



**Darstellung und Charakterisierung neuer niedrig
koordinierter, binärer Stickstoffverbindungen der
Elemente Antimon und Bismut**

Dissertation

zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von Mathias Lehmann, geb. am 07.02.1980 in Rostock

Rostock, 28. November 2011

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 2009 bis November 2011 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Mathias Lehmann

Rostock, 28. November 2011

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für das in mich gesetzte Vertrauen, die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit, das große Interesse an meiner Arbeit und die vielen großen und kleinen Hilfestellungen innerhalb und außerhalb des Labors.

Gleich anschließend möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Alexander Villinger danke sagen: für die großartige Zusammenarbeit, die zahlreichen Dinge, die ich bei ihm gelernt habe, die vielen Röntgenstrukturen und vor allem für das ausgesprochen gute und freundschaftliche Verhältnis im und außerhalb des Labors.

Ich möchte mich auch bei meinen weiteren Laborkollegen Marcus Kuprat, Farooq, Fabian Reiß und Christian Hering für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken. Mein Dank geht auch an alle weiteren Mitarbeiter im Arbeitskreis Schulz für die Hilfsbereitschaft und das stets freundschaftliche Arbeitsklima.

Weiterhin möchte ich der analytischen Abteilung des Hauses und des LIKAT's für die gute Zusammenarbeit danken.

Außerdem möchte ich mich bei der Abteilung Physikalische Chemie für das zur Verfügung gestellte Raman-Gerät und die große Unterstützung bei der Einrichtung der Hardware und Software für die quantenmechanischen Rechnungen bedanken.

Mein Dank gilt auch meinen Kommilitonen für die gegenseitige Unterstützung während des gesamten Studiums.

Meinen Eltern kann ich gar nicht genug danken für all ihre Unterstützung. Auch meinen Geschwistern und meinen Schwiegereltern möchte ich an dieser Stelle für ihre großartige Unterstützung einfach nur danke sagen.

Am meisten möchte ich mich bei Jana bedanken. Für alle Dinge auf die du verzichtet hast, dafür, dass du mir so oft den Rücken frei gehalten hast und wir alles zusammen mit unseren beiden großartigen Kinder geschafft haben.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden ausgewählte Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung niedrig koordinierter, binärer Antimon-Stickstoff- und Bismut-Stickstoff-Verbindungen vorgestellt. Dazu wurden Schutzgruppen bezüglich ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften quantenchemisch untersucht. Eine Reihe von silylierten Aminostibanen wurde dargestellt und hinsichtlich einer Halogen/Pseudohalogen-Trimethylsilan-Eliminierung untersucht. So konnte unter anderem eine neue Synthese für *cyclo*-Distibadiazane durch Silyltriflat-Eliminierung gefunden werden. Eine ungewöhnliche Isomerisierung eines Diazido-*cyclo*-Distibadiazans führte zu einem Tetrazastibol, dem ersten binären füngliedrigen SbN-Heterocyclus. Des Weiteren wurde ein neuer Syntheseweg für *cyclo*-Dibismadiazane über eine Transmetallierung entwickelt und die bisher unbekannt *cyclo*-Distibadiazanium- und *cyclo*-Dibismadiazanium-Kationen konnten erstmals dargestellt werden.

Summary

This thesis reports on results in the field of synthesis and characterization of low coordinated binary antimony-nitrogen and bismuth-nitrogen compounds. Protecting groups were investigated by means of quantum chemical methods with regard to their electronic and steric properties. Different silylated aminostibanes were prepared and the investigation of possible halogen/pseudohalogen elimination reactions led to a new route to *cyclo*-distibadiazanes. An unusual isomerization reaction of diazido-*cyclo*-distibadiazane yielded a tetrazastibole, the first binary five-membered SbN-heterocycle. Furthermore a new route to *cyclo*-dibismadiazanes by means of transmetallation was found and the hitherto unknown *cyclo*-distibadiazanium- and *cyclo*-dibismadiazanium cations could be prepared for the first time.

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung.....	1
2. Allgemeiner Teil.....	2
2.1 Abkürzungen	2
2.2 Maßeinheiten	3
2.3 Quantenchemische Berechnungen	4
2.3.1 Methode und Software	4
2.3.2 Thermochemie	5
2.3.3 Basissätze und Pseudopotentiale.....	6
2.3.4 NBO-Analyse.....	6
2.4 Allgemeine experimentelle Informationen	9
2.4.1 Arbeitsweise und Chemikalien	9
2.4.2 Geräte.....	9
2.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse	10
3. Kenntnisstand.....	11
3.1 Iminopniktogene und <i>cyclo</i> -Dipniktadiazane.....	11
3.2 Iminopniktenium- und <i>cyclo</i> -Dipniktadiazenium-Kationen	16
3.3 Binäre fünfgliedrige Pniktogen-Heterocyclen	18
4. Ergebnisse und Diskussion	22
4.1 Theoretische Betrachtungen zum Gleichgewicht zwischen Iminochlor-pniktogenen und 1,3-Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-dipnikta-2,4-diazanen	22
4.1.1 Struktur, Bindung und Ladungsverteilung im Iminochlorphosphan.....	24
4.1.2 Struktur, Bindung und Ladungsverteilung im 1,3-Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazan	27
4.1.3 Thermodynamik	29

4.2 Synthese und Charakterisierung von Chlor-, Azid- und Triflat-substituierten <i>N</i> -(Silyl)aminostibanen $RN(SiMe_3)SbX_2$	33
4.2.1 Synthese der <i>N</i> -(Silyl)aminostibane	34
4.2.2 Charakterisierung der <i>N</i> -(Silyl)aminostibane	38
4.3 Reaktionen der <i>N</i> -(Trimethylsilyl)aminostibane mit Lewis-Säuren	51
4.3.1 Synthese der Austauschverbindungen und Zersetzungsprodukte	51
4.3.2 Charakterisierung der Austauschverbindungen und Zersetzungsprodukte	55
4.4 Synthese und Charakterisierung von Triflat- und Halogen-substituierten 2,4-Bis(2,4,6-tri- <i>tert.</i> -butylphenyl)- <i>cyclo</i> -1,3-distiba-2,4-diazanen $[XSb(\mu-NMes^*)]_2$	62
4.4.1 Synthese der Triflat- und Halogen-substituierten 2,4-Bis(2,4,6-tri- <i>tert.</i> -butylphenyl)- <i>cyclo</i> -1,3-distiba-2,4-diazane.....	62
4.4.2 Charakterisierung der Triflat- und Halogen-substituierten 2,4-Bis(2,4,6-tri- <i>tert.</i> -butylphenyl)- <i>cyclo</i> -1,3-distiba-2,4-diazane.....	64
4.5 Azid-Funktionalisierung von 1,3-Dihalogen-2,4-bis(2,4,6-tri- <i>tert.</i> -butylphenyl)- <i>cyclo</i> -1,3-distiba-2,4-diazanen $[XSb(\mu-NMes^*)]_2$ (X = F, Cl, I) und Isomerisierung zum Tetrazastibol.....	68
4.5.1 Synthese der verschiedenen Isomere	68
4.5.2 Charakterisierung der verschiedenen Isomere.....	72
4.6 Synthese und Charakterisierung von Halogen-, Azid- und Triflat-substituierten 2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]- <i>cyclo</i> -1,3-dipnikta-2,4-diazanen $[XSb(\mu-NTer)]_2$ und $[XBi(\mu-NTer)]_2$	79
4.6.1 Synthese der Halogen-, Azid- und Triflat-substituierten <i>cyclo</i> -1,3-Distiba-2,4-diazane $[XSb(\mu-NTer)]_2$ und <i>cyclo</i> -1,3-Dibisma-2,4-diazane $[XBi(\mu-NTer)]_2$	79
4.6.2 Charakterisierung der Halogen-, Azid- und Triflat-substituierten <i>cyclo</i> -1,3-Distiba-2,4-diazane $[XSb(\mu-NTer)]_2$ und <i>cyclo</i> -1,3-Dibisma-2,4-diazane $[XBi(\mu-NTer)]_2$	82
4.7 Synthese und Charakterisierung von cyclischen Distibadiazenium- und Dibismadiazenium-Kationen	88
4.7.1 Synthese der cyclischen Distibadiazenium- und Dibismadiazenium-Kationen	88

4.7.2 Charakterisierung der cyclischen Distibadiazenium- und Dibismadiazenium-Kationen	90
5. Zusammenfassung.....	97
Anhang.....	99
A1. Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Verbindungen.....	99
A2. Kristallografische Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	134
A3. Ausgewählte Atomabstände, Bindungswinkel und Diederwinkel zu den Verbindungen	147
A4. Lebenslauf	237
A5. Wissenschaftliche Arbeiten	238
A5.1 Publikationen	238
A5.2 Vorträge	239
A5.3 Poster	239
A6. Literaturquellen	240

1. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, neue binäre Antimon(III)-Stickstoff- und Bismut(III)-Stickstoff-Verbindungen darzustellen und diese mit gängigen Analysemethoden (Raman-/IR-/NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse, Schmelzpunkt/DSC) zu charakterisieren. Dabei waren vor allem stickstoffreiche Heterocyclen wie Tetrazapniktole oder *cyclo*-Dipniktadiazane (Abbildung 1.1) sowie reaktive Kationen wie Iminopniktenium- und Dipniktadiazanium-Kationen (Abbildung 1.2) das Syntheseziel.

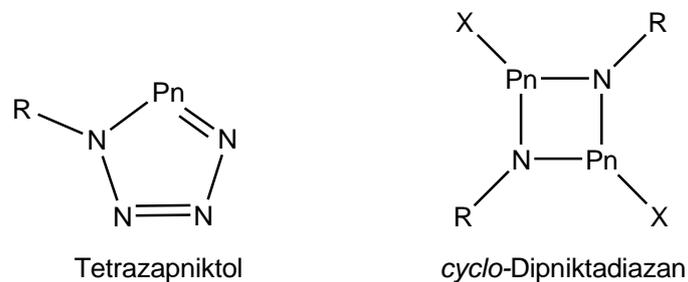


Abbildung 1.1: Stickstoffreiche Heterocyclen (Pn = Sb, Bi; X = Halogen, Pseudohalogen; R = organischer Rest) als Syntheseziele.

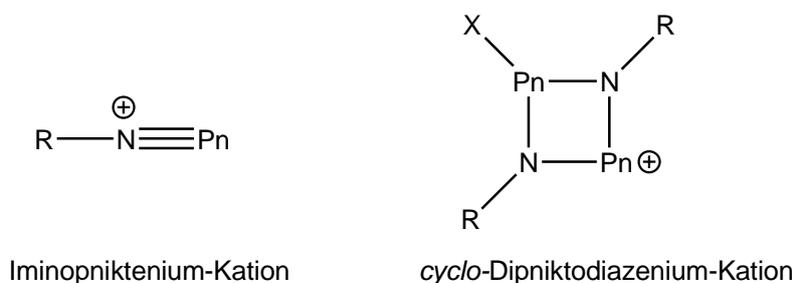


Abbildung 1.2: Reaktive Kationen (Pn = Sb, Bi; X = Halogen, Pseudohalogen; R = organischer Rest) als Syntheseziele.

Weiterhin bestand eine Aufgabe darin, diese Verbindungen theoretisch mit *ab initio*-Methoden zu untersuchen. Alle Ergebnisse sollten mit den homologen Verbindungen des Phosphors und Arsens verglichen werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

Tabelle 2.1.1: Verwendete Abkürzungen.

Ad	Adamantyl	ml	Milliliter
AO	Atomorbital	mmol	Millimol
Ar	Aryl	NAO	<i>natural atomic orbital</i>
cm	Zentimeter	NBO	<i>natural bond orbital</i>
δ	chemische Verschiebung	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyl-Lithium
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	NEt ₃	Triethylamin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	NHO	<i>natural hybrid orbital</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	OTf	Trifluormethylsulfonyl
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	Ph	Phenyl
ECP	<i>effective core potential</i>	pm	Pikometer
Et	Ethyl	Pn	Pniktogen
Et ₂ O	Diethylether	q	Ladung
h	Stunde	r _{kov}	Kovalenzradius
Hz	Hertz	r _{vdW}	van-der-Waals-Radius
^{<i>i</i>} Pr	<i>iso</i> -Propyl	RT	Raumtemperatur
LMO	<i>localized molecular orbital</i>	T	Temperatur
LSDA	<i>local spin density approximation</i>	^{<i>t</i>} Bu	<i>tert.</i> -Butyl
LP	freies Elektronenpaar (<i>lone pair</i>)	Ter	2,6-Bis(Mes)phenyl
MS	Massenspektrometrie	Tetraglyme	Tetraethylglykoldimethylether
m/z	Masse pro Ladung	THF	Tetrahydrofuran
Me	Methyl	Tipp	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl	VB	Valenzbindungstheorie
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert.</i> -butylphenyl	VTZ	<i>valence triple zeta</i>
MHz	Megahertz	ZPVE	<i>zero point vibrational energy</i>

2.2 Maßeinheiten

Es wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden, in der Arbeit verwendete Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind in Tabelle 2.2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.2.1: Vom SI-System abweichende Einheiten.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Ångström	1 Å = 100 pm
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^{\circ}\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	1 d = 86400 s
	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

2.3 Quantenchemische Berechnungen

2.3.1 Methode und Software

Alle Strukturoptimierungen und thermodynamischen Daten wurden mit dem Programmpaket *Gaussian03*, Revision E.03^[1] berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem 3-fach parametrisierten Dichtefunktional B3LYP durchgeführt und mit dem Programm *MOLDEN*^[2] visualisiert. Die durch Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) berechneten Strukturparameter für Moleküle der Hauptgruppenelemente sind meist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Im Allgemeinen reicht diese Methode aus, um die relative Stabilität von Isomeren vorherzusagen und verlässliche Ergebnisse für die Gleichgewichtsstrukturen zu bekommen.^[3] Das Austausch-Korrelations-Funktional in B3LYP ist wie folgt definiert^[4]:

$$E_{xc,B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_{x,LSDA} + a_0E_{x,exact} + a_xE_{x,B88} + (1 - a_c)E_{c,VWN} + a_cE_{c,LYP}$$

Die Korrelations-Energie E_x im Hybrid-Funktional $E_{xc,B3LYP}$ enthält einen Anteil an exakter sowie Gradienten korrigierter Korrelations-Energie. $E_{x,exact}$ ($E_{x,HF}$) wird analog zur Hartree-Fock Austausch-Energie berechnet. $E_{x,LSDA}$ liefert die Austausch-Energie der lokalen Spindichte (*local spin density approximation*), $E_{x,B88}$ (Becke) ist ein Gradienten korrigiertes Austausch-Funktional.

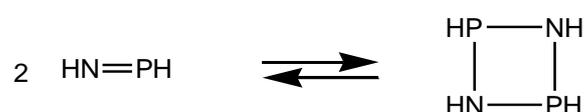
Die Korrelations-Energie E_c wird mit dem Gradienten korrigierten LYP-Korrelationsfunktional $E_{c,LYP}$ (Lee, Yang, Parr) und dem Gradienten korrigierten Korrelationsfunktional $E_{c,VWN}$ (Vosko, Wilk, Nusair-Funktional für $E_{c,LSDA}$) berechnet. Die drei Parameter $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ und $a_c = 0.81$ sind so gewählt, dass experimentelle, molekulare Atomisierungsenergien gut reproduziert werden.

2.3.2 Thermochemie

Die Thermochemie in *Gaussian 03* basiert auf den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls. Die Gesamtenergie E_0 wird aus dem Beitrag der totalen elektronischen Energie E_{tot} (der Energie des molekularen Systems relativ zu den separierten Kernen und Elektronen) sowie der Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE = *zero point vibrational energy*, die Summe der Beiträge aller Schwingungsmodi i bei 0 K: $ZPVE = \sum_i 0.5 h c \nu_i$), die ein molekulares System zusätzlich enthält, gebildet.

Um die Gesamtenergie im Standardzustand E_{298} (298.15 K, 1 bar) zu erhalten, muss die Summe der Beiträge der elektronischen, vibratorischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade $E_{(0-298)}$ berücksichtigt werden ($E_{298} = E_0 + E_{(0-298)}$ mit $E_{(0-298)} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$). Die Standardenthalpie des Systems H_{298} ist: $H_{298} = E_{298} + pV = E_{298} + RT$.

Im Folgenden werden ausschließlich ΔH_{298} -Werte diskutiert. Dies hat den Hintergrund, dass die Werte für isolierte Moleküle in der Gasphase berechnet, hier aber ausschließlich Reaktionen in Lösung betrachtet werden. Dadurch sind alle Werte für die rotatorischen und translatorischen Beiträge besonders stark fehlerbehaftet, da Rotation und Translation in Lösung nur eingeschränkt möglich sind. Dies hat auf den Entropiebeitrag einen wesentlich stärkeren Einfluss, als auf die entsprechenden Beiträge zu $E_{(0-298)}$. Bekanntermaßen geht die Entropie gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ in den Wert für die freie Enthalpie ΔG_{298} ein. So ergeben sich beispielsweise für die in dieser Arbeit oft diskutierten Dimerisierungsreaktionen (siehe Schema 2.3.1 als Beispiel) Unterschiede von 60 bis 100 kJ/mol zwischen ΔH_{298} und ΔG_{298} (die fast ausschließlich auf Beiträge der Translation und Rotation zurückzuführen sind), was oftmals eine völlig andere Aussage liefert, die wiederum in fast allen Fällen in Kontrast zum Experiment steht.



Schema 2.3.1: Monomer-Dimer-Gleichgewicht zwischen Iminophosphan und *cyclo*-Diphosphadiazan.

Deswegen ist der ΔH_{298} -Wert für die in dieser Arbeit diskutierten Reaktionen besser als Orientierung geeignet. Dies ändert natürlich nichts daran, dass alle Werte fehlerbehaftet sind, da Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und der Moleküle untereinander teilweise einen erheblichen Einfluss auf die thermodynamischen Daten von Verbindungen haben. Daher können die berechneten Werte lediglich als grobe Orientierung für die Verhältnisse in kondensierter Phase gelten.

2.3.3 Basissätze und Pseudopotentiale

Für die Strukturoptimierungen sowie thermodynamische Berechnungen wurden, wenn nicht anders gekennzeichnet, ein 6-31G(d,p)-Basissatz^[5] für die Elemente Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Silizium, Phosphor, Schwefel und Chlor sowie quasi-relativistische Pseudopotentiale der Stuttgart-Gruppe für Arsen (ECP28MWB_VTZ),^[6] Antimon (ECP46MWB_VTZ),^[6] Iod (ECP46MWB_VTZ)^[6] und Bismut (ECP78MWB)^[7] verwendet (ECP = *effective core potential*; MWB: *multi electron fit, quasi-relativistic Wood-Boring*; VTZ = *valence triple zeta*).

2.3.4 NBO-Analyse

Die natürliche Bindungsorbitalanalyse (NBO) ist eine Populationsanalysenmethode, um Hybridisierungen, kovalente und nichtkovalente Effekte zu untersuchen.^[8] Die NBO-Analyse transformiert sukzessive den *input*-Basissatz zu den verschiedenen lokalisierten Orbitalen:^[9]

input-Basissatz → NAOs → NHOs → NBOs → NLMOs.

Die so erhaltenen Bindungsorbitale (NBOs) entsprechen dem gebräuchlichen Lewis-Bild, in dem Bindungen und freie Elektronenpaare lokalisiert werden. Das NBO für eine lokalisierte

σ -Bindung, φ_{AB} , zwischen den Atomen A und B wird direkt aus den Hybridorbitalen (NHO) h_A und h_B geformt: $\varphi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$, die wiederum aus einem Satz effektiver Valenzschalen-Atomorbitale (NAOs) hervorgegangen sind.

Die zueinander orthogonalen, lokalisierten Orbitale werden maximal besetzt, wobei die energetisch günstigste Lewis-Formel, charakterisiert durch $E(\text{Lewis})$, bei maximaler Besetzung der NBOs gesucht wird. Die Gesamtenergie $E = E(\text{Lewis}) + E(\text{Non-Lewis})$ weicht allgemein nur geringfügig von $E(\text{Lewis})$ ab; in der Regel gilt: $E(\text{Non-Lewis}) < 1\% E(\text{Lewis})$.

Demnach sind die gefüllten φ_{AB} -NBOs sehr gut geeignet, die kovalenten Bindungen einer Molekel in Einklang mit der „natürlichen Lewis-Struktur“ zu beschreiben. Zudem führt die Erzeugung von Bindungsorbitalen jedoch auch zu unbesetzten Zuständen, mit denen die nichtkovalenten Effekte (z.B. Hyperkonjugationen) beschrieben werden können. Der in diesem Zusammenhang wichtigste Zustand ist das antibindende Orbital φ_{AB}^* :

$$\varphi_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B.$$

Die antibindenden Orbitale dürfen nicht mit den virtuellen MOs einer SCF-Rechnung verwechselt werden, da letztere absolut unbesetzt sind, während erstere geringfügig besetzt sein können und ihre Besetzung zu einer definierten Energiesenkung führt.

Die teilweise Besetzung der antibindenden Zustände (φ_{AB}^*) führt zu Abweichungen vom idealisierten Lewis-Bild und somit zu geringen nichtkovalenten Korrekturen im Modell der lokalisierten kovalenten Bindungen (entspricht $E(\text{Non-Lewis})$). Da, wie oben angeführt, der $E(\text{Non-Lewis})$ -Beitrag zur Gesamtenergie sehr gering ist, kann die Korrektur durch eine einfache Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden. Dadurch kann die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des gefüllten Donor-Orbitals φ der formalen Lewis-Struktur mit einem leeren, antibindenden Akzeptor-Orbital φ^* wie folgt beschrieben werden (Abbildung

2.3.1, \underline{E} = Fockoperator):

$$\Delta_{\varphi\varphi^*} E^{(2)} = -2 \frac{\left(\langle \varphi | \underline{E} \varphi^* \rangle \right)^2}{\varepsilon_{\varphi^*} - \varepsilon_{\varphi}}$$

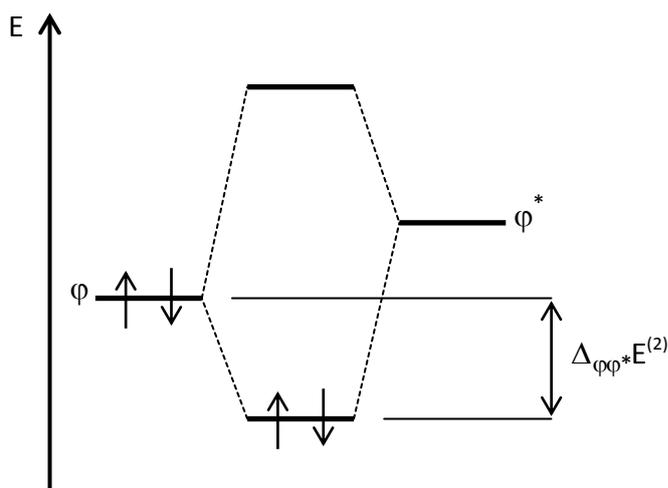


Abbildung 2.3.1: Korrektur im Lewis-Bild entsprechend einer Störungsrechnung 2. Ordnung.

Diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen besetztem Orbital φ und unbesetztem Orbital φ^* im Rahmen der Störungsrechnung dürfen nicht verwechselt werden mit HOMO-LUMO-Wechselwirkungen oder mit „ionischer Resonanz“ da die Ladung, die hierbei übertragen wird ca. $10^{-3} e$ beträgt und somit wesentlich geringer (um einige Größenordnungen) ist, als für die Bildung eines Ionenpaar nötig wäre. Wenn Elektronendichte aus einem bindenden Orbital oder einem freien Elektronenpaar in ein antibindendes Orbital übertragen wird, spricht man von (negativer) Hyperkonjugation.

Die Rolle der antibindenden Orbitale erkennt man beim Übergang von natürlichen Bindungsorbitalen (NBO) zu lokalisierten Molekülorbitalen (LMO), die dann wieder voll besetzt (mit exakt 2 Elektronen) werden: $\varphi_{AB}^{LMO} = \varphi_{AB} + \lambda\varphi_{CD}^* + \dots$.

Letztlich spiegelt das LMO φ_{AB}^{LMO} die Delokalisation des Bindungsorbitals φ_{AB} über die antibindenden Zustände wider. Die antibindenden Orbitale stellen somit formal die Delokalisation des Orbitals φ_{AB} von der idealisierten lokalisierten Form dar (aufgrund von hyperkonjugativen, nichtkovalenten Wechselwirkungen). Lokalisierte Molekülorbitale zeigen also direkt die Delokalisationseffekte.

2.4 Allgemeine experimentelle Informationen

2.4.1 Arbeitsweise und Chemikalien

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurden Argon als Schutzgas und Schlenck- sowie Glovebox-Techniken genutzt.

Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[10] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Acetonitril CH_3CN wurde erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran THF, Diethylether Et_2O , Benzol C_6H_6 und Toluol C_7H_8 wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert.

Me_3SiN_3 (99%, Fluka), Me_3SiCl (99%, Merck), Me_3SiBr (97%, Alfa Aesar) und Me_3SiI wurden frisch destilliert. SbCl_3 (99.99%, Merck), SbPh_3 und KO^tBu wurden sublimiert. AgN_3 ,^[11] AgOTf ,^[12] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,^[13] $[\text{Ag}(\text{Toluol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^[13] 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)anilin TerNH_2 ,^[14] *N*-Trimethylsilyl-2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)anilin $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$,^[14] *N*-Trimethylsilyl-2,4,6-tri-*tert*-butylanilin $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$,^[15] und 2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-Distanna-2,4-diazan $[\text{Sn}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$,^[16] wurden nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt. $\text{Sb}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ wurde aus SbCl_3 und KO^tBu hergestellt. $\text{Sb}(\text{OTf})_3$ wurde aus SbPh_3 und HOTf hergestellt. NaN_3 (99%, Acros), BiCl_3 (99.9%, Alfa Aesar), GaCl_3 (99.999%, Sigma-Aldrich), 4-*N*-Dimethylaminopyridin DMAP (99%, Sigma-Aldrich) und *n*-Butyl-Lithium-Lösung in *n*-Hexan (2.5M, Acros) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2.4.2 Geräte

NMR: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -DEPT-, ^1H -, ^{11}B -, ^{14}N -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen und intern auf das deuterierte

Lösungsmittel (^{13}C : CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{Referenz}} = 54.0$, CDCl_3 : $\delta_{\text{Referenz}} = 77.0$, C_6D_6 : $\delta_{\text{Referenz}} = 128.0$, OC_4D_8 (THF- d_8): $\delta_{\text{Referenz}} = 67.4$) oder protische Verunreinigungen im deuterierten Lösungsmittel (^1H : CDHCl_2 : $\delta_{\text{Referenz}} = 5.31$, CHCl_3 : $\delta_{\text{Referenz}} = 7.26$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta_{\text{Referenz}} = 7.16$, $\text{OC}_4\text{D}_7\text{H}$: $\delta_{\text{Referenz}} = 3.57$) kalibriert. CD_2Cl_2 und CDCl_3 wurde über P_4O_{10} getrocknet. C_6D_6 und OC_4D_8 (THF- d_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet.

IR: Nicolet 380 FT-IR mit einer Smart Orbit ATR-Einheit wurde verwendet.

Raman: Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064nm) wurde verwendet.

Elementaranalyse: Analysator Flash EA 1112 von Thermo Quest oder C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco wurden verwendet.

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Klärpunkte werden angegeben).

DSC DSC 823e von Mettler-Toledo (Heizrate $5^\circ\text{C}/\text{min}$) wurde verwendet.

MS: Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron wurde verwendet.

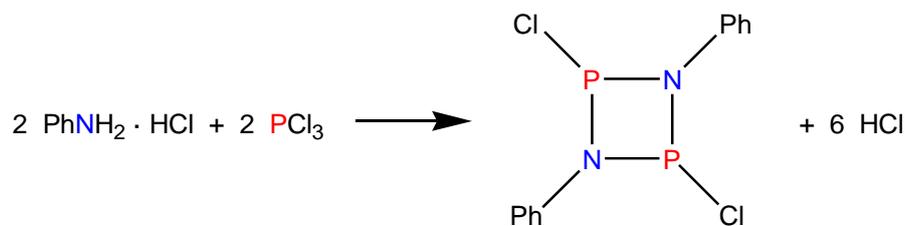
2.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf $173(2)$ K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[17] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[18] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[19] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

3. Kenntnisstand

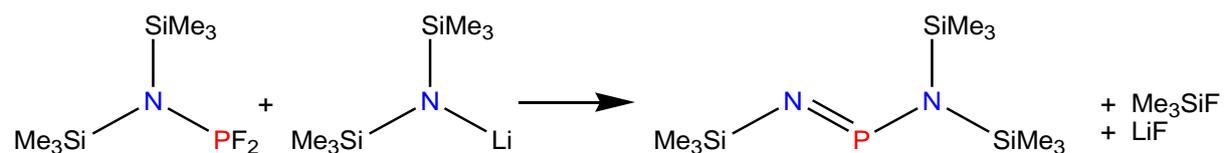
3.1 Iminopniktogene und *cyclo*-Dipniktadiazane

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphor(III)-Atomen stellen eine gut untersuchte Substanzklasse dar. Bereits 1894 konnten Michaelis und Schroeter das erste *cyclo*-Diphosphadiazan darstellen.^[20] Dabei gingen sie von Anilin-Hydrochlorid und Phosphortrichlorid aus und erhielten nach mehrtägigem Erhitzen eine Substanz, die sie als „Phosphazobenzolchlorid“ beschrieben (Schema 3.1.1).



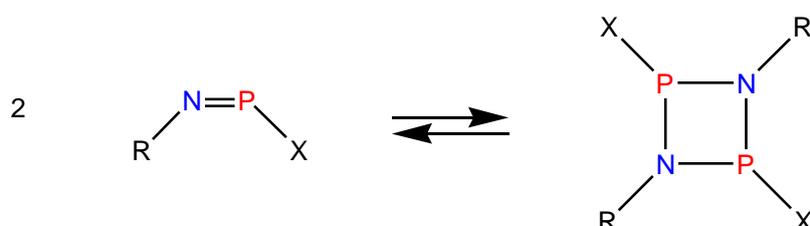
Schema 3.1.1: Synthese des ersten *cyclo*-Diphosphadiazans nach Michaelis und Schroeter.^[20]

Heute wissen wir, dass es sich dabei nicht um das, von ihnen angenommene monomere Iminophosphan handelt, sondern um das dimere *cyclo*-Diphosphadiazan.^[21] Die Synthese des ersten Iminophosphans gelang Flick und Niecke 1973 durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminodifluorophosphan mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid^[22] (Schema 3.1.2).



Schema 3.1.2: Synthese des ersten Iminophosphans nach Flick und Niecke.^[22]

Das Gleichgewicht zwischen monomerem Iminophosphan und dimerem *cyclo*-Diphosphadiazan (Schema 3.1.3) war Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Dabei wurde sowohl der Einfluss des Substituenten am Phosphor als auch des Substituenten am Stickstoff untersucht.^[23,24]



Schema 3.1.3: Monomer-Dimer-Gleichgewicht zwischen Iminophosphan und *cyclo*-Diphosphadiazan (X z.B.: Halogen, Pseudohalogen, Alkyl-, Alkoxy-, Amino-Gruppe; R: organische Gruppe).

Insbesondere Chlor-substituierte Derivate waren von Interesse, und es ist bisher nur in einem Fall gelungen, ein Iminochlorphosphan als Monomer zu stabilisieren (Schema 3.1.4).^[25] Als sterisch anspruchsvolle organische Gruppe wurde dabei der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest (kurz Supermesityl oder Mes*, Abbildung 3.1.1) verwendet. Überraschenderweise wurde selbst für den sehr großen 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl-Rest (kurz Terphenyl oder Ter, Abbildung 3.1.1) ausschließlich das dimere Produkt beobachtet.^[26,27] Burford *et al.* führen das Vorliegen des Monomers oder Dimers vor allem auf den sterischen Anspruch des Restes am N-Atom zurück.^[24,28]

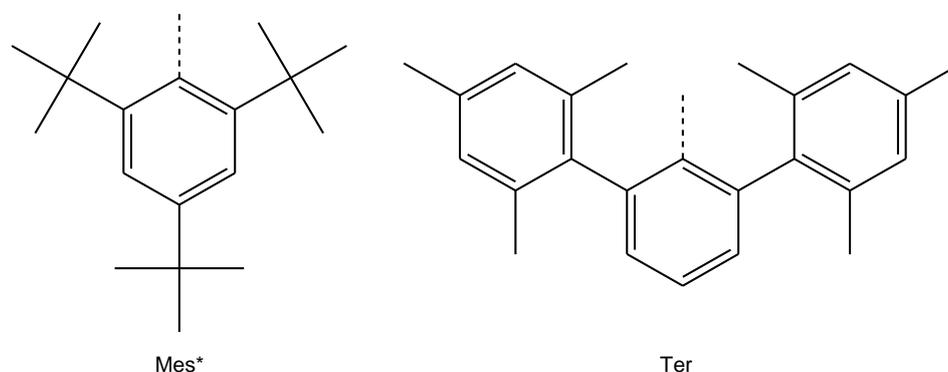


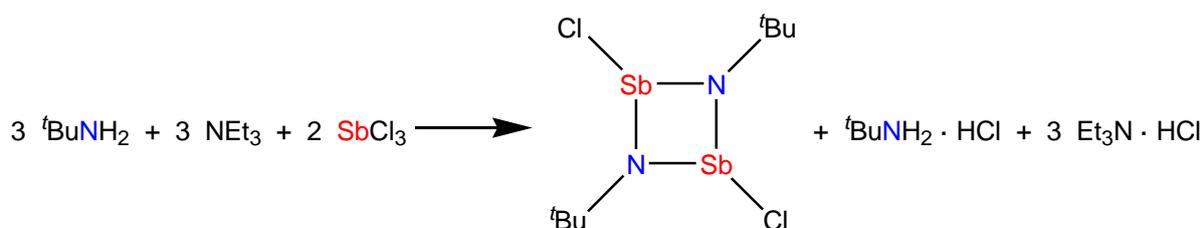
Abbildung 3.1.1: Sterisch anspruchsvolle Reste zur Stabilisierung niedrig koordinierter Verbindungen.



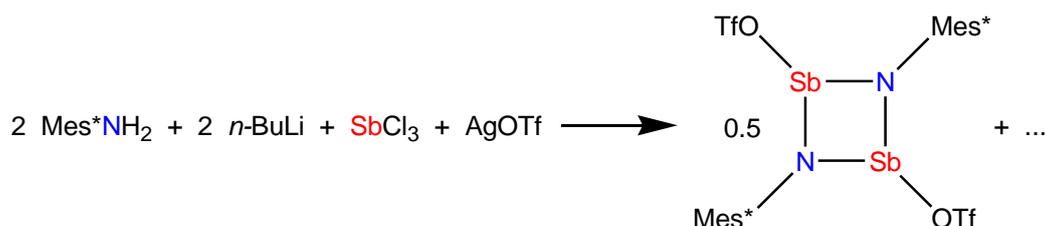
Schema 3.1.4: Synthese des Imino-chlorphosphans nach Niecke *et al.*^[25]

Mittlerweile konnten Beispiele f\u00fcr s\u00e4mtliche 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipnikta-2,4-diazane der schweren homologen As,^[29] Sb^[30] und Bi^[31] dargestellt werden. Bereits 1960 haben Olah und Oswald Arsen(III)-chlorid mit verschiedenen prim\u00e4ren Alkyl-Aminen RNH₂ umgesetzt und vermuteten das dimere *cyclo*-Diarsadiazan als Produkt f\u00fcr das *tert.*-Butyl-Derivat, w\u00e4hrend h\u00f6here Oligomere und Polymere f\u00fcr kleinere Substituenten gefunden wurden.^[29a]

Die analoge Antimonverbindung konnten Kuhn und Scherer 1979 in der Reaktion von Antimon(III)-chlorid und Lithium-[(*tert.*-butyl)(trimethylsilyl)amid] LiN(SiMe₃)^tBu darstellen.^[30a] Stahl *et al.* entwickelten sp\u00e4ter eine verbesserte Ein-Topf-Synthese (Schema 3.1.5) und konnten in weiteren Reaktionen Chlor gegen Azid- und *tert.*-Butoxy-Gruppen austauschen.^[30b]



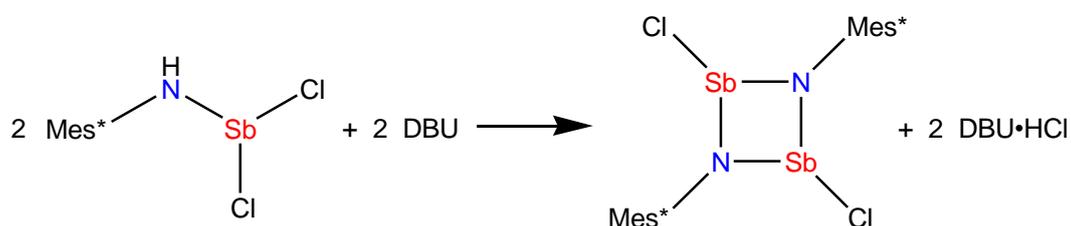
Schema 3.1.5: Synthese des Chlor-substituierten *cyclo*-Distibadiazans nach Stahl *et al.*^[30a]



Schema 3.1.6: Synthese des Triflat-substituierten *cyclo*-Distibadiazans nach Burford *et al.*^[28]

Burford *et al.* haben 2005 das Mes*-substituierte *cyclo*-Distibadiazan als Triflatderivat (Triflat = OTf = SO₃CF₃) synthetisiert. Das Produkt wurde in niedriger Ausbeute (15%) aus der Reaktion von Mes*NH₂, *n*-Butyl-Lithium, Antimon(III)-chlorid und Silbertriflat erhalten (Schema 3.1.6).^[28]

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Synthese des Chlorderivats durch baseninduzierte HCl-Eliminierungsreaktionen aus Aminodichlorstibanen außerordentlich schwierig ist (Schema 3.1.7).^[32]

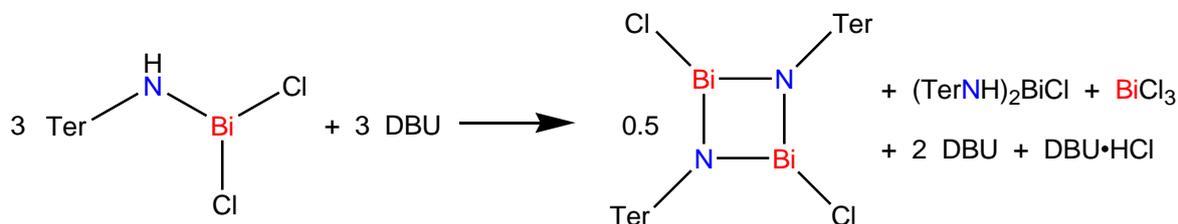


Schema 3.1.7: Mögliche Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-bis-Mes*-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazan.

Die Ausbeuten waren sehr niedrig (< 10%), und eine Isolierung der Verbindung war nur schwer möglich, da die Hauptprodukte der Reaktion, Mes*NH₂ und das Edukt, nicht abgetrennt werden konnten. Der Grund hierfür liegt in der sehr ähnlichen Löslichkeit aller Verbindungen in den verwendeten Lösungsmitteln und dem großen Überschuss an Nebenprodukten im Produktgemisch. Die Modifizierung der Reaktionsbedingungen wie z.B. des Lösungsmittels (*n*-Hexan, Toluol, CH₂Cl₂) oder der Base führten nicht zum Erfolg. Mit Triethylamin anstatt DBU (Diazabicycloundecen) wurde keine Produktbildung beobachtet, und mit sterisch anspruchsvollen anionischen Basen wie Mes*N(H)Li und (SiMe₃)₂NLi wurden lediglich unselektive Substitutionsreaktionen in niedrigen Ausbeuten beobachtet (z.B. konnten Kristalle von (Mes*NH)₂SbCl und (Mes*NH)₃Sb aus der Reaktion von Mes*N(H)SbCl₂ und Mes*N(H)Li isoliert werden). Dies erklärt auch die niedrigen Ausbeuten der von Burford *et al.* veröffentlichten Synthese.

Das erste und bisher einzige Chlor-substituierte *cyclo*-Dibismadiazan konnte erst im Jahr 2010 in unserer Arbeitsgruppe dargestellt werden.^[31] Dabei wurde das Terphenyl-substituierte Aminodichlorbismutan mit DBU als Base umgesetzt (Schema 3.1.8) und das

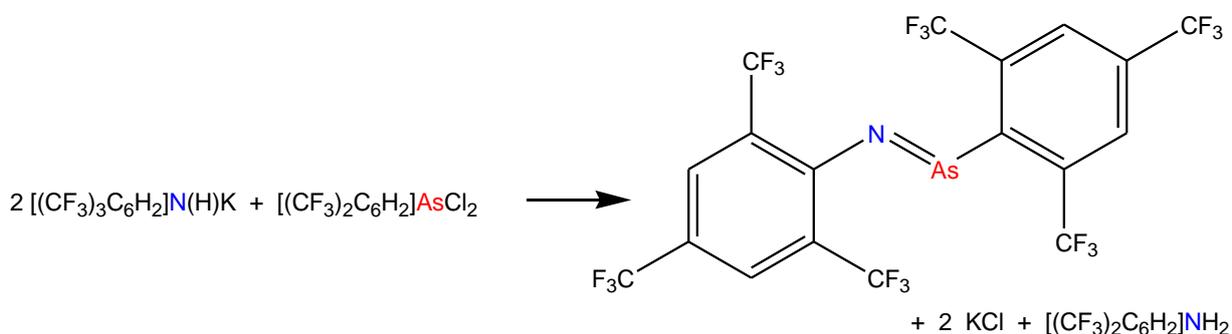
Produkt konnte durch fraktionierte Kristallisation aus der komplexen Reaktionsmischung isoliert werden.



