,454111	0,081	
H52	1,034319	0,58268	0,533551	0,081	
H53	1,110137	0,658274	0,513499	0,081	
C6	0,5746(8)	0,6900(4)	0,6666(4)	0,0388(17)	
C7	0,5133(9)	0,7601(5)	0,6695(5)	0,0452(19)	

H71	0,483737	0,769227	0,621338	0,068
H72	0,588494	0,802929	0,698555	0,068
H73	0,428168	0,753337	0,690286	0,068
C8	0,6215(11)	0,6763(6)	0,7420(5)	0,057(2)
H81	0,661532	0,631333	0,74037	0,085
H82	0,536554	0,669416	0,762949	0,085
H83	0,69643	0,719338	0,770876	0,085
C9	0,4525(9)	0,6254(5)	0,6235(5)	0,049(2)
H91	0,41983	0,634745	0,575693	0,074
H92	0,3703	0,620459	0,646453	0,074
H93	0,488247	0,579135	0,6204	0,074
C10	0,8061(10)	0,8866(4)	0,5580(4)	0,0427(19)
C11	0,9318(12)	0,9513(5)	0,6024(5)	0,062(3)
H111	1,025721	0,939963	0,597686	0,093
H112	0,92749	0,957587	0,652353	0,093
H113	0,922021	0,997545	0,585526	0,093
C12	0,6601(11)	0,9036(5)	0,5676(5)	0,056(2)
H121	0,648966	0,950213	0,551806	0,084
H122	0,658132	0,908843	0,617784	0,084
H123	0,579767	0,862609	0,539428	0,084
C13	0,8127(10)	0,8818(5)	0,4801(4)	0,049(2)
H131	0,7399	0,838112	0,450876	0,074
H132	0,91058	0,87694	0,475239	0,074
H133	0,791847	0,927155	0,464559	0,074
C14	0,9780(11)	0,6106(6)	0,6973(5)	0,066(3)
H141	0,99328	0,559567	0,689305	0,100
H142	0,95408	0,622018	0,743354	0,100
H143	1,067344	0,645884	0,696704	0,100
C15	0,6877(10)	0,5171(5)	0,5911(5)	0,051(2)
H151	0,605835	0,515603	0,551385	0,076
H152	0,649609	0,503037	0,631039	0,076
H153	0,745795	0,482017	0,576346	0,076
C16	0,5298(12)	0,7819(7)	-0,0730(6)	0,071(3)
H161	0,558406	0,741814	-0,102914	0,085
H162	0,601122	0,79535	-0,026459	0,085
C17	0,2845(11)	0,7067(5)	-0,1276(5)	0,056(2)
H171	0,183484	0,701395	-0,121101	0,067
H172	0,290796	0,732275	-0,167945	0,067
C18	0,5377(15)	0,8484(7)	-0,1070(6)	0,091(4)
H181	0,634193	0,861742	-0,117288	0,137
H182	0,522412	0,890496	-0,074895	0,137
H183	0,461794	0,836858	-0,151320	0,137
C19	0,3138(13)	0,6317(6)	-0,1452(6)	0,070(3)
H191	0,241531	0,602978	-0,187981	0,105
H192	0,306938	0,605821	-0,105680	0,105
H193	0,412209	0,636398	-0,153613	0,105
C20	0,1711(12)	0,8709(6)	-0,0477(5)	0,065(3)
H201	0,102452	0,857203	-0,095060	0,078
H202	0,271859	0,87977	-0,054858	0,078
C21	-0,0033(11)	0,7799(6)	-0,0160(6)	0,065(3)