Schema 3.1.8: Synthese des ersten Chlor-substituierten *cyclo*-Dibismadiazans nach Schulz *et al.*^[31]

Es existiert noch eine große Anzahl weiterer viergliedriger Ringsysteme, vor allem mit Amino-Substituenten am Pniktogenatom, die in diversen Übersichtsartikeln eingehend diskutiert wurden.^[33]

Iminoverbindungen der schweren Pniktogene sind ausschließlich vom Arsen bekannt. Lappert *et al.* konnten 1986 das Mes*-substituierte Aminoiminoarsen darstellen, in dem die Doppelbindung zwischen Arsen und Stickstoff über die gesamte NAsN-Einheit delokalisiert ist.^[34] 1996 konnte die Gruppe um Roesky dann ein isoliertes Iminoarsen als 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Derivat synthetisieren, das eine sehr kurze As–N-Bindung von 1.71 Å aufweist (Schema 3.1.9).^[35]

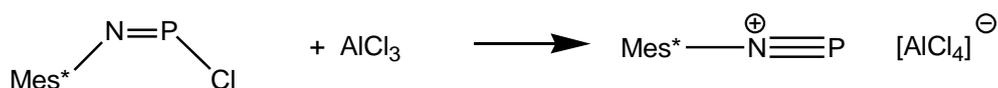


Schema 3.1.9: Synthese des ersten Iminoarsens durch Roesky *et al.*^[35]

Das Mes*-substituierte Iminochlorarsan konnte erstmals von Burford *et al.* dargestellt werden und liegt in Lösung im Gleichgewicht mit dem dimeren *cyclo*-Diarsadiazan vor.^[28] Im Festkörper wurde ausschließlich das dimere Produkt vorgefunden. Das Verhältnis von Dimer zu Monomer wurde später in einem NMR-Experiment auf 1 : 1.7 bestimmt.^[36]

3.2 Iminopniktenium- und *cyclo*-Dipniktadiazenium-Kationen

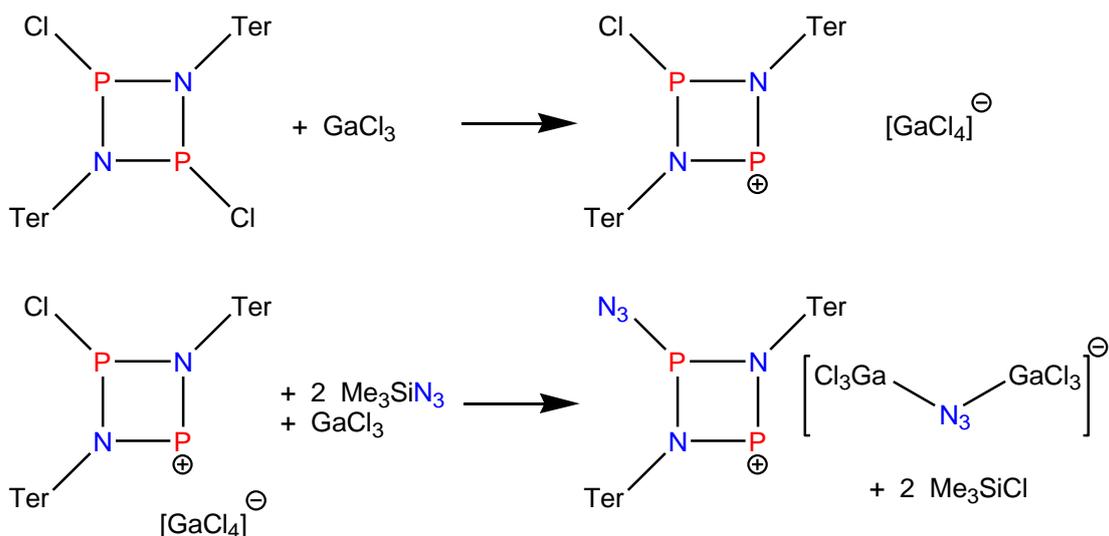
Das erste Iminophosphenium-Kation mit dem interessanten Strukturelement einer PN-Dreifachbindung konnten Niecke *et al.* zusammen mit dem bereits erwähnten Iminochlorphosphan darstellen (Schema 3.2.1).^[25] Das auf diesem Wege zugängliche Mes*NP⁺-Ion ist ein interessanter Baustein für [3+2]-Cycloadditionen.



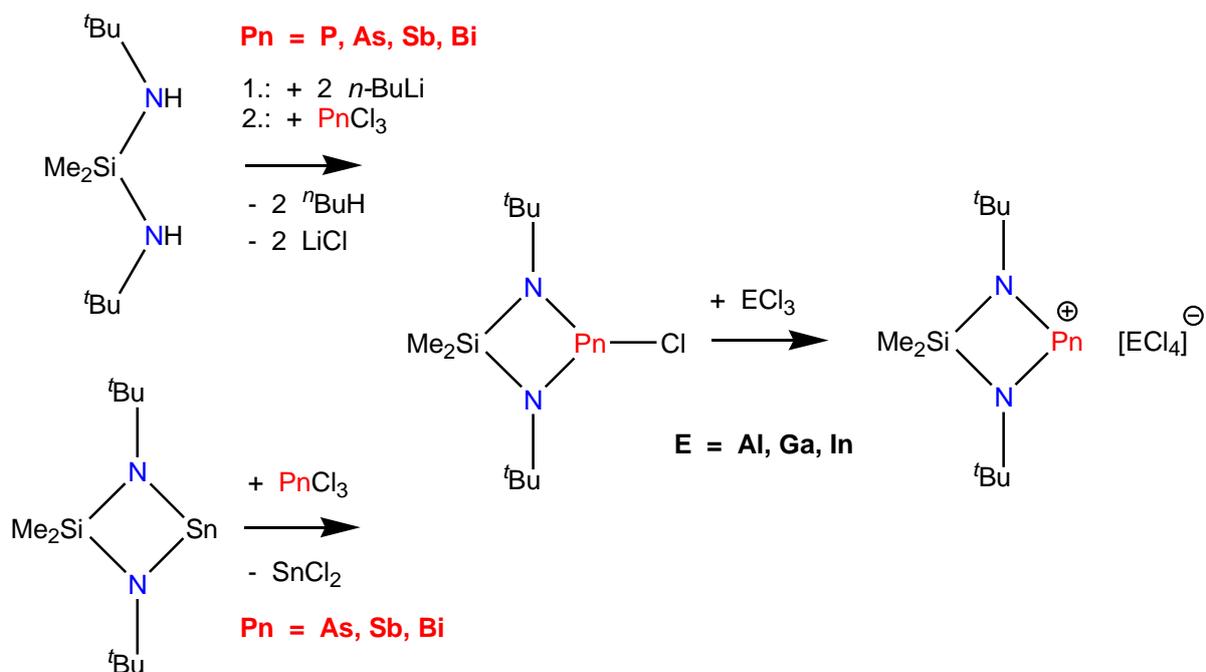
Schema 3.2.1: Synthese des Iminophosphenium-Kations nach Niecke *et al.*^[25]

Die ersten Untersuchungen zu cyclischen P–N-Kationen erfolgten bereits 1981 durch Cowley *et al.*, die in einer NMR-Studie ein *cyclo*-Diphosphadiazenium-Kation nachweisen konnten.^[37] Isoliert und vollständig charakterisiert wurde eine solche Verbindung, stabilisiert als Terphenylderivat, allerdings erst 2008 durch unsere Arbeitsgruppe.^[27] Dabei konnten sowohl das Chlor- als auch das Azid-substituierte Kation erhalten werden (Schema 3.2.2).

Später wurden auf ähnlichem Wege die analogen As-Verbindungen synthetisiert.^[38] Iminoarsenium- sowie die analogen Antimon- oder Bismut-Kationen sind dagegen bisher unbekannt. Auch die cyclischen Kationen sind für Antimon und Bismut unbekannt. Veith *et al.* konnten allerdings bereits 1988 in zwei sehr interessanten Arbeiten^[39] eine Reihe von *cyclo*-Silapniktadiazanen und deren Kationen darstellen (Schema 3.2.3).



Schema 3.2.2: Synthese von Diphosphadiazonium-Kationen nach Schulz *et al.*^[27]



Schema 3.2.3: Synthese von Silapniktadiazonium-Kationen nach Veith *et al.*^[39]

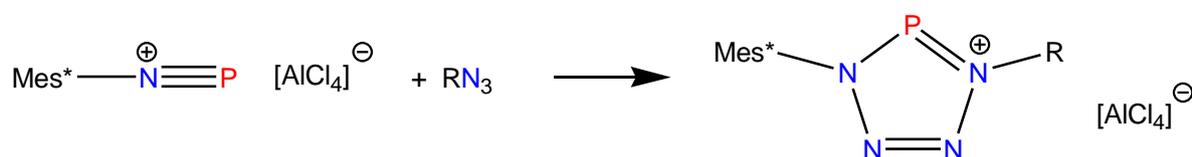
Aufgrund des relativ geringen sterischen Anspruchs des Systems sind allerdings sehr starke Anion-Kation-Wechselwirkungen vorhanden. Dies gilt vor allem für die Sb- und Bi-Verbindungen mit jeweils zwei Pn...Cl-Abständen im Bereich von 3.03 bis 3.10 Å. Die Farbigkeit der Verbindungen unterscheidet sich auch signifikant von den später dargestellten binären Kationen ([Me₂Si(μ-N^tBu)₂P]⁺ farblos, [ClP(μ-N^tTer)₂P]⁺ rot; [Me₂Si(μ-N^tBu)₂As]⁺

schwach gelb, $[\text{ClAs}(\mu\text{-Nter})_2\text{As}]^+$ dunkelgrün), was auf eine unterschiedliche elektronische Situation durch die Me_2Si -Gruppe im Ring und die stärkere Kation-Anion-Separation schließen lässt.

3.3 Binäre fünfgliedrige Pniktogen-Heterocyclen

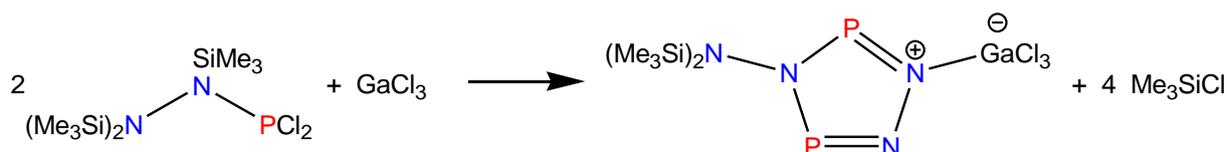
Bereits in den 50er Jahren wurde der erste planare, nur aus Stickstoffatomen bestehende, fünfgliedrige Ring entdeckt.^[40] Huisgen *et al.* konnten das bei tiefen Temperaturen stabile Phenylpentazol isolieren. Später konnten Baudler *et al.* das interessante P_5^- -Anion darstellen.^[41]

Der erste binäre kationische Heterocyclus dieses Typs geht wiederum auf Niecke *et al.* zurück.^[42] In einer [3+2]-Cycloaddition wurde das im vorhergehenden Kapitel beschriebene Iminophosphenium-Kation Mes^*NP^+ mit Alkylaziden RN_3 ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{CEt}_3$) zum Tetrazaphospholium-Kation umgesetzt (Schema 3.3.1).



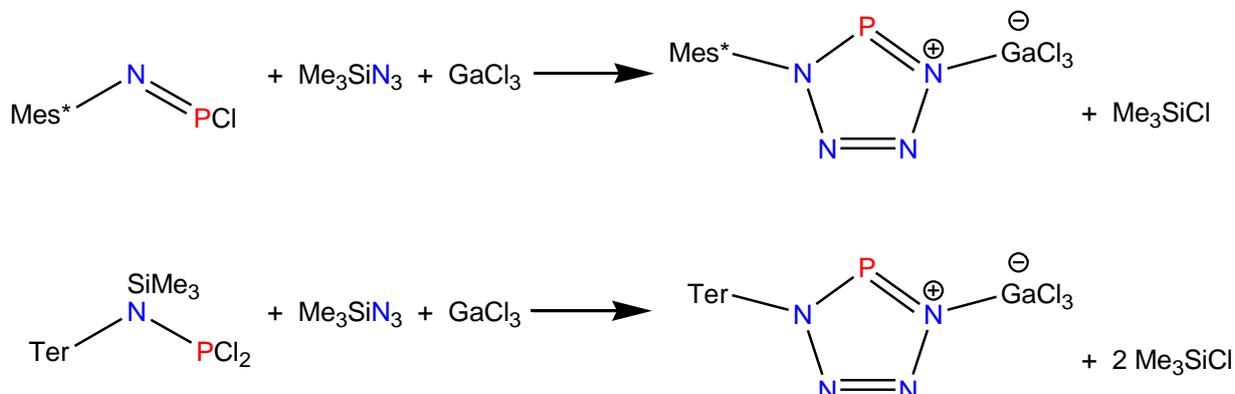
Schema 3.3.1: [3+2]-Cycloaddition zum Tetrazaphospholium-Kation ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{CEt}_3$) nach Niecke *et al.*^[42]

In den letzten Jahren konnten in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe neutraler binärer Pniktogen-Stickstoff-Heterocyclen dargestellt werden. Die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin-dichlorphosphan mit der Lewis-Säure Gallium(III)-chlorid führte in einer nahezu quantitativen Reaktion zum Triazadiphosphol, stabilisiert als GaCl_3 -Addukt (Schema 3.3.2).^[43] Die Verbindung eliminiert Me_3SiCl und geht dann eine formale [3+2]-Cycloaddition mit sich selbst ein.



Schema 3.3.2: [3+2]-Cycloaddition zum Triazadiphosphol nach Schulz *et al.*^[43]

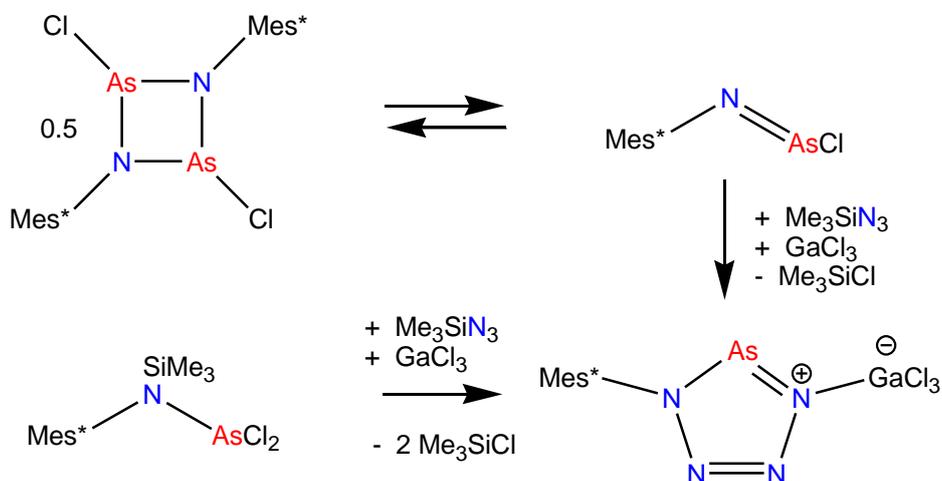
Dieses Konzept wurde ausgedehnt, und so konnte in der Reaktion von Mes*NPCL mit Me₃SiN₃ und GaCl₃ das erste Tetrazaphosphol erhalten werden, welches wiederum als GaCl₃-Addukt stabilisiert wurde (Schema 3.3.3).^[44] Später ist es ebenfalls gelungen, das analoge Tetrazaphosphol mit dem Terphenylrest anstatt des Mes*-Rests zu synthetisieren.^[27] Da TerNPCL, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ausschließlich dimer vorliegt, musste hier vom „versteckten“ Iminochlorphosphan TerN(SiMe₃)PCl₂ ausgegangen werden, das in einer GaCl₃-assistierten Me₃SiCl-Eliminierungsreaktion in Gegenwart von Me₃SiN₃ zum Tetrazaphosphol reagiert (Schema 3.3.3). Interessanterweise ist das Mes*-Derivat deutlich stabiler, was auf eine bessere kinetische Stabilisierung zurückzuführen ist.



Schema 3.3.3: [3+2]-Cycloaddition zum Tetrazaphosphol nach Schulz *et al.*^[27,44]

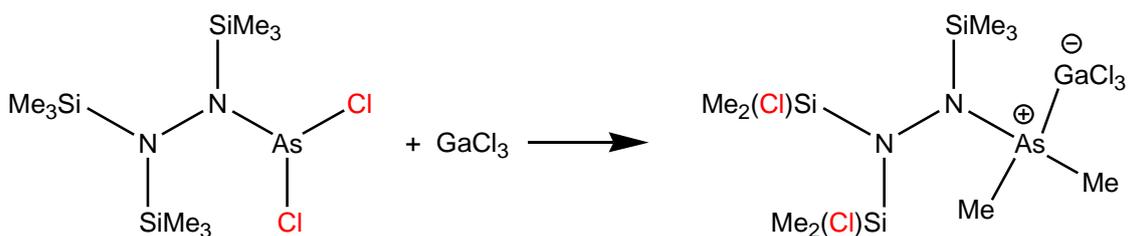
Für die Mes*-substituierte As-Verbindung gelangt man über beide in Schema 3.3.3 angegebenen Syntheserouten zum Tetrazarsol (Schema 3.3.4).^[36] Dabei wurde im ersten Fall ausgenutzt, dass in Lösung das Iminoarsan im Gleichgewicht mit seinem Dimeren vorlag und so für die [3+2]-Cycloaddition zur Verfügung stand. Im zweiten Fall wurde das Iminoarsan *in*

situ aus dem Silylaminoarsan generiert. In beiden Reaktionen konnte das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.



Schema 3.3.4: [3+2]-Cycloaddition zum Tetrarsol nach Schulz *et al.*^[11]

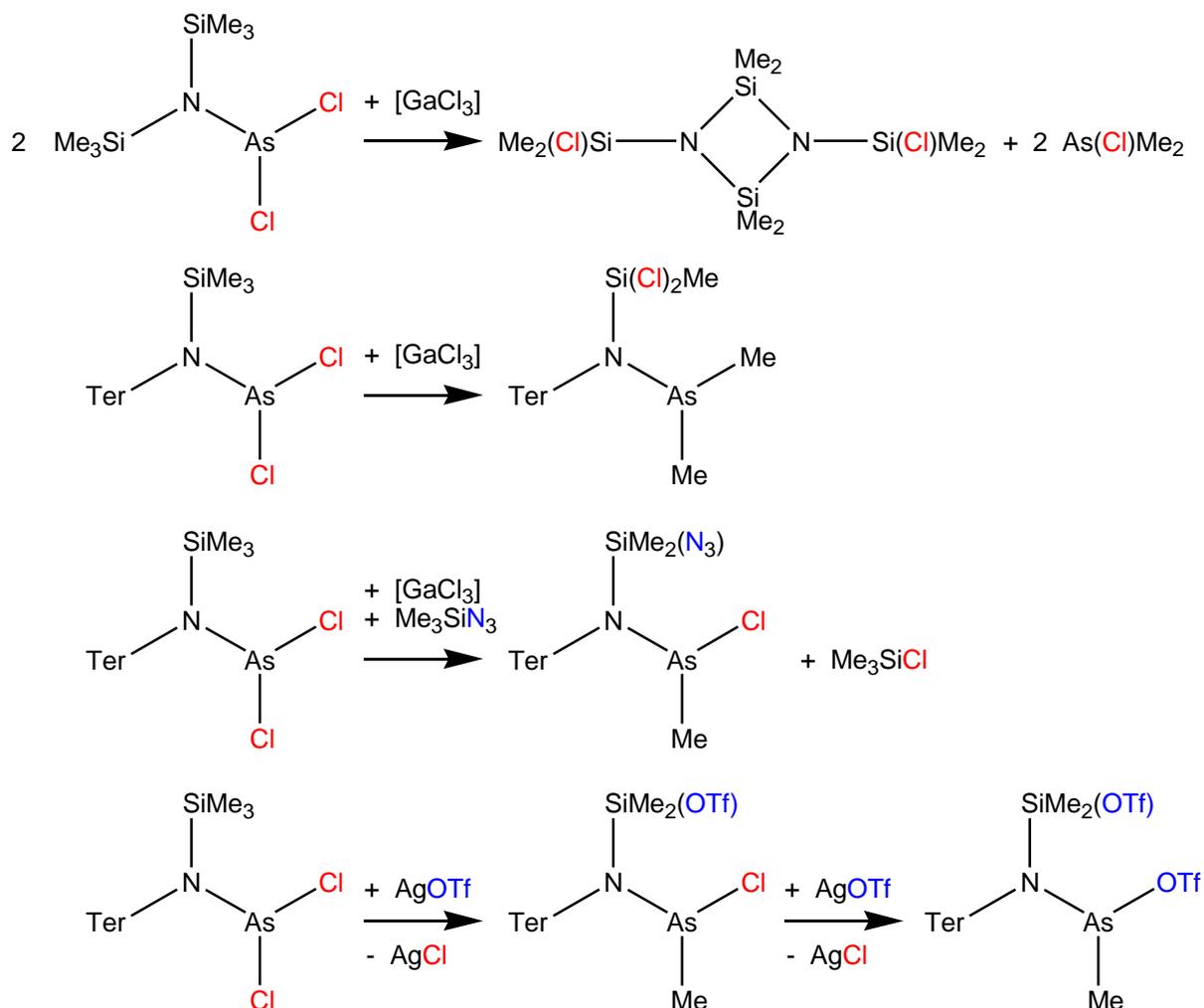
Interessanterweise führte die, in Schema 3.3.2 gezeigte, analoge Reaktion des Silylhydrazindichlorarsans mit GaCl₃ nicht zum gewünschten Triazadiarsol. In einer bis dahin unbekannten Methyl/Chlor-Austauschreaktion wurde das Arsenatom methyliert und die Chloratome wurden auf die endständigen Si-Atome übertragen (Schema 3.3.5).^[45]



Schema 3.3.5: Me/Cl-Austauschreaktion nach Schulz *et al.*^[45]

Die gleiche Reaktion wurde ebenfalls beim Versuch der GaCl₃-assistierten Me₃SiCl-Eliminierung aus Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorarsan (SiMe₃)₂NAsCl₂ sowie aus *N*-Terphenyl-*N*-(trimethylsilyl)amino-dichlorarsan TerN(SiMe₃)AsCl₂ beobachtet, wobei es im ersten Fall sogar zu einer Eliminierung von Chlordimethylarsan As(Cl)Me₂ kam (Schema

3.3.6). Der Versuch der Synthese eines Terphenyl-substituierten Tetrazarsols führte zu einer Methyl/Chlor- und Methyl/Azid-Austauschreaktion, an deren Ende *N*-Terphenyl-*N*-(azidodimethylsilyl)amino-chlormethylarsan $\text{TerN}[\text{SiMe}_2(\text{N}_3)]\text{As}(\text{Cl})\text{Me}$ entstand (Schema 3.3.6). Auch die Reaktion mit Silbertriflat führte im ersten Schritt zum Austausch und erst im zweiten Schritt zur Substitution am Arsen.



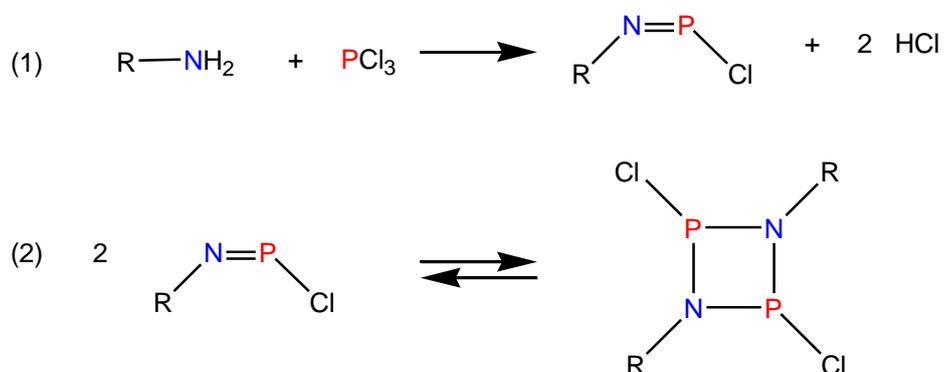
Schema 3.3.6: Verschiedene Me-Austauschreaktionen nach Schulz *et al.*^[45]

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Theoretische Betrachtungen zum Gleichgewicht zwischen Iminochlorpniktogenen und 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipnikta-2,4-diazanen^[46]

Einer der wichtigsten Aspekte dieser Arbeit war die Generierung eines Iminopniktogen-Fragments, das für Cycloadditionsreaktionen zur Verfügung stehen sollte. Daher stellte sich zu Beginn die Frage, ob es gelingen könnte, eine solche Verbindung für die Pniktogene Antimon und Bismut mit Hilfe eines sperrigen Substituenten kinetisch zu stabilisieren.

Zuerst wurden die Phosphorverbindungen des Typs R–N=P–Cl untersucht, wobei R ein aus präparativer Sicht sinnvoller organischer Rest ist. Dabei stand die Frage im Vordergrund, wie man die Stabilität des monomeren Iminophosphans kinetisch und elektronisch erhöhen kann.



Schema 4.1.1: Reaktion 1: HCl-Eliminierung zum Iminochlorphosphan; Reaktion 2: Dimerisierung vom Iminochlorphosphan zum *cyclo*-Diphosphadiazan (R = organischer Rest).

Die Reaktionsenthalpie ΔH_{298} wurde für die Eliminierungsreaktion zum Iminochlorphosphan (1) sowie für die Dimerisierungsreaktion (2) (Schema 4.1.1) für eine große Anzahl verschiedener Substituenten berechnet, um die Frage zu klären, inwieweit verschieden substituierte Arylreste das Monomer kinetisch und thermodynamisch stabilisieren. Dabei wurde der sterische Anspruch durch Variation der *ortho*-Substituenten von der einfachen

Phenylverbindung über *ortho*-Dimethyl-, Di-*iso*-propyl-, Di-*tert*-butyl zum Bis(mesityl)-Derivat (Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl) sukzessive erhöht. Die elektronischen Eigenschaften des Aryl-Systems wurden durch Veränderung des *para*-Substituenten (NO₂, H, Me und NMe₂) bestimmt. Des Weiteren wurden sowohl Alkylgruppen als auch gängige große organische Schutzgruppen wie Mes* und weitere Terphenylderivate berechnet. Eine Übersicht aller organischen Reste ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt. Es wurden NBO-Analysen durchgeführt, um die Ladungsverteilung und Bindungssituation analysieren zu können.

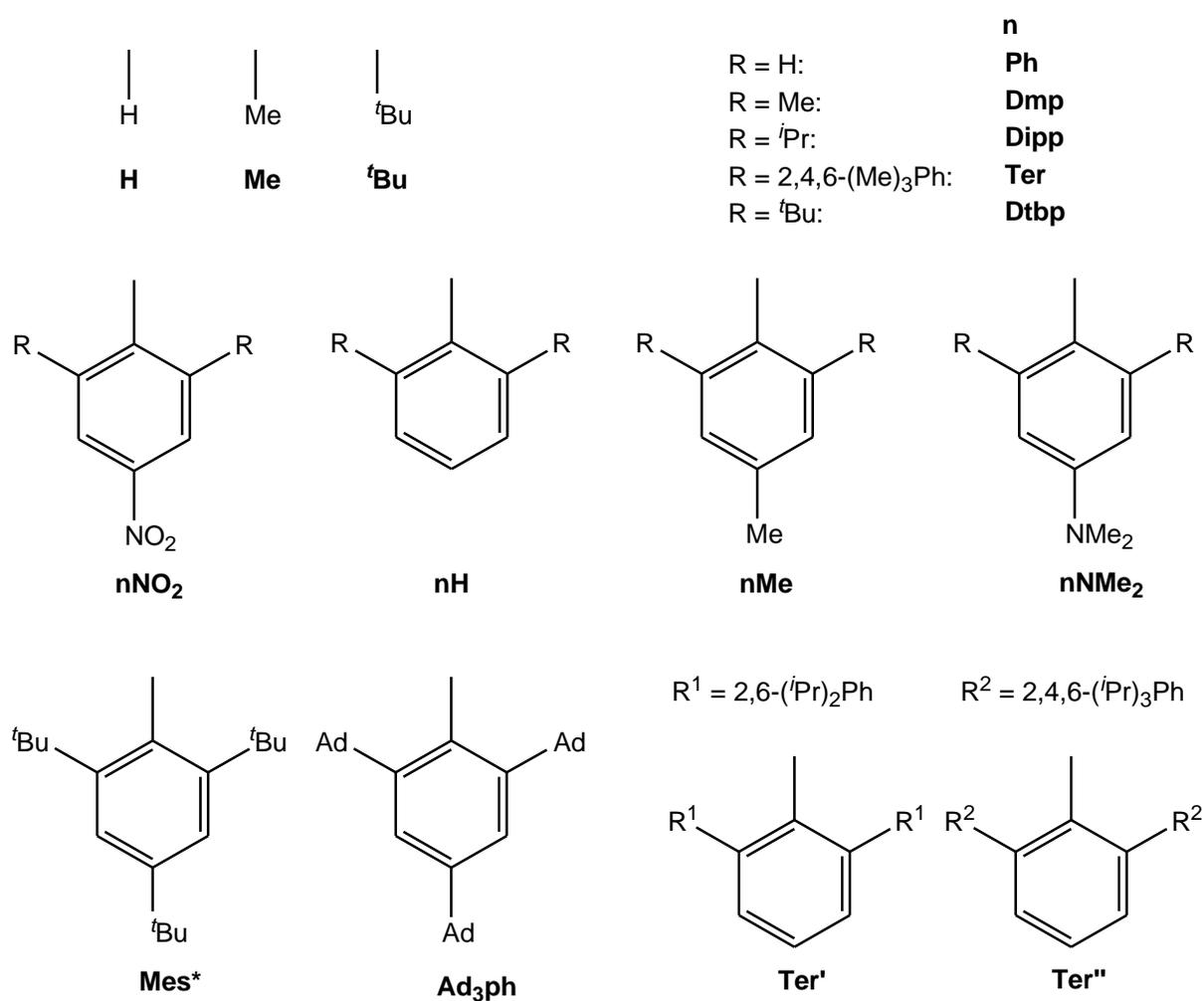


Abbildung 4.1.1: Verschiedene organische Reste R zur Stabilisierung von Iminochlorphosphanen.

4.1.1 Struktur, Bindung und Ladungsverteilung im Iminochlorphosphan

Alle Iminochlorphosphate zeigen eine *cis*-Anordnung zwischen dem Rest R und dem Chloratom. Die P–N-Bindungslängen variieren zwischen 1.52 und 1.54 Å (Tabelle 4.1.1), was auf eine Doppelbindung hindeutet. Schoeller und Niecke beschrieben die Bindungssituation in Iminophosphanen als *push-pull*-Systeme und fanden heraus, dass die *cis*-Anordnung bevorzugt ist, wenn der Phosphor einen elektronenziehenden Substituenten wie z.B. ein Cl-Atom besitzt.^[47]

Es sind verschiedene Lewis-Formeln zur Beschreibung der Bindungssituation in Arylsubstituierten Iminophosphanen denkbar (Abbildung 4.1.2). Die NBO-Analysen deuten generell auf eine C¹–N-Einfachbindung und eine stark polarisierte N=P-Doppelbindung mit jeweils einem freien Elektronenpaar am Phosphor- und am Stickstoffatom hin (Lewis-Formel **A**, Abbildung 4.1.2). Während das freie Elektronenpaar am P-Atom einen hohen s-Charakter ($sp^{0.25-0.30}$) aufweist, dominiert beim Stickstoff erwartungsgemäß der p-Charakter ($sp^{4.5-5.0}$).

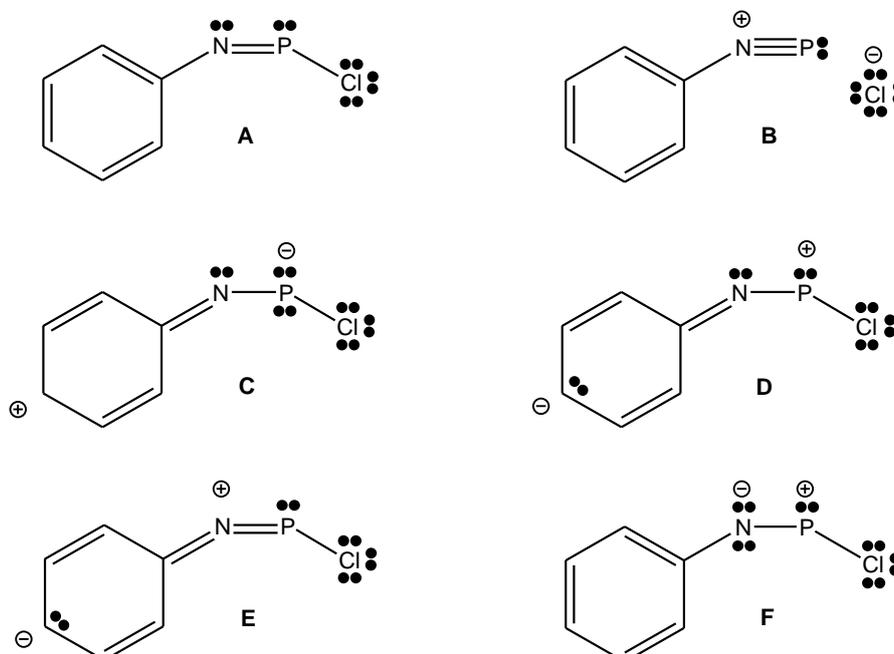


Abbildung 4.1.2: Mögliche Lewis-Formeln für das Phenyliminodichlorphosphan.

Die C^1 -N-Abstände sind in Aryl-substituierten Iminophosphanen deutlich kürzer als in den entsprechenden Alkyl-Derivaten. Dies ist entweder auf die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des N-Atoms (Lewis-Formel **E**, Abbildung 4.1.2) oder der N=P-Doppelbindung (Lewis-Formeln **C** und **D**, Abbildung 4.1.2) mit dem π -System des Aromaten zurückzuführen. Entscheidend für die Art dieser Wechselwirkung ist die Anordnung des NPCl-Fragments zur C_6 -Ebene des Aromaten. Betrachtet man den C^2 - C^1 -N-P-Diederwinkel, so gibt es zwei Extremwerte, 0° für planare Anordnung **P** (Abbildung 4.1.3) und dadurch mögliche Konjugation der N=P-Doppelbindung sowie 90° für die orthogonale Anordnung **O** und dadurch maximale Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem aromatischen π -System. Die Energiedifferenz zwischen beiden Extremwerten hängt sehr stark von der Substitution am Aromaten ab. In sterisch wenig anspruchsvollen Verbindungen ist generell die planare Anordnung thermodynamisch günstiger. So beträgt die Energiedifferenz für das Phenyl-Derivat **PhH** 15 kJ/mol und ändert sich sehr deutlich, wenn in *para*-Position ein elektronenschiebender oder elektronenziehender Substituent vorhanden ist. So steigt der Wert auf 31 kJ/mol für die Amino-substituierte Verbindung **PhNMe₂** und sinkt auf 8 kJ/mol für die Nitro-substituierte Verbindung **PhNO₂**. Dies zeigt klar, dass die thermodynamische Stabilität des Iminophosphans vor allem durch die planare Anordnung sowie die in Lewis-Formel **C** (Abbildung 4.1.2) repräsentierte Grenzformel und damit einem elektronenschiebenden *para*-Substituenten, wie NMe₂, stabilisiert wird. Erhöht man nun durch Methylgruppen in *ortho*-Position leicht den sterischen Anspruch, findet man eine nicht-planare Anordnung für **DmpNO₂**, **DmpH** sowie **DmpMe** (Tabelle 4.1.1) mit dem größten C^2 - C^1 -N-P-Winkel (53°) für die Nitro-substituierte Verbindung. Für **DmpNMe₂** wird eine planare Anordnung gefunden.

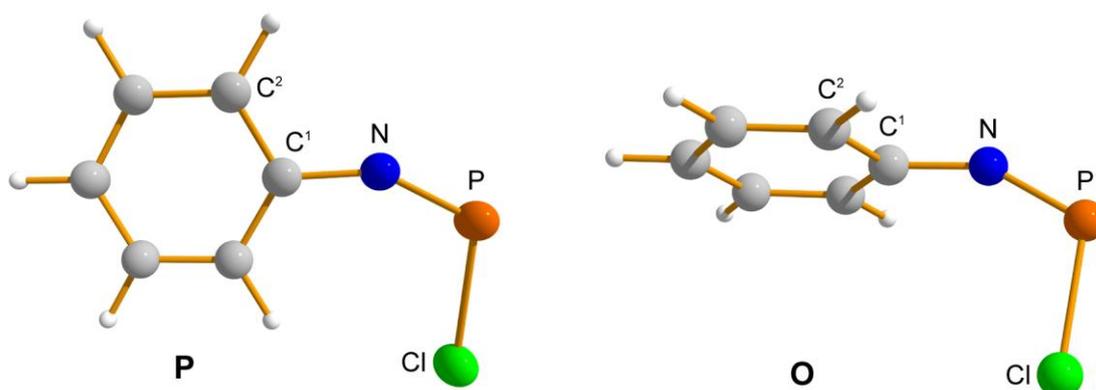


Abbildung 4.1.3: Mögliche Anordnungen des NPCl-Fragments in Iminochlorphosphanen.

Für die sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylderivate setzt sich dieser Trend fort, wobei für **TerNO₂**, **TerH** und **TerMe** die orthogonale Aryl-NPCI-Anordnung **O** mit einem Winkel nahe 90° gefunden wird, während diese in **TerNMe₂** weiterhin nahezu planar ist (C²-C¹-N-P 3°). Dies äußert sich auch im C¹-N-Abstand, der umso kürzer ist je stärker der Donor in *para*-Position ist (1.382 Å für **TerNO₂** und 1.362 Å für **TerNMe₂**).

Tabelle 4.1.1: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Diederwinkel [°] und Summe der Ladungen [e] im Iminophosphan.

Spezies	N-P	C ¹ -N	C ¹ -N-P	C ² -C ¹ -N-P	Σq(NPCI)
H	1.540		128.2 ^[a]		-0.417
Me	1.535	1.438	139.4		-0.234
^tBu	1.526	1.458	147.4		-0.256
PhNO₂	1.539	1.381	148.9	0.0	-0.215
PhH	1.538	1.381	149.5	0.0	-0.261
PhMe	1.539	1.379	149.6	0.1	-0.274
PhNMe₂	1.543	1.369	149.6	0.0	-0.338
DmpNO₂	1.531	1.378	155.6	52.7	-0.189
DmpH	1.527	1.375	162.9	36.7	-0.269
DmpMe	1.527	1.371	165.8	29.0	-0.294
DmpNMe₂	1.525	1.371	169.9	0.0	-0.337
DippNO₂	1.528	1.380	159.1	57.8	-0.189
DippH	1.524	1.372	173.4	3.9	-0.300
DippMe	1.525	1.370	173.2	4.7	-0.312
DippNMe₂	1.530	1.361	172.8	4.1	-0.377
TerNO₂	1.529	1.382	151.5	88.6	-0.128
TerH	1.525	1.391	151.6	88.5	-0.163
TerMe	1.526	1.392	150.8	88.4	-0.167
TerNMe₂	1.527	1.362	173.3	3.1	-0.336
DtbpNO₂	1.526	1.387	156.8	88.5	-0.139
DtbpH	1.524	1.374	175.6	0.2	-0.295
DtbpMe	1.525	1.372	175.8	0.1	-0.308
DtbpNMe₂	1.530	1.362	175.9	0.3	-0.376
Mes*	1.524	1.373	175.6	1.6	-0.308
Ad₃Ph	1.523	1.397	156.0	88.6	-0.185
Ter'	1.520	1.386	158.9	87.6	-0.160
Ter''	1.519	1.386	159.3	87.6	-0.162

[a] H-N-P-Winkel angegeben

Als weiteres Indiz kann die Ladungsverteilung herangezogen werden, wobei sich die Ladung am N-Atom kaum verändert, während am P-Atom eine deutliche Erhöhung der Partialladung beim Vergleich von elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten zu beobachten ist (**TerNO₂**: $q_N/q_P = -0.85/+1.10$, **TerNMe₂**: $q_N/q_P = -0.87/+0.97 e$). Substitution mit den sehr sperrigen *tert.*-Butylgruppen führt zu einer planaren Anordnung für die nicht elektronenziehenden Substituenten **DtbpH**, **DtbpMe**, **DtbpNMe₂** und **Mes*** sowie einer 90°-Anordnung für **DtbpNO₂**. Als weitere interessante Reste wurden die vor allem von Power *et al.* oft verwendeten^[48] Terphenylderivate 2,6-Dipp₂phenyl- (**Ter'**) und 2,6-Tipp₂phenyl-Gruppen (**Ter''**) (Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, Tipp = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl) sowie das dreifach Adamantyl-substituierte Ad₃phenyl-Derivat (**Ad₃ph**) berechnet, wobei für diese Verbindungen, aus sterischen Gründen, immer eine 90°-Anordnung gefunden wurde.

4.1.2 Struktur, Bindung und Ladungsverteilung im 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan

Im dimeren *cyclo*-Diphosphadiazan gibt es zwei mögliche Anordnungen, *cis* und *trans*, für die Substituenten am Phosphor (Abbildung 4.1.4). Während die *trans*-Verbindung einen planaren N₂P₂-Ring besitzt, ist dieser im Fall der *cis*-Verbindung gewinkelt.^[33] Alle Derivate mit sterisch wenig anspruchsvollen Resten (**H**, **Me**, **^tBu**, **PhX**, **DmpX** und **DippX**; X = NO₂, H, Me und NMe₂) zeigen die thermodynamisch günstigere *cis*-Konfiguration und in den verbleibenden sterisch anspruchsvollen Verbindungen wird die *trans*-Anordnung favorisiert. Der Energieunterschied zwischen beiden Isomeren variiert zwischen 1 und 15 kJ/mol (z.B. $\Delta H_{298}(trans-cis)$: **PhNO₂**, **PhH**: 6 kJ/mol; **PhMe**: 9 kJ/mol; **PhNMe₂**: 13 kJ/mol).

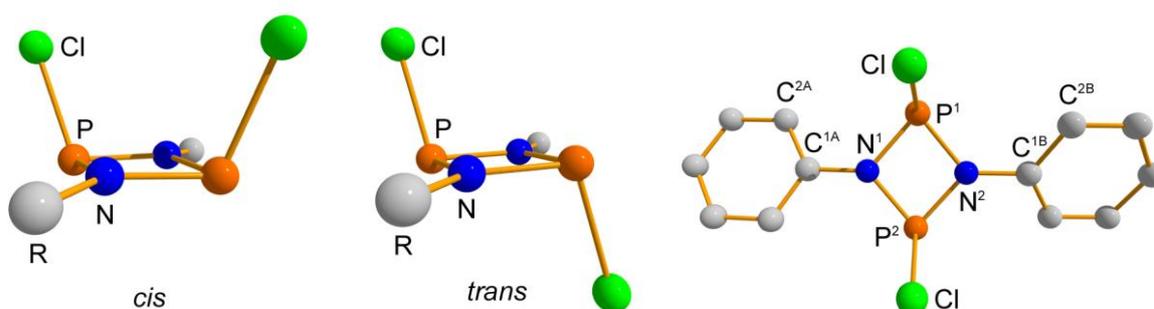


Abbildung 4.1.4: *Cis-trans*-Isomere für die dimere Spezies und Anordnung der Atome.

Tabelle 4.1.2: Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Diederwinkel [°] und Summe der Ladungen [e] im *cyclo*-Diphosphadiazan.

Spezies	C ¹ -N	N-P	P-Cl	N-P-N-P	C ² -C ¹ -N-P	<(R ^A R ^B) ^[a]	Σq(NPCI)
H		1.727	2.143	4.4	[b]	[b]	-0.454
Me	1.452	1.724	2.161	0.4	[b]	[b]	-0.239
tBu	1.484	1.725	2.181	3.6	[b]	[b]	-0.264
PhNO₂	1.402	1.742	2.126	3.4	4.7	0.2	-0.128
PhH	1.413	1.735	2.146	3.4	17.7	45.8	-0.168
PhMe	1.414	1.734	2.149	3.4	20.7	52.0	-0.174
PhNMe₂	1.423	1.731	2.163	4.0	75.3	21.1	-0.225
DmpNO₂	1.433	1.740	2.147	9.7	73.0	4.8	-0.203
DmpH	1.437	1.737	2.160	9.9	73.7	3.1	-0.219
DmpMe	1.436	1.736	2.161	9.8	73.9	2.9	-0.221
DmpNMe₂	1.434	1.736	2.168	9.7	74.3	2.0	-0.229
DippNO₂	1.434	1.740	2.146	9.8	75.7	0.0	-0.200
DippH	1.437	1.737	2.157	9.8	75.6	0.0	-0.214
DippMe	1.437	1.737	2.159	9.7	75.5	0.0	-0.215
DippNMe₂	1.435	1.736	2.164	9.5	76.0	0.0	-0.223
TerNO₂	1.415	1.760	2.185	0.0	17.6	21.5	-0.163
TerH	1.427	1.751	2.203	0.0	17.6	21.5	-0.182
TerMe	1.427	1.749	2.206	0.0	18.3	21.7	-0.185
TerNMe₂	1.430	1.745	2.213	0.2	22.4	23.8	-0.198
DtbpNO₂	1.441	1.755	2.159	0.0	[c]	[c]	-0.197
DtbpH	1.450	1.751	2.171	0.0	[c]	[c]	-0.219
DtbpMe	1.451	1.751	2.174	0.0	[c]	[c]	-0.223
DtbpNMe₂	1.452	1.751	2.183	0.4	[c]	[c]	-0.232
Mes*	1.450	1.750	2.175	0.0	[c]	[c]	-0.221
Ad₃ph	1.457	1.755	2.184	0.5	[c]	[c]	-0.225
Ter'	1.431	1.744	2.187	0.0	26.7	21.6	-0.184
Ter''	1.433	1.747	2.186	0.0	24.9	23.4	-0.182

[a] <(R^AR^B) = C^{2A}-C^{1A}-C^{1B}-C^{2B}; [b] kein Arylrest; [c] wegen starker Deformation des zentralen Phenylrings können keine sinnvollen Werte angegeben werden.

Allgemein sind im Dimer nur geringfügige Energieunterschiede für Änderungen der Bindungslängen und -winkel zu beobachten. Im Fall des Phenylderivats ist der größte Einfluss des *para*-Substituenten auf die Struktur zu erkennen, da hier sterische Einflüsse vernachlässigt werden können. Zum Beispiel werden in **PhNO₂** der kürzeste C¹-N-Abstand (1.402 Å), der größte P-N-Abstand und der kleinste negative Wert der Partiaalladung auf dem

$\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2$ -Fragment gefunden. Dies ist auf die starke Delokalisierung der freien Elektronenpaare am Stickstoff in die Phenylringe zurückzuführen, die aufgrund der nahezu planaren Anordnung aller drei Ringe möglich ist. Diese Situation ändert sich, wenn in *para*-Stellung eine Substitution mit der elektronenreichen NMe_2 -Funktion erfolgt, wobei sich der zentrale N_2P_2 -Ring aus der Ebene der Phenylringe herausdreht ($\text{C}^2\text{-C}^1\text{-N-P}$ 75°). Die mögliche Delokalisation der freien Elektronenpaare in die Phenylgruppen führt dazu, dass die *para*- NO_2 -Gruppe das Dimer leicht stabilisiert, während die NMe_2 -Gruppe das Gegenteil bewirkt. Die Spezies mit mittlerem sterischen Anspruch **DmpX** und **DippX** ($\text{X} = \text{NO}_2, \text{H}, \text{Me}$ und NMe_2) zeigen nahezu identische strukturelle Parameter. Der zentrale N_2P_2 -Ring steht dabei fast senkrecht zu den in einer Ebene liegenden Phenylgruppen. Es gibt insgesamt nur äußerst geringe Unterschiede, wobei die längsten N–P- und kürzesten P–Cl-Bindungen sowie der kleinste negative Wert der Ladung auf dem $\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2$ -Fragment für die NO_2 -substituierten Verbindungen gefunden werden (Tabelle 4.1.2).

Für die sehr sperrigen Substituenten in **TerX**, **DtbpX**, **Mes***, **Ad₃ph**, **Ter'** und **Ter''** ($\text{X} = \text{NO}_2, \text{H}, \text{Me}$ und NMe_2) dominiert die sterische Abstoßung deutlich gegenüber elektronischen Effekten, was in komplexen, nicht-planaren Strukturen resultiert. Insgesamt kann man festhalten, dass das Dimer vor allem durch sterische Abstoßung destabilisiert wird und elektronische Einflüsse eine untergeordnete Rolle spielen.

4.1.3 Thermodynamik

Die Bildung des Iminochlorphosphans (Reaktion 1, Schema 4.1.1) ist für alle berechneten Spezies ein endothermer Prozess (Tabelle 4.1.3) und generell begünstigen Aryl-Substituenten die Bildung des Monomers. Um die Daten besser vergleichen zu können, wurden die relativen Reaktionsenthalpien (relativ zu HN=PCl **1**) berechnet und dabei ist klar erkennbar, dass elektronenschiebende Gruppen die Eliminierungsreaktion im Vergleich zu elektronenziehenden Gruppen begünstigen. Der Unterschied liegt dabei im Bereich von 30 kJ/mol zwischen **TerNO₂** und **TerNMe₂** bis hin zu ca. 48 kJ/mol für **PhNO₂** und **PhNMe₂** (siehe Tabelle 4.1.3). Diese unterschiedlichen Werte sind durch die verschiedenen sterischen Ansprüche der Reste zu erklären.

Tabelle 4.1.3: Reaktionsenthalpien ΔH_{298} in kJ/mol von Reaktion 1 und 2 (Schema 4.1.1).

Spezies	ΔH_{298} für Reaktion 1	ΔH_{298} für Reaktion 2
	relativ zu Spezies 1	
H	0.0	-130.9
Me	-28.7	-104.5
^tBu	-20.3	-102.9
PhNO₂	0.5	-92.4
PhH	-21.3	-79.6
PhMe	-26.1	-74.1
PhNMe₂	-46.9	-51.5
DmpNO₂	3.3	-66.7
DmpH	-15.6	-71.5
DmpMe	-20.0	-69.2
DmpNMe₂	-41.3	-50.7
DippNO₂	3.1	-78.3
DippH	-17.5	-78.8
DippMe	-24.4	-75.6
DippNMe₂	-43.6	-55.1
TerNO₂	19.8	-53.3
TerH	5.2	-52.6
TerMe	3.0	-53.3
TerNMe₂	-11.8	-38.2
DtbpNO₂	15.3	48.1
DtbpH	-2.3	49.7
DtbpMe	-7.4	53.2
DtbpNMe₂	-29.9	78.5
Mes*	-6.1	49.7
Ad₃ph	-0.8	79.7
Ter'	14.4	-21.5
Ter''	13.4	-9.8

Für die Dimerisierungsreaktion (Reaktion 2, Schema 4.1.1) wird eine ähnliche Abhängigkeit gefunden. Wie erwartet, ist das Dimer umso stabiler je kleiner der Rest R ist (z.B. **H**: -130.9, **Me**: -104.5 und **^tBu**: -102.9 kJ/mol oder **PhH**: -79.6, **DmpH**: -71.5 und **TerH**: -52.6 kJ/mol). Eine genauere Betrachtung der elektronischen Effekte zeigt einen schwachen Einfluss von σ -Elektronendonatoren (Größenordnung 2 kJ/mol) aber einen großen Einfluss von π -Elektronendonatoren (Größenordnung 15 - 40 kJ/mol im Vergleich zur H-Spezies).

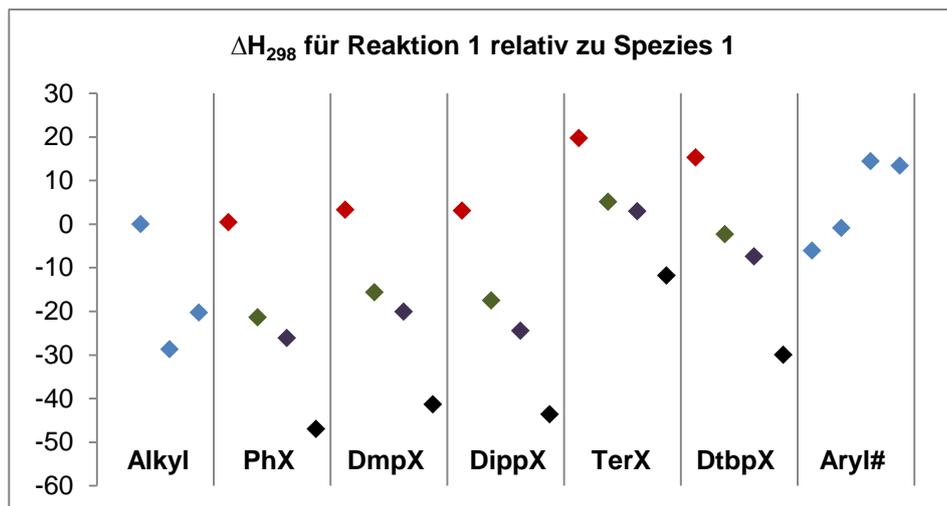


Abbildung 4.1.5: Reaktionsenthalpien ΔH_{298} in kJ/mol für Reaktion 1 relativ zu Spezies 1 (Schema 4.1.2; Farbcode für X: rot NO₂, grün H, violett Me, schwarz NMe₂). Alkyl: H, Me und 'Bu; Aryl#: Mes*, Ad₃ph, Ter' und Ter''.

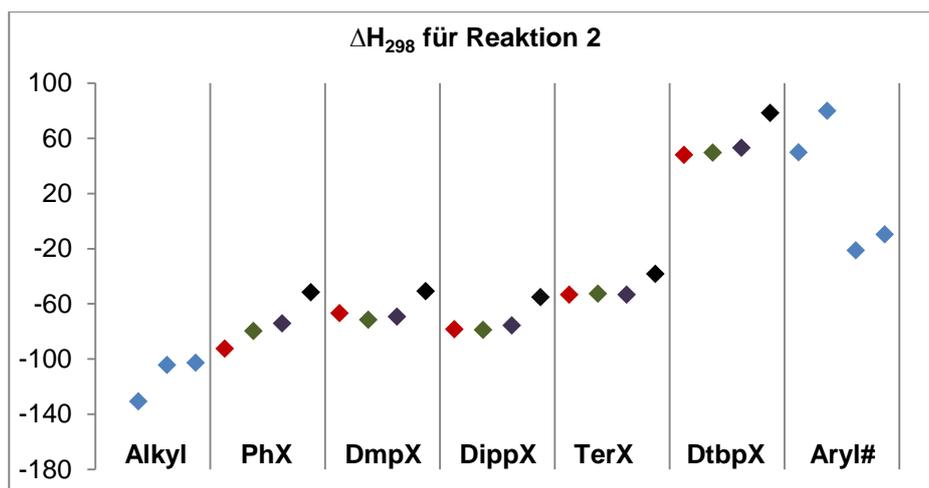


Abbildung 4.1.6: Reaktionsenthalpien ΔH_{298} in kJ/mol für Reaktion 2 (Schema 4.1.2; Farbcode für X: rot NO₂, grün H, violett Me, schwarz NMe₂). Alkyl: H, Me und 'Bu; Aryl#: Mes*, Ad₃ph, Ter' und Ter''.

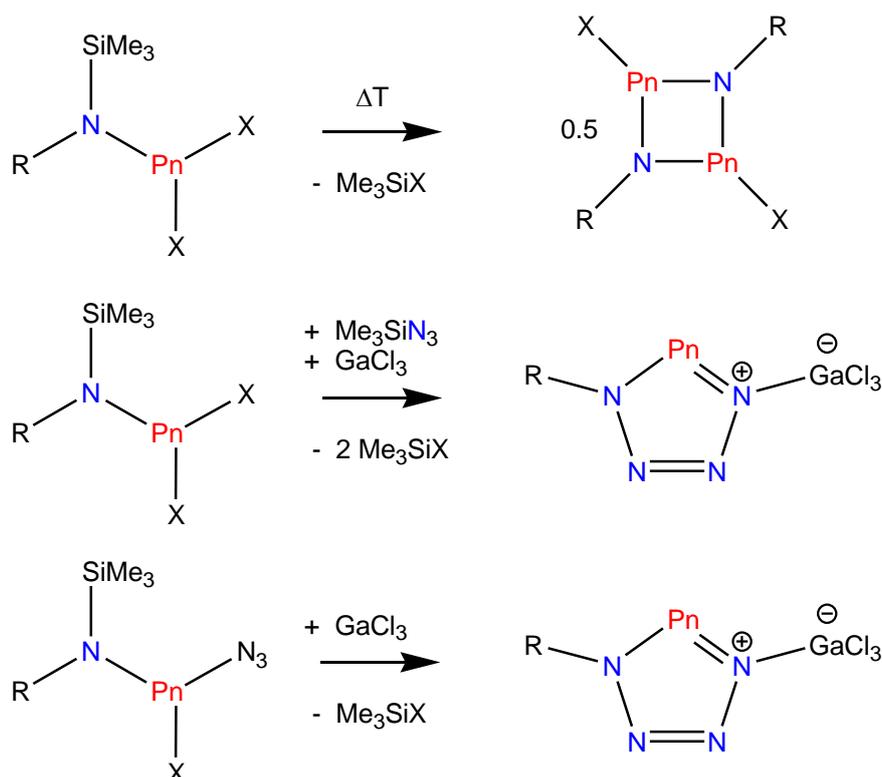
Wie in den vorhergehenden Kapiteln besprochen, stabilisieren π -Donorgruppen die monomere Spezies durch Delokalisierung der N=P-Doppelbindung und π -Akzeptorgruppen hauptsächlich das Dimer durch Delokalisierung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen im N₂P₂-Ring. Dies ist gut an den folgenden Werten für die Dimerisierungsenthalpie (Reaktion 2, Schema 4.1.1) zu erkennen: **PhNO₂**: -92.4 vs. **PhNMe₂**: -51.5, **DmpNO₂**: -66.7 vs. **DmpNMe₂**: -50.7 und **TerNO₂**: -53.3 vs. **TerNMe₂**: -38.2, **DtbpNO₂**: 48.1 vs. **DtbpNMe₂**: 78.5 kJ/mol (Abbildung 4.1.6).

Die berechneten Werte sind im Einklang mit den bekannten experimentellen Daten,^[25,26,28] da auch hier nur für die Mes*-Verbindung eine endotherme Dimerisierungsenthalpie ($\Delta H_{298} = 49.7$ kJ/mol) gefunden wird. Die Substitution der *para-tert.*-Butylgruppe gegen die elektronenziehende NO₂-Gruppe hat hier einen vergleichsweise kleinen Einfluss auf die Dimerisierungsenthalpie ($\Delta H_{298} = 48.1$ kJ/mol), während für **DtbpNMe₂** eine große Stabilisierung des Monomers ($\Delta H_{298} = 78.5$ kJ/mol) gefunden wird. Einen ähnlichen Wert ($\Delta H_{298} = 79.7$ kJ/mol) liefert die Rechnung zum sehr interessanten dreifach Adamantyl-substituierten Phenylrest **Ad₃ph**.

Des Weiteren wurden Berechnungen für die schweren Homologen des Phosphors, Arsen, Antimon und Bismut durchgeführt. Als Rest wurde der sterisch anspruchsvolle und experimentell oft verwendete^[25,27,28,33,36] Mes*-Rest gewählt, da sich in den bisherigen Rechnungen gezeigt hat, dass es hier am ehesten möglich sein sollte, eine monomere Verbindung zu erhalten. Wie erwartet ist das Dimer umso stabiler je schwerer das Pniktogen (P: 49.7, As: 14.4, Sb: -95.4 und Bi: -121.5 kJ/mol), was auch im Einklang mit den verfügbaren experimentellen Daten steht.^[36] So wird für das Arsenderivat im Experiment in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer gefunden (siehe auch Kapitel 3.1) und hier mit 14.4 kJ/mol ein Wert nahe dem Gleichgewicht berechnet. Für das Antimon war bisher nur die ausschließlich dimere Triflatverbindung bekannt,^[28] aber auch die später in dieser Arbeit (Kapitel 4.4) vorgestellte Chlorverbindung liegt ausschließlich dimer vor. Dies hängt mit der starken Abnahme der Stabilität der Pn=N-Doppelbindung (Pn = P, As, Sb, Bi) sowie der Abnahme der sterischen Abstoßung zwischen den beiden Mes*-Resten im Dimer durch die größeren Pn–N-Abstände zusammen. Insgesamt erscheint es nach diesen Ergebnissen sehr unwahrscheinlich, ein Iminochlorstiban oder Iminochlorbismutan auf diesem Weg stabilisieren zu können.

4.2 Synthese und Charakterisierung von Chlor-, Azid- und Triflat-substituierten *N*-(Silyl)aminostibanen $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{SbX}_2$ ^[49,50]

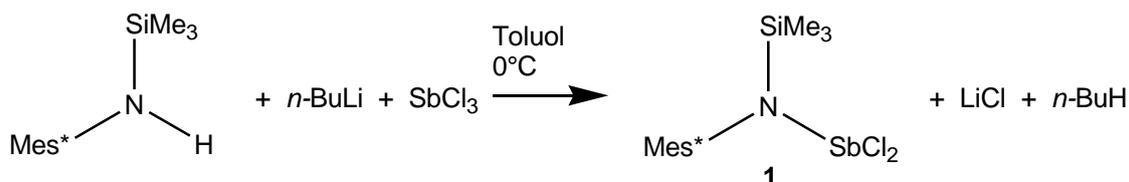
Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, war die Synthese von *cyclo*-Distibadiazanen durch baseninduzierte HCl-Eliminierung nicht sonderlich praktikabel. Daher wurde eine Reihe von silylierten Aminostibanen dargestellt, um deren Reaktionsverhalten bezüglich thermischen und Lewis-Säure-assistierten Eliminierungsreaktionen zu untersuchen. Dabei waren diese Verbindungen als Ausgangsstoffe sowohl für formale [2+2]-Cycloadditionen zu *cyclo*-Distibadiazanen als auch für Lewis-Säure-assistierte [3+2]-Cycloadditionen zu Tetrazapniktolen denkbar (Schema 4.2.1).



Schema 4.2.1: Verschiedene Eliminierungsreaktionen aus silylierten Aminopniktogenverbindungen (R = Mes*, Ter; X = Cl, N₃, OTf).

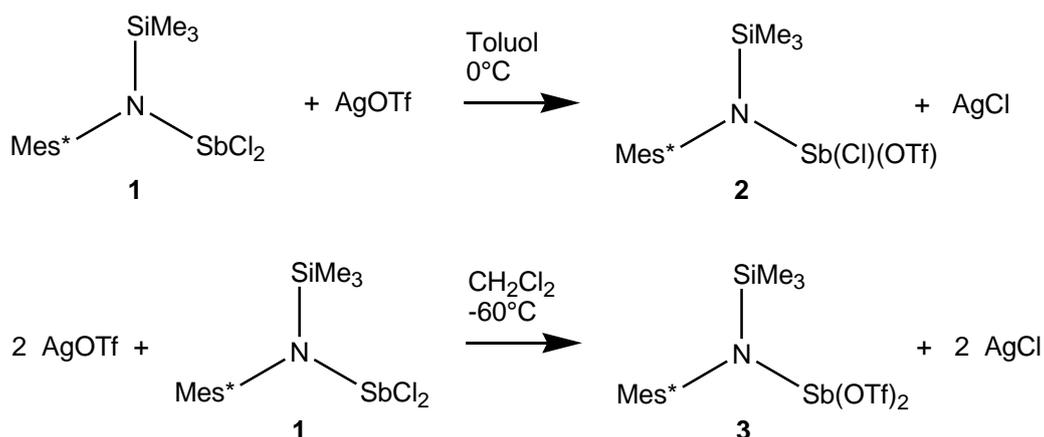
4.2.1 Synthese der *N*-(Silyl)aminostibane

Ausgangspunkt war die Synthese von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**1**), die durch Umsetzung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ mit SbCl_3 in Toluol mit 85% Ausbeute gelang (Schema 4.2.2).



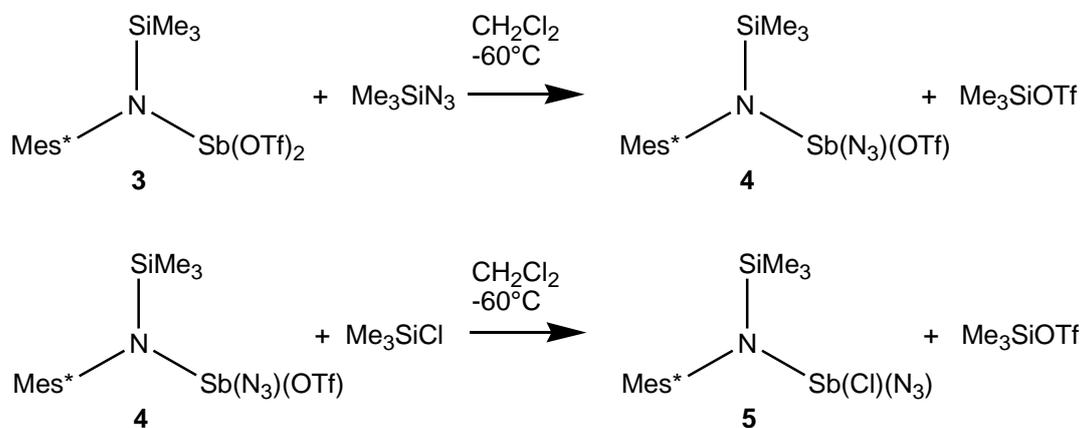
Schema 4.2.2: Synthese des silylierten Aminodichlorstibans (**1**).

Diese Verbindung erwies sich allerdings als relativ reaktionsträge und zeigte weder in Lösung noch im Festkörper eine thermische Eliminierung von Me_3SiCl zum gewünschten *cyclo*-Distibadiazan. Daher wurde mit der Triflatgruppe ein sterisch anspruchsvollerer Substituent eingeführt. Zusätzlich ist die Triflatgruppe stark elektronenziehend und delokalisiert die negative Ladung auf drei Sauerstoffatome sowie eine CF_3 -Gruppe und sollte eine höhere Elektronegativität als Chlor besitzen. Die Synthese gelang durch Umsetzung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**1**) mit AgOTf . Aufgrund der guten Löslichkeit von AgOTf wurde Toluol als Lösungsmittel gewählt, aber die Reaktion führte nur zum einfach substituierten Produkt $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{Cl})(\text{OTf})$ (**2**) (Schema 4.2.3). Wurden allerdings zwei Äquivalente AgOTf in Dichlormethan als Suspension vorlegt und eine Lösung von **1** bei -60°C schnell zugegeben, so führte dies nach kurzer Reaktionszeit zum gewünschten Produkt $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{OTf})_2$ (**3**) (Schema 4.2.3). Die Lösung wurde anschließend filtriert und der Rückstand zuerst aus Dichlormethan und dann aus *n*-Hexan fraktioniert kristallisiert. Auf diesem Weg konnte das Produkt in hoher Ausbeute (95%) isoliert werden. Die Isolierung von **2** gelang nach dem Abdestillieren von Toluol, Extraktion mit *n*-Hexan und fraktionierter Kristallisation in 65% Ausbeute.



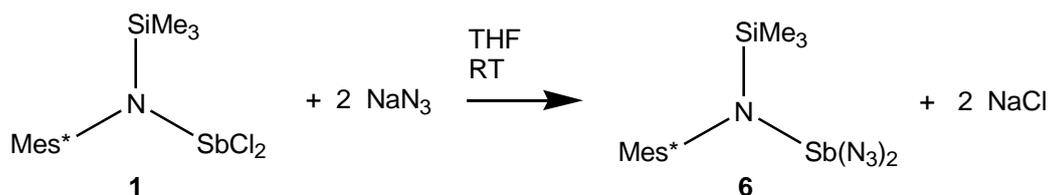
Schema 4.2.3: Substitutionsreaktion von **1** mit AgOTf zu **2** und **3**.

Neben der möglichen thermischen Eliminierung von Me_3SiOTf , die später besprochen wird, stellen diese Verbindungen interessante Edukte zur weiteren Funktionalisierung dar. So gelangt man durch Umsetzung von **3** mit Me_3SiN_3 zum gemischt substituierten Derivat $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)(\text{OTf})$ (**4**). Dieses konnte wiederum mit Me_3SiCl zur Chlor-Azid-substituierten Verbindung $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{Cl})(\text{N}_3)$ (**5**) umgesetzt werden (Schema 4.2.4).



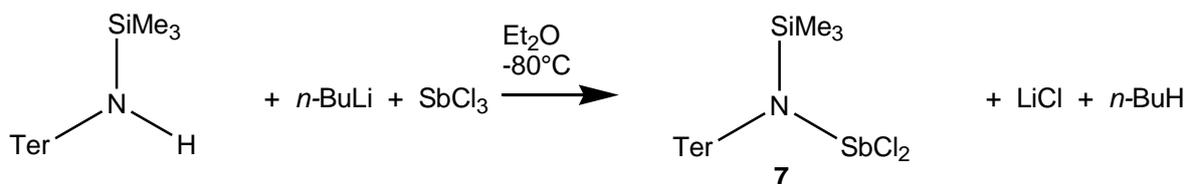
Schema 4.2.4: Substitutionsreaktion durch Me_3SiOTf -Eliminierung zu **4** und **5**.

Eine Reaktion von **3** mit zwei Äquivalenten Me_3SiN_3 zum Diazidderivat ist ebenfalls denkbar. In diesem Fall ist die Reaktion der Chlorverbindung **1** mit NaN_3 in THF (Schema 4.2.5) aber einfacher, da der Zwischenschritt zum Triflatderivat **3** wegfällt.



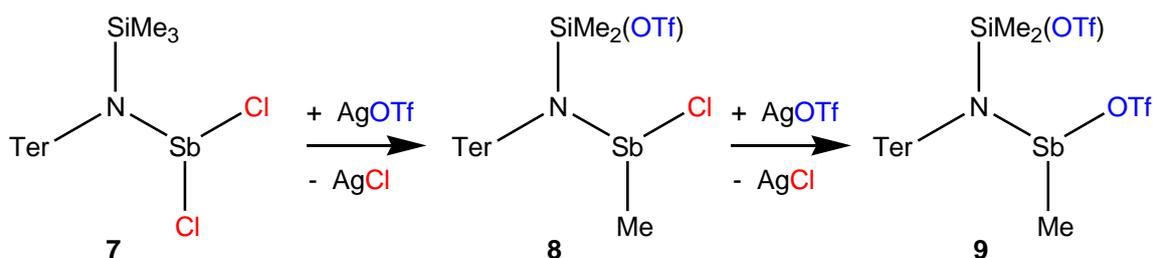
Schema 4.2.5: Substitutionsreaktion von **1** mit NaN_3 zu **6**.

Die analogen Reaktionen wurden ebenfalls mit dem Terphenyl-substituierten Derivaten durchgeführt. Die Synthese des Dichlorderivats **7** gelang, ähnlich der Mes^* -Verbindung (**1**), durch Umsetzung des silylierten Amins TerN(H)SiMe_3 mit *n*-Butyl-Lithium und anschließender Zugabe zu einer Lösung von SbCl_3 in Et_2O bei -80°C (Schema 4.2.6).



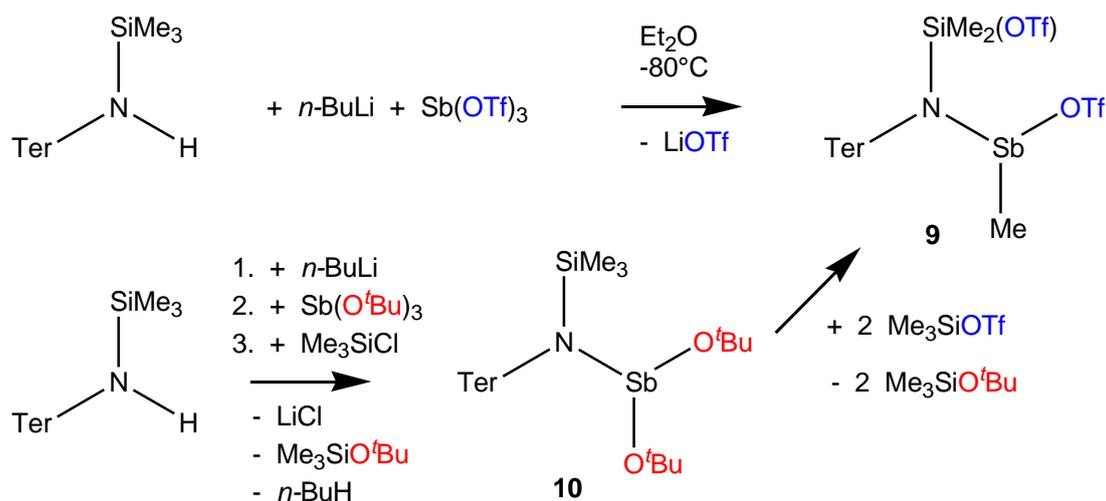
Schema 4.2.6: Synthese des Ter-substituierten Silylaminodichlorstibans **7**.

Dabei entstand eine Reihe von Nebenprodukten, aber die Isolierung von **7** gestaltete sich recht einfach, da aufgrund der erstaunlichen thermischen Stabilität eine Sublimation bei 160°C möglich war. Auf diesem Weg wurde die Substanz in hoher Reinheit und guter Ausbeute (68%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Diese Stabilität zeigte sich auch darin, dass eine thermische Eliminierung von Trimethylchlorosilan hier nicht möglich war.



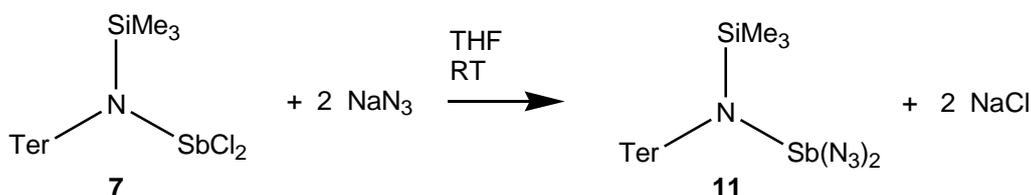
Schema 4.2.7: Umsetzung des Silylaminodichlorstibans **7** mit AgOTf zu den Methyl-Austauschprodukten **8** und **9**.

Daher wurde die Verbindung **7**, analog zur Mes*-substituierten Spezies **1**, mit AgOTf umgesetzt. Allerdings fand hier, wie bei der analogen Arsenverbindung (siehe Schema 3.3.6), schon im ersten Schritt eine Methyl-Austauschreaktion statt (Schema 4.2.7). Die Reaktion wurde sowohl in Toluol als auch Dichlormethan durchgeführt, aber es konnte keine Bildung des zweifach substituierten Produkts beobachtet werden. Dies legte die Vermutung nahe, dass im Falle der Terphenylverbindung der Austausch kinetisch begünstigt ist, während für die Mes*-Verbindung eine zu große Aktivierungsenergie für eine derartige Reaktion vorhanden ist. Bei den bisher beobachteten Austauschreaktionen war immer GaCl₃ oder Ag⁺ zugegen. Daher wurde nun versucht, die gewünschte zweifach substituierte Verbindung durch Umsetzung von Antimon(III)triflat Sb(OTf)₃ mit Li[N(SiMe₃)Ter] in Diethylether zu erhalten. Allerdings konnte auch hier nur die Bildung des Austauschprodukts **9** beobachtet werden (Schema 4.2.8). In einem weiteren Ansatz wurde das zweifach *tert.*-Butoxy-substituierte Derivat **10** dargestellt, welches ebenfalls keine thermische Me₃SiO^tBu-Eliminierung zeigte. Eine anschließende Umsetzung mit Me₃SiOTf führte auch zum Austauschprodukt **9** (Schema 4.2.8). Dies zeigt, dass es in diesem Fall anscheinend nicht möglich ist, eine doppelte Substitution am Antimon durchzuführen und der Austausch kinetisch begünstigt ist.



Schema 4.2.8: Versuche der Synthese der zu **3** analogen zweifach substituierten Triflatverbindung.

Des Weiteren wurde versucht, die zu **4**, **5** und **6** analogen Azidverbindungen darzustellen. Hier ist es allerdings nur gelungen, das zweifach Azid-substituierte Derivat $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ (**11**) zu isolieren, wobei sich eine Route über die Umsetzung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**7**) mit zwei Äquivalenten NaN_3 als die Günstigste erwiesen hat (Schema 4.2.9). Die Umsetzung von **7** mit nur einem Äquivalent NaN_3 oder AgN_3 führte ebenfalls zur Bildung des zweifach substituierten Produkts, wodurch eine 1 : 1-Mischung aus Produkt **11** und Edukt **7** resultierte.



Schema 4.2.9: Synthese der zweifach Azid-substituierten Verbindung **11**.

4.2.2 Charakterisierung der *N*-(Silyl)aminostibane

Die Verbindungen **1** - **11** wurden als farblose kristalline Substanzen erhalten. Die Mes^* -substituierten Aminostibane **1** - **6** besitzen Zersetzungspunkte zwischen 90°C für **3** bis hin zu 148°C für **6**. Interessanterweise ist gerade die zweifach Azid-substituierte Verbindung **6** die thermisch stabilste, was anscheinend an der wenig begünstigten Me_3SiN_3 -Eliminierung liegt. Eine explosive Zersetzung wird nicht beobachtet. Die Terphenyl-substituierten Verbindungen **7** - **11** besitzen Zersetzungspunkte zwischen 134°C für **8** bis hin zu 217°C für **9** und sind damit thermisch deutlich stabiler als die analogen Mes^* -Verbindungen, was sich sogar darin äußert, dass Verbindung **7** bei 160°C sublimiert werden kann.

Für die weitgehend kovalenten Azidspezies **4** - **6** und **11** findet man im IR-Spektrum Banden im typischen Bereich um 2100 cm^{-1} (**4**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2095$, **5**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2103$, **6**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2092/2078$, **11**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2086/2075 \text{ cm}^{-1}$) für die asymmetrischen Streckschwingungen. Die $\text{Sb}-\text{N}$ -Streckschwingung wird im Bereich von $430 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (**4**: $\nu(\text{SbN}_3) = 423$, **5**: $\nu(\text{SbN}_3) = 405$, **6**: $\nu(\text{SbN}_3) = 414$, **11**: $\nu(\text{SbN}_3) = 403 \text{ cm}^{-1}$; vgl.

$\nu(\text{SbN}_3) = 421 - 382 \text{ cm}^{-1}$ in $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ und $\nu(\text{SbN}_3) = 386 - 370 \text{ cm}^{-1}$ in $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ ^[51,52] im Raman-Spektrum gefunden.

Die NMR-Daten der Mes*-substituierten Verbindungen **1 - 6** (z.B. ¹H-NMR-Daten für: *p*-^tBu: $\delta(^1\text{H}) = 1.28 - 1.30$, *o*-^tBu: $\delta(^1\text{H}) = 1.54 - 1.56$, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$: $\delta(^1\text{H}) = 7.45 - 7.54$) und Terphenyl-substituierten Verbindungen (z.B. ¹H-NMR-Daten für: *p*-CH₃(Mes): $\delta(^1\text{H}) = 1.99 - 2.09$, *o*-CH₃(Mes): $\delta(^1\text{H}) = 2.23 - 2.36$, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$: $\delta(^1\text{H}) = 6.80 - 7.27$) unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Es ist aber sehr interessant, dass in den Austauschverbindungen **8** und **9** alle 28 (**8**) bzw. 29 (**9**) Kohlenstoffatome inäquivalent sind und auch separat im ¹³C-NMR-Spektrum gefunden wurden. Eine genaue Zuordnung wurde nicht vorgenommen.

Die Verbindungen sind empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und sollten im Fall der Mes*-Derivate **1 - 6** auch unter Schutzgas nur bei tiefen Temperaturen über einen längeren Zeitraum gelagert werden, da oftmals eine langsame Zersetzung zu beobachten ist. Die Terphenylverbindungen **7 - 11** können unter Schutzgas bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum gelagert werden. Alle Verbindungen sind sehr gut in Aromaten und Dichlormethan löslich. Die Spezies **1, 2, 4, 5, 6** und **10** lösen sich zusätzlich hervorragend in Alkanen (wie z.B. *n*-Hexan) sowie Diethylether. Die Triflatspezies (**2, 3, 8, 9**) sind sehr starke Lewis-Säuren und sollten daher nicht in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran gehandhabt werden, da es sonst leicht zu Reaktionen mit dem Lösungsmittel (z.B. Polymerisation) kommen kann.