H211	-0,048150	0,821695	-0,000738	0,078
H212	-0,009101	0,746083	0,018229	0,078
C22	0,1479(15)	0,9418(7)	-0,0082(7)	0,091(4)
H221	0,180549	0,983442	-0,030577	0,136
H222	0,20432	0,951577	0,041129	0,136
H223	0,043715	0,936655	-0,009189	0,136
C23	-0,0908(12)	0,7387(7)	-0,0862(6)	0,083(4)
H231	-0,079216	0,769883	-0,121553	0,124
H232	-0,194152	0,725857	-0,085013	0,124
H233	-0,057259	0,692777	-0,098904	0,124
C24	0,8569(11)	0,8084(5)	0,2418(5)	0,058(2)
H241	0,794705	0,759455	0,241816	0,070
H242	0,914993	0,800437	0,206132	0,070
C25	0,8408(10)	0,9271(5)	0,2041(5)	0,050(2)
H251	0,922825	0,952317	0,245193	0,060
H252	0,774991	0,961862	0,196177	0,060
C26	0,9549(13)	0,8368(7)	0,3110(6)	0,078(3)
H261	0,99952	0,79701	0,326869	0,117
H262	0,899881	0,854264	0,344736	0,117
H263	1,031654	0,878509	0,308291	0,117
C27	0,9004(11)	0,9119(6)	0,1404(6)	0,065(3)
H271	0,820875	0,884395	0,099929	0,098
H272	0,973991	0,882042	0,14964	0,098
H273	0,945695	0,959341	0,129679	0,098
C28	0,5495(14)	0,9212(6)	0,3380(5)	0,072(3)
H281	0,599946	0,973381	0,360602	0,087
H282	0,620703	0,889225	0,346904	0,087
C29	0,4326(10)	0,9770(5)	0,2443(5)	0,049(2)
H291	0,361519	0,983848	0,273612	0,058
H292	0,377922	0,963007	0,193989	0,058
C30	0,4241(16)	0,8971(7)	0,3710(6)	0,090(4)
H301	0,355663	0,930081	0,364258	0,135
H302	0,461649	0,899924	0,421831	0,135
H303	0,373267	0,845541	0,348438	0,135
C31	0,5400(12)	1,0484(5)	0,2551(6)	0,062(3)
H311	0,611679	1,041837	0,226712	0,093
H312	0,590493	1,064136	0,305321	0,093
H313	0,48918	1,086703	0,240274	0,093
C32	0,4156(11)	0,5172(5)	0,0861(5)	0,055(2)
H321	0,516465	0,509492	0,099296	0,066
H322	0,410802	0,545656	0,047314	0,066
C33	0,4127(12)	0,5311(5)	0,2107(5)	0,058(2)
H331	0,359573	0,478069	0,200234	0,070
H332	0,372975	0,55857	0,24684	0,070
C34	0,3114(13)	0,4427(6)	0,0598(7)	0,080(3)
H341	0,210825	0,449793	0,049394	0,120
H342	0,323158	0,412187	0,096139	0,120
H343	0,331825	0,417503	0,016509	0,120
C35	0,5723(12)	0,5356(6)	0,2412(5)	0,068(3)
H351	0,608654	0,501775	0,209254	0,102

H352	0,584409	0,521127	0,287626	0,102
H353	0,627694	0,586947	0,24668	0,102
C36	0,0456(11)	0,5621(6)	0,1640(6)	0,065(3)
H361	0,034533	0,531416	0,200421	0,078
H362	0,076844	0,53262	0,12579	0,078
C37	0,1369(11)	0,6702(5)	0,2620(5)	0,056(2)
H371	0,032921	0,673149	0,255284	0,067
H372	0,196715	0,721867	0,27254	0,067
C38	-0,0987(12)	0,5786(8)	0,1341(7)	0,089(4)
H381	-0,085802	0,614295	0,102708	0,134
H382	-0,138071	0,600135	0,172868	0,134
H383	-0,166890	0,532297	0,107176	0,134
C39	0,1779(13)	0,6338(6)	0,3241(5)	0,072(3)
H391	0,103767	0,588096	0,319548	0,107
H392	0,183471	0,668273	0,368074	0,107
H393	0,273242	0,621226	0,325125	0,107

1) für alle H-Atome.

2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{\ddot{u}}$ -Tensors.

3) Wenn kein expliziter Wert angegeben wird, ist die entsprechenden Lage vollständig besetzt.