Molekülstruktur von 1

Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2*₁/*n* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.2.1). Die Moleküle zeigen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen. Der Sb–N-Abstand ist mit 2.056(3) Å im typischen Bereich für Sb–N-Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–N}) = 2.11 \text{ Å}$).^[53] Dies gilt ebenfalls für die Sb–Cl-Abstände, die 2.373(2) bzw. 2.356(2) Å betragen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–Cl}) = 2.40 \text{ Å}$).^[53] Die Bindungswinkel N–Sb–Cl sind mit 99.18(7) und 103.42(7)° aus sterischen Gründen größer als die zu erwartenden 90°, während der Cl–Sb–Cl-Winkel mit 90.92(5)° darauf hindeutet, dass vom Sb-Atom nahezu ausschließlich p-Orbitale zur Bindungsbildung beitragen. Das N-Atom ist planar koordiniert ($\Sigma \angle(\text{N}) = 359.9^\circ$), was in etwa einer sp²-Hybridisierung im VB-Bild entspricht. Die SiNSb-

Einheit steht nahezu senkrecht zum C₆-Ring des Mes*-Rests. Das Sb-Atom liegt im Kristall genau über einem aromatischen Ring eines weiteren Moleküls und der mittlere Abstand zu den C-Atomen beträgt dabei ca. 4.5 Å. Es gibt lediglich ein Reihe von schwachen CH...Cl-Wechselwirkungen zu *tert.*-Butylgruppen und Aryl-H-Atomen.

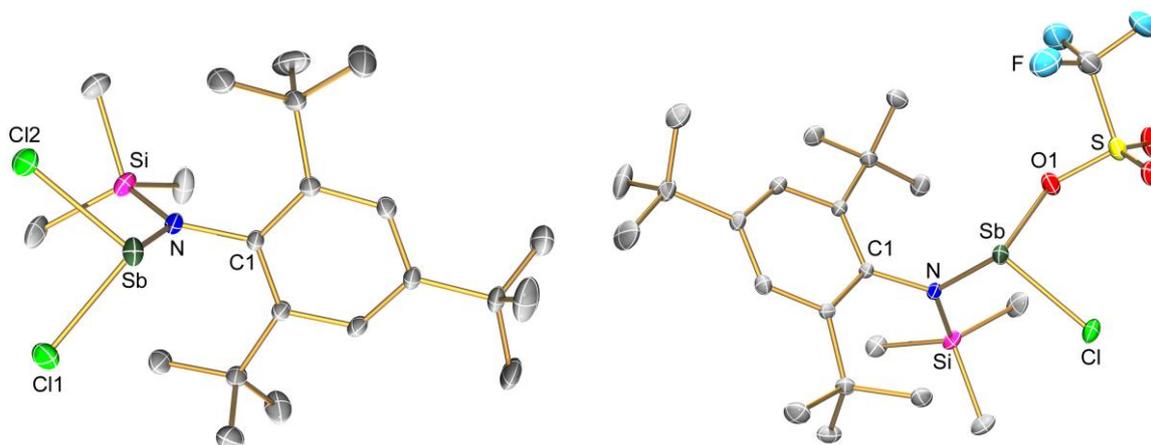


Abbildung 4.2.1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **1**: Sb1–N1 2.056(3), Sb1–Cl1 2.369(2), Sb1–Cl2 2.359(2), Si1–N1 1.737(3), N1–C1 1.476(4), N1–Sb1–Cl1 103.6(1), N1–Sb1–Cl2 99.2(1), Cl1–Sb1–Cl2 90.9(1), C1–N1–Sb1 105.3(2), Si1–N1–Sb1 127.4(2); **2**: Sb1–N1 1.998(2), Sb1–Cl1 2.338(1), Sb1–O1 2.159(2), Si1–N1 1.787(2), N1–C1 1.470(2), N1–Sb1–Cl1 98.74(4), N1–Sb1–O1 95.67(6), Cl1–Sb1–O1 88.49(4), S1–O1–Sb1 125.4(1), C1–N1–Sb1 105.7(1), Si1–N1–Sb1 128.0(1).

Molekülstruktur von **2** und **2** · Toluol

Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(OTf) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 4.2.1). Es gibt intramolekulare und intermolekulare van-der-Waals-Bindungen zwischen den Antimon- und Sauerstoffatomen, wobei die Sb...O-Atomabstände in den Bereichen 3.28 - 3.43 Å für die intramolekulare und 3.13 - 3.18 Å ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb}\cdots\text{O}) = 3.70 \text{ Å}$)^[53] für die intermolekulare Wechselwirkung liegen. Alle Moleküle bilden auf diese Weise dimere Einheiten, die jeweils über zwei Sauerstoffatome verknüpft sind (Abbildung 4.2.3). Die intermolekularen Sb...Cl-Kontakte sind mit ca. 4.71 Å dagegen sehr lang. Die Sb–N-Bindungslänge ist mit 1.998(2) Å kürzer als in **1**, was auf eine höhere Partialladung am Antimon aufgrund der Triflatgruppe zurückzuführen ist. Dadurch wird mehr Ladungsdichte vom Stickstoff zum Antimon übertragen und die Bindung gestärkt.

Diese Annahme wird ebenfalls durch den recht langen Sb–O-Abstand von 2.159(2) Å ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–O}) = 2.07 \text{ Å}$)^[53] sowie die Anordnung des freien Elektronenpaares am planar koordinierten Stickstoff ($\Sigma \angle(\text{N}) = 360.0^\circ$) zum antibindenden Sb–O-Orbital gestützt. Der Sb–Cl-Abstand ist mit 2.3380(5) Å ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–Cl}) = 2.40 \text{ Å}$)^[53] nur leicht verkürzt gegenüber dem in **1** gefundenen.

Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(OTf) · Toluol kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit jeweils zwei Molekülen **2** und Toluol in der Elementarzelle. Es bestehen signifikante η^6 -Wechselwirkungen zwischen dem Antimon und dem aromatischen System des Toluols (Sb⋯C_{Aryl}-Abstände im Bereich von 3.42 bis 3.57, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb} \cdots \text{C}) = 3.90 \text{ Å}$, Abbildung 4.2.3).^[53] Es wird keine Dimer-Bildung beobachtet. Die weiteren strukturellen Merkmale sind denen der solvatfreien Struktur sehr ähnlich (Sb–N 2.005(2), Sb–O 2.117(2), Sb–Cl 2.375(1) Å, $\Sigma \angle(\text{N}) = 359.9^\circ$).

*Molekülstruktur von **3** und **3** · n-Hexan*

Mes*N(SiMe₃)Sb(OTf)₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.2.2). Der Abstand vom Antimonatom zum planar koordinierten Stickstoffatom ($\Sigma \angle(\text{N}) = 359.6^\circ$) ist mit 1.966(2) Å nochmals kürzer als in **2**. Dies ist ein klares Indiz für eine Veränderung der Bindungssituation. Die beiden OTf-Gruppen polarisieren das Sb-Atom sehr stark, wodurch Elektronendichte vom N- zum Sb-Atom übertragen wird, was zu einer Verstärkung der Bindung und einem damit verkürzten Atomabstand führt. NBO-Analysen zeigen ebenfalls einen deutlichen Anstieg der Partialladung am Antimon von +1.53 für **1** zu +1.96 e für **3**. Die Sb–O-Abstände sind mit 2.089(2) bzw. 2.098(2) Å etwas kürzer als in **2**. Sehr bemerkenswert ist die Koordinationserweiterung des Sb-Atoms durch vier (zwei intramolekulare 3.200(2) bzw. 3.295(2) Å und zwei intermolekulare 3.314(3) bzw. 3.379(2) Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb} \cdots \text{O}) = 3.70 \text{ Å}$)^[53] Sauerstoffatome von Triflatgruppen. Dies führt zu einer Struktur, in der dimere Einheiten vorliegen (Abbildung 4.2.3). Im Kern des Dimers wird aus den vier O-Atomen und zwei Sb-Atomen ein verzerrtes Oktaeder gebildet, in dessen Mitte ein Inversionszentrum liegt. Außerdem gibt es einen relativ kurzen Si⋯O-Abstand in Bezug auf die Summe der van-der-

Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Si}\cdots\text{O}) = 3.60 \text{ \AA}$)^[53] eines Sb-gebundenen O-Atoms von 3.318(2) Å. Zusätzlich gibt es noch eine Reihe sekundärer O⋯H- und F⋯H-Kontakte.

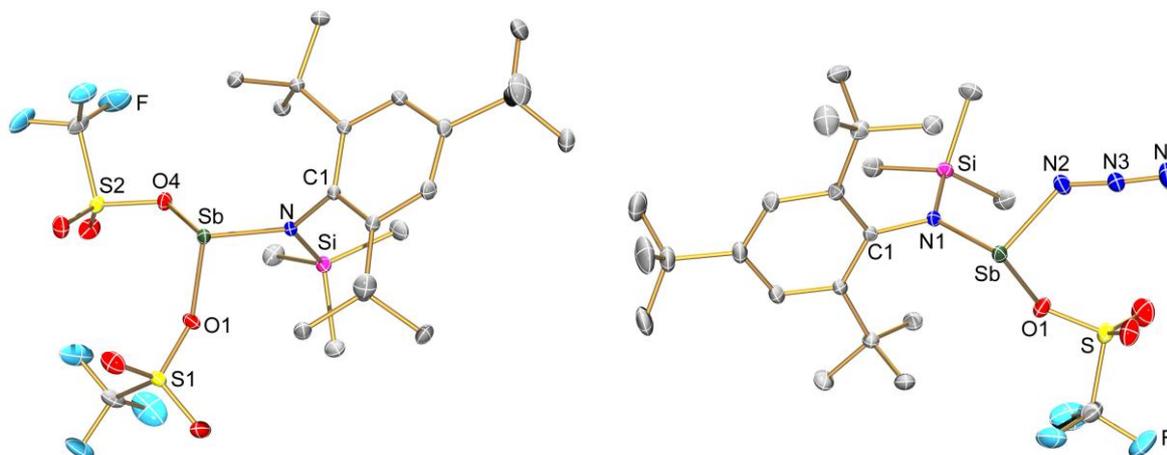


Abbildung 4.2.2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** (links) und **4** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **3**: Sb1–N1 1.966(2), Sb1–O1 2.089(2), Sb1–O4 2.098(2), Si1–N1 1.798(2), N1–C1 1.473(2), N1–Sb1–O1 92.4(1), N1–Sb1–O4 94.2(1), O1–Sb1–O4 83.5(1), S1–O1–Sb1 124.9(1), S2–O4–Sb1 123.4(1), C1–N1–Sb1 113.4(1), Si1–N1–Sb1 128.8(1); **4**: Sb1–N1 1.985(1), Sb1–N2 2.052(1), Sb1–O1 2.178(1), Si1–N1 1.789(1), N1–C1 1.466(2), N2–N3 1.223(2), N3–N4 1.133(2), N1–Sb1–N2 92.90(5), N1–Sb1–O1 95.26(4), N2–Sb1–O1 87.07(5), S1–O1–Sb1 121.57(7), C1–N1–Sb1 112.67(8), Si1–N1–Sb1 127.33(6), N3–N2–Sb1 121.4(1), N4–N3–N2 174.7(2).

Mes*N(SiMe₃)Sb(OTf)₂ · *n*-Hexan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem halben Molekül *n*-Hexan pro Formeleinheit sowie zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die dimeren Einheiten aus der solvatfreien Struktur finden sich auch hier wieder. Der Sb–N-Abstand (1.965(2) Å, $\Sigma\angle(\text{N}) = 359.8^\circ$), die Sb–O-Abstände (2.071(2) bzw. 2.093(2) Å) und auch der Si⋯O-Abstand von 3.302(2) Å sind nahezu gleich. Als Unterschiede zu der solvatfreien Struktur sind die in der Summe etwas längeren Abstände der vier koordinierten O-Atome (Sb⋯O 3.135(2), 3.311(2), 3.541(2), 3.546(2) Å) zum Sb-Atom sowie zwei schwache F⋯H-Wechselwirkungen zum *n*-Hexan (F–C_{Hex}-Abstände 3.452(2) bzw. 3.592(3) Å) vorhanden. Das *n*-Hexan-Molekül wird dadurch ohne jegliche Fehlordnung in das Kristallgitter eingebaut, was durchaus eine Seltenheit darstellt, da *n*-Hexan zu keinen starken Wechselwirkungen mit anderen Molekülen befähigt ist.

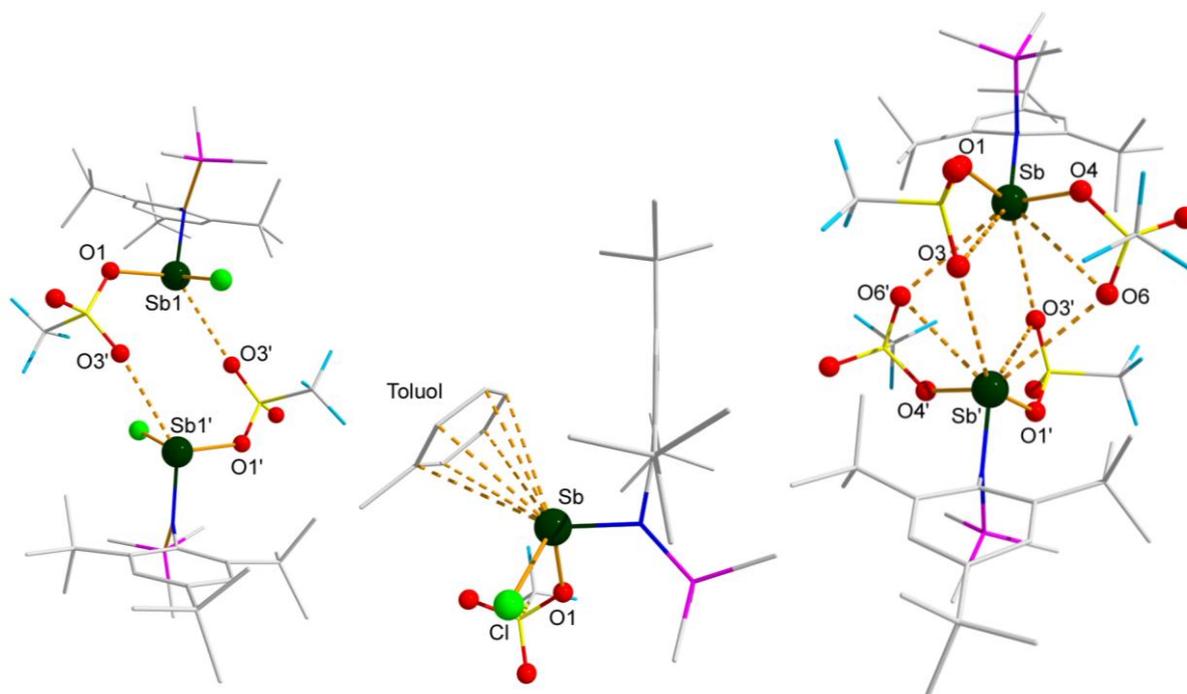


Abbildung 4.2.3: Darstellung der intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen in **2** (links), **2 · Toluol** (mitte) und **3** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: **2**: Sb1...O3' 3.178(2); **2 · Toluol**: Sb...C24 3.436(3), Sb...C25 3.424(4), Sb...C26 3.474(4), Sb...C27 3.568(4), Sb...C28 3.560(3), Sb...C29 3.486(3); **3**: Sb1...O3 3.295(2), Sb1...O6 3.200(2), Sb1...O3' 3.314(3), Sb1...O6' 3.379(2).

Molekülstruktur von **4 · CH₂Cl₂**

Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)(OTf) · CH₂Cl₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem fehlgeordneten Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit (Abbildung 4.2.2). Es werden wie in **2** und **3** dimere Einheiten gebildet, die in diesem Fall über zwei Sauerstoffatome (Sb...O 3.009(2) und 3.207(2) Å) sowie die beiden endständigen Stickstoffatome der Azidgruppen (Sb...N4 3.715(2) Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb}\cdots\text{N}) = 3.80$ Å)^[53] verknüpft sind. Die Bindungssituation am Antimon ähnelt sehr der von Verbindung **2**. Die Sb–N–Abstände sind relativ kurz und betragen 1.985(2) Å zum planar koordinierten Amino-N-Atom ($\Sigma \angle(\text{N1}) = 359.8^\circ$) und 2.052(2) Å zum Azid-N-Atom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}–\text{N}) = 2.11$ Å).^[53] Der Sb–O–Abstand ist dagegen mit 2.178(2) Å sehr lang ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}–\text{O}) = 2.07$ Å).^[53] Die Azidgruppe besitzt eine *trans*-gewinkelte Struktur bzgl. des Sb-Atoms, wie viele andere vorwiegend kovalente Azidverbindungen (N2–N3–N4 174.7(2)°).^[54,55] Die N–N–Abstände sind unterschiedlich und betragen 1.223(2) bzw. 1.133(2) Å, was ebenfalls im typischen Bereich liegt.^[54,55]

Molekülstruktur von **5**

Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(N₃) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 4.2.4). Es werden wie in **2** - **4** dimere Einheiten gebildet, die in diesem Fall über zwei Chloratome (Sb...O 3.490(1) Å) sowie die beiden endständigen Stickstoffatome der Azidgruppen (Sb...N4 3.627(3) Å) verknüpft sind (Abbildung 4.2.5). Die Sb–N-Abstände betragen 2.007(2) Å für das planar koordinierte Amino-N-Atom ($\Sigma\langle(N1) = 359.6^\circ$) und 2.105(2) Å für das Azid-N-Atom und liegen damit im erwarteten Bereich. Der Sb–Cl-Abstand ist mit 2.4347(5) Å etwas länger als in **1** und **2**. Die Azidgruppe zeigt wieder sehr ähnliche strukturelle Parameter wie in **4** mit einer *trans*-gewinkelten Struktur bzgl. des Sb-Atoms (N2–N3–N4 174.9(2)°) und N–N-Abständen von 1.222(2) sowie 1.130(2) Å.

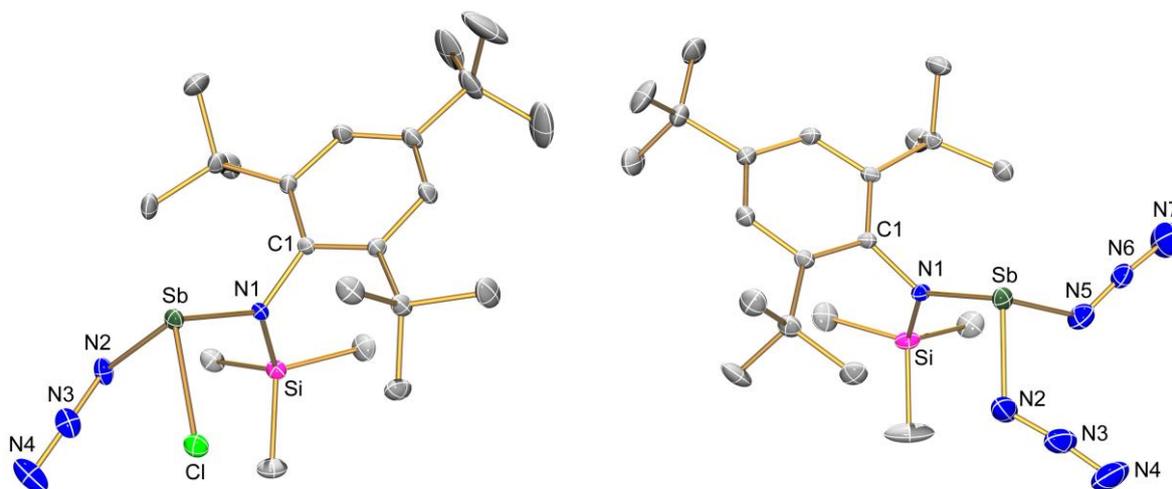


Abbildung 4.2.4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** (links) und **6** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **5**: Sb1–Cl1 2.4347(5), Sb1–N2 2.105(2), Sb1–N1 2.007(1), N2–N3 1.166(2), N3–N4 1.138(3), Si1–N1 1.769(2), N1–C1 1.454(2), N1–Sb1–N2 93.53(6), N1–Sb1–Cl1 103.31(4), N2–Sb1–Cl1 89.94(5), C1–N1–Si1 116.5(1), C1–N1–Sb1 116.4(1), Si1–N1–Sb1 126.7(7), N3–N2–Sb1 117.6(1), N4–N3–N2 174.9(2); **6**: Sb1–N1 2.008(2), Sb1–N5 2.085(2), Sb1–N2 2.089(3), Si1–N1 1.766(2), N1–C1 1.467(2), N2–N3 1.204(4), N3–N4 1.134(4), N5–N6 1.151(3), N6–N7 1.170(4), N1–Sb1–N5 99.19(9), N1–Sb1–N2 98.2(1), N5–Sb1–N2 84.3(1), C1–N1–Si1 116.0(1), C1–N1–Sb1 115.9(1), Si1–N1–Sb1 128.1(1), N3–N2–Sb1 119.2(2), N4–N3–N2 174.0(4), N6–N5–Sb1 122.2(2), N5–N6–N7 173.4(3).

Molekülstruktur von 6

$\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 4.2.4). Die Sb–N-Abstände betragen 2.008(2) Å für das planar koordinierte Amino-N-Atom ($\Sigma\langle\text{N1}\rangle = 360.0^\circ$) und 2.085(2) bzw. 2.089(3) Å für die Azid-N-Atome und liegen damit im erwarteten Bereich. Die Azidgruppen zeigen beide eine *trans*-gewinkelten Struktur bzgl. des Sb-Atoms (N2–N3–N4 174.0(4) bzw. N5–N6–N7 173.4(3)°), unterscheiden sich aber bei den N–N-Abständen. In der ersten Azidgruppe betragen diese 1.204(4) bzw. 1.134(4) Å, was wiederum typisch für vorwiegend kovalent gebundene Azide ist. In der zweiten Gruppe werden dagegen Abstände von 1.151(3) bzw. 1.170(4) Å gefunden. Dieser Unterschied zur ersten Gruppe ist in diesem Fall damit zu begründen, dass diese Azidgruppe zwei Moleküle über das endständige Stickstoffatom (Sb⋯N 3.196(4), $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb}\cdots\text{N}) = 3.80 \text{ \AA}$)^[53] verbrückt, während die erste Azidgruppe keine weiteren signifikanten Wechselwirkung eingeht. Dies führt zu einer Kettenstruktur, die in Abbildung 4.2.5 dargestellt ist. Eine ähnliche Situation wurde von Stahl *et al.* im *tert.*-Butyl-substituierten Diazido-*cyclo*-distibadiazan $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$ gefunden,^[30b] welches eine Schichtstruktur mit intermolekularen Sb⋯N-Kontakten von 3.226 Å bildet.

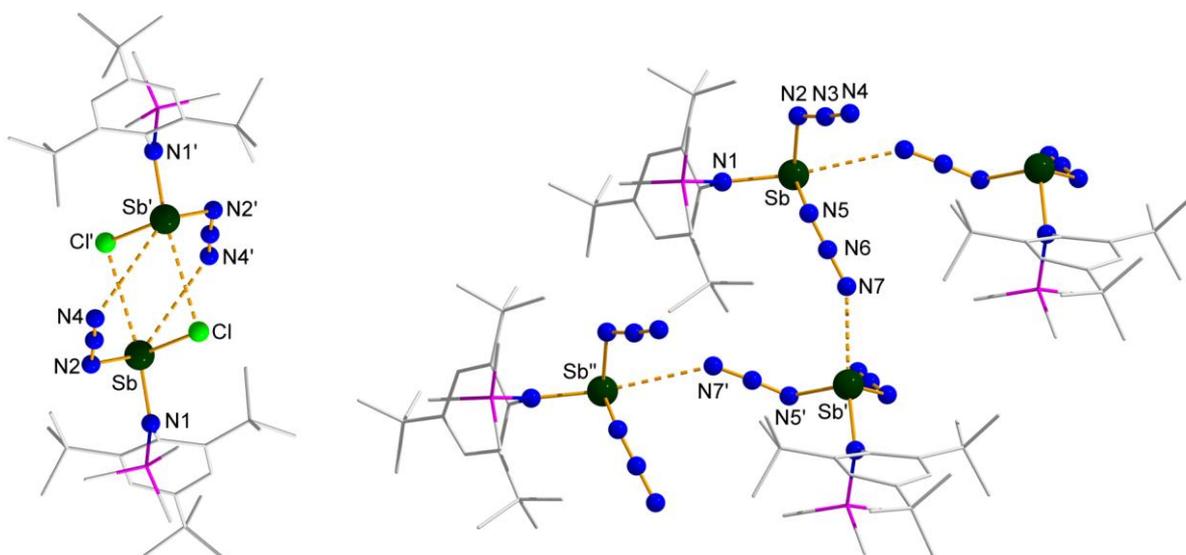


Abbildung 4.2.5: Darstellung der intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen in **5** (links) und **6** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: **5**: Sb⋯Cl 3.490(1), Sb⋯N4' 3.627(3); **6**: Sb⋯N7' 3.196(4).

Molekülstruktur von **7** · Benzol

TerN(SiMe₃)SbCl₂ · Benzol kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen **7** und zwei Molekülen Benzol in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 4.2.6). Es bestehen lediglich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen, und die Benzol-Moleküle werden in Zwischenräumen eingelagert. Die weiteren strukturellen Merkmale sind denen der analogen Mes*-Verbindung (**1**) sehr ähnlich (Sb–N 2.03 Å, Sb–Cl 2.35 - 2.40 Å, $\Sigma\langle(N) = 359.9^\circ$). Es gibt sehr starke repulsive Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Mesitylgruppen (Mesityl = Mes = 2,4,6-Me₃Ph) und dem N(SiMe₃)SbCl₂-Fragment, was dazu führt, dass die Si–N–Sb-Ebene um ca. 60° gegenüber dem zentralen Phenylring des Terphenylrests verkippt ist und die Mes-Reste um 30° gegeneinander verdrillt sind. Die Bindungswinkel am Sb-Atom betragen 90 - 105°, was angesichts der sterischen Abstoßung wie schon in **1** im erwarteten Bereich liegt.

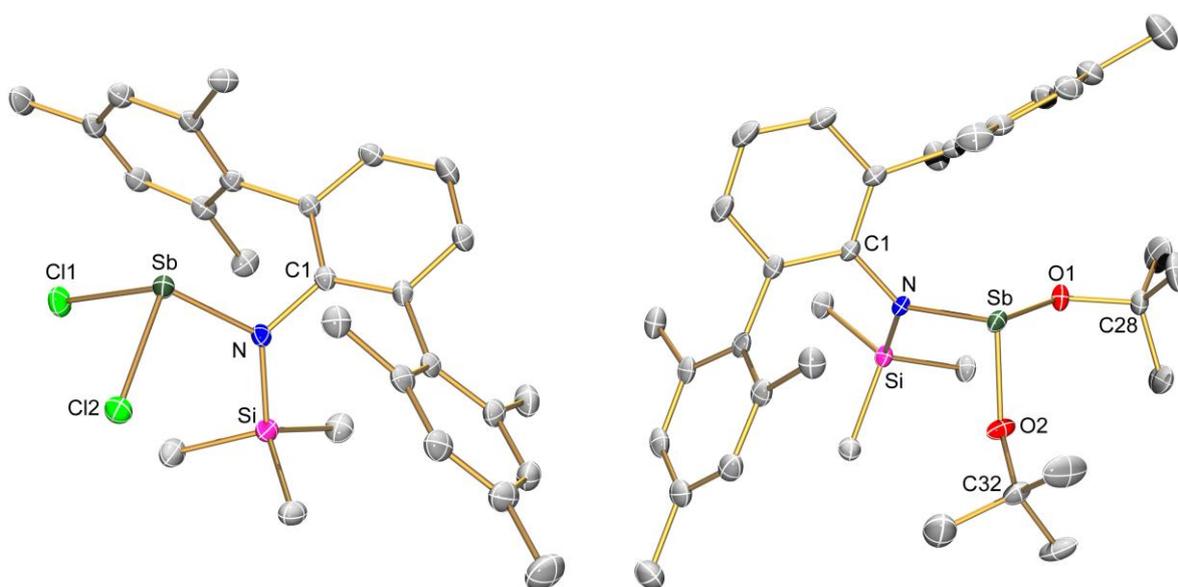


Abbildung 4.2.6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** (links) und **10** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **7**: Sb1–N1 2.033(2), Sb1–Cl1 2.362(2), Sb1–Cl2 2.395(2), Si1–N1 1.781(3), N1–C1 1.455(4), N1–Sb1–Cl1 106.1(1), N1–Sb1–Cl2 96.7(1), Cl1–Sb1–Cl2 90.4(1), C1–N1–Sb1 110.3(2), Si1–N1–Sb1 126.1(2); **10**: Sb1–N1 2.033(2), Sb1–O1 1.964(2), Sb1–O2 1.952(2), Si1–N1 1.770(2), N1–C1 1.434(2), N1–Sb1–O1 93.67(5), N1–Sb1–O2 94.18(5), O1–Sb1–O2 93.30(6), C1–N1–Sb1 114.9(1), Si1–N1–Sb1 121.8(1).

Molekülstruktur von **8**

TerN[SiMe₂(OTf)]Sb(Cl)Me kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.2.7). Die einzelnen Moleküle sind jeweils über ein O-Atom der Triflatgruppe und ein Sb-Atom zu unendlichen Ketten verknüpft (Sb...O 3.350(3) Å, Abbildung 4.2.8). Der Sb–N-Abstand ist mit 2.104(2) Å etwas größer als in den bisher diskutierten Verbindungen **1**–**7**, was hier auf die höhere Elektronendichte am Antimon durch die Methylgruppe zurückgeführt werden kann. Der Sb–Cl-Abstand sowie die planare Koordination des N-Atoms sind ähnlich zu **1**, **5** und **7** (Sb–Cl 2.400(2) Å, $\Sigma\langle(N) = 360.0^\circ$) und der Sb–C-Abstand liegt mit 2.135(3) Å ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–C}) = 2.18 \text{ Å}$)^[53] im typischen Bereich. Die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Mesitylgruppen und dem N[SiMe₂(OTf)]Sb(Cl)Me-Fragment nehmen aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Triflatgruppe im Vergleich zum Chloratom oder der Methylgruppe zu. Dies führt dazu, dass die Si–N–Sb-Ebene hier um ca. 55° gegenüber dem zentralen Phenylring des Terphenylrests verkippt ist und die Mes-Reste um 36° gegeneinander verdrillt sind.

Molekülstruktur von **9**

TerN[SiMe₂(OTf)]SbMe(OTf) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.2.7). Die Verbindung bildet dimere Einheiten, die über O-Atome der Antimon-ständigen Triflatgruppe verknüpft sind. Das Sb-Atom erweitert seine Koordination intramolekular durch jeweils einen Sb...F-Kontakt von 3.65(1) Å ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb...F}) = 3.70 \text{ Å}$)^[53] und einen Sb...O-Kontakt von 3.42(2) Å zu der Antimon-ständigen Triflatgruppe sowie intermolekular durch einen Sb...O-Kontakt von 3.96(2) Å ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb...O}) = 3.70 \text{ Å}$)^[53] (Abbildung 4.2.8). Das Stickstoffatom ist planar koordiniert ($\Sigma\langle(N) = 359.7^\circ$) und der Sb–N-Abstand ist mit 2.023(2) Å im Vergleich zu **8** deutlich verkürzt, wobei der Sb–C-Abstand mit 2.111(5) Å nahezu konstant bleibt. Dies zeigt, dass die Triflat-Substitution, wie schon beim Vergleich von **2** mit **1** festgestellt, einen großen Einfluss auf die Bindungssituation hat und zu einer Verstärkung und damit Verkürzung der Sb–N-Bindung führt, während ein mit 2.179(6) Å relativ langer Sb–O-Abstand beobachtet wird. Es gibt sehr starke repulsive Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Mesitylgruppen und dem

N[SiMe₂(OTf)]SbMe(OTf)-Fragment, was dazu führt, dass die Si–N–Sb-Ebene um ca. 53° gegenüber dem zentralen Phenylring des Terphenylrests verkippt ist und die Mes-Reste um 30° gegeneinander verdrillt sind. Die Bindungswinkel am Sb-Atom betragen 87 - 108°, was angesichts der sterischen Abstoßung auch hier im erwarteten Bereich liegt.

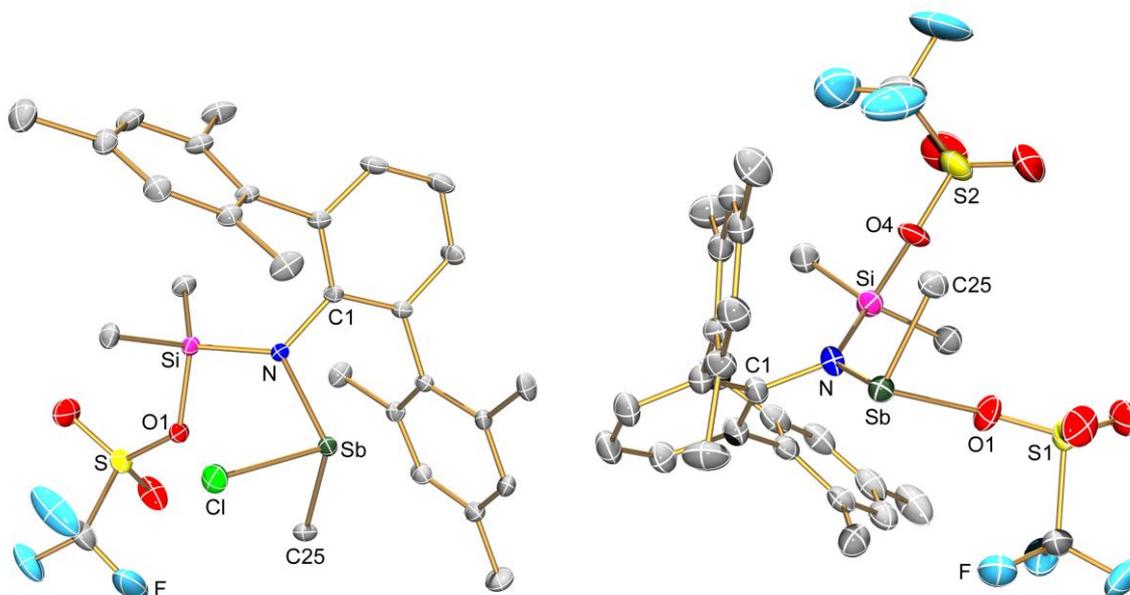


Abbildung 4.2.7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** (links) und **9** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **8**: Sb1–N1 2.104(2), Sb1–Cl1 2.400(2), Sb1–C25 2.135(3), Si1–N1 1.722(2), N1–C1 1.436(3), Si1–O1 1.749(2), N1–Sb1–Cl1 96.4(1), N1–Sb1–C25 103.0(1), Cl1–Sb1–C25 93.4(1), S1–O1–Si1 130.9(1), C1–N1–Sb1 111.5(1), Si1–N1–Sb1 125.4(1); **9**: Sb1–N1 2.023(3), Sb1–O1 2.179(6), Sb1–C25 2.111(5), Si1–N1 1.761(7), N1–C1 1.441(5), Si1–O4 1.733(7), N1–Sb1–O1 87.6(4), N1–Sb1–C25 107.6(2), O1–Sb1–C25 90.6(4), S1–O1–Sb1 130.1(9), S2–O4–Si1 132.9(8), C1–N1–Sb1 111.2(2), Si1–N1–Sb1 127.5(2).

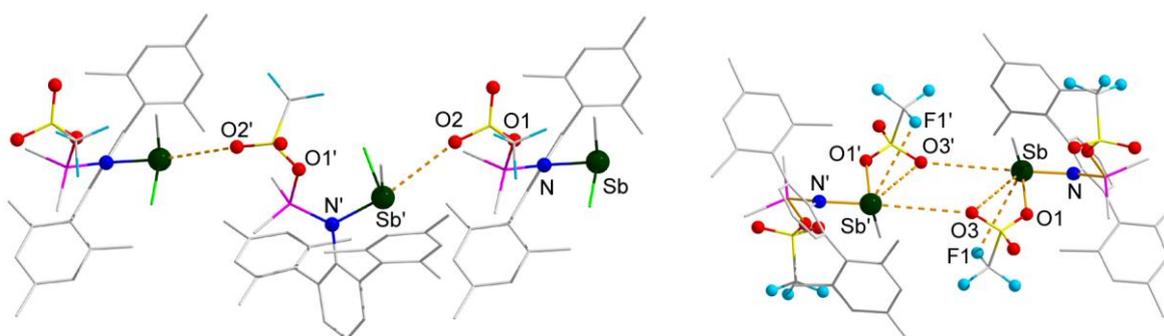


Abbildung 4.2.8: Darstellung der intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen in **8** (links) und **9** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: **8**: Sb...O2' 3.349(3); **9**: Sb...O3 3.41(2), Sb...O3' 3.96(2), Sb...F1 3.652(6).

Molekülstruktur von **10**

TerN(SiMe₃)Sb(O^tBu)₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2*₁/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.2.7). Es bestehen keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen, da das Sb-Atom durch die *tert.*-Butylgruppen nach außen nahezu vollständig abgeschirmt wird. Diese zusätzlichen Alkylgruppen könnten auch die sehr gute Löslichkeit der Verbindung in *n*-Hexan erklären, während die weiteren Terphenylverbindungen **7**, **8**, **9** und **11** sich darin nur mäßig bis schlecht lösen. Der Sb–N-Abstand mit 2.033(2) Å und die planare Koordination des N-Atoms ($\Sigma\langle(N) = 360.0^\circ$) ist analog zu **7**. Die Sb–O-Abstände mit 1.952(2) und 1.964(2) Å ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–O}) = 2.07 \text{ Å}$)^[53] sind viel kürzer als die in den Triflatverbindungen **2**, **3**, **8** und **9** beobachteten. Dies kann mit dem Donoreffekt der *tert.*-Butylgruppe und der damit stärker kovalenten Sb–O-Bindung erklärt werden. Die Si–N–Sb-Ebene ist um ca. 58° gegenüber dem zentralen Phenylring des Terphenylrests verkippt und die Mes-Reste sind um 26° gegeneinander verdrillt. Die Bindungswinkel am Sb-Atom betragen 93 - 94°, was im erwarteten Bereich liegt.

Molekülstruktur von **11**

TerN(SiMe₃)Sb(N₃)₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 4.2.9). Die Moleküle bilden dimere Einheiten, die jeweils über zwei Sb-gebundene N-Atome der Azidgruppen verknüpft sind, wobei die Sb⋯N2'-Atomabstände 3.410(2) Å betragen (Abbildung 4.2.9). Der Sb–N-Abstand ist mit 2.017(2) Å für das planar koordinierte Amino-N-Atom ($\Sigma\langle(N) = 360.0^\circ$) nur leicht verkürzt im Vergleich zu den Spezies **7** und **10**. Die Sb–N-Abstände zu den Azid-N-Atomen sind dagegen relativ lang mit Sb–N2 2.125(2) und Sb–N5 2.166(2) Å, was für N5 mit der Anordnung des freien Elektronenpaars am Amino-Stickstoffatom zum antibindenden Sb–N-Orbital begründet werden kann. Die weiteren strukturellen Parameter sind denen in **7** sehr ähnlich. Die Si–N–Sb-Ebene ist um ca. 56° gegenüber dem zentralen Phenylring des Terphenylrests verkippt und die Mes-Reste sind um 36° gegeneinander verdrillt. Die Bindungswinkel am Sb-Atom betragen zwischen 89 und 104°.

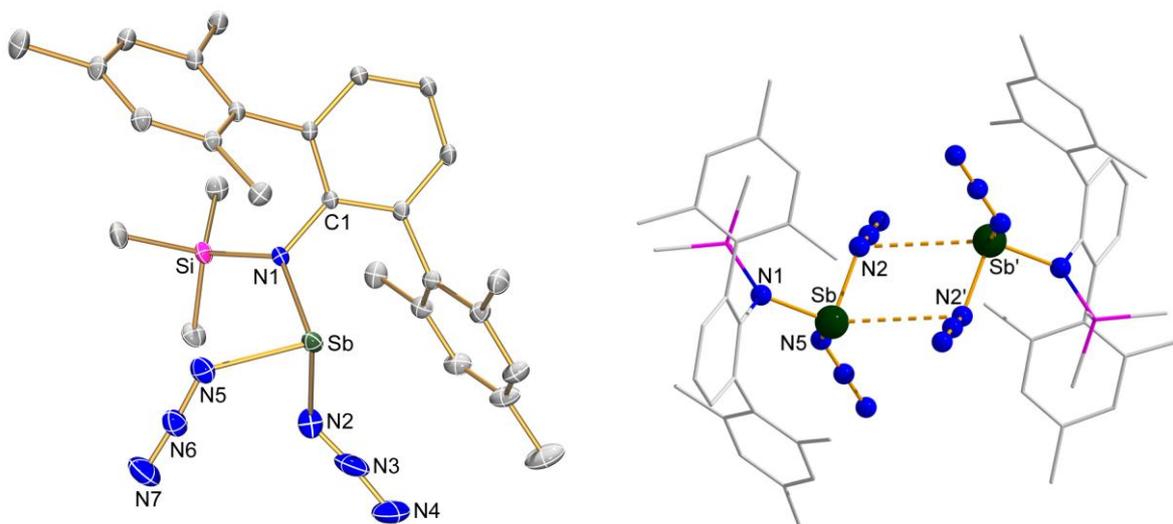


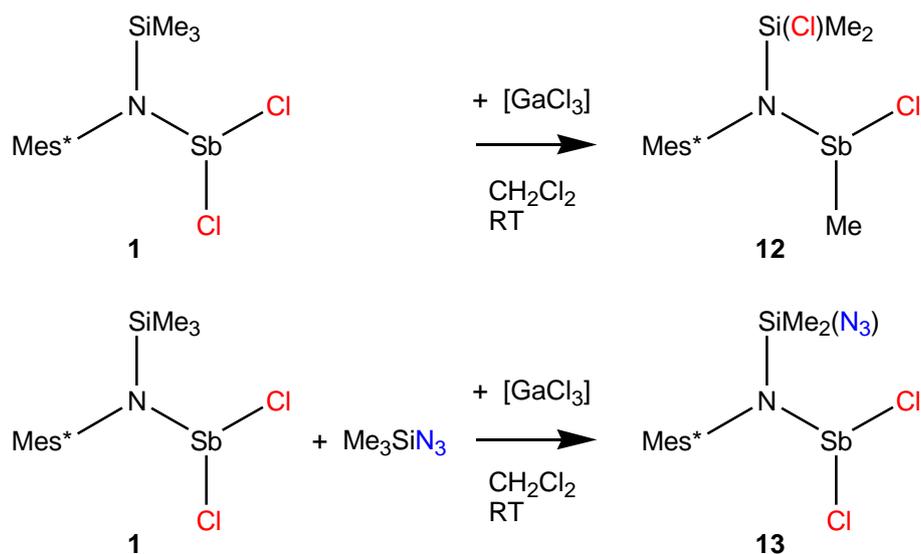
Abbildung 4.2.9: Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Rechts: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **11** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Sb1–N1 2.017(2), Sb1–N2 2.125(2), Sb1–N5 2.166(2), Si1–N1 1.781(2), N1–C1 1.436(2), N2–N3 1.182(2), N3–N4 1.134(2), N5–N6 1.127(3), N6–N7 1.157(3), N1–Sb1–N2 92.9(1), N1–Sb1–N5 103.2(1), N2–Sb1–N5 89.4(1), C1–N1–Si1 122.8(1), C1–N1–Sb1 112.2(1), Si1–N1–Sb1 125.0(1), N3–N2–Sb1 121.9(2), N4–N3–N2 175.1(2), N6–N5–Sb1 115.6(2), N5–N6–N7 173.0(3); Sb1...N2' 3.410(2).

4.3 Reaktionen der *N*-(Trimethylsilyl)aminostibane mit Lewis-Säuren^[50]

Wie in Kapitel 3.3 erwähnt, ist es in einigen Fällen gelungen, aus silylierten Aminodichlorphosphanen und -arsanen durch Zugabe der Lewis-Säure Gallium(III)-chlorid Trimethylchlorsilan zu eliminieren (Schemata 3.3.3 und 3.3.4)^[27,36] und so *in situ* ein Iminopniktogen-Fragment zu erzeugen. Daher wurden die im vorhergehenden Kapitel besprochenen *N*-silylierten Aminostibane mit Lewis-Säuren umgesetzt, um zu prüfen, ob dies hier ebenfalls möglich ist oder ob es zu Methyl-Austauschreaktionen (siehe Schema 3.3.6) kommt.

4.3.1 Synthese der Austauschverbindungen und Zersetzungsprodukte

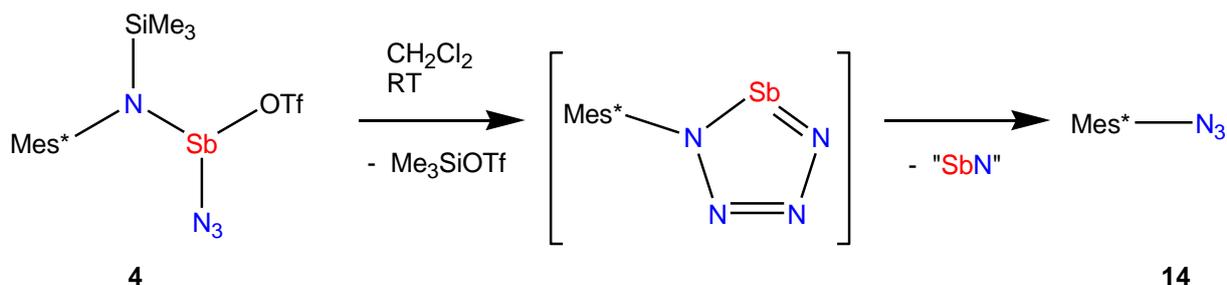
Die Umsetzung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**1**) mit GaCl_3 führte nicht zur Eliminierung von Me_3SiCl , sondern in einer langsamen Methyl/Chlor-Austauschreaktion, die parallel zur Zersetzung der Verbindung stattfand, zu $\text{Mes}^*\text{N}[\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2]\text{Sb}(\text{Cl})\text{Me}$ (**12**) (Schema 4.3.1). Vom Austauschprodukt **12** konnte außer der Molekülstruktur im Kristall keine weitere Analytik bestimmt werden, da Edukt (**1**) und Produkt (**12**) in jeder isolierten Fraktion nebeneinander vorlagen und keine Trennung des Gemisches möglich war. Daher wird hier auf eine detaillierte Besprechung des Austauschprodukts verzichtet. Eine ähnliche Reaktion wurde beim Versuch der Synthese eines Tetrastibols, analog zu der in Schema 3.3.4 gezeigten Reaktion, durch Umsetzung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ mit GaCl_3 und Me_3SiN_3 beobachtet (Schema 4.3.1). Interessanterweise entstand hier $\text{Mes}^*\text{N}[\text{SiMe}_2(\text{N}_3)]\text{SbCl}_2$ (**13**), und es wurde keine Methylgruppe zum Antimonatom übertragen. Eine genaue Bestimmung der Nebenprodukte am Ende der Reaktion war nicht möglich (z.B. konnte SiMe_4 als mögliches Produkt nicht eindeutig im NMR-Experiment nachgewiesen werden). Durch mehrfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan konnte eine Mischung von Produkt (**13**) zu Edukt (**1**) von 5 : 1 erhalten werden.



Schema 4.3.1: Austauschreaktionen am Mes^{*}-substituierten silylierten Aminodichlorstiban (**1**).

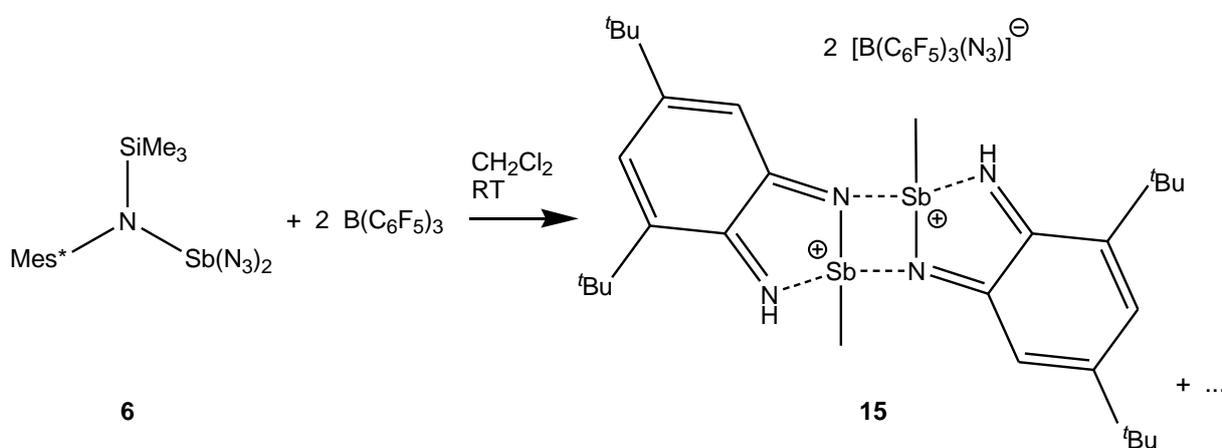
Die Umsetzung der gemischt substituierten Verbindungen **2**, **4** und **5** mit GaCl₃ führte immer zu einem komplexen Produktgemisch, wobei zum Großteil Zersetzung, aber auch Übertragung von Chloratomen vom GaCl₃ zum Antimon beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃ ebenfalls verwendet, da eine Übertragung der Pentafluorphenylgruppen unwahrscheinlicher ist.

Für die Azid-Triflat-substituierte Verbindung (**4**) wurde ohne Zugabe einer Lewis-Säure eine Zersetzungsreaktion unter Me₃SiOTf-Eliminierung gefunden, wobei sich interessanterweise Mes^{*}N₃ bildet. Da Phenylazid PhN₃ als Zersetzungsprodukt des Phenylpentazols PhN₅ gefunden wurde,^[56] lag die Vermutung nahe, dass in der Zersetzungsreaktion von **4** ein ähnlicher Mechanismus, mit einem Tetrazastibol als Zwischenprodukt, stattgefunden hat (Schema 4.3.2). Es war leider nicht möglich, dies durch Abfangreaktionen zu belegen, und es konnten lediglich die Komponenten Me₃SiOTf und Mes^{*}N₃ (**14**) NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Das Entstehen von **14** konnte darüber hinaus durch Einkristallröntgenstrukturanalysen belegt werden, wobei neben der bekannten triklinen^[57] eine neue monokline Modifikation gefunden wurde.



Schema 4.3.2: Zersetzungsreaktion von **4** zu Mes* N_3 (**14**).

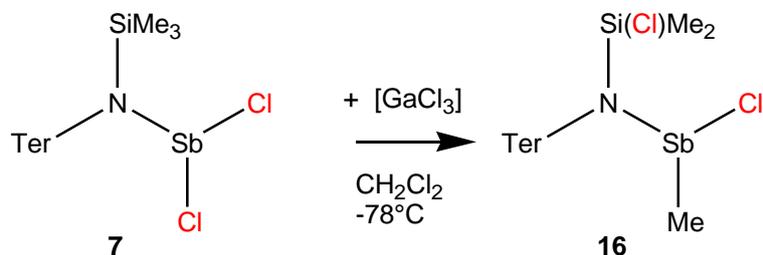
Eine ebenfalls sehr interessante Reaktion fand bei der Umsetzung von Mes* $N(SiMe_3)Sb(N_3)_2$ (**6**) mit dem Boran $B(C_6F_5)_3$ statt. Es entstand in einer Zersetzungsreaktion ein Salz (**15**) mit einem planaren Dikation und dem Azido-tris(pentafluorphenyl)borat als Gegenion (Schema 4.3.3). Dabei wurde der Mes*-Rest in einer Redoxreaktion angegriffen, wobei eine *tert.*-Butylgruppe abgebaut wurde und Stickstoff entstand. Dabei kam es zur Bildung eines interessanten, formal anionischen, α -Diimins, das eine $[SbMe]^{2+}$ -Gruppe koordiniert, wobei dieses Kation dann dimer vorliegt.



Schema 4.3.3: Zersetzungsreaktion von **6** bei Umsetzung mit $B(C_6F_5)_3$ zu **15**.

Die Umsetzung von $TerN(SiMe_3)SbCl_2$ (**7**) mit $GaCl_3$ führte im ersten Schritt über einen einfachen Methyl/Chlor-Austausch zu $TerN[Si(Cl)Me_2]Sb(Cl)Me$ **16** (Schema 4.3.4). Um das Zwischenprodukt **16** abzufangen, musste nach einer kurzen Reaktionszeit von zehn Minuten

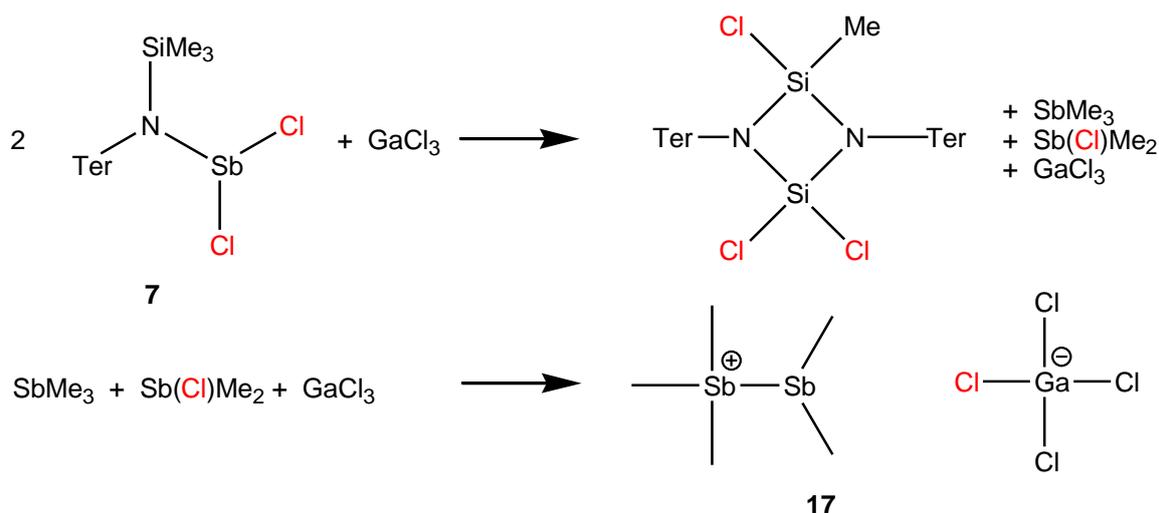
DMAP (4-(Dimethylamino)pyridin) zugegeben werden, damit das GaCl_3 komplexiert und damit inaktiviert wurde. Anschließend konnte das Produkt mit *n*-Hexan extrahiert werden.



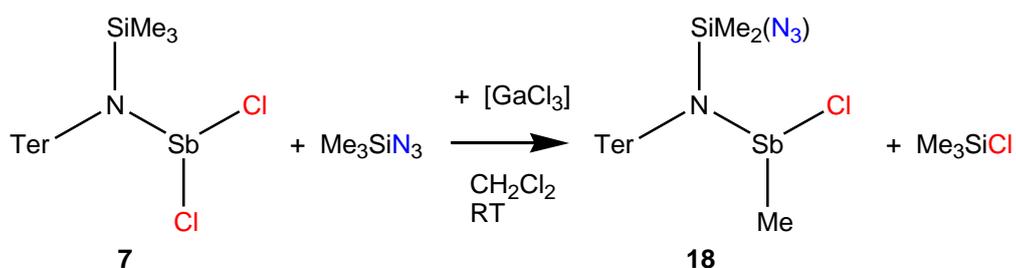
Schema 4.3.4: Einfache Me/Cl-Austauschreaktion bei Umsetzung von **7** mit GaCl_3 zu **16**.

Im Gegensatz zur Reaktion der analogen As-Verbindung (Schema 3.3.6) war es hier nicht möglich, das doppelt ausgetauschte Produkt $\text{TerN}[\text{Si}(\text{Cl})_2\text{Me}]\text{SbMe}_2$ zu isolieren. Bei Verlängerung der Reaktionszeit entstand eine Reihe von Produkten, von denen nur $[\text{Me}_2\text{SbSbMe}_3][\text{GaCl}_4]$ (**17**) in sehr geringen Mengen isoliert werden konnte (Schema 4.3.5). Es fand somit eine weitere Methylierung am Antimonatom und anschließend eine Eliminierung von SbMe_3 und $\text{Sb}(\text{Cl})\text{Me}_2$ statt, die dann mit GaCl_3 zum gefundenen Produkt reagieren konnten. Das in Schema 4.3.5 dargestellte *cyclo*-Disiladiazan wurde nicht gefunden. Es ist aber anzunehmen, dass eine Verbindung dieses Typs gebildet wurde, da eine ähnliche Reaktion bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAsCl}_2$ mit GaCl_3 beobachtet wurde, wo als Reaktionsprodukte ein *cyclo*-Disiladiazan sowie $\text{As}(\text{Cl})\text{Me}_2$ entstanden (Schema 3.3.6).^[45]

Die Reaktion von **7** mit GaCl_3 und Me_3SiN_3 führte dagegen zum Arsen-analogen Produkt $\text{TerN}[\text{SiMe}_2(\text{N}_3)]\text{Sb}(\text{Cl})\text{Me}$ (**18**), wobei ein Methyl/Chlor-Austausch sowie ein Methyl/Azid-Austausch stattfanden. (Schema 4.3.6).



Schema 4.3.5: Möglicher Mechanismus für die Entstehung von **17** über mehrfachen Me/Cl-Austausch bei Umsetzung von **7** mit GaCl₃.



Schema 4.3.6: Me/Cl- und Cl/N₃-Austauschreaktion bei Umsetzung von **7** mit GaCl₃ und Me₃SiN₃.

4.3.2 Charakterisierung der Austauschverbindungen und Zersetzungsprodukte

Die Verbindungen **12** und **13** sind farblose kristalline Substanzen, mit sehr ähnlichen Eigenschaften wie die Mes*-substituierten Verbindungen **1**, **5** und **6**. Sehr interessant im Fall von **13** ist, dass durch die Azid-Substitution die Methylgruppen am Silizium und die *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppen chemisch inäquivalent werden. Dies macht eine einfache NMR-spektroskopische Bestimmung des Verhältnisses von Edukt **1** zu Produkt **13** im ¹H-NMR-Spektrum möglich. Für **12** war dies nicht möglich, da sich die chemischen Verschiebungen hier stark überlagern.

Die Verbindungen **16** und **18** ähneln ebenfalls den entsprechenden Terphenylderivaten **7 - 11**. Die Zersetzungspunkte von 177°C (**16**) und 147°C (**18**) liegen im gleichen Bereich, und es werden 24 inäquivalente C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum gefunden.

Das Salz **15** wurde als roter kristalliner Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 173°C erhalten. Die Verbindung löst sich gut in Acetonitril, mäßig in Dichlormethan und schlecht in Alkanen, Aromaten und Diethylether. In THF wird eine gute Löslichkeit beobachtet, allerdings zersetzt sich die Verbindung nach wenigen Stunden in diesem Lösungsmittel. Eine kurze Handhabung an Luft ist möglich.

Für die weitgehend kovalenten Azidspezies **15** und **18** findet man im IR-Spektrum Banden im typischen Bereich um 2100 cm⁻¹ (**15**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2123$, **18**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2134$ cm⁻¹) für die asymmetrische Streckenschwingungen.

*Molekülstruktur von **12** und **13***

Mes*N[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*n* mit vier Molekülen in der Elementarzelle und Mes*N[SiMe₂(N₃)]SbCl₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.3.1). Die Moleküle zeigen für beide Verbindungen keine signifikanten Wechselwirkungen untereinander. Die Sb–N-Abstände (**12**: Sb–N 2.059(2); **13**: Sb–N 2.021(2) Å) sowie die Sb–Cl-Abstände (**12**: Sb–Cl 2.3983(4); **13**: Sb–Cl₁ 2.373(1), Sb–Cl₂ 2.3819(7) Å) sind analog zu **1**. Die Azidgruppe in **13** besitzt wie die bisherigen Azidspezies **4**, **5**, **6** und **11** eine *trans*-gewinkelte Struktur bzgl. des Si-Atoms (N₂–N₃–N₄ 175.4(2)°) sowie N–N-Abstände von 1.198(2) bzw. 1.132(2) Å, was auf eine vorwiegend kovalente Bindung zum Silizium schließen lässt.^[54,55] Die planare Koordination des Amino-Stickstoffatoms (**12**: $\Sigma\langle(\text{N}) = 359.8^\circ$; **13**: $\Sigma\langle(\text{N}1) = 359.6^\circ$) sowie die Bindungswinkel am Antimon von 90 - 100° sind ebenfalls sehr ähnlich zu den bisher diskutierten Mes*-Verbindungen **1 - 6**.

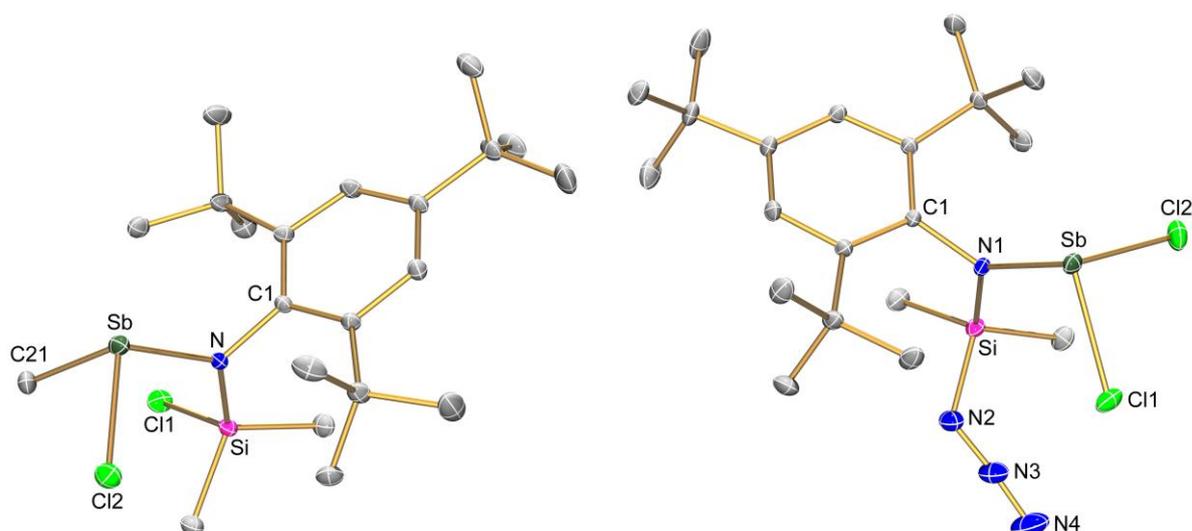


Abbildung 4.3.1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **12** (links) und **13** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **12**: Sb1–N1 2.059(2), Sb1–Cl2 2.3983(4), Sb1–C21 2.152(2), Si1–N1 1.732(2), N1–C1 1.470(2), Cl1–Si1 2.1099(6), N1–Sb1–Cl2 102.47(4), N1–Sb1–C21 101.58(6), C21–Sb1–Cl2 89.89(5), C1–N1–Si1 119.0(1), C1–N1–Sb1 114.8(1), Si1–N1–Sb1 126.0(1); **13**: Sb1–N1 2.021(2), Sb1–Cl1 2.373(1), Sb1–Cl2 2.382(1), Si1–N1 1.747(2), N1–C1 1.469(2), N2–Si1 1.788(2), N2–N3 1.198(2), N3–N4 1.132(2), N1–Sb1–Cl1 99.2(1), N1–Sb1–Cl2 100.8(1), Cl1–Sb1–Cl2 90.0(1), C1–N1–Si1 115.4(1), C1–N1–Sb1 118.4(1), Si1–N1–Sb1 125.9(1).

Molekülstruktur von **14**

Mes*N₃ kristallisiert in der monoklinen Modifikation in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.3.2). Die asymmetrische Einheit wird aus zwei unabhängigen Molekülen gebildet, wobei die *para-tert.*-Butylgruppe von Molekül 1, wie in der bekannten triklinen Modifikation,^[57] fehlgeordnet ist. Die Moleküle zeigen untereinander nur schwache Wechselwirkungen. Für Molekül 1 gibt es lediglich lange CH...N-Kontakte (C...N 3.50 - 3.90 Å) zu *tert.*-Butylgruppen während Molekül 2 dimere Einheiten mit sehr langen N...N-Kontakten (N...N 3.309(3), $\Sigma r_{vdW}(N...N) = 3.10 \text{ Å}$)^[53] zwischen den C-gebundenen und den zentralen N-Atomen bildet. Die Azidgruppe zeigt die für kovalente Azide typischen unterschiedlichen N–N-Abstände sowie eine *trans*-gewinkelte Struktur bzgl. des C-Atoms (N1–N2 1.222(2), N2–N3 1.130(2) Å; N1–N2–N3 171.5(2)°).^[54,55] Der C1–N1–N2-Bindungswinkel beträgt 118.2(2)° und die N₃-Einheit steht senkrecht zum Phenylring was eine Wechselwirkung der N–N- π -Bindungen mit dem π -System des Aromaten unmöglich macht. Dies äußert sich auch im C–N-Abstand von 1.450(2) Å, was einer typischen Einfachbindung entspricht ($\Sigma r_{kov}(C-N) = 1.47 \text{ Å}$).^[53]

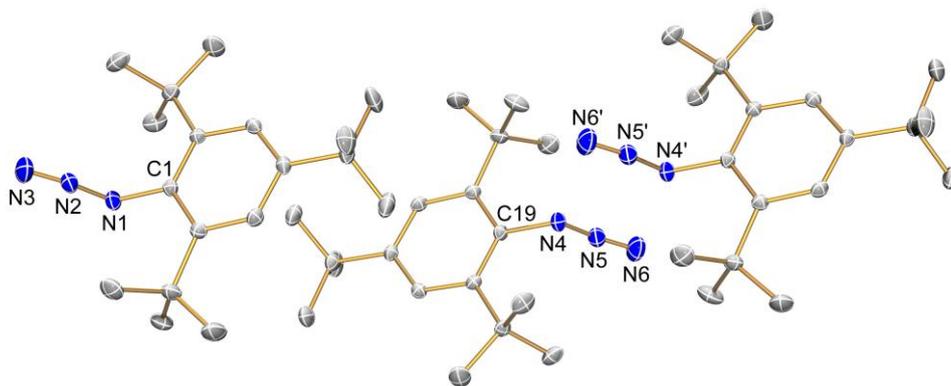


Abbildung 4.3.2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Molekül 1 (links): C1–N1 1.450(2), N1–N2 1.222(2), N2–N3 1.130(2), C1–N1–N2 118.2(2), N1–N2–N3 171.5(2), N2–N1–C1–C2 -97.1(2); Molekül 2 (rechts): C19–N4 1.451(2), N4–N5 1.238(2), N5–N6 1.137(2), C19–N4–N5 117.7(2), N4–N5–N6 171.4(2), N5–N4–C19–C20 91.5(2); N4···N5' 3.309(3).

Molekülstruktur von **15**

[C₁₄H₂₁N₂SbMe]₂, 2[B(C₆F₅)₃N₃] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei Kationen sowie vier Anionen in der Elementarzelle (Abbildung 4.3.3). Die Struktur beinhaltet ein centrosymmetrisches Dikation, das von den beiden Anionen separiert ist. Der zentrale Sb₂N₂-Ring ist planar, wobei sich die Sb–N-Abstände deutlich unterscheiden (Sb1–N1 2.103(2), Sb1–N1' 2.315(2) Å). Die Sb-Atome werden zusätzlich durch das α -ständige Imino-Atom koordiniert (Sb1–N2 2.239(2) Å), was dazu führt, dass insgesamt fünf Ringe nahezu planar kondensiert sind. Das Antimonatom erweitert seine Koordination durch zwei Sb···F- (Sb···F 3.216(1) und 3.439(1) Å) sowie zwei Sb···N-Kontakte (Sb···N 3.302(2) und 3.600(2) Å), die jeweils von zwei verschiedenen Anionen stammen. Dies führt zu einer kettenartigen Struktur, in der die Dikationen jeweils über zwei Anionen verbrückt werden, wobei das Borgebundene N-Atom einen Sb-Kontakt hat und das endständige N-Atom einen Kontakt zum nächsten Kation aufweist. Die Koordinationssphäre am Antimon kann insgesamt als stark verzerrt bisphenoidal beschrieben werden mit der axialen Einheit entlang N2–Sb1–N1' (N1–Sb1–C1 91.15(9), N1–Sb1–N2 73.35(6), C1–Sb1–N2 85.42(9), N1–Sb1–N1' 71.12(6), C1–Sb1–N1' 86.82(9), N2–Sb1–N1' 143.41(6)°), wenn man die schwächeren van-der-Waals-Wechselwirkungen nicht mit einbezieht. Die C–N-Abstände mit 1.288(2) und 1.290(2) Å

deuten klar auf eine C=N-Doppelbindung hin. Die C–C-Abstände im C₆-Ring unterscheiden sich deutlich, wobei nur zwei kurze Bindungen von jeweils 1.349(2) Å und vier lange Bindungen im Bereich von 1.440 bis 1.508 Å gefunden werden ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}–\text{C}) = 1.54$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34$ Å),^[53] was ebenfalls klar für eine *cyclo*-Hexadien-Struktur spricht wie sie in Schema 4.3.3 dargestellt ist.

Das [B(C₆F₅)₃N₃][−]-Anion ist bereits bekannt^[58] und gehört zur Klasse der Addukt-Anionen wie auch [(F₅C₆)₃B(μ-X)B(C₆F₅)₃][−] (X = CN, OH),^[59,60,61] [Y–B(C₆F₅)₃][−] (OH),^[62,63,64,65,66] [N(CN · B(C₆F₅)₃)₂][−], [C(CN · B(C₆F₅)₃)₃][−], [B(CN · B(C₆F₅)₃)₄][−],^[67] [NO₃ · B(C₆F₅)₃][−] oder [SO₄ · 2 B(C₆F₅)₃]^{2−}.^[68] Diese Anionen können durch einfache Lewis-Säure-Base-Reaktionen hergestellt werden. Das Azid-Ion verändert durch die Komplexbildung seine Symmetrie von D_{∞h} zu C_s mit zwei unterschiedlichen N–N-Bindungsabständen sowie einer *trans*-gewinkelten Struktur bzgl. des B-Atoms (N3–N4 1.208(2), N4–N5 1.138(2) Å; N3–N4–N5 174.6(2)°).^[54,55]

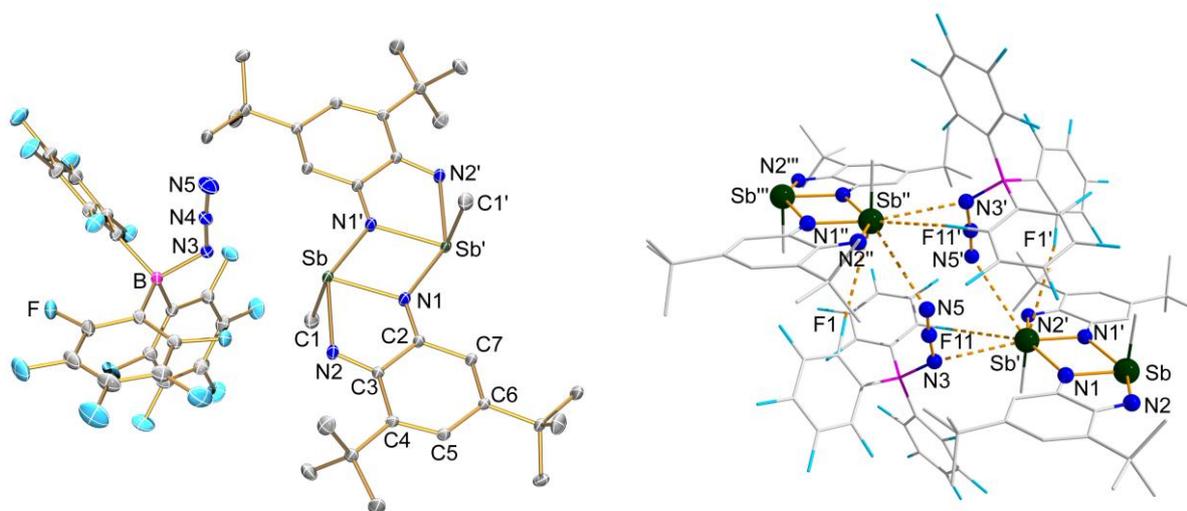


Abbildung 4.3.3: Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Rechts: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **15** im Kristall: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Sb1–N1 2.103(2), Sb1–N2 2.239(2), Sb1–N1' 2.315(2), Sb1–C1 2.133(2), N1–C2 1.290(2), N2–C3 1.288(2), C2–C7 1.440(2), C2–C3 1.508(2), C3–C4 1.458(2), C4–C5 1.349(2), C5–C6 1.462(2), C6–C7 1.349(2), B1–N3 1.590(2), B1–C22 1.644(3), B1–C28 1.648(3), B1–C16 1.650(3), N3–N4 1.208(2), N4–N5 1.138(2), N1–Sb1–C1 91.15(9), N1–Sb1–N2 73.35(6), C1–Sb1–N2 85.42(9), N1–Sb1–N1' 71.12(6), C1–Sb1–N1' 86.82(9), N2–Sb1–N1' 143.41(6), C2–N1–Sb1 119.3(1), C2–N1–Sb1' 131.3(1), C3–N2–Sb1 117.3(1), N3–B1–C22 106.4(1), N3–B1–C28 107.3(1), C22–B1–C28 109.8(1), N3–B1–C16 105.7(1), C22–B1–C16 114.13(2), C28–B1–C16 113.0(2), N4–N3–B1 120.4(2), N5–N4–N3 174.6(2); Sb1...N3 3.302(2), Sb1...N5 3.600(2), Sb1...N5 3.599(2), Sb1...F1 3.439(2), Sb1...F11 3.216(2).

Zwischen dem Azid-Ion und dem Boran $B(C_6F_5)_3$ besteht eine starke Donor-Akzeptor-Bindung ($B-N$ 1.590(2); vgl. $B-N$ 1.616(3) in $CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3$,^[69] $B-N$ 1.658 Å in $H_3N \cdot BH_3$,^[70] $\Sigma r_{kov}(B-N) = 1.52 \text{ Å}$ ^[53]). Das zentrale Boratom ist leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (Winkel variieren zwischen 105.7 und 114.1°) und besitzt eine durchschnittliche $B-C_{Aryl}$ -Bindungslänge von 1.647 Å.

Molekülstruktur von 16-Toluol und 18

$TerN[Si(Cl)Me_2]Sb(Cl)Me$ (**16**) wurde als Toluol-Solvat erhalten und kristallisiert isotyp zu **7 · Benzol** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Molekülen Lösungsmittel und vier Molekülen **16** in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 4.3.4). $TerN[SiMe_2(N_3)]Sb(Cl)Me$ (**18**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.3.3). Die Moleküle zeigen keine signifikanten Wechselwirkungen untereinander. Der $Sb-N$ -Abstand mit 2.065(2) (**16**) bzw. 2.068(2) Å (**18**) und die $Sb-Cl$ -Abstände mit 2.409(1) (**16**) bzw. 2.410(1) Å (**18**) sind im gleichen Bereich wie in **7**. Die $Sb-C$ -Abstände ($Sb-C$ 2.160(5) (**16**) bzw. 2.181(2) Å (**18**)) sind ähnlich wie in den Austauschverbindungen **8**, **9** und **12** und liegen damit ebenfalls im typischen Einfachbindungsbereich. Die Azidgruppe in **18** besitzt wie in **13** eine *trans*-gewinkelte Struktur bzgl. des Si-Atoms ($N2-N3-N4$ 175.7(2)°) sowie $N-N$ -Abstände von 1.217(2) bzw. 1.130(2) Å was auf eine vorwiegend kovalente Bindung zum Silizium schließen lässt. Die planare Koordination des Amino-Stickstoffatoms ($\Sigma \langle N1 \rangle = 360.0^\circ$ für **16** und **18**) sowie die Bindungswinkel am Antimon von 90 - 104° sind ebenfalls sehr ähnlich zu den bisher diskutierten Terphenylverbindungen **7 - 11**. Die Sb - und Si -ständigen Chloratome und Methylgruppen in **16** sind stark fehlgeordnet, so dass eine Strukturbestimmung äußerst schwierig war.

Molekülstruktur von 17

$[Me_2SbSbMe_3][GaCl_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 4.3.5). Das Kation wurde bereits in der Literatur als $[MeSbBr_3]$ -Salz beschrieben^[71] und unterscheidet sich nur geringfügig von diesem. Der $Sb-Sb$ -Abstand mit 2.8273(3) Å sowie die $Sb-C$ -Abstände von ca. 2.11 Å für $Sb1$

und 2.15 Å für Sb2 liegen im typischen Einfachbindungsbereich ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb-Sb}) = 2.82$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb-C}) = 2.18 \text{ \AA}$)^[53] und die Winkel betragen 93 - 95° für das dreifach koordinierte Antimonatom Sb2 und 103 - 115° für das vierfach koordinierte Sb1. Es gibt einen kürzeren Sb...Cl-Kontakt in 3.321(1) Å von Cl1 zum zweifach koordinierten Sb2 und vier längere Kontakte von 3.68 - 3.90 Å zu den Cl-Atomen Cl3 und Cl4, die das Sb₂-Fragment überbrücken (Abbildung 4.3.5).

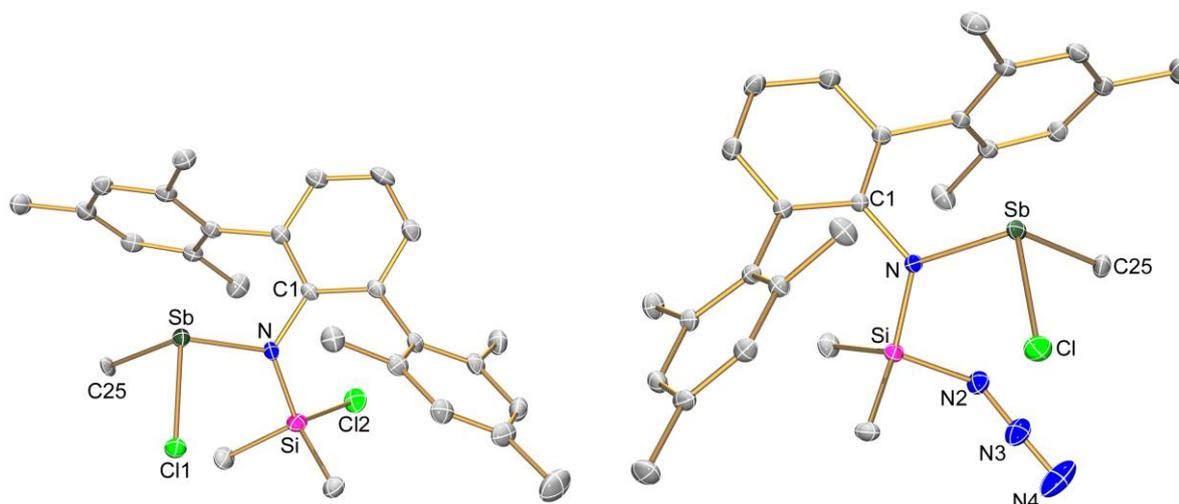


Abbildung 4.3.4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **16** und **18** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **16**: Sb1–N1 2.065(2), Sb1–Cl1 2.409(1), Sb1–C25 2.160(5), Si1–N1 1.742(3), N1–C1 1.438(4), N1–Sb1–Cl1 96.4(1), N1–Sb1–C25 105.4(3), Cl1–Sb1–C25 90.0(2), C1–N1–Si1 124.1(2), C1–N1–Sb1 111.7(2), Si1–N1–Sb1 124.2(2); **18**: Sb1–N1 2.068(2), Sb1–Cl1 2.410(1), Sb1–C25 2.181(2), Si1–N1 1.739(3), N1–C1 1.441(4), N2–N3 1.217(2), N3–N4 1.130(2), N1–Sb1–Cl1 97.0(1), N1–Sb1–C25 104.2(1), Cl1–Sb1–C25 91.6(1), C1–N1–Si1 122.4(1), C1–N1–Sb1 112.4(1), Si1–N1–Sb1 125.2(1), N3–N2–Si1 122.6(2), N4–N3–N2 175.7(2).

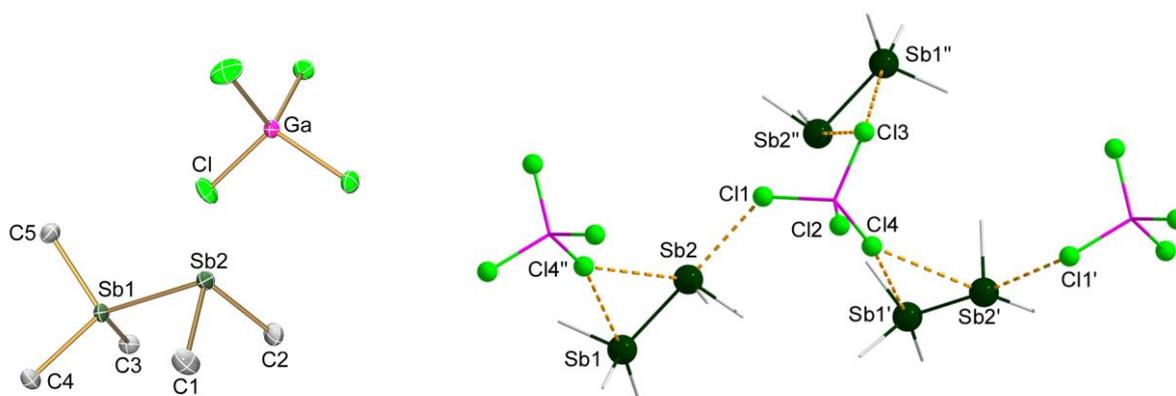


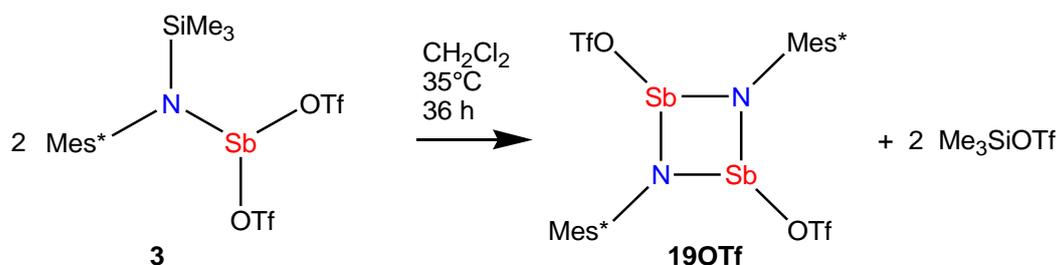
Abbildung 4.3.5: Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Rechts: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **17** im Kristall: Ausgewählte Atomabstände [Å]: Sb1–C5 2.111(4), Sb1–C3 2.113(4), Sb1–C4 2.114(3), Sb1–Sb2 2.8273(3), Sb2–C2 2.149(4), Sb2–C1 2.151(4); Sb2...Cl1 3.321(1), Sb1"...Cl3 3.895(2), Sb2"...Cl3 3.904(2), Sb1...Cl4" 3.680(2), Sb2...Cl4" 3.738(2).