Tabelle 71: $U^{\ddot{u}}$ -Werte [\AA^2] von $[\text{Mg}_3\text{Br}_4(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}(\text{OEt}_2)_6]^{x+} [\text{MeSi}(\text{N}^t\text{BuAlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgBr})_2\text{Br}_x]^{x-}$ (**8**).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0,0610(6)	0,0571(6)	0,0379(4)	0,0054(5)	0,0085(4)	-0,0022(4)
Br2	0,0429(5)	0,1063(9)	0,0839(8)	0,0019(6)	0,0200(5)	0,0398(7)
Br3	0,0395(8)	0,0702(10)	0,0447(8)	0,0049(6)	0,0003(6)	0,0148(7)
Br4	0,0459(4)	0,0412(4)	0,0393(4)	0,0069(4)	0,0065(3)	0,0155(3)
Br5	0,0504(5)	0,0383(4)	0,0318(4)	0,0115(4)	0,0077(3)	0,0106(3)
Br6	0,0433(4)	0,0431(4)	0,0384(4)	0,0057(4)	0,0047(3)	0,0051(3)
Br7	0,0339(5)	0,0368(5)	0,0311(5)	0,0114(4)	0,0093(4)	0,0076(4)
Br7A	0,0311(18)	0,0312(18)	0,0271(16)	0,0072(14)	0,0049(13)	0,0086(13)
Si1	0,0339(10)	0,0337(10)	0,0268(9)	0,0070(9)	0,0059(8)	0,0066(8)
Al1	0,0406(13)	0,0409(13)	0,0360(12)	0,0129(11)	0,0096(10)	0,0123(10)
Mg1	0,0405(14)	0,0407(14)	0,0309(13)	0,0025(12)	0,0029(11)	0,0063(11)
Mg2	0,0326(14)	0,0543(17)	0,0430(15)	0,0031(13)	0,0043(12)	0,0134(13)
Mg3	0,0385(14)	0,0452(15)	0,0294(12)	0,0107(12)	0,0074(11)	0,0110(11)
Mg4	0,0383(14)	0,0351(14)	0,0333(13)	0,0074(11)	0,0057(11)	0,0086(11)
Mg5	0,0451(15)	0,0338(14)	0,0347(13)	0,0092(12)	0,0123(11)	0,0098(11)
O1	0,035(3)	0,031(3)	0,029(3)	0,002(3)	0,001(3)	0,007(3)
O1A	0,035(3)	0,031(3)	0,029(3)	0,002(3)	0,001(3)	0,007(3)
O2	0,044(3)	0,057(4)	0,031(3)	0,017(3)	0,010(2)	0,003(2)
O3	0,037(3)	0,058(4)	0,046(3)	0,019(3)	0,008(3)	0,017(3)
O4	0,038(3)	0,054(4)	0,062(4)	0,008(3)	0,008(3)	0,028(3)
O5	0,061(4)	0,036(3)	0,038(3)	0,019(3)	-0,002(3)	0,004(2)
O6	0,054(3)	0,041(3)	0,038(3)	0,016(3)	0,013(3)	0,011(2)
O7	0,049(3)	0,045(3)	0,051(3)	0,009(3)	0,022(3)	0,012(3)
N1	0,037(3)	0,045(4)	0,029(3)	0,013(3)	0,012(3)	0,006(3)
N2	0,027(3)	0,037(3)	0,032(3)	0,006(3)	0,006(2)	0,006(3)

N3	0,039(4)	0,036(3)	0,038(3)	0,003(3)	0,005(3)	0,011(3)
C1	0,036(4)	0,040(4)	0,035(4)	0,007(3)	-0,001(3)	0,006(3)
C2	0,039(4)	0,042(4)	0,039(4)	0,012(4)	0,015(3)	0,007(3)
C3	0,059(5)	0,062(6)	0,035(4)	0,026(5)	0,023(4)	0,018(4)
C4	0,067(6)	0,053(5)	0,037(4)	0,009(5)	0,022(4)	-0,004(4)
C5	0,056(5)	0,069(6)	0,052(5)	0,032(5)	0,025(4)	0,018(5)
C6	0,036(4)	0,044(4)	0,037(4)	0,007(3)	0,013(3)	0,006(3)
C7	0,033(4)	0,053(5)	0,052(5)	0,012(4)	0,019(4)	0,002(4)
C8	0,062(6)	0,072(6)	0,042(5)	0,008(5)	0,022(4)	0,020(5)
C9	0,040(5)	0,052(5)	0,052(5)	0,003(4)	0,017(4)	0,000(4)
C10	0,061(5)	0,027(4)	0,044(4)	0,010(4)	0,018(4)	0,014(3)
C11	0,080(7)	0,039(5)	0,051(5)	-0,014(5)	0,005(5)	0,009(4)
C12	0,081(7)	0,036(5)	0,059(6)	0,022(5)	0,026(5)	0,012(4)
C13	0,065(6)	0,041(5)	0,038(4)	0,009(4)	0,007(4)	0,008(4)
C14	0,062(6)	0,080(7)	0,053(6)	0,016(6)	-0,003(5)	0,023(5)
C15	0,056(5)	0,047(5)	0,057(5)	0,015(4)	0,021(4)	0,019(4)
C16	0,070(7)	0,097(8)	0,062(6)	0,025(6)	0,039(6)	0,024(6)
C17	0,061(6)	0,064(6)	0,042(5)	0,025(5)	0,003(4)	0,005(4)
C18	0,119(11)	0,098(9)	0,076(8)	0,020(8)	0,054(8)	0,041(7)
C19	0,074(7)	0,077(7)	0,056(6)	0,011(6)	0,023(5)	-0,001(5)
C20	0,061(6)	0,070(7)	0,066(6)	0,021(5)	0,002(5)	0,031(6)
C21	0,050(6)	0,073(7)	0,077(7)	0,018(5)	0,016(5)	0,020(6)
C22	0,091(9)	0,067(8)	0,117(11)	0,045(7)	0,014(8)	0,010(7)
C23	0,054(6)	0,089(9)	0,092(9)	-0,001(6)	-0,010(6)	0,035(7)
C24	0,055(6)	0,058(6)	0,067(6)	0,021(5)	0,009(5)	0,020(5)
C25	0,047(5)	0,046(5)	0,049(5)	0,006(4)	-0,001(4)	0,005(4)
C26	0,092(8)	0,087(8)	0,059(6)	0,047(7)	-0,002(6)	0,018(6)
C27	0,059(6)	0,061(6)	0,085(7)	0,016(5)	0,029(6)	0,023(6)
C28	0,113(9)	0,060(6)	0,033(5)	0,024(6)	-0,014(5)	0,008(4)
C29	0,056(5)	0,046(5)	0,053(5)	0,026(4)	0,015(4)	0,018(4)
C30	0,159(13)	0,080(8)	0,049(6)	0,058(9)	0,033(8)	0,020(6)
C31	0,076(7)	0,034(5)	0,075(7)	0,016(5)	0,011(6)	0,014(5)
C32	0,069(6)	0,043(5)	0,057(5)	0,014(5)	0,026(5)	0,005(4)
C33	0,086(7)	0,043(5)	0,048(5)	0,019(5)	0,014(5)	0,013(4)
C34	0,081(8)	0,060(7)	0,086(8)	0,004(6)	0,018(7)	-0,009(6)
C35	0,084(8)	0,072(7)	0,054(6)	0,039(6)	0,005(5)	0,019(5)
C36	0,058(6)	0,060(6)	0,074(7)	-0,003(5)	0,021(5)	0,013(5)
C37	0,058(6)	0,058(6)	0,062(6)	0,022(5)	0,024(5)	0,018(5)
C38	0,044(6)	0,114(10)	0,099(9)	0,007(7)	0,013(6)	0,004(8)
C39	0,086(8)	0,086(8)	0,063(6)	0,031(7)	0,042(6)	0,028(6)