4.4 Synthese und Charakterisierung von Triflat- und Halogen-substituierten 2,4-Bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazanen [XSb(μ -NMe s^*)]₂^[49]

Neben den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Umsetzungen der *N*-(Trimethylsilyl)-aminostibane mit Lewis-Säuren, waren auch thermische Eliminierungsreaktionen denkbar. Ein erstes Beispiel wurde mit der Zersetzung von Me s^* N(SiMe $_3$)Sb(N $_3$)(OTf) (**4**) zu Me $_3$ SiOTf und Me s^* N $_3$ (**14**) bereits vorgestellt (siehe Schema 4.3.2). Es hat sich gezeigt, dass insbesondere die Triflatspezies Me s^* N(SiMe $_3$)Sb(OTf) $_2$ (**3**) als hochreaktive Ausgangsverbindung sowohl zur Funktionalisierung (siehe Kapitel 4.2) als auch für Eliminierungsreaktionen geeignet war.

4.4.1 Synthese der Triflat- und Halogen-substituierten 2,4-Bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazane

Die Triflatverbindung Me s^* N(SiMe $_3$)Sb(OTf) $_2$ (**3**) eliminierte schon bei Raumtemperatur Me $_3$ SiOTf in polaren Lösungsmitteln wie CH $_2$ Cl $_2$, wobei das Triflat-substituierte *cyclo*-Distibadiazan [TfOSb(μ -NMe s^*)] $_2$ (**19OTf**) entstand (Schema 4.4.1). Durch eine leichte Erhöhung der Temperatur auf 35°C wurde die Reaktionszeit ohne signifikante Bildung von Nebenprodukten deutlich verringert. So konnte das Produkt in sehr guter Ausbeute (94%) isoliert werden. Die Reaktion kann auf einfache Weise durch 1 H- und 19 F-NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

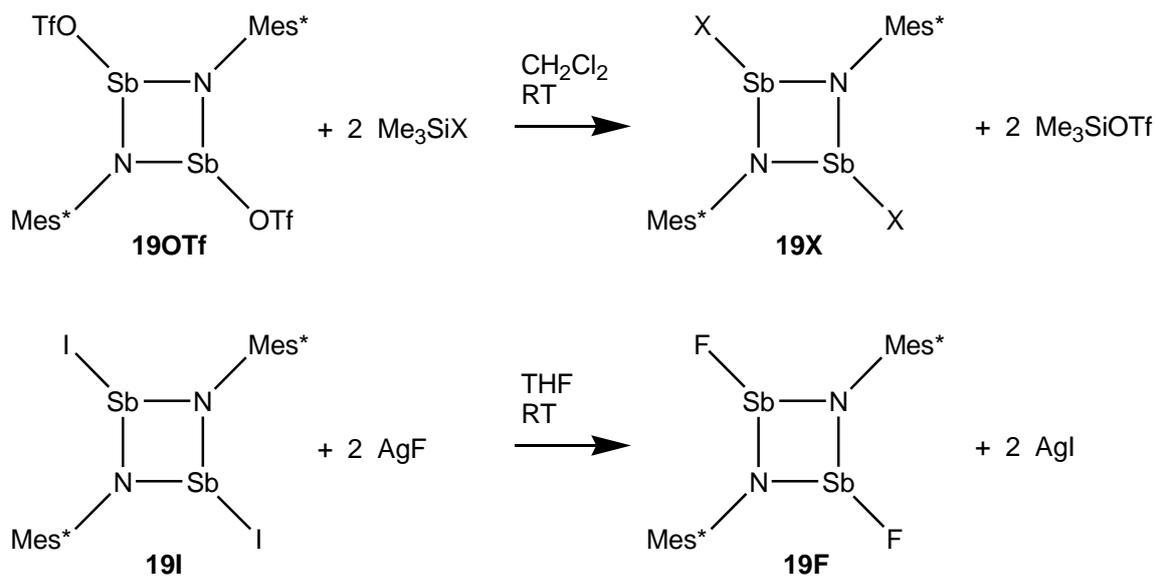


Schema 4.4.1: Eliminierungsreaktion von **3** zu **19OTf**.

Der große Vorteil dieser Synthese, im Vergleich zu der von Burford *et al.* veröffentlichten,^[28] ist die deutlich höhere Ausbeute (76% über drei Stufen) und die relativ einfache Isolierung und vollständige Charakterisierung aller Zwischenstufen sowie des Produkts.

Ausgehend von der Triflatverbindung **19OTf** konnten nun das Chlor- (**19Cl**), Brom- (**19Br**) und Iodderivat (**19I**), durch Reaktion mit den Halogensilanen Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in CH_2Cl_2 nach jeweils 30 Minuten Reaktionszeit in guten Ausbeuten (Cl: 86, Br: 91, I: 95%) erhalten werden (Schema 4.4.2). Die Isolierung gelang sehr einfach durch Entfernen des Lösungsmittels und Me_3SiOTf im Hochvakuum, anschließendem Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen der Substanz.

Die Fluorverbindung (**19F**) wurde durch Umsetzung von **19I** mit zwei Äquivalenten AgF in THF dargestellt (78% Ausbeute). Eine Reaktion von Me_3SiF mit **19OTf** fand aufgrund der hohen Si–F-Bindungsdissoziationsenergie nicht statt.



Schema 4.4.2: Reaktion von **19OTf** mit Halogensilanen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu **19X** und Folgereaktion von **19I** mit AgF zu **19F**.

4.4.2 Charakterisierung der Triflat- und Halogen-substituierten 2,4-Bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazane

Die Verbindungen zeigen alle eine relativ hohe Zersetzungstemperatur von über 170°C (**17Cl**, **19Br**, **19I**: 172 - 173°C; **19OTf**: 187°C;^[72] **19F**: 240°C) und sind für eine kurze Zeit an Luft stabil. Sie können einfach in größerem Maßstab als sehr saubere kristalline Substanzen hergestellt werden. Die Farbe verändert sich von schwach gelb (**19F**) über gelb (**19Cl**) nach orange (**19Br**, **19OTf**) und orangerot (**19I**).

Im Raman-Spektrum findet man scharfe Banden für die symmetrischen und asymmetrischen Antimon-Halogen-Streckschwingungen im erwartetem Bereich **19F**: 549/490, **19Cl**: 308/297, **19Br**: 252/234/211 und **19I**: 169/148/122 cm⁻¹, wobei im Falle des Brom- und Iodderivats die starke asymmetrische Streckschwingung mit der Sb–N-Deformationschwingung kombiniert. In den NMR-Spektren sind nur geringe Unterschiede für die chemischen Verschiebungen vorhanden (z.B. ¹H-NMR-Daten für: *p*-^tBu: $\delta(^1\text{H}) = 1.27 - 1.29$, *o*-^tBu: $\delta(^1\text{H}) = 1.58 - 1.64$, C_{Aryl}H: $\delta(^1\text{H}) = 7.29 - 7.41$).

Die Fluorverbindung **19F** ist nicht nur die thermisch stabilste, sondern auch die am schwersten lösliche Verbindung. So gelang die Extraktion der Verbindung nur unter Verwendung relativ großer Mengen an THF, wobei CH₂Cl₂ und Toluol noch weniger geeignet waren. Dies macht eine Folgechemie mit dieser Verbindung schwierig. Die Löslichkeit ist generell für **19Cl** am größten und nimmt dann über **19Br** zu **19I** wieder ab. Man kann mit diesen Verbindungen sehr gut in aromatischen und halogenierten Lösungsmitteln arbeiten. Alkane wie *n*-Hexan sind dagegen nicht gut geeignet.

Im Gegensatz zu der homologen Arsenverbindung (siehe Kapitel 3.1) wurde weder für die Chlorverbindung **19Cl**, noch für ein anderes Derivat **19X** (X = F, Br, I, OTf) in Lösung oder im Festkörper das monomere Iminostiban detektiert. Dies bestätigt die Erkenntnisse aus Kapitel 4.1 insofern, dass eine Stabilisierung der monomeren Sb-Verbindung mit dem Mes*-Rest nicht möglich ist.

Molekülstruktur von **19X** (X = OTf, Cl, Br, I, F)

Die Struktur von **19OTf** ist bereits in der Literatur^[28] beschrieben und wird hier zum Vergleich herangezogen. Die Verbindungen **19OTf**, **19F** und **19Cl** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ und $P2_1/c$, mit vier Molekülen pro Elementarzelle, während die triklone Raumgruppe $P-1$ für **19Br** und **19I** mit jeweils zwei Molekülen pro Elementarzelle gefunden wurde (Abbildung 4.4.1). Alle Verbindungen wurden aus Dichlormethan kristallisiert, aber nur **19Br** wurde dabei als Solvat erhalten. Die molekulare Struktur zeigt, anders als in $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2]_2$ ^[30c] wo eine *cis*-Anordnung gefunden wurde, für alle Derivate centrosymmetrische Dimere mit einer *trans*-Anordnung der beiden Substituenten am Antimon sowie einen zentralen planaren Sb_2N_2 -Ring. Der hohe sterische Anspruch führt zu einer signifikanten Deformation des Mes*-Rests, wobei die *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppen vom Zentrum des Moleküls „weggebogen“ werden und das N-ständige C-Atom aus der C_6 -Ringebeine herausragt. Die Sb–N-Bindungslängen sowie die Bindungswinkel im viergliedrigen Ring unterscheiden sich nur geringfügig (Tabelle 4.4.1). Dabei werden in **19OTf** mit 2.02 Å die kürzesten Bindungen gefunden, während diese für die Halogenderivate im Bereich von 2.03 bis 2.06 Å liegen. Dies ist der typische Bereich für Sb–N-Einfachbindungen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–N}) = 2.11$, Sb–N 2.009(7) und 2.022(7) Å in $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2]_2$ ^[53,30c]). Die Bindungswinkel im Ring betragen 79° am Antimon und ca. 101° am Stickstoff. Die Sb–Sb-Abstände von nur 3.11 bis 3.16 Å sind nur geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–Sb}) = 2.82$ Å)^[53] aber deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb}\cdots\text{Sb}) = 4.40$ Å)^[53] was für eine signifikante Wechselwirkung spricht. Wie erwartet nimmt der Antimon-Halogen-Abstand in der Reihenfolge **19F** (Sb–F 1.974(1), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–F}) = 2.05$ Å)^[53] **19Cl** (Sb–Cl 2.4143(6), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–Cl}) = 2.40$ Å)^[53] **19Br** (Sb–Br 2.565(1), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–Br}) = 2.55$ Å)^[53] und **19I** (Sb–I 2.797(1), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–I}) = 2.74$ Å)^[53] zu, wobei alle Bindungslängen im typischen Sb-X-Einfachbindungsbereich liegen.

Weiterhin werden, mit Ausnahme von **19F**, nur schwache $\text{CH}\cdots\text{X}$ - und $\text{CH}\cdots\text{Sb}$ -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gefunden. In der Fluorverbindung existieren relativ kurze $\text{Sb}\cdots\text{F}$ -Kontakte von 2.706(2) Å ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb}\cdots\text{F}) = 3.70$ Å)^[53] was dazu führt, dass die Moleküle in unendlichen Ketten angeordnet sind (Abbildung 4.4.2). Diese intermolekularen Wechselwirkungen könnten für die höhere thermische Stabilität sowie die schlechte Löslichkeit im Vergleich zu den homologen Verbindungen verantwortlich sein.

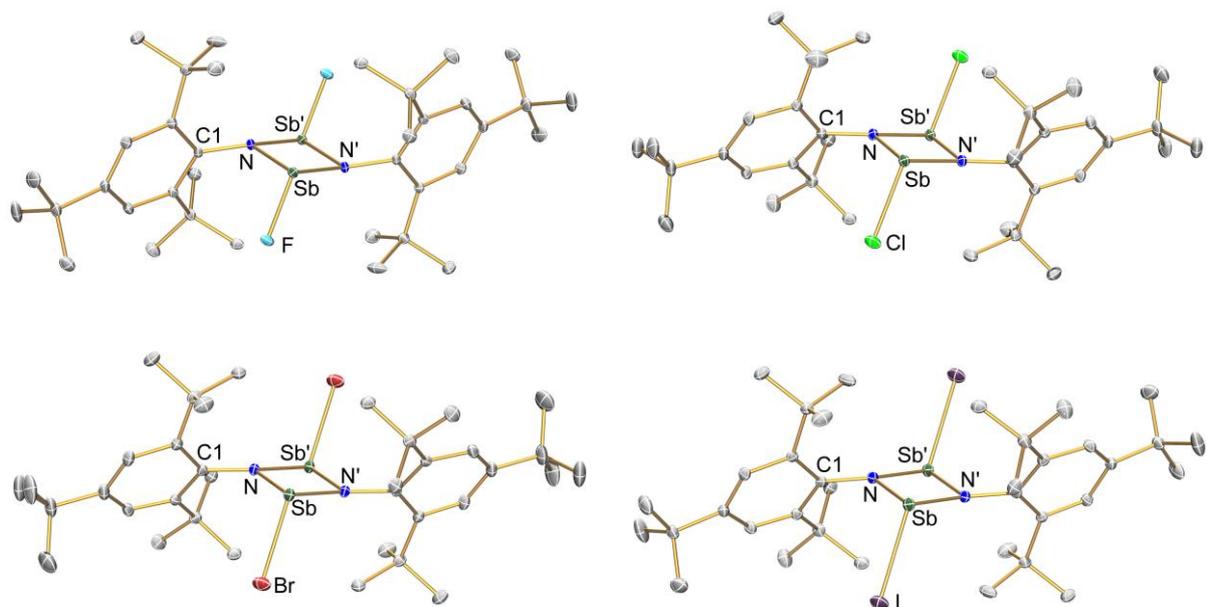


Abbildung 4.4.1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19X** (X = F, Cl, Br, I) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel siehe Tabelle 4.4.1.

Tabelle 4.4.1: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **19X** (X = OTf, F, Cl, Br, I).

	19OTf	19F	19Cl	19Br	19I
Sb–X	2.139(2)	1.974(1)	2.4143(6)	2.565(1)	2.797(1)
Sb–N	2.016(3)	2.038(2)	2.038(1)	2.034(2)	2.039(2)
Sb–N′	2.022(3)	2.055(2)	2.052(1)	2.052(2)	2.054(2)
C–N	1.449(4)	1.436(2)	1.442(1)	1.441(2)	1.432(2)
Sb⋯Sb′	3.113(1)	3.154(1)	3.148(5)	3.148(1)	3.157(1)
N–Sb–N′	79.1(1)	79.18(7)	79.36(4)	79.18(5)	79.08(7)
Sb–N–Sb′	100.9(1)	100.82(7)	100.64(4)	100.82(5)	100.92(7)
X–Sb–N	90.3(1)	91.31(7)	95.85(3)	99.78(4)	101.59(4)
X–Sb–N′	96.8(1)	100.31(7)	102.11(3)	104.04(5)	107.83(4)
C–N–Sb	114.6(2)	113.29(1)	114.59(7)	116.6(1)	117.1(1)
C–N–Sb′	141.1(2)	140.64(1)	142.58(8)	140.6(1)	139.4(1)

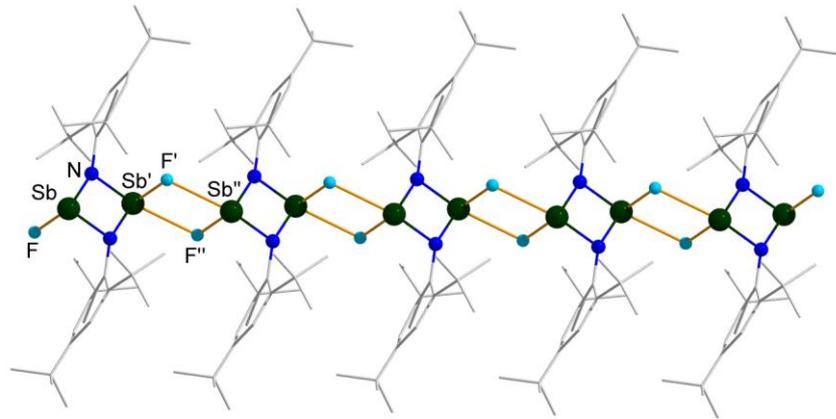


Abbildung 4.4.2: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **19F** im Kristall: Sb'...F'' 2.706(2) Å.

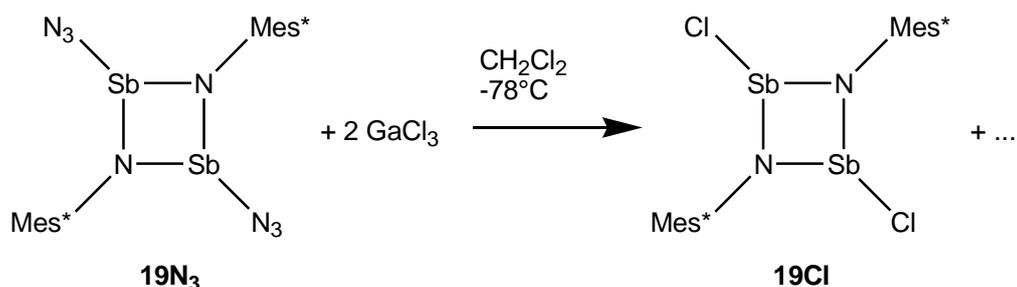
4.5 Azid-Funktionalisierung von 1,3-Dihalogen-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazanen [XSb(μ -NMes*)]₂ (X = F, Cl, I) und Isomerisierung zum Tetrazastibol^[73]

Das nächste Ziel war die Synthese des Tetrazastibols Mes*N₄Sb. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, liegt das Gleichgewicht zwischen dem cyclischen Distibadiazan **19Cl** und dem monomeren Iminostiban vollständig auf der Seite des Dimers. In Übereinstimmung mit diesen experimentellen Daten zeigten quantenchemische Rechnungen eine zunehmende Stabilität des Dimers je schwerer das Pniktogen ist ($\Delta H_{298}(\text{Monomer} \rightarrow \text{Dimer})$: +49.7 P < +14.4 As < -95.4 Sb < -121.5 Bi kJ/mol, siehe Kapitel 4.1). Da aber das Monomer für den Cyclisierungsschritt benötigt wird, konnte auch keine Cycloaddition bei Zugabe von Me₃SiN₃ in Gegenwart von GaCl₃ beobachtet werden. In einer weiteren Serie an Experimenten wurde die zweite bekannte Syntheseroute beschrrieben, wobei durch Umsetzung von Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ (**1**) mit GaCl₃ und Me₃SiN₃ das Austauschprodukt Mes*N[SiMe₂(N₃)]SbCl₂ (**13**) erhalten wurde (siehe Kapitel 4.3). Als nächstes wurde versucht, [N₃Sb(μ -NMes*)]₂ (**19N₃**) zu synthetisieren, um zu herauszufinden, ob es möglich ist, das Isomere R-N₄Sb auf diesem Weg zu generieren oder ein Azid-substituiertes *cyclo*-Distibadiazanium-Kation durch Umsetzung von **19N₃** mit einer Lewis-Säure darzustellen, wenn man direkt von der Azidspezies ausgeht. In diesem Kapitel wurde für die Strukturoptimierungen, thermodynamische Berechnungen und NBO-Analysen ein 6-31+G(d,p)-Basissatz^[5] für die Elemente Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor verwendet.

4.5.1 Synthese der verschiedenen Isomere

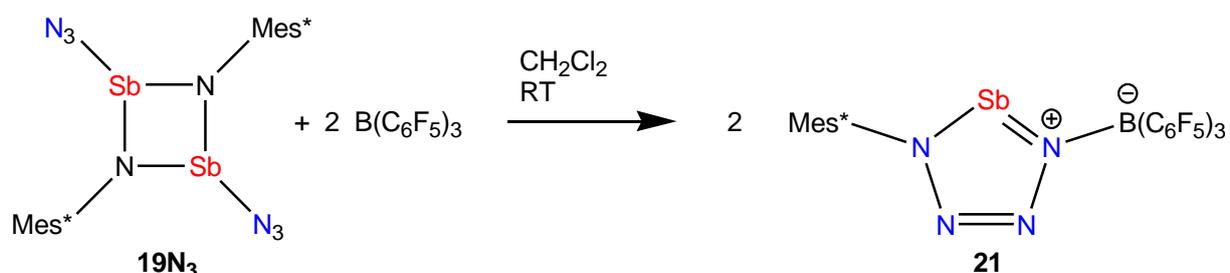
Es war nicht möglich, [N₃Sb(μ -NMes*)]₂ über die für die Chlor-, Brom- und Iodderivate im vorhergehenden Kapitel besprochene Methode durch Umsetzung von [TfOSb(μ -NMes*)]₂ mit Me₃SiN₃ darzustellen. Wie schon im Fall der Fluorverbindung **19F** wurde keine Reaktion beobachtet. Daher wurde [ISb(μ -NMes*)]₂ (**19I**) mit sorgfältig getrocknetem AgN₃ umgesetzt, was jedoch überraschenderweise 2-Azido-6,8-di-*tert.*-butyl-4,4-dimethyl-1,2,3,4-

An diesem Punkt stellte sich die Frage, was passieren würde, wenn eine Lewis-Säure zum Azid **19N₃** gegeben wird, da durch die Reaktion von **19I** mit dem Lewis-sauren AgN₃ eine Monomerisierung ausgelöst wurde. Die Umsetzung von **19N₃** mit GaCl₃ bei -78°C führte zu einer dunkelviolett gefärbten Lösung, aus der lediglich [ClSb(μ-NMes*)]₂ (**19Cl**) isoliert werden konnte (Schema 4.5.3).



Schema 4.5.3: Reaktion von **19N₃** mit GaCl₃ zu **19Cl**.

Aus diesem Grund wurde Tris(pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃ als sterisch anspruchsvolle Lewis-Säure eingesetzt. Zudem sollte die Lewis-Säure in der Lage sein, im Falle der Tetrazastibolbildung ein Mes*₄Sb-Addukt zu bilden. Für RN₄Pn (Pn = P; R = Mes*, Ter und Pn = As; R = Mes*) wurde gezeigt,^[27,36,44] dass diese Adduktbildung essentiell wichtig für die kinetische Stabilisierung der R-N₄E-Heterocyclen ist, da sie sich sonst leicht zersetzen. In der Tat bildete sich bei Zugabe von B(C₆F₅)₃ zu einer Lösung des Azids **19N₃** in CH₂Cl₂ das Tetrazastibol-Boran-Addukt **21** (Schema 4.5.4). Die Optimierung der Reaktion mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR-Techniken führte zu einem Syntheseprotokoll, welches die schrittweise Zugabe des B(C₆F₅)₃ beinhaltete.



Schema 4.5.4: Reaktion von **19N₃** mit B(C₆F₅)₃ zum Tetrazastibol **21**.

Die beste Ausbeute (39%) wurde erhalten, als erst einmal nur ein Äquivalent (bzgl. **19N₃**) B(C₆F₅)₃ über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0°C hinzugefügt wurde. Die resultierende dunkel violette Lösung wurde für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das zweite Äquivalent an B(C₆F₅)₃ wieder über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0°C hinzugefügt und für weitere 36 Stunden gerührt. Die Lösung wurde anschließend konzentriert und bei Raumtemperatur über einige Stunden stehengelassen, was zum Abscheiden von orangen Kristallen von **21** führte.

Die verfügbaren NMR-Daten legten eine Bildung eines **19N₃** · B(C₆F₅)₃-Komplexes bei Zugabe eines halben Äquivalents Boran und eines [N₃Sb(μ-NMes*)₂Sb]⁺-Kations bei gleichzeitiger Zugabe von zwei Äquivalenten Boran zu Beginn der Reaktion nahe. Als Werte zur Orientierung für eine Veränderung der chemischen Umgebung am Mes*-Rest eigneten sich besonders die ¹H-chemischen Verschiebungen der *ortho-tert.*-Butylgruppen und der Aryl-H-Atome. Eine Veränderung der chemischen Umgebung für das Boran ließ sich gut im ¹⁹F-Spektrum anhand der chemischen Verschiebungen der *ortho*-Fluoratome (bzgl. des B-Atoms) beobachten. Für **19N₃** ($\delta(^1\text{H}) = 1.63(o\text{-}^t\text{Bu})/7.33(C_{\text{ArylH}})$) werden jeweils die kleinsten δ -Werte und für das freie B(C₆F₅)₃ ($\delta(o\text{-}^{19}\text{F}) = -128.4$)^[67] jeweils die kleinsten negativen δ -Werte gefunden. Bei Zugabe von einem Äquivalent Boran zu einer Lösung von **19N₃** in CH₂Cl₂ veränderten sich die ¹H-Verschiebungen leicht ($\delta(^1\text{H}) = 1.67(o\text{-}^t\text{Bu})/7.44(C_{\text{ArylH}})$) und die ¹⁹F-Verschiebungen deutlich ($\delta(o\text{-}^{19}\text{F}) = -134.4$, vgl. $\delta(o\text{-}^{19}\text{F}) = -135.3$ in [N₃B(C₆F₅)₃]⁻, $\delta(o\text{-}^{19}\text{F}) = -135.0$ in [CH₃CN · B(C₆F₅)₃]),^[58,69,75] was auf eine Art Adduktbildung zwischen **19N₃** und B(C₆F₅)₃ hindeutete. Wurden zu Beginn der Reaktion zwei Äquivalente Boran zugefügt, veränderten sich die ¹H-Signale deutlich zu höheren δ -Werten ($\delta(^1\text{H}) = 1.79(o\text{-}^t\text{Bu})/7.59(C_{\text{ArylH}})$, vgl. $\delta(^1\text{H}) = 1.73(o\text{-}^t\text{Bu})/7.48(C_{\text{ArylH}})$ in [ClSb(μ-NMes*)₂Sb]⁺ siehe Kapitel 4.7 und Anhang A1), was auf eine Bildung des [N₃Sb(μ-NMes*)₂Sb]⁺-Kations hindeutete. Die ¹⁹F-Signale blieben nahezu unverändert ($\delta(o\text{-}^{19}\text{F}) = -134.5$), was für B(C₆F₅)₃-Addukte und -Adduktanionen nicht untypisch ist.^[58,67,75] Die Kationenbildung scheint die Isomerisierung zum Stibol eher zu hindern, da bei Zugabe von zwei Äquivalenten Boran zu Beginn der Reaktion längere Reaktionszeiten und eine stärkere Nebenproduktbildung beobachtet wurden. Die Isolierung eines **19N₃** · B(C₆F₅)₃-Komplexes oder des [N₃Sb(μ-NMes*)₂Sb]⁺-Kations war allerdings nicht möglich, da beim Einengen der Lösung nur das Edukt **19N₃** oder bei großem Überschuss das Boran auskristallisierte.

4.5.2 Charakterisierung der verschiedenen Isomere

Die Verbindung **20** ist ein schwach gelber, kristalliner Feststoff, der sich ab 188°C langsam zersetzt. Das gelbe *cyclo*-Distibadiazan **19N₃** zersetzt sich aber oberhalb von 190°C explosionsartig, während das orange Stibol **21** bis 160°C (Zersetzung) stabil ist und sich wie **20** langsam zersetzt. Alle Verbindungen sind weder hitze- noch schlagempfindlich und können unter Schutzgas bei Raumtemperatur (**20** und **19N₃**) bzw. bei niedriger Temperatur (**19**) über einen langen Zeitraum gelagert werden. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppe im ¹H-NMR-Spektrum ändern sich im Vergleich zu **19N₃** ($\delta(^1\text{H}) = 1.63$) und auch den Silylaminostibanen **1 - 6** ($\delta(^1\text{H}) = 1.55 - 1.60$) im Stibol ($\delta(^1\text{H}) = 1.08$) sehr deutlich.

Für die weitgehend kovalenten Azidspezies **19N₃** und **20** findet man im IR-Spektrum Banden im typischen Bereich um 2100 cm⁻¹ (**19N₃**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2055$, **20**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2053$ cm⁻¹) für die asymmetrische Streckschwingungen. Die Sb–N-Streckschwingung wird im Bereich von 380 - 340 cm⁻¹ (**19N₃**: $\nu(\text{SbN}_3) = 380$, **20**: $\nu(\text{SbN}_3) = 347$ cm⁻¹) im Raman-Spektrum gefunden. Diese Werte sind im Vergleich zu den Azid-substituierten *N*-(Trimethylsilyl)aminostibanen **4 - 6** und **11** ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2103 - 2075$, $\nu(\text{SbN}_3) = 430 - 400$ cm⁻¹, siehe Kapitel 4.2.2) zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Zunahme des ionischen Bindungscharakters zurückzuführen ist.

Molekülstruktur von 19N₃

[N₃Sb(μ -NMes*)]₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle (Abbildung 4.5.1). Wie schon in **6** und auch in [N₃Sb(μ -N^tBu)]₂^[30b] sind die Moleküle über das endständige Stickstoffatom der Azidgruppe zu unendlichen Ketten verknüpft, wobei die Sb⋯N-Abstände 3.507(2) Å betragen (Abbildung 4.5.2). Die Sb–N-Bindungslängen im planaren Sb₂N₂-Ring (N1'–Sb–N1–Sb' 0.0°) sind gleich denen, die in den Halogen-Spezies **19X** (X = F, Cl, Br, I) gefunden wurden (Sb–N1' 2.037(1), Sb–N1 2.056(1) Å). Die beiden Azidgruppen befinden sich auch hier in einer *trans*-Konfiguration zueinander. Der Sb–N_{Azid}-Abstand ist mit 2.110(2) Å wie schon in **5** und **6** etwas größer, was im Einklang mit einer Sb–N-Einfachbindung steht.

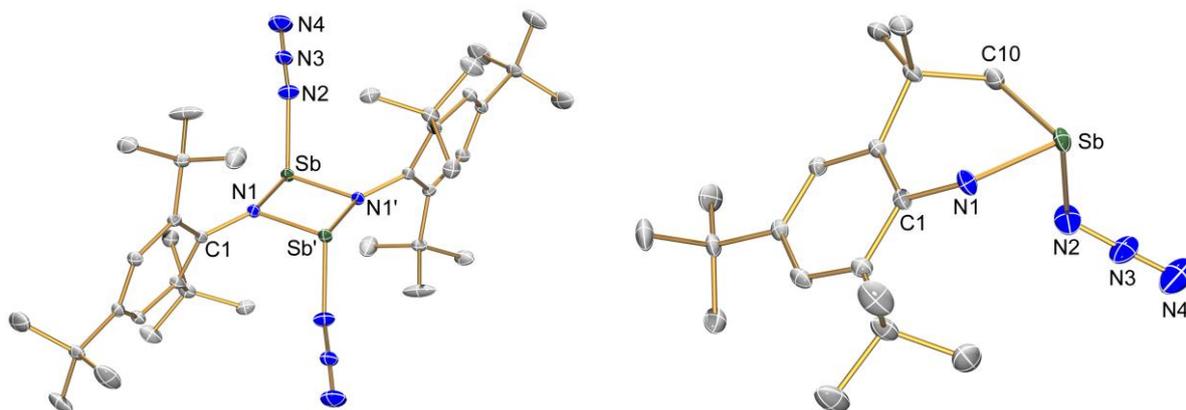


Abbildung 4.5.1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19N₃** (links) und **20** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: **19N₃**: Sb–N1' 2.037(1), Sb–N1 2.056(1), Sb–N2 2.110(2), Sb...Sb' 3.1575(2), N1–C1 1.442(2), N2–N3 1.215(2), N3–N4 1.134(2), N1'–Sb–N1 79.01(6), N1'–Sb–N2 96.48(6), N1–Sb–N2 99.25(6), C1–N1–Sb' 116.35(9), C1–N1–Sb 139.4(1), Sb'–N1–Sb 100.99(6), N3–N2–Sb 119.1(1), N4–N3–N2 175.6(2); **20**: Sb1–N1 2.040(4), Sb1–C10 2.140(4), Sb1–N2 2.143(4), N1–C1 1.400(5), N2–N3 1.201(6), N3–N4 1.134(6), N1–Sb1–C10 89.5(2), N1–Sb1–N2 95.8(2), C10–Sb1–N2 87.6(2), C1–N1–Sb1 123.8(3), N4–N3–N2 174.0(6).

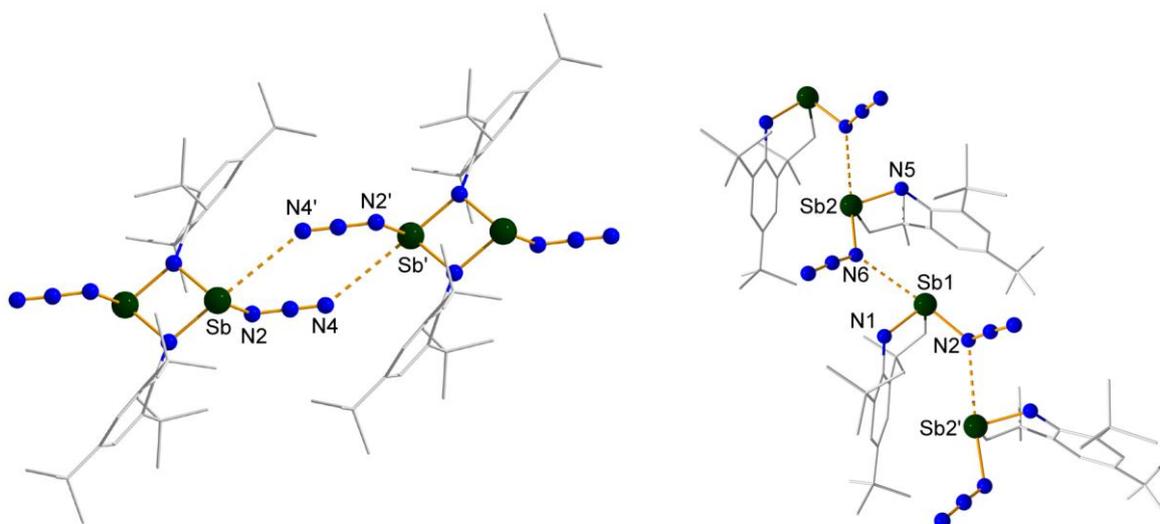


Abbildung 4.5.2: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung im Kristall von **19N₃** (links) und **20** (rechts). Ausgewählte Atomabstände [Å]: **19N₃**: Sb...N4' 3.507(2); **20**: Sb1...N6 3.131(4), Sb2...N2' 3.168(5).

Im Gegensatz zu $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2]_2$, wo beide Azid-Substituenten eine *endo*-Konformation einnehmen, wird hier eine *exo*-Konformation beobachtet. In Einklang mit vielen Verbindungen,^[54,55] die über eine kovalent gebundene Azidgruppe verfügen wie z.B. Sb–NNN, findet man auch hier eine *trans*-gewinkelte Konfiguration der Azideinheit bzgl. des Sb–

Atoms mit einem N2–N3–N4-Winkel von 175.6(2)° und unterschiedliche N–N-Bindungslängen von 1.215(2) und 1.134(2) Å.

Molekülstruktur von **20**

Das Azastibanaphtalin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen (R- und S-Isomer) in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 4.5.1). Die Moleküle sind über das Antimon-gebundene Stickstoffatom der Azidgruppe zu unendlichen Ketten verknüpft, wobei die Sb...N-Abstände 3.131(4) und 3.168(5) Å betragen (Abbildung 4.5.2). Das Sb-Atom befindet sich in einer trigonal-pyramidalen Struktur mit Sb–N-Bindungslängen von 2.040(4) Å für das Amino-N-Atom und 2.143(4) Å für das Azid-N-Atom. Der Sb–C-Abstand ist mit 2.140(4) Å im typischen Einfachbindungsbereich ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–C}) = 2.18 \text{ Å}$).^[53] Die Azidgruppe zeigt wie in **19N₃** eine *trans*-gewinkelte Struktur bzgl. des Sb-Atoms mit einem N2–N3–N4-Winkel von 174.0(4)° und unterschiedliche N–N-Bindungslängen von 1.201(6) und 1.134(6) Å. Das N–H-Proton konnte frei verfeinert werden, und der Abstand beträgt N1–H1 0.76(5) Å.

Molekülstruktur von **21**

Mes*N₄Sb · B(C₆F₅)₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie in Abbildung 4.5.4 illustriert, ist der SbN₄-Ring planar (N4–Sb–N1–N2 0.5(1)°) wie in den Pentazolen,^[40,76] Triazadiphospholen,^[43] Tetrazaphospholen^[27,44] und Tetrazarsolen.^[36] Die wichtigsten Strukturdaten sind in der Tabelle 4.5.1 zusammengefasst. Der wesentliche Unterschied von **21** zu den analogen N-, P- und As-Verbindungen ergibt sich aus einem kleiner werdenden N–Pn–N-Winkel je schwerer das Pniktogen wird (N: 105.4 < P: 88.2 < As: 82.8 < Sb: 77.0°). Der SbN₄-Ring ist leicht verzerrt mit zwei langen (N1–N2 1.352(2) und N3–N4 1.357(3) Å) und einer kurzen N–N-Bindung (N2–N3 1.272(3) Å; vgl. Tabelle 4.5.1). Diese N–N-Abstände zwischen 1.27 - 1.36 Å sind wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien für Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.44$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20 \text{ Å}$),^[53] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für alle N–N-Bindungen hindeutet. Für die N2–N3-Bindung kann eine Bindungsordnung von zwei

angenommen werden. Obwohl in **21** die Abgabe von N₂ vorgebildet zu sein scheint, wurde fast keine Zersetzung beobachtet. Offensichtlich ist der „nackte“ SbN₄-Ring kinetisch sehr gut zwischen dem großen Mes*-Rest und der sperrigen B(C₆F₅)₃-Einheit geschützt. Partieller Doppelbindungscharakter kann ebenfalls für die beiden Sb–N-Bindungen (Sb–N1 2.000(2) und Sb–N4 1.975(2) Å) des SbN₄-Ringes angenommen werden (vgl. 2.025(2) und 2.023(2) Å in *cyclo*-[(CH)₂(NMe)₂Sb]⁺[SbCl₄]⁻),^[77] die im Bereich zwischen einer Einfach- und Zweifachbindung liegen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{N}) = 2.11$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}=\text{N}) = 1.91$ Å).^[53]

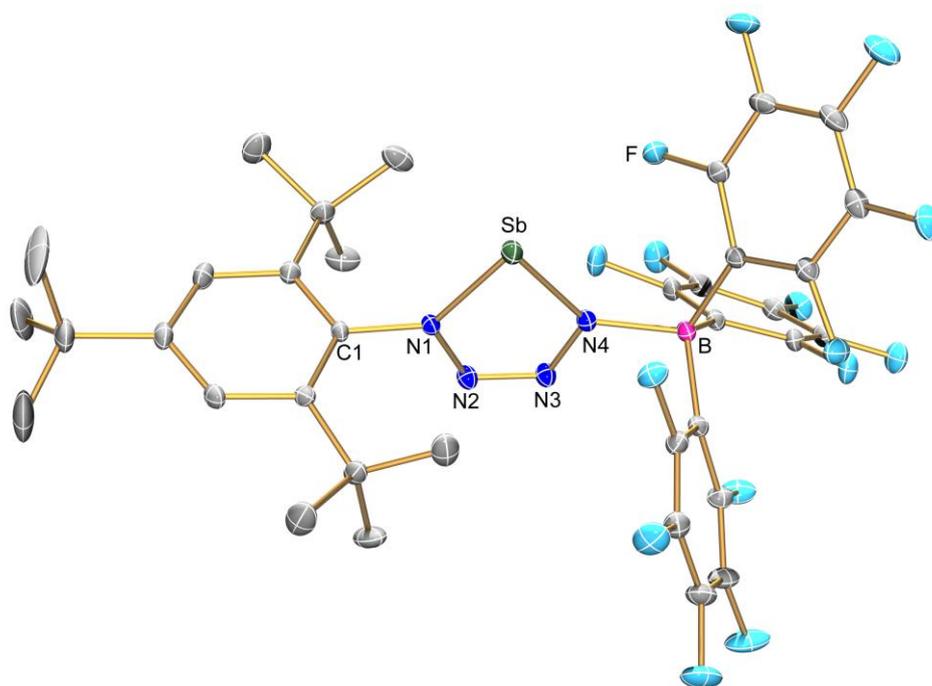


Abbildung 4.5.4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Sb–N4 1.976(2), Sb–N1 2.000(2), N1–N2 1.352(2), N1–C1 1.447(3), N2–N3 1.272(3), N3–N4 1.357(3), N4–B 1.598(3), N4–Sb–N1 77.01(7), N2–N1–C1 117.0(2), N2–N1–Sb 115.3(1), C1–N1–Sb 127.4(1), N3–N2–N1 115.4(2), N2–N3–N4 117.3(2), N3–N4–B 113.3(2), N3–N4–Sb 115.0(1), B–N4–Sb 131.0(1), N4–Sb–N1–N2 0.5(1).

Es ist relativ wenig über Verbindungen mit zweifachkoordinierten Sb-Atomen mit einer Sb–N-Doppelbindung bekannt.^[39,78,79] Die erste vollständig charakterisierte Verbindung mit einer partiellen Sb–N-Doppelbindung (1.99(2) und 2.00(2) Å) stellt der viergliedrige kationische Heterocyclus [Me₂Si(μ-N^tBu)₂Sb]⁺ mit [AlCl₄]⁻ als Gegenion dar, über den Veith *et. al.* 1988 berichteten (siehe Schema 3.2.3).^[39b]

Tabelle 4.5.1: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] sowie Zersetzungstemperaturen $T_{\text{Zers.}}$ (°C) von Tetrazapniktolen.

$\text{N}_4\text{E}^{[a]}$	$\text{E} = \text{N}^{[76]}$	$\text{E} = \text{P}^{[44]}$	$\text{E} = \text{As}^{[36]}$	$\text{E} = \text{Sb}$
E–N1	1.322(2)	1.631(4)	1.805(2)	2.000(2)
N1–N2	1.322(2)	1.355(5)	1.349(2)	1.352(2)
N2–N3	1.307(2)	1.286(5)	1.286(3)	1.272(3)
N3–N4	1.338(2)	1.374(5)	1.366(3)	1.357(3)
N4–E	1.307(2)	1.664(3)	1.784(2)	1.975(2)
N1–E–N4	105.4(1)	88.2(2)	82.8(1)	77.01(7)
$T_{\text{Zers.}}$	-5	145	190	160

[a] Verknüpfung: N1-E-N4, R-N1-N2-N3-N4-LS, LS = GaCl₃ für P, As; B(C₆F₅)₃ für Sb, keine LS für N; R = Mes* für P-Sb und Phenyl für N.

Die B–N-Bindungslänge mit 1.598(3) Å ist im typischen Bereich von B(C₆F₅)₃-Addukten^[67] (z.B. 1.616(3) Å in CH₃CN · B(C₆F₅)₃).^[69] Die kurzen Sb–N- und N–N-Bindungslängen zusammen mit der Planarität sprechen für ein stark delokalisiertes 6π-Elektronensystem, was durch NBO-Rechnungen unterstützt wird.^[8] Entsprechend der NBO-Analyse sind erwartungsgemäß die Sb–N-Bindungen innerhalb des SbN₄-Rings stark polarisiert mit Partialladungen von +1.49 am Antimon, -0.57 und -0.71 e am N1 bzw. N4, während die Bindung zwischen den benachbarten N-Atomen des Ringes nahezu rein kovalent sind (q(N2) = -0.04, q(N3) = -0.01 e). Zum Vergleich wurden auch die Ladungen der adduktfreien Mes*N₄Sb-Spezies berechnet, die wiederum auf einen elektronenreicheren Sb-N-Heterocyclus (q(Sb) = +1.15, q(N1) = -0.53, q(N2) = -0.08, q(N3) = -0.07, q(N4) = -0.67 e) hinweisen. Der berechnete Ladungstransfer innerhalb des Lewis-Base/Säure-Adduktes **21** ist ziemlich groß mit 0.41 e (vgl. 0.14 e in Mes*N₄As · GaCl₃ und 0.15 e in Mes*N₄P · GaCl₃). Schaut man genauer auf die Ladungsumverteilung bei Komplexbildung, so stellt man fest, dass sich die positive Ladung am Sb-Atom deutlich erhöht, während die Ladungen der N-Atome nahezu unverändert bleiben ($\Delta q(\text{Sb}) = 0.34$, $\Delta q(\text{N1}) = -0.04$, $\Delta q(\text{N2}) = 0.04$, $\Delta q(\text{N3}) = 0.06$, $\Delta q(\text{N4}) = -0.04$ e). Daraus folgt, dass der Ladungstransfer hauptsächlich vom Sb-Atom ausgeht und 89% beträgt.

Alle hier vorgestellten Verbindungen **19N₃**, **20** und **21** können als Konstitutionsisomere hinsichtlich der Mes*N₄Sb-Formeleinheit aufgefasst werden. So gesehen stellt die Umwandlung des Azids **19N₃** in das Tetrazastibol **21** eine ungewöhnliche Isomerisierung dar, die durch die Wirkung der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ induziert wird. Zudem wird die Lewis-Säure am Ende der Reaktion zur Adduktbildung benötigt, wodurch der N₄Sb-Ring zusätzlich zwischen dem großen Arylrest und der sperrigen B(C₆F₅)₃-Einheit kinetisch geschützt ist. Das B(C₆F₅)₃-stabilisierte Tetrazastibol **21** kann als formales [3+2]-Cycloadditionsprodukt von [Mes*N₄Sb]⁺- und N₃⁻-Ionen aufgefasst werden. Das erste Tetrazastibol ähnelt aromatischen Kohlenwasserstoffen, die (4n+2) π-Elektronen besitzen und aus diesem Grund formal den Hückel-Regeln folgen.

Die verschiedenen Isomere **19N₃**, **20** und das Tetrazastibol Mes*N₄Sb wurden zusammen mit dem hypothetischen monomeren Iminostiban Mes*N=SbN₃ neben den bereits besprochenen NBO-Analysen auch thermodynamisch in Bezug auf die relativen Stabilitäten der einzelnen Spezies untersucht. Dazu sind sowohl die Spezies selbst, als auch die Adduktbildung mit B(C₆F₅)₃ berechnet worden, wobei diese ausschließlich für Mes*N₄Sb ein exothermer Prozess ist. Für alle Spezies außer Mes*N₄Sb wurde daher die Summe aus den berechneten Enthalpien für die Spezies selbst und B(C₆F₅)₃ als Referenzwert verwendet. Das Azastibanaphtalin **20** ist deutlich die thermodynamisch günstigste Spezies (Abbildung 4.5.5). Dies kann damit begründet werden, dass hier keine energiereichen Sb–N-Mehrfachbindungen, wie in Mes*N=SbN₃ und Mes*N₄Sb vorhanden sind und die sterische Abstoßung im Vergleich zu **19N₃** geringer ist. Das *cyclo*-Distibadiazan **19N₃** ist ca. 60 kJ/mol ungünstiger als **20**. Dieser Energieunterschied ist vor allem auf die hohe sterische Abstoßung zurückzuführen. Betrachtet man die Werte ohne Adduktbildung, so ist Mes*N=SbN₃ thermodynamisch leicht bevorzugt gegenüber Mes*N₄Sb. Dies kehrt sich mit der Adduktbildung dann deutlich zugunsten des Stibol-Addukts Mes*N₄Sb · B(C₆F₅)₃ (**21**) um. Allerdings ist dieses Addukt immer noch ca. 23 kJ/mol ungünstiger als die Summe der Enthalpien von **19N₃** und B(C₆F₅)₃. Dies steht im Widerspruch zum Experiment, da hier eine scheinbar thermodynamisch verbotene Reaktion abläuft. Allerdings ist aufgrund der im Kapitel Synthese geschilderten Erkenntnisse ersichtlich, dass **19N₃** in Lösung mit B(C₆F₅)₃ reagiert. Diese Reaktion wird anscheinend durch die Rechnung nicht korrekt beschrieben, was angesichts der möglichen Ionenbildung und möglicher starker Lösungsmiteleinflüsse sehr wahrscheinlich ist. Damit kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, über

welche Zwischenstufen der Mechanismus zur Bildung des Tetrazastibols führt. Klar wird aber, dass dem bei Zugabe von einem Äquivalent Boran zu **19N₃** entstehenden Komplex eine entscheidende Rolle bei der Bildung des Stibols zukommt.

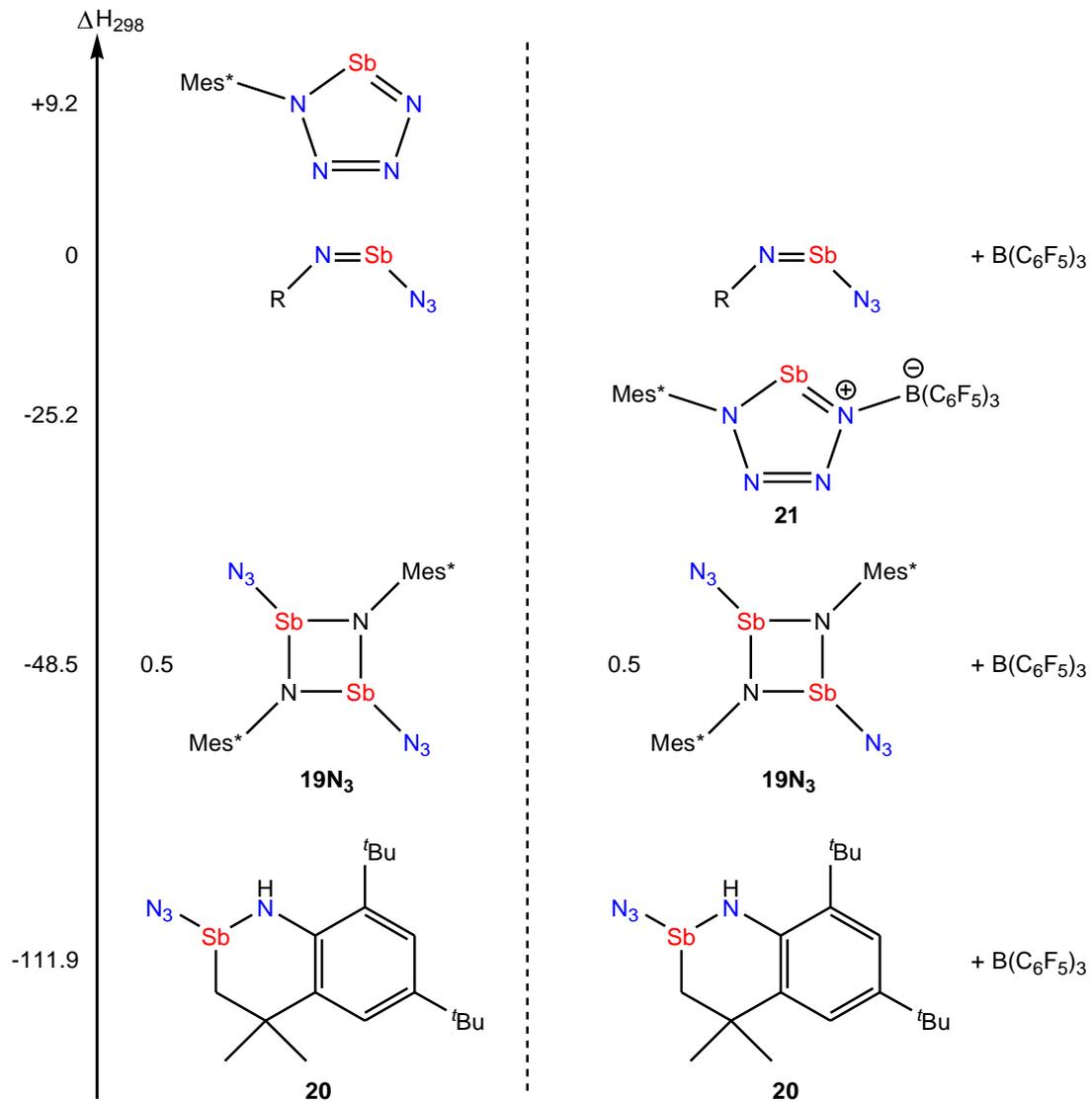
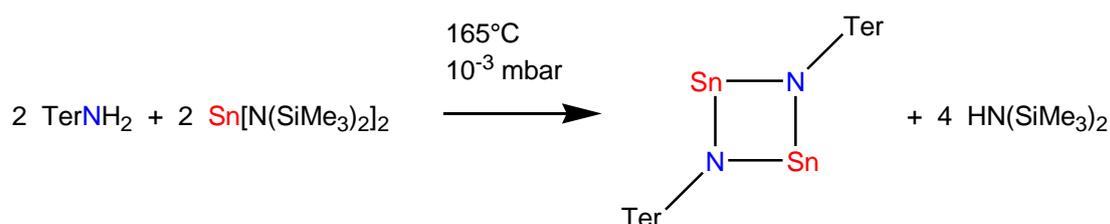


Abbildung 4.5.5: Enthalpien ΔH_{298} in kJ/mol relativ zu $\text{Mes}^*\text{N}=\text{SbN}_3$ für die verschiedenen Isomere $\text{Mes}^*\text{N}=\text{SbN}_3$, $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb}$, **19N₃** und **20**.

4.6 Synthese und Charakterisierung von Halogen-, Azid- und Triflat-substituierten 2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-dipnikta-2,4-diazanen [XSb(μ -N Ter)]₂ und [XBi(μ -N Ter)]₂

Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, ist es vor einiger Zeit gelungen, das erste 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dibisma-2,4-diazan als Terphenylderivat zu erhalten (Schema 3.1.8).^[31] In der Umsetzung von TerN(H)BiCl_2 mit DBU (= Diazabicycloundecen) konnte das Hauptprodukt $(\text{TerNH})_2\text{BiCl}$ durch fraktionierte Kristallisation vom gewünschten Produkt $[\text{ClBi}(\mu\text{-N Ter)]_2$ abgetrennt werden. Bei der Reaktion des analogen Antimonderivats TerN(H)SbCl_2 mit DBU konnte, wie auch bei $\text{Mes}^*\text{N(H)SbCl}_2$,^[32] lediglich die Bildung von $(\text{TerNH})_2\text{SbCl}$ detektiert werden. Aufgrund dieser Tatsache und der relativ niedrigen Ausbeute für die Bi-Verbindung (14%) musste hier ein alternativer Syntheseweg gefunden werden. Ein möglicher Ansatz ist eine Syntheseroute über eine Transmetallierung, da z.B. Veith *et al.* in einer ihrer Arbeiten über eine Substitution von Sn gegen PnCl (Pn = As, Sb, Bi) berichteten (siehe Schema 3.2.3).^[39a] Zusätzlich ist es der Gruppe um Power kürzlich gelungen ein *N*-Terphenyl-substituiertes *cyclo*-1,3-Distanna-2,4-diazan durch Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ mit TerNH_2 darzustellen (Schema 4.6.1).^[16]

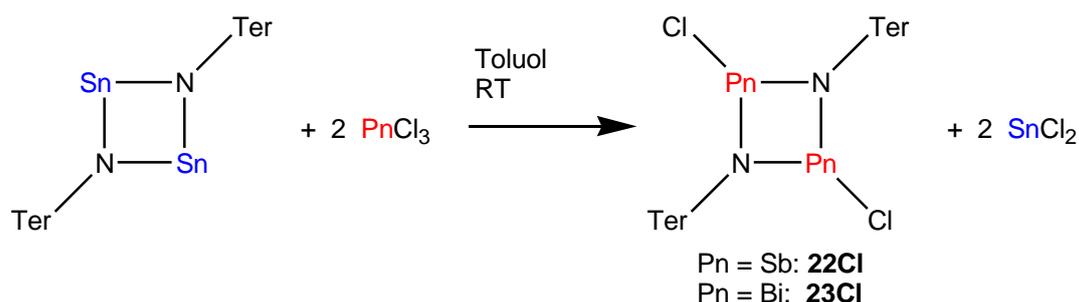


Schema 4.6.1: Darstellung von $[\text{Sn}(\mu\text{-N Ter)]_2$ nach Power *et al.*^[16]

4.6.1 Synthese der Halogen-, Azid- und Triflat-substituierten *cyclo*-1,3-Distiba-2,4-diazane [XSb(μ -N Ter)]₂ und *cyclo*-1,3-Dibisma-2,4-diazane [XBi(μ -N Ter)]₂

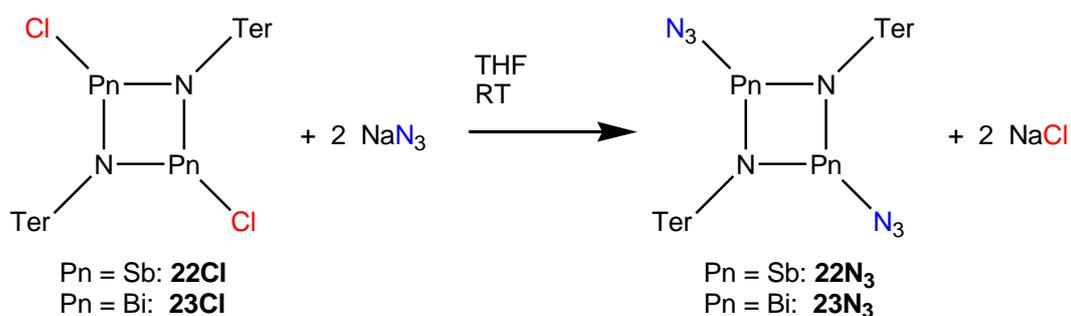
Die Synthese der *cyclo*-Dichlor-Distibadiazane sowie Dibismadiazane gelang wie erwartet in einer Transmetallierungsreaktion durch Umsetzung der Zinnverbindung mit den Element(III)-

Chloriden unter Eliminierung von SnCl_2 (Schema 4.6.2). Beide Reaktionen wurden in Toluol durchgeführt, wobei im Fall des Bi-Derivats aufgrund der sehr geringen Löslichkeit das BiCl_3 als Feststoff zugegeben wurde, während das SbCl_3 gelöst in Toluol zugetropft werden konnte. Die Verbindungen **22Cl** und **23Cl** wurden anschließend mit Dichlormethan extrahiert, fraktioniert kristallisiert und konnten in guten Ausbeuten (Sb: 79, Bi: 68%) isoliert werden.



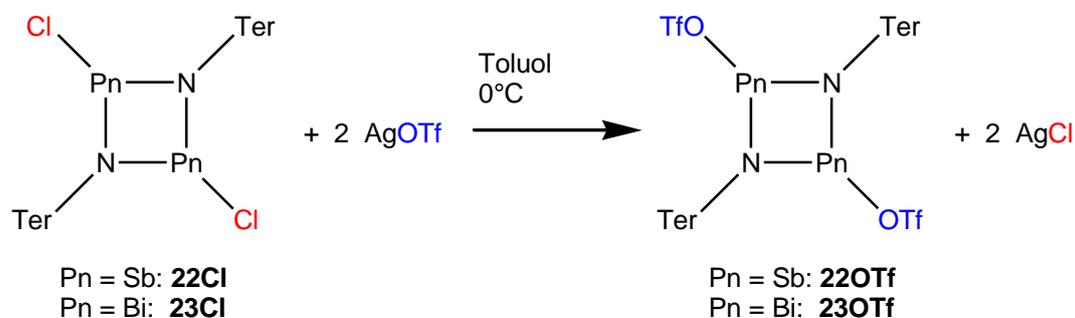
Schema 4.6.2: Darstellung von $[\text{ClPn}(\mu\text{-NTer})]_2$ (Pn = Sb, Bi).

Anschließend wurden die Azid- und Triflatderivate dargestellt. Die Azidverbindungen **22N₃** und **23N₃** konnten, analog zur Synthese von **19N₃** (Schema 4.5.2), durch Umsetzung der Chlorderivate mit NaN_3 in THF erhalten werden (Schema 4.6.3). Dazu wurden zu einer Lösung von **22Cl** bzw. **23Cl** in THF zwei Äquivalente NaN_3 als fein gepulverter Feststoff zugegeben, und die entstandene Suspension wurde für 24 Stunden gerührt. Danach wurde das THF im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und dann die Produkte **22N₃** und **23N₃** daraus kristallisiert.



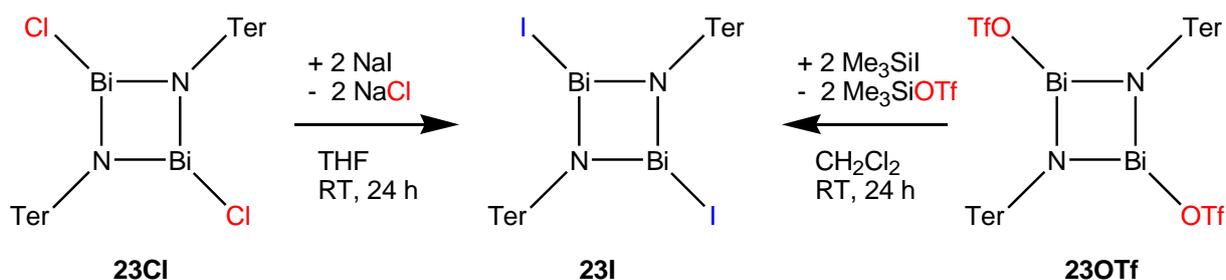
Schema 4.6.3: Darstellung von $[\text{N}_3\text{Pn}(\mu\text{-NTer})]_2$ (Pn = Sb, Bi).

Die Triflat-substituierten Verbindungen **22OTf** und **23OTf** konnten auf ähnlichem Weg in der Reaktion der Chlorverbindungen mit AgOTf in Toluol und anschließender Extraktion mit Dichlormethan erhalten werden (Schema 4.6.4).



Schema 4.6.4: Darstellung von $[\text{TfOPn}(\mu\text{-NTer})_2]$ (Pn = Sb, Bi).

Außerdem wurde noch das Iodderivat **23I** dargestellt. Dabei hat sich die in Schema 4.6.5 rechts dargestellte Route über die Umsetzung der Triflatverbindung **23OTf** mit Me_3SiI als die bessere erwiesen, da hier die Ausbeute höher (60% über zwei Stufen im Vergleich zu ca. 25%) und die Isolierung der Substanz wesentlich einfacher waren.



Schema 4.6.5: Darstellung von $[\text{IBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ **23I**.

4.6.2 Charakterisierung der Halogen-, Azid- und Triflat-substituierten *cyclo-1,3-Distiba-2,4-diazane* [XSb(μ -NTer)]₂ und *cyclo-1,3-Dibisma-2,4-diazane* [XBi(μ -NTer)]₂

Sämtliche Verbindungen besitzen sehr hohe Zersetzungspunkte von 236°C für **22N₃** bis hin zu 334°C für **22Cl**. Diese liegen damit deutlich höher, als die der analogen Mes*-Verbindungen **19X** (X = F, Cl, Br, I, N₃, OTf; siehe Kapitel 4.4.2), was auch schon bei den silylierten Aminostibanen **1** - **11** zu beobachten war (siehe Kapitel 4.2.2). Der Terphenylrest scheint thermisch deutlich stabiler zu sein und zusätzliche kinetische Stabilität zu verleihen.

Für die Azidspezies **22N₃** und **23N₃** findet man im IR-Spektrum Banden im Bereich von 2050 - 2000 cm⁻¹ (**22N₃**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2044$, **23N₃**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2013$; vgl. $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2022$ cm⁻¹ in [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂BiN₃)^[80] für die asymmetrischen Streckschwingungen. Die Sb–N-Streckschwingung wird bei $\nu(\text{SbN}_3) = 344$ cm⁻¹ im Raman-Spektrum gefunden. Diese Werte für **22N₃** sind im Vergleich zur Mes*-Spezies **19N₃** ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2055$, $\nu(\text{SbN}_3) = 380$ cm⁻¹, siehe Kapitel 4.5.2) geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Die Farbe der Verbindungen ändert sich von schwach gelb für **22Cl** und **23N₃** über orange für **22OTf** zu rot für **23N₃**, rotbraun für **23I** und dunkelbraun für **23OTf**. Die Bismutverbindungen sind dabei deutlich intensiver gefärbt.

Alle Verbindungen lösen sich mäßig in Aromaten und CH₂Cl₂ und sehr schlecht in Alkanen.

Molekülstruktur von 22Cl und 23I

[ClSb(μ -NTer)]₂ und [IBi(μ -NTer)]₂ kristallisieren isotyp zur bekannten^[31] Bi-Verbindung **22Cl** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildungen 4.6.1 und 4.6.2). Der zentrale viergliedrige Ring ist planar und die beiden Halogen-Substituenten stehen in *trans*-Position zueinander. Die Pn–N-Abstände betragen 2.051(2) bzw. 2.063(2) Å für Sb und 2.167(2) bzw. 2.173(2) Å für Bi, der Sb–Cl-Abstand 2.4321(4) Å und der Bi–I-Abstand 2.9061(5) Å. Diese Werte liegen im typischen Bereich für die entsprechenden Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–N}) = 2.11$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi–N}) = 2.20$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–Cl}) = 2.40$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi–I}) = 2.83$ Å).^[53] Die Stickstoffatome sind leicht pyramidalisiert, was dazu führt, dass die zentralen Phenylringe der Terphenylreste parallel zueinander verschoben

sind. Der zentrale viergliedrige Ring ist um etwa 10° gegenüber den C_6 -Ebenen verdreht. Die Bindungswinkel betragen, ähnlich wie bei $[\text{ClSb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ **19Cl**, für **22Cl** $\text{N-Sb-N}'$ $77.77(5)^\circ$ und $\text{Sb-N-Sb}'$ $102.35(5)^\circ$ sowie für **23I** $\text{N-Bi-N}'$ $76.58(5)^\circ$ und $\text{Bi-N-Bi}'$ $102.35(5)^\circ$. Weiterhin bestehen intramolekulare Pn-Aryl-Wechselwirkungen zu den *ortho*-ständigen Mes-Gruppen. Dabei liegen die Pn-Atome jeweils direkt über zwei C_3 -Fragmenten mit $\text{Pn}\cdots\text{C}$ -Abständen von 3.00 bis 3.40 Å (Abbildung 4.6.1). Zwischen den einzelnen Molekülen bestehen keine signifikanten Wechselwirkungen. Für **23I** wurde zusätzlich ein CH_2Cl_2 -Solvat erhalten, dessen strukturelle Merkmale denen der solvatfreien Struktur gleichen (Bi-N 2.162(3), $\text{Bi-N}'$ 2.171(3), Bi-I 2.9209(4) Å, $\text{N-Bi-N}'$ $76.4(2)$, $\text{Bi-N-Bi}'$ $103.6(2)^\circ$).

Molekülstruktur von **22N₃** und **23N₃**

$[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$ und $[\text{N}_3\text{Bi}(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$ kristallisieren isotyp zu den Chlorverbindungen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Abbildung 4.6.2). Die Sb-N -Abstände (2.066(2)/2.067(2) Å) sowie die Bi-N -Abstände (2.177(2)/2.183(2) Å) unterscheiden sich ebenfalls kaum von denen der entsprechenden Chloride **22Cl** und **23Cl**. Die Bindungen zu den Azid-N-Atomen sind vergleichsweise lang mit 2.161(2) Å (Sb-N_2) und 2.375(3) Å (Bi-N_2) ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb-N}) = 2.11$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.20$ Å),^[53] was mit einer stark ionischen Bindung begründet werden kann. Im Gegensatz zu **19N₃** wird hier für die Azidgruppe eine *endo*-Konfiguration gefunden, die auch schon im *tert.*-Butyl-Derivat $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$ beobachtet wurde.^[30b] Der Abstand zum endständigen Azid-N-Atom beträgt dabei für **22N₃** 3.408(2) Å ($\text{Sb}\cdots\text{N}_4$) und für **23N₃** nur noch 3.163(4) Å ($\text{Bi}\cdots\text{N}_4$) ($\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Sb-N}) = 3.80$, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Bi-N}) = 4.00$ Å; Abbildung 4.6.4). Dies zeigt den stark ionischen Charakter der Bindung zur Azidgruppe. Der zentrale viergliedrige Ring ist nur noch sehr leicht gegenüber den zentralen Phenylringen der Terphenylreste verdreht. Es gibt keine starken intermolekularen Wechselwirkungen.

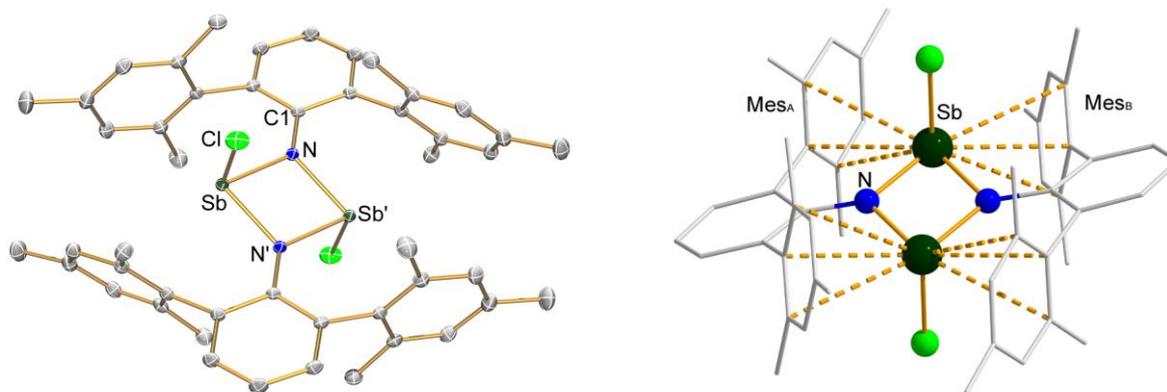


Abbildung 4.6.1: Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22Cl** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel siehe Tabelle 4.6.1. Rechts: Darstellung der intramolekularen Wechselwirkungen in **22Cl** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Sb...Mes_A: Sb1...C7 3.013(2), Sb1...C8 3.325(2), Sb1...C12 3.258(2); Sb...Mes_B: Sb1...C16' 3.025(2), Sb1...C17' 3.346(2), Sb1...C21' 3.371(2).

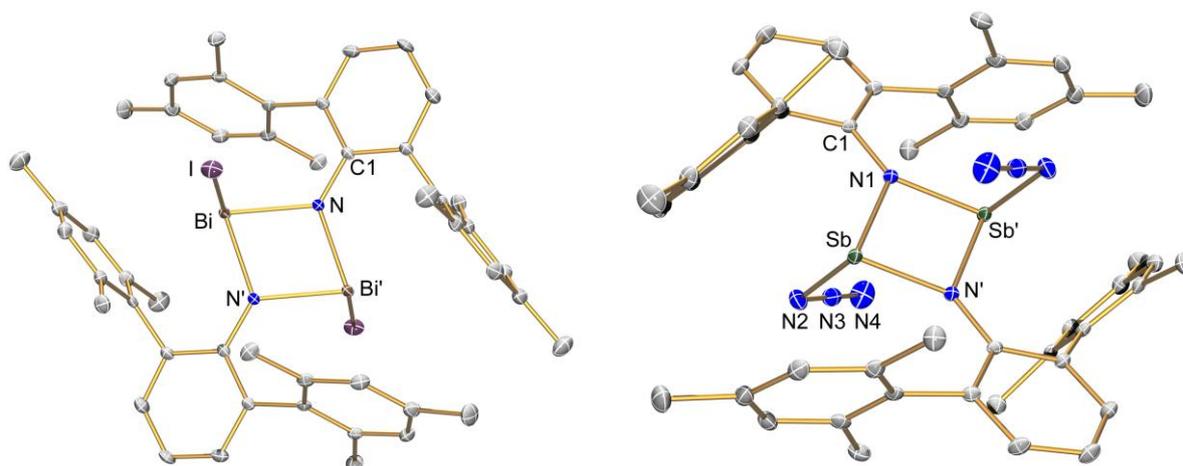


Abbildung 4.6.2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **23I** (links) und **22N₃** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel siehe Tabelle 4.6.1.

Molekülstruktur von **22OTf** und **23OTf**

[TfOSb(μ-NTer)]₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle und [TfOBi(μ-NTer)]₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 4.6.3). Die Sb–N- (2.044(1) und 2.047(2) Å) sowie die Bi–N-Abstände (2.144(3) und 2.163(4) Å) sind leicht verkürzt im Vergleich zu den Chlor- und Azidderivaten **22/23Cl** und **22/23N₃**. Der Trend hin zu einer ionischen Pn–X-

Bindung (X = Cl, I, N₃, OTf) setzt sich hier fort. Beide Triflatgruppen überbrücken jeweils den zentralen Ring (Abbildung 4.6.4) und die Bindungen zu den Sauerstoffatomen sind mit 2.302(2) und 2.662(2) Å (Sb) und 2.513(3) und 2.566(4) Å (Bi) signifikant länger als die Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{O}) = 2.07 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi}-\text{O}) = 2.16 \text{ \AA}$).^[53] Das kann auf die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit den antibindenden Pn–O_{Triflat}-Orbitalen sowie auf eine stark ionische Bindung zurückgeführt werden. Der Trend hin zu ionischen Bindungen äußert sich auch in einem Ansteigen des N–Pn–N'- und einer Abnahme des Pn–N–Pn'-Bindungswinkels im zentralen viergliedrigen Ring (siehe Tabelle 4.6.1). Man kann schon fast von einem Ionenpaar sprechen, wobei das formal zweifach positive [Pn(μ-Nter)]₂-Fragment von zwei Triflat-Ionen komplexiert wird.

Tabelle 4.6.1: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **22X** und **23Y** (X = Cl, N₃, OTf; Y = I, N₃, OTf). Pn–X2 entspricht für N₃-Derivate Pn...N4 und für OTf-Derivate Pn...O3 (siehe Abbildung 4.6.4).

	22Cl	22N₃	22OTf	23I	23N₃	23OTf
Pn–X1	2.4321(4)	2.161(2)	2.302(2)	2.9061(5)	2.375(3)	2.513(3)
Pn–X2	–	3.408(2)	2.662(2)	–	3.163(4)	2.566(4)
Pn–N	2.051(2)	2.066(2)	2.044(1)	2.167(2)	2.177(2)	2.144(3)
Pn–N'	2.063(2)	2.068(2)	2.047(2)	2.173(2)	2.183(2)	2.164(4)
C–N	1.405(2)	1.407(2)	1.413(2)	1.399(4)	1.403(3)	1.401(5)
Pn...Pn'	3.202(2)	3.2181(2)	3.1521(3)	3.407(1)	3.4009(4)	3.3188(4)
N–Pn–N'	77.77(5)	77.77(7)	79.19(4)	76.6(1)	77.5(1)	79.2(2)
Pn–N–Pn'	102.23(5)	102.23(7)	100.81(4)	103.4(1)	102.5(1)	100.8(2)
X–Pn–N	93.43(4)	91.24(6)	85.92(4)	92.9(1)	87.0(1)	82.7(2)
X–Pn–N'	96.74(4)	94.56(6)	88.27(4)	96.9(1)	89.9(1)	83.5(2)
C–N–Pn	125.8(1)	125.6(2)	128.0(1)	124.5(2)	125.6(2)	126.5(3)
C–N–Pn'	130.5(1)	128.7(2)	128.7(1)	129.7(2)	127.8(2)	126.7(3)

Für **23OTf** wurde zusätzlich ein CH_2Cl_2 - und ein Benzol-Solvat mit ähnlichen strukturellen Merkmalen erhalten (**23OTf** · CH_2Cl_2 : Bi–N 2.155(5), Bi–N' 2.153(5), Bi–O1 2.544(5), Bi–O3' 2.549(5), N–Bi–N' 78.6(2), Bi–N–Bi' 101.4(2), **23OTf** · Benzol: Bi–N 2.154(2), Bi–N' 2.159(2), Bi–O1 2.513(2), Bi–O3' 2.515(2) Å, N–Bi–N' 79.26(7), Bi–N–Bi' 100.75(7)°).

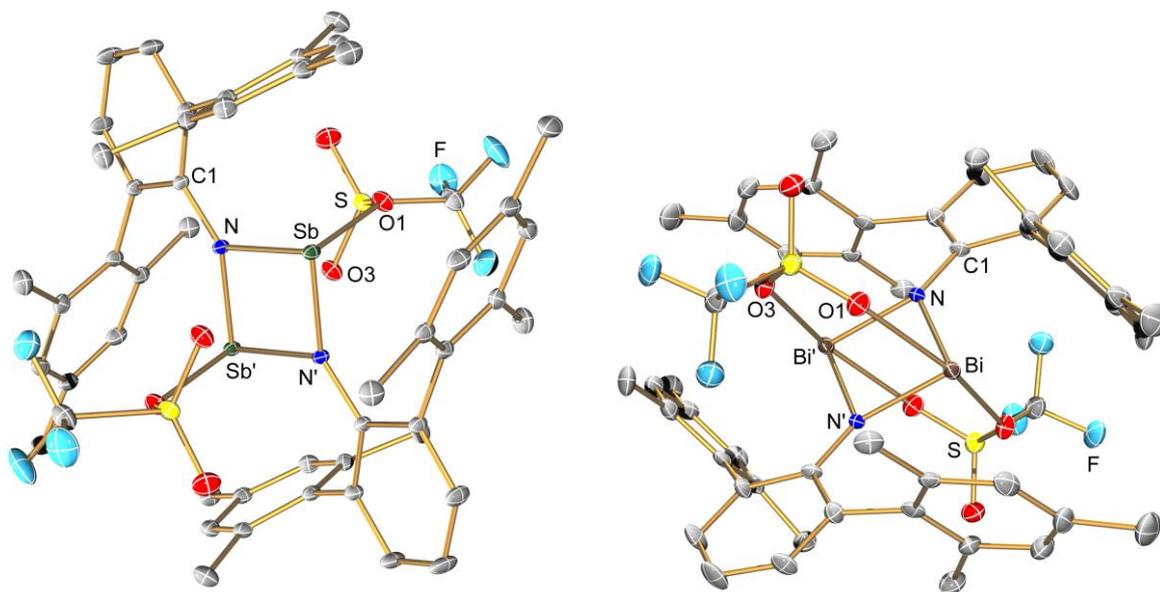


Abbildung 4.6.3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22OTf** (links) und **23OTf** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel siehe Tabelle 4.6.1.

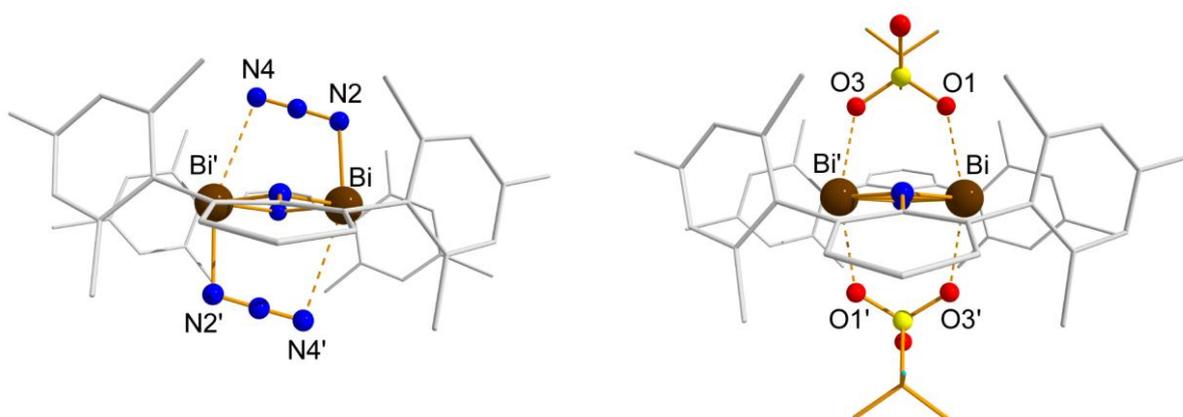


Abbildung 4.6.4: Darstellung der intramolekularen Wechselwirkungen in **23N₃** (links) und **23OTf** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Atomabstände siehe Tabelle 4.6.1.

NBO-Analysen^[8] der Molekülstrukturen im Kristall zeigen, dass die Ladungen (siehe Tabelle 4.6.2) am Pniktogen vom Chlor- über das Azid- zum Triflatderivat um jeweils ca. 0.1 e ansteigen. Die ist in allen Fällen hauptsächlich auf einen Ladungstransfer zum Anion zurückzuführen. Für das Amino-N-Atom im Ring steigt die negative Ladung in der gleichen Reihenfolge nur geringfügig an, und auch am Terphenylrest werden nur kleine Änderungen beobachtet. Vom Antimon zum Bismut steigt die Ladung in allen Spezies um ca. 0.1 e.

Tabelle 4.6.2: NBO-Partialladungen für jeweils ein Atom bzw. eine Gruppe in e für **22X** und **23X** (X = Cl, N₃, OTf; 22: Pn = Sb; 23: Pn = Bi).