Danksagung

Mein Dank gilt in besonderem Maße Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Aufnahme in den Arbeitskreis sowie die interessante Themenstellung und seine Unterstützung während dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ich bedanke mich ebenfalls bei den Mitarbeitern des Instituts für die zahlreichen Gespräche und das angenehme Arbeitsklima. Zu diesen zählt besonders meine ehemalige Bürokollegin Chantal, mit der ich viele lustige Momente erleben durfte, welche uns über die in diesem Zeitraum gewachsene Freundschaft verbinden. Ich bedanke mich bei Marten für die angenehme Zeit und vielen Gespräche, an die ich mich gerne erinnere. Auch Jaqueline und Angelina möchte ich in diesem Zuge für die tollen Unterhaltungen danken.

Dr. Peter Barthen möchte ich besonders danken für seine Ansprechbarkeit bei laborspezifischen Fragestellungen, die stete Unterstützung bei Problemen und seine Wertschätzung, die mir während der gesamten Zeit zu Teil wurde. Tobias Herrmann und Kartarzyna Skierkowska danke ich für die Bereitstellung von Chemikalien bzw. Labormaterialien. Für die Aufnahme von schwingungsspektroskopischen Messungen sowie einzelnen Einkristallstrukturmessungen möchte ich mich bei Eleonore Hammes bedanken. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank für weitere Einkristallstrukturmessungen auch Ann-Kathrin Scherer und Maik Wyshusek.

Ich danke dem CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität) für die Aufnahme der NMR-spektroskopischen Daten.

Besonders möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mir immer eine Stütze waren und sind.

Meiner Familie möchte ich in besonderem Maße danken, da sie mich unentwegt aufgebaut und motiviert hat. Ihr Glaube an mich hat mich stets in meinem Handeln bekräftigt. Sascha und Julia danke ich für fachliche Hilfe, mehr jedoch für ihren Rückhalt, auf den ich mich stets verlassen konnte. Meiner Freundin gilt ebenfalls ein großer Dank, da sie in vielerlei Hinsicht durch ihr Verständnis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat und mich in meinem Ehrgeiz immer bekräftigt hat. Besonders die Liebe meiner Eltern gab mir immer Kraft und bot mir Halt. Dafür bin ich ihnen unendlich dankbar. Da sie mich stets begleitet haben und in Zukunft, in welcher Form auch immer, begleiten werden, weiß ich, dass ich auf meinem Lebensweg nicht allein bin. Ihr habt mich zu dem gemacht, der ich gestern war, heute bin und lasst mich die Person werden, die ich mir heute vorstelle, morgen zu sein.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Diese Dissertation wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, Oktober 2023

René Pascal Schloots