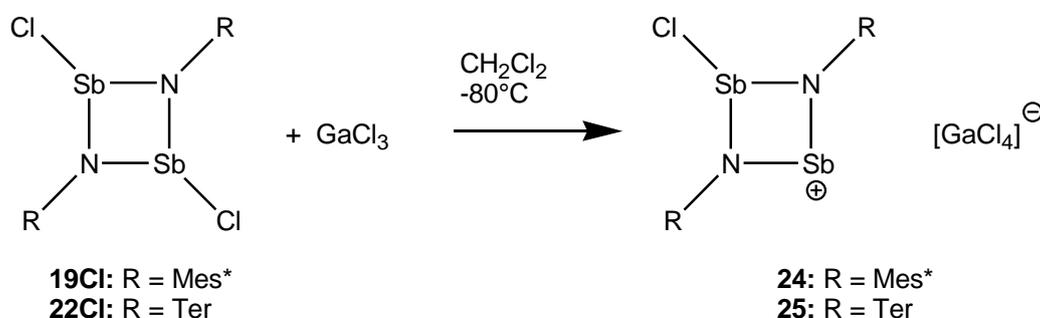
	22Cl	22N₃	22OTf	23Cl^[31]	23N₃	23OTf
Pn	1.613	1.698	1.814	1.715	1.792	1.920
N	-1.218	-1.214	-1.251	-1.233	-1.246	-1.300
Ter	0.134	0.134	0.165	0.107	0.118	0.127
X	-0.529	-0.618	-0.729	-0.589	-0.663	-0.747

4.7 Synthese und Charakterisierung von cyclischen Distibadiazenium- und Dibismadiazenium-Kationen

Die gängigsten Methoden zur Generierung von Kationen aus den hier vorgestellten Verbindungen **19X**, **22X** und **23X** sind die Umsetzung der Verbindung mit einer starken Lewis-Säure als X^- -Akzeptor oder die Umsetzung mit einem Silber-Salz eines schwach koordinierenden Anions. Es kommen generell nur chemisch sehr robuste Systeme in Frage, da die entstehenden Kationen sehr reaktiv sind. Als Lewis-Säuren sind neben vielen anderen z.B. GaCl_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder auch SbCl_5 denkbar. Als schwach koordinierende Anionen kommen z.B. $[\text{SbF}_6]^-$, perfluorierte Alkoxyaluminate $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ oder auch Borate wie $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in Frage. Dabei hat sich in einem anderen Projekt in unserer Arbeitsgruppe gezeigt, dass das Hexafluor-*iso*-propoxy-Derivat der Alkoxyaluminate gegenüber dem homologen *cyclo*-Diphosphadiazenium-Kation nicht stabil ist.^[81]

4.7.1 Synthese der cyclischen Distibadiazenium- und Dibismadiazenium-Kationen

Die Umsetzung von $[\text{ClSb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ (**19Cl**) und $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**22Cl**) in Dichlormethan bei -80°C führte in guten Ausbeuten (**19Cl**: 73, **22Cl**: 60%) zum entsprechenden *cyclo*-Distibadiazenium-Kation $[\text{ClSb}(\mu\text{-NMes}^*)_2\text{Sb}][\text{GaCl}_4]$ (**24**) und $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2\text{Sb}][\text{GaCl}_4]$ (**25**) (Schema 4.7.1).



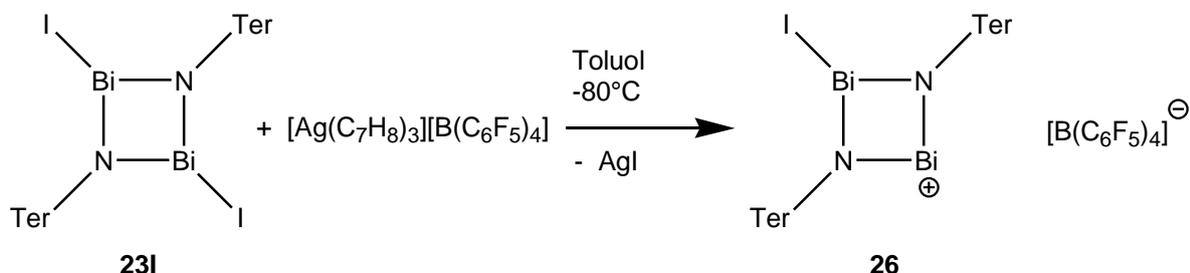
Schema 4.7.1: Darstellung der Mes*- (**24**) und Ter-substituierten (**25**) *cyclo*-Distibadiazenium-Kationen als $[\text{GaCl}_4]^-$ -Salze.

Nach der langsamen Zugabe des GaCl_3 bei -80°C wurde die Lösung über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert, anschließend eingengt und bei -25°C stehen gelassen. Dies führte zur Abscheidung dunkelvioletter (**24**) bzw. schwarzer (**25**) Kristalle. Aus weiteren Umsetzungen von **19Cl** mit anderen Lewis-Säuren wie InCl_3 , SbCl_5 und SbF_5 sowie den Silbersalzen $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$, $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnten keine Kationen isoliert werden, da sich das Produkt entweder zu schnell zersetzt oder keine Reaktion (bei InCl_3) stattfand. In den meisten Fällen wurde anfangs zwar eine dunkelviolett-Färbung der Lösung wie bei der Synthese von **24** beobachtet, allerdings gelang es nicht Kristalle zu erhalten. Die Verbindungen zersetzten sich innerhalb weniger Minuten bis Stunden, was an einer Entfärbung der Lösungen zu erkennen war.

Die Umsetzung der Azidderivate **19N₃** und **22N₃** mit GaCl_3 führte, wie schon im Kapitel 4.5 für **19N₃** beschrieben (Schema 4.5.3), in einer Azid/Chlor-Austauschreaktion zum jeweiligen Chlorderivat **19Cl** bzw. **22Cl**. Die Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ anstatt GaCl_3 führte in Lösung zur Bildung des Kations. Dies lässt sich durch Vergleich der jeweiligen NMR-Spektren sowie der starken Färbung der Lösung erkennen (siehe auch Kapitel 4.5). Allerdings kristallisierte beim Einengen der Lösung in beiden Fällen nur das Edukt **19N₃** bzw. **22N₃** oder bei großem Überschuss das Boran aus. Während sich in der Reaktion von **19N₃** durch Isomerisierung langsam das Tetrazastibol $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**21**) bildete (Schema 4.5.4), wurde für **22N₃** lediglich eine langsame Zersetzung beobachtet.

Die Synthese des Bi-Kations gestaltete sich deutlich schwieriger. So führte die Reaktion von **23Cl** mit GaCl_3 zu einer dunkelbraunen Lösung, aus der es nicht möglich war, ein Produkt zu isolieren. Es erfolgte eine Zersetzung nach wenigen Tagen, wobei ein lilafarbenes Zersetzungsprodukt entsteht, das nicht identifiziert werden konnte. Die Reaktionen mit SbCl_5 und $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ verliefen ähnlich, und bei der Umsetzung mit den Silberboraten $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde keine oder nur eine sehr langsame Reaktion beobachtet. Um diese Reaktion zu beschleunigen, wurde die Iodverbindung **23I** dargestellt und mit $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt (Schema 4.7.2). Die Reaktion wurde in Toluol bei -80°C durchgeführt, wobei das gelöste Silbersalz zum *cyclo*-Dibismadiazan zugegeben und eine sofortige Reaktion beobachtet wurde. Nach dem Auftauen der Suspension erhält man eine blass rosafarbene Lösung und ein schwarzes Präzipitat. Die Lösung konnte auf einfache Weise mit einer Spritze entfernt werden und anschließend wurde der Niederschlag mit

Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Einengen und Stehenlassen der Lösung bei -25°C führte zur Abscheidung von $[\text{Bi}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{Bi}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**26**) in Form schwarzer Kristalle mit einer Ausbeute von 44%.



Schema 4.7.2: Darstellung des Ter-substituierten *cyclo*-Dibismadiazonium-Kations als $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{-}$ -Salz (**26**).

4.7.2 Charakterisierung der cyclischen Distibadiazonium- und Dibismadiazonium-Kationen

Die Verbindungen **24** - **26** sind deutlich reaktiver als die entsprechenden Edukte **19Cl**, **22Cl** und **23I**. So wird selbst bei tiefen Temperaturen unter Argon-Atmosphäre eine langsame Zersetzung beobachtet, wodurch nur eine Lagerung über wenige Wochen möglich ist. Die Zersetzungspunkte liegen mit 128°C (**24**) über 191°C (**26**) bis zu 295°C (**25**) allerdings erstaunlich hoch. An Luft oder in Gegenwart von starken Donoren erfolgt eine sofortige Zersetzung. Als Lösungsmittel kommen fast nur halogenierte Alkane wie Dichlormethan in Frage, da die Verbindungen in Alkanen, Aromaten und Acetonitril praktisch unlöslich sind und andere polare Lösungsmittel zur Zersetzung führen.

Alle Verbindungen zeigen eine intensive Färbung, wobei **24** in Lösung und im Festkörper dunkelviolett, **25** in Lösung eher dunkelgrün und **26** in Lösung dunkelbraun erscheint. Die Kristalle von **25** und **26** sind dagegen „nur“ schwarz und zeigen keine durchscheinende Farbe.

Molekülstruktur von **24** · CH₂Cl₂

[ClSb(μ-NMes*)₂Sb][GaCl₄] · CH₂Cl₂ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit jeweils vier Molekülanionen, -kationen und Dichlormethan pro Elementarzelle und je einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei eine Spiegelebene längs durch alle Moleküle geht (Abbildung 4.7.1). Die Spiegelebene schneidet dabei im Kation die N-Atome und das dreifach koordinierte Antimonatom Sb₂. Der zentrale viergliedrige Ring ist hier nicht mehr planar (Diederwinkel 6.5°), was dazu führt, dass Sb₁ nicht mehr in der Spiegelebene liegt und somit zwei Lagen hat. Dies gilt natürlich auch für die aus der Spiegelebene herausragenden Cl-Atome Cl₁ und Cl₂. Die weiteren Atome des Anions Ga, Cl₃ und Cl₄ sowie das Dichlormethan-Molekül (C₂₅, Cl₅ und Cl₆) liegen in der Spiegelebene. Das zweifach koordinierte Sb-Zentrum Sb₁ ist vom [GaCl₄]⁻-Anion überkappt, wobei es drei Sb···Cl-Kontakte (3.524(2), 3.602(2) und 3.729(2) Å) gibt (Abbildung 4.7.2). Das dreifach koordinierte Sb₂-Atom besitzt zusätzlich je einen Sb···Cl-Kontakt zum Anion (3.432(2) Å) und zum Dichlormethan (3.492(3) Å). Die Sb–N-Abstände im Ring sind für Sb₁ mit 1.978(4) und 1.997(4) Å (vgl. Sb–N 1.99(2) und 2.00(2) Å in [Me₂Si(μ-N^tBu)₂Sb][AlCl₄])^[39b] signifikant verkürzt gegenüber denen von Sb₂ (2.059(4) bzw. 2.071(4) Å). Dies deutet auf eine zusätzliche π-Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem leeren p-Orbital von Sb₁ hin. Die Bindungswinkel im Ring betragen 80.6(2)° für Sb₁, 77.0(2)° für Sb₂, 100.3(2)° für N₁ und 101.4(2)° für N₂ und liegen damit im gleichen Bereich wie die der entsprechenden Neutralverbindung **19Cl**. Der Sb₂–Cl₁-Abstand ist mit nur 2.263(2) Å sehr kurz. Eine geringe Verkürzung war hier zu erwarten; dieser Wert ist aber doch recht unwahrscheinlich. Insgesamt sind die Strukturdaten in diesem Fall nicht sehr belastbar, da das Kation auf einer Spiegelebene kristallisiert, obwohl es nicht spiegelsymmetrisch ist. Zusätzlich sind die *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppen und das Dichlormethanmolekül fehlgeordnet.

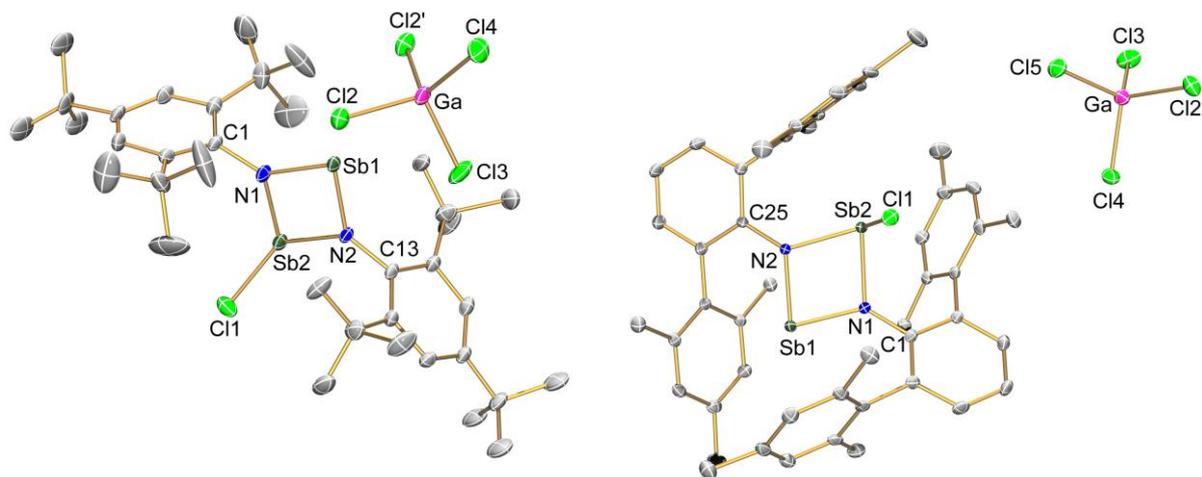


Abbildung 4.7.1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **24** (links) und **25** (rechts) im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel siehe Tabelle 4.7.1.

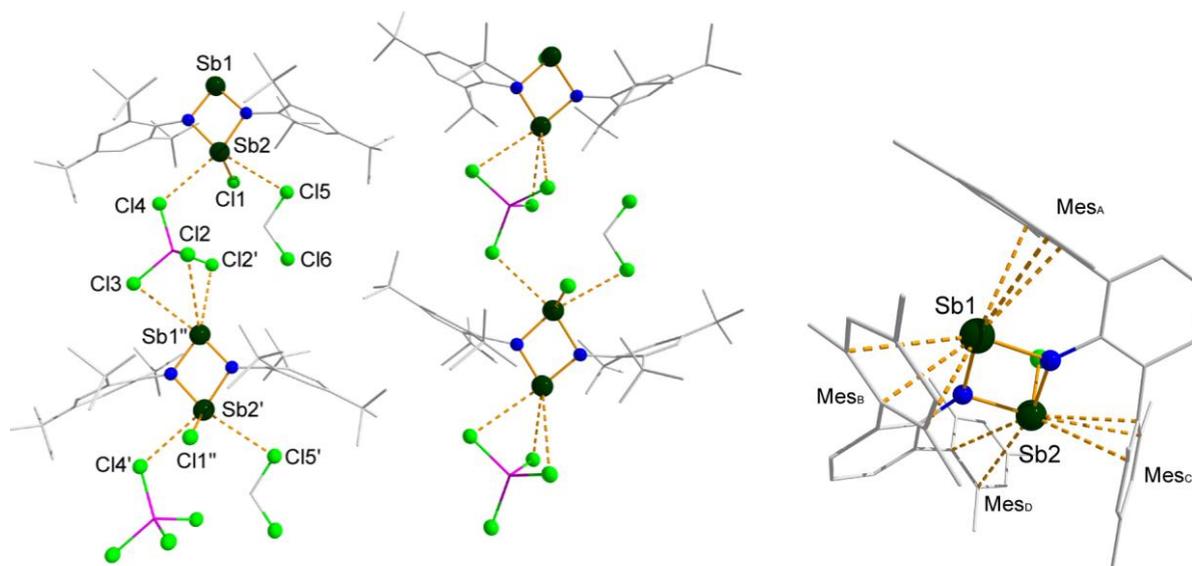


Abbildung 4.7.2: Darstellung der intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen in **24** (links) und **25** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: **24**: Sb1''...Cl2 3.524(2), Sb1''...Cl2' 3.729(2), Sb1''...Cl3 3.602(2), Sb2...Cl4 3.432(2), Sb2...Cl5 3.492(3). **25**: Sb1...Mes_A: Sb1...C7 2.923(4), Sb1...C8 3.095(4), Sb1...C12 3.146(4); Sb1...Mes_B: Sb1...C31 2.827(4), Sb1...C32 2.946(4), Sb1...C36 3.166(3); Sb2...Mes_C: Sb2...C13 2.919(4), Sb2...C14 3.164(3), Sb2...C18 3.172(3); Sb2...Mes_D: Sb2...C37 3.065(4), Sb2...C42 3.257(4).

Molekülstruktur von **25**

[ClSb(μ -NTer)₂Sb][GaCl₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Anionen und Kationen pro Elementarzelle (Abbildung 4.7.1). Hier sind Anion und Kation stärker separiert als in **24** und der kürzeste Sb \cdots Cl-Kontakt beträgt 4.42 Å. Allerdings sind hier die Sb \cdots C_{Aryl}-Abstände gegenüber denen im Edukt **22Cl** verkürzt. Für das zweifach koordinierte Sb1 werden zwei η^3 -Koordinationen und für das dreifach koordinierte Sb2 eine η^3 - und eine η^2 -Koordinations mit Sb \cdots C_{Aryl}-Abständen von 2.82 bis 3.26 Å gefunden (Abbildung 4.7.2). Der zentrale viergliedrige Ring ist nahezu planar (N1–Sb1–N2–Sb2 2.3°). Die Sb–N-Abstände im Ring sind für Sb1 mit 1.996(2) und 2.024(2) Å wie in **24** signifikant verkürzt gegenüber denen von Sb2 mit 2.071(2) bzw. 2.115(2) Å. Dies ist kann auch hier als Indiz für eine zusätzliche π -Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem leeren p-Orbital von Sb1 gewertet werden. Die Bindungswinkel im Ring sind hier am Antimon etwas kleiner als im Mes*-Derivat **24** (N1–Sb1–N2 78.8(1), N1–Sb2–N2 75.2(1)°), während am Stickstoff (Sb1–N1–Sb2 102.7(1)°, Sb1–N2–Sb2 103.2(1)°) etwas größere Winkel gefunden werden. Der Sb2–Cl1-Abstand ist mit 2.365(1) Å im Gegensatz zu dem in **24** gefundenen im normalen Einfachbindungsbereich und nur leicht verkürzt gegenüber der Neutralverbindung **22Cl**.

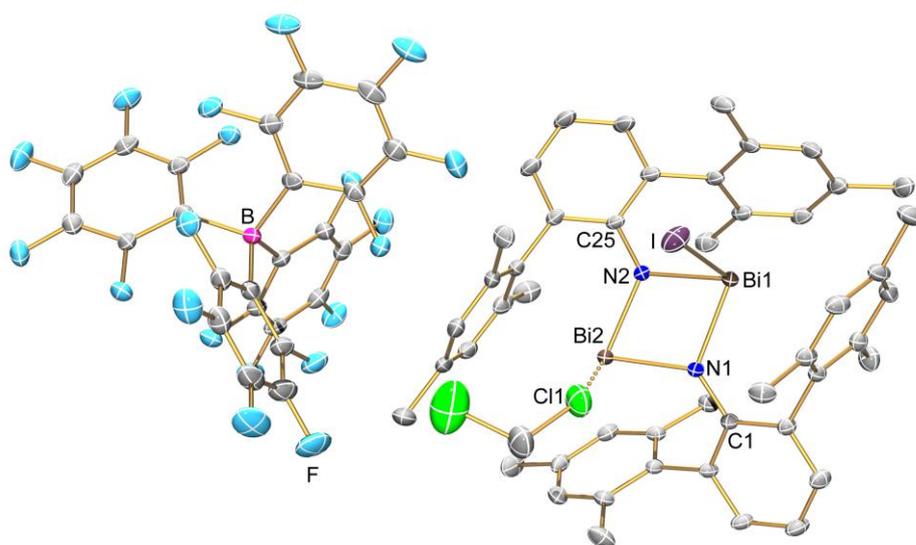


Abbildung 4.7.3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **26** im Kristall (H-Atome weggelassen). Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel siehe Tabelle 4.7.1.

Molekülstruktur von **26** · CH₂Cl₂

[IBi(μ-NTer)₂Bi][B(C₆F₅)₄] · CH₂Cl₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit jeweils zwei Anionen und Kationen sowie sechs Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle (Abbildung 4.7.3). Anion und Kation sind separiert voneinander, allerdings hat das zweifach koordinierte Bismutatombi2 einen Bi···Cl_{CH₂Cl₂}-Kontakt mit 3.260(6) Å. Alle Dichlormethanmoleküle sind jeweils dreifach fehlgeordnet. Der zentrale viergliedrige Ring ist in diesen Fall deutlich gewinkelt entlang der Bi–Bi-Achse (Diederwinkel: N2–Bi2–N1–Bi1 11.0(2)°). Die Bi–N-Abstände im Ring sind für das zweifach koordinierte Atom Bi2 mit 2.116(3) und 2.155(3) Å (vgl. Bi–N 2.08(1) und 2.09(1) Å in [Me₂Si(μ-N^tBu)₂Bi][AlCl₄])^[39b] ähnlich wie in den Sb-Verbindungen **24** und **25** signifikant verkürzt gegenüber denen des dreifach koordinierten Atoms Bi1 mit 2.197(3) bzw. 2.239(3) Å. Dies ist wieder ein Indiz für eine zusätzliche π-Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem leeren p-Orbital von Bi2. Die Bindungswinkel im Ring sind hier nochmals kleiner als am Antimon in **25** (N2–Bi2–N1 77.4(2), N2–Bi1–N1 74.0(2)°) während sie am Stickstoff kaum verändert bleiben (Bi2–N1–Bi1 103.4(2)°, Bi2–N2–Bi1 103.3(1)°). Der Bi1–I-Abstand ist mit 2.8580(4) Å im normalen Einfachbindungsbereich und leicht verkürzt im Vergleich zu **23i**.

Ein Vergleich der Daten mit den zu [ClSb(μ-NTer)₂Sb][GaCl₄] (**25**) analogen Phosphor- und Arsenverbindungen (Tabelle 4.7.1) zeigt einige interessante Trends. Die Pniktogen-Stickstoff-Bindungslänge nimmt erwartungsgemäß vom Phosphor zum Bismut zu, wobei die Werte für das zweifach koordinierte Atom jeweils zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Dies zeigt die Stabilisierung der positiven Ladung durch die beiden Stickstoffatome an.

Die Pniktogen-Halogen-Bindungen sind ebenfalls leicht verkürzt. Der N–Pn–N-Bindungswinkel ist für das zweifach koordinierte Pn-Atom in allen Fällen etwas größer und nimmt generell vom Phosphor zum Bismut ab. Dies kann mit einer starken Zunahme des ionischen Charakters der Pn–N-Bindung und begründet werden. Die Zunahme der Ladung auf den N-Atomen äußert sich auch in einer Abnahme der C_{ArYL}–N-Bindungslänge vom P über As zu Sb und Bi, was für eine stärkere π-Wechselwirkung zwischen dem zentralen Phenylring der Terphenylrests und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom spricht.

Tabelle 4.7.1: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von *cyclo*-Dipniktadiazenium-Kationen. Pn1 ist immer das zweifach koordinierte Pniktogenatom.

	25P^[27]	25As^[45]	24	25	26
Pn1–N1	1.614(2)	1.799(2)	1.978(4)	1.996(2)	2.116(3)
Pn1–N2	1.736(2)	1.828(2)	1.997(4)	2.024(2)	2.155(4)
Pn2–N1	1.664(2)	1.901(2)	2.059(4)	2.071(2)	2.197(3)
Pn2–N2	1.813(2)	1.927(2)	2.071(4)	2.115(2)	2.239(3)
Pn2–X	1.986(2)	2.182(1)	2.263(2)	2.365(1)	2.8580(4)
C1–N1	1.435(2)	1.417(3)	1.442(6)	1.405(3)	1.401(4)
C25–N2	1.435(2)	1.419(3)	1.445(6) ^[a]	1.399(3)	1.402(4)
Pn1…Pn2	2.555(2)	2.872(2)	3.124(1)	3.2100(3)	3.4155(3)
N1–Pn1–N2	85.0(2)	81.8(1)	80.6(2)	78.8(1)	77.4(2)
N1–Pn2–N2	81.2(2)	76.7(1)	77.0(2)	75.2(1)	74.0(2)
Pn1–N1–Pn2	96.3(1)	100.8(1)	100.3(2)	102.7(1)	103.4(2)
Pn1–N2–Pn2	97.4(1)	100.8(1)	101.3(2)	103.2(1)	103.3(2)
N1–Pn2–X	101.2(1)	91.9(1)	106.6(1)	87.9(1)	100.1(1)
N2–Pn2–X	107.2(1)	101.2(1)	107.5(1)	99.3(1)	89.3(1)
C1–N1–Pn1	136.9(2)	132.7(2)	136.5(3)	131.4(2)	127.9(2)
C1–N1–Pn2	124.7(2)	124.9(2)	122.8(3)	123.9(2)	126.9(2)
C25–N2–Pn1	133.5(2)	128.2(2)	133.0(3) ^[a]	127.6(2)	125.4(2)
C25–N2–Pn2	126.5(2)	125.1(2)	125.2(3) ^[a]	124.9(2)	129.8(3)

[a] Abstände bzw. Winkel zu C13 anstatt C25 wurden verwendet, da hier Mes^{*}-Reste vorhanden sind.

Da die Terphenylderivate nur relativ schwache intermolekulare Wechselwirkungen zeigen, eignen sie sich gut für quantenchemische Untersuchungen. Daher wurden Strukturoptimierungen, Frequenzrechnungen und NBO-Analysen^[8] für sämtliche Terphenyl-substituierten *cyclo*-Dipniktadiazane des Typs [ClPn(μ -NTer)]₂ (Pn = P, As, Sb, Bi) sowie der entsprechenden Kationen [ClPn(μ -NTer)₂Pn]⁺ durchgeführt. Dabei war besonders die Frage interessant, wie genau die positive Ladung stabilisiert wird. Die Ladungsverteilung in den Verbindungen ist in Tabelle 4.7.2 mit Hilfe der berechneten Partialladungen dargestellt.

Interessanterweise wird dabei der Großteil der positiven Ladung auf die beiden Terphenylreste übertragen und die Ladung auf den zweifach koordinierten Pn-Atomen nimmt für P, Sb und Bi sogar ab. Dies spricht für einen π -Ladungstransfer vom Aromaten über den Stickstoff zum Pniktogen. Beim Arsen gibt es hier eine leichte Abweichung und die positive Ladung wird im Vergleich zum Phosphor weniger gut durch die π -Wechselwirkung kompensiert.

Tabelle 4.7.2: NBO-Partialladungen in e für die optimierten Strukturen der *cyclo*-Dipniktadiazane des Typs $[\text{ClPn}(\mu\text{-NTer})_2]_2$ sowie der entsprechenden Kationen $[\text{ClPn}(\mu\text{-NTer})_2\text{Pn}]^+$. Pn1 ist immer das zweifach koordinierte Pn-Atom (Pn = P, As, Sb, Bi).

	P	P⁺	As	As⁺	Sb	Sb⁺	Bi	Bi⁺
Pn1	1.298	1.257	1.433	1.447	1.617	1.593	1.690	1.578
Pn2	1.298	1.358	1.433	1.398	1.617	1.604	1.690	1.716
N1	-1.099	-1.040	-1.132	-1.089	-1.201	-1.162	-1.194	-1.152
N2	-1.084	-1.049	-1.151	-1.102	-1.223	-1.186	-1.215	-1.161
Cl1	-0.388	-0.247	-0.450	-0.337	-0.531	-0.458	-0.585	-0.538
Cl2	-0.388	–	-0.450	–	-0.531	–	-0.585	–
Ter ₂	0.363	0.721	0.318	0.683	0.253	0.609	0.200	0.557

5. Zusammenfassung

Zu Beginn der Arbeit wurde eine quantenchemische Untersuchung von unterschiedlichen Schutzgruppen vorgestellt. Es konnte der Einfluss verschiedenen substituierter organischer Reste auf die Stabilität von Iminophosphanen bezüglich der Dimerisierung zum *cyclo*-Diphosphadiazan geklärt werden. Dabei wurden sowohl sterische als auch elektronische Aspekte berücksichtigt, und es zeigte sich, dass neben der Veränderung des sterischen Anspruchs vor allem die *para*-Substituenten von Arylresten erheblichen Einfluss auf die Stabilität haben. So begünstigen starke π -Donorgruppen das monomere Iminophosphan in erheblichem Maße, während π -Akzeptorgruppen eine leichte Stabilisierung des Dimers bewirken.

Im Folgenden wurde die Synthese und Charakterisierung von silylierten Aminostibanen des Typs $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{X})(\text{Y})$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$, Ter ; $\text{X}/\text{Y} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{OTf}$) vorgestellt. Dabei konnten für $\text{R} = \text{Mes}^*$ sehr selektive Reaktionen für alle Substitutionsmuster am Sb-Atom herausgearbeitet werden. Für $\text{R} = \text{Ter}$ wurden dagegen nur $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ und $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ erhalten. Die Versuche der Synthese der Triflatspezies resultierten in Methyl-Austauschreaktionen wobei Methylgruppen vom Silizium zum Antimon übertragen wurden.

Anschließend wurden die Umsetzungen dieser silylierten Aminostibane mit den Lewis-Säuren GaCl_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ besprochen. Dabei zeigte sich, dass selektive Me_3SiX -Eliminierungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{OTf}$) nicht stattfanden. Stattdessen wurde die Bildung von Methyl/Chlor- und Methyl/Azid-Austauschprodukten beobachtet. Bei der Umsetzung der Azid-substituierten Verbindung $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte in einer ungewöhnlichen Zersetzungsreaktion ein sehr interessantes SbN -Dikation erhalten werden.

Die weiteren Untersuchungen zur Reaktivität der silylierten Aminostibane zeigten, dass insbesondere die Triflatderivate sehr nützliche Ausgangsverbindungen zur weiteren Synthese darstellen. So konnte durch thermische Eliminierung von Me_3SiOTf aus $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{OTf})_2$ ein neuer eleganter Zugang zu *cyclo*-Distibadiazanen gefunden werden. Durch weitere selektive Funktionalisierungsreaktionen gelang die erstmalige Darstellung und Charakterisierung der kompletten Reihe an Halogen-substituierten *cyclo*-

Distibadiazanen $[\text{XSb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Umsetzung dieser Verbindungen mit NaN_3 , AgN_3 oder Me_3SiN_3 führte überraschenderweise zu zwei verschiedenen Isomeren, dem Azid-substituierten *cyclo*-Distibadiazan $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ oder einem konstitutionsisomeren Azastibanaphtalin. Durch weitere Untersuchungen war es möglich in einer Isomerisierungsreaktion von $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ das ungewöhnliche Tetrastibol darzustellen, dem ersten fünfgliedrigen binären Sb–N-Heterocyclus überhaupt.

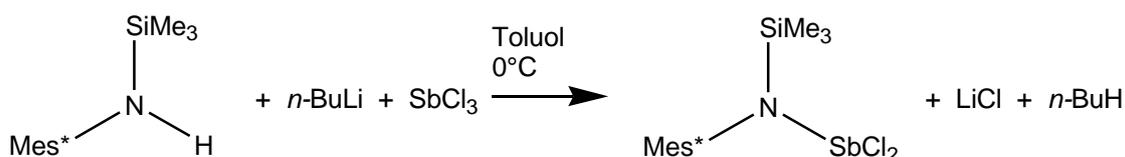
Die Synthese des Terphenyl-substituierten *cyclo*-Distibadiazans gelang durch Transmetallierung der Zinnverbindung $[\text{Sn}(\mu\text{-Nter})]_2$ mit SbCl_3 . Auch die analoge Reaktion mit BiCl_3 führte zum gewünschten *cyclo*-Disbismadiazan, das nun relativ einfach und in guten Ausbeuten zugänglich ist. Durch Substitutionsreaktionen konnten die Azid- und Triflatderivate erhalten werden, die interessante strukturelle Merkmale zeigten.

Im letzten Kapitel wurde die Synthese und Charakterisierung der bisher unbekanntenen hochreaktiven *cyclo*-Distibadiazenium- und *cyclo*-Dibismadiazenium-Kationen vorgestellt. Für des Antimon konnten dabei die beiden Tetrachloridogallat-Salze $[\text{ClSb}(\mu\text{-NMes}^*)_2\text{Sb}]^+$ und $[\text{ClSb}(\mu\text{-Nter})_2\text{Sb}]^+$ durch Umsetzung der entsprechenden *cyclo*-Distibadiazane mit GaCl_3 erhalten werden. Die Synthese des $[\text{IBi}(\mu\text{-Nter})_2\text{Bi}]^+$ -Kations gelang durch Umsetzung des *cyclo*-Disbismadiazans $[\text{IBi}(\mu\text{-Nter})]_2$ mit $[\text{Ag}(\text{Toluol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Anhang

A1. Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Verbindungen

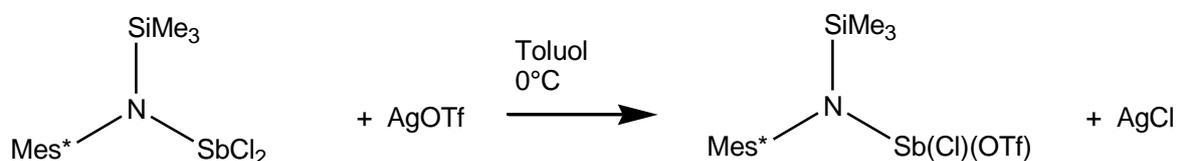
A1.1 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-dichlorstiban Mes**N*(SiMe₃)SbCl₂ (**1**)



Zu einer Lösung von Mes**N*(H)SiMe₃ (3 mmol, 1.02 g) in Toluol (10 ml) wird unter Rühren 2.5 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in *n*-Hexan (3 mmol, 1.2 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die resultierende farblose Suspension wird für eine Stunde gerührt, anschließend wird eine Lösung von SbCl₃ (3.1 mmol, 0.70 g) in Toluol (5 ml) schnell zugegeben und die nun braune Suspension für eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der dunkle Rückstand mit *n*-Hexan (20 ml) extrahiert und filtriert. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 1.36 g (2.59 mmol, 86%) Mes**N*(SiMe₃)SbCl₂ (**1**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 116°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 48.02 (48.10); H 7.29 (7.34); N 2.67 (2.43). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.30 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, *p*-^{*t*}Bu), 1.56 (s, 18H, *o*-^{*t*}Bu), 7.47 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 5.16 (s, Si(CH₃)₃), 31.52 (C(CH₃)₃), 35.09 (C(CH₃)₃), 35.97 (C(CH₃)₃), 38.73 (C(CH₃)₃), 126.18 (CH), 138.24 (Ar-C), 147.88 (Ar-C), 150.42 (Ar-C); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 16.6 (Si(CH₃)₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2960 (m), 2906 (m), 2866 (m), 1600 (w), 1493 (w), 1476 (w), 1462 (m), 1456 (w), 1447 (w), 1392 (m), 1361 (m), 1300 (vw), 1268 (m), 1250 (s), 1232 (m), 1213 (m), 1198 (w), 1171 (m), 1135 (w), 1099 (s), 1024 (vw), 935 (vw), 910 (w), 885 (m), 863 (s), 852 (s), 833 (s), 811 (s), 768 (m), 755 (s), 711 (m), 689 (s), 670 (m), 642 (s), 631 (m), 572 (w), 550 (w), 540 (w). Raman (75 mW, 25°C, 500 Scans, cm⁻¹): 3080 (2), 2962 (8), 2906 (10), 2780 (2), 2713 (2), 1601 (2), 1469 (2), 1446 (2), 1400 (2), 1282 (1), 1234 (1), 1176 (2), 1137 (2), 1101 (1), 1030 (1), 927 (1), 856 (1), 817 (2), 748 (1), 712 (1), 634 (1), 571 (2), 543 (1), 466 (1), 431 (1), 397

(1), 338 (5), 313 (3), 258 (2), 215 (2). MS (EI, m/z , >5%): 41 (10), 57 (52) [^tBu] $^+$, 73 (94) [SiMe_3] $^+$, 121 (6), 164 (12), 177 (14), 220 (13), 244 (19), 246 (11) [$\text{Mes}^* - \text{H}$] $^+$, 260 (19) [Mes^*NH] $^+$, 276 (71) [$\text{Mes}^*\text{NSiMe}_3 - ^t\text{Bu}$] $^+$, 318 (24) [$\text{Mes}^*\text{SiMe}_3$] $^+$, 332 (100) [$\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)$] $^+$, 525 (<1) [M] $^+$. Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

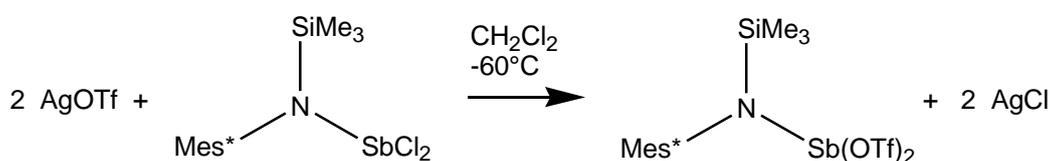
A1.2 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-chlor-(trifluormethylsulfonyl)stiban $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{Cl})(\text{OTf})$ (**2**)



Zu einer Lösung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**1**) (1 mmol, 0.53 g) in Toluol (10 ml) wird unter Rühren AgOTf (1 mmol, 0.26 g) in Toluol (5 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0°C zugetropft. Die resultierende farblose Suspension wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.42 g (0.65 mmol, 65%) $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{Cl})(\text{OTf})$ (**2**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 113°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 41.36 (41.49); H 5.99 (5.96); N 2.19 (2.11). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.29 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 9H, *p*- ^tBu), 1.56 (s, 18H, *o*- ^tBu), 7.51 (s, 2H, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 4.57 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.50 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.51 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.11 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.74 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 119.10 (q, CF_3 , $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 318.4$ Hz), 126.46 (CH), 135.79 (Ar-C), 149.00 (Ar-C), 150.23 (Ar-C); $^{19}\text{F-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 282.38 MHz): -77.51 (CF_3); $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 19.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 2960 (m), 2906 (m), 2872 (m), 1598 (m), 1514 (m), 1496 (w), 1478 (m), 1469 (w), 1464 (w), 1436 (w), 1404 (w), 1393 (w), 1381 (w), 1364 (m), 1250 (s), 1222 (s), 1172 (s), 1100 (m), 1020 (s), 992 (m), 936 (w), 911 (m), 883 (m), 864 (s), 853 (m), 836 (m), 812 (m), 781 (m), 760 (m), 753 (m), 749 (m), 730 (m), 711 (m), 689 (m), 671 (m), 665 (m), 627 (s), 612 (s), 575 (s), 542 (m). Raman (75 mW, 25°C , 500 Scans, cm^{-1}): 3059 (2), 2961 (8), 2907 (10), 2780 (1), 2712 (1), 1602 (3), 1464 (2), 1448 (2), 1415 (2), 1392 (1),

1287 (2), 1235 (2), 1213 (3), 1202 (3), 1180 (2), 1144 (2), 1099 (1), 1029 (1), 1003 (2), 936 (1), 923 (1), 868 (1), 821 (2), 785 (1), 765 (2), 712 (1), 634 (1), 572 (2), 469 (1), 374 (1), 339 (2), 318 (4), 245 (2), 148 (1), 118 (1). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5°C (solvatfreie Struktur) oder aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur (Toluol-Solvat) erhalten.

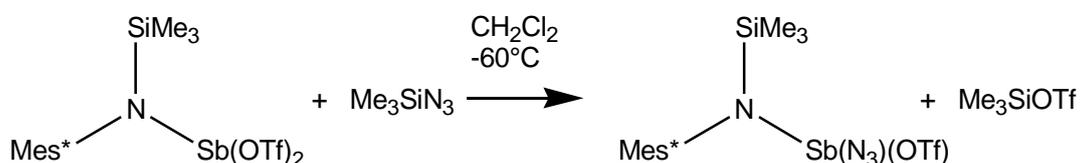
A1.3 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-bis(trifluoromethylsulfonyl)stiban Mes**N*(SiMe₃)Sb(OTf)₂ (**2**)



Zu einer Suspension von AgOTf (2 mmol, 0.52 g) in CH₂Cl₂ (25 ml) wird unter Rühren Mes**N*(SiMe₃)SbCl₂ (**1**) (1 mmol, 0.53 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) schnell bei -60°C zugegeben. Die resultierende graue Suspension wird über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert, wobei eine klare gelbgrüne Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation aus CH₂Cl₂ und *n*-Hexan erhält man 0.72 g (0.95 mmol, 95%) Mes**N*(SiMe₃)Sb(OTf)₂ (**3**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 90°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 36.71 (36.50); H 5.09 (5.18); N 1.86 (2.34). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.26 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.30 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.59 (s, 18H, *o*-^tBu), 7.54 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 3.84 (Si(CH₃)₃), 31.40 (C(CH₃)₃), 35.49 (C(CH₃)₃), 36.32 (C(CH₃)₃), 38.75 (C(CH₃)₃), 118.53 (q, CF₃), 126.31 (CH), 131.96 (Ar-C), 149.41 (Ar-C), 149.94; ¹⁹F {¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -76.45; ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 23.0 (Si(CH₃)₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2960 (m), 2904 (w), 2873 (w), 1599 (w), 1478 (w), 1471 (w), 1464 (w), 1406 (w), 1394 (w), 1367 (s), 1274 (m), 1256 (m), 1232 (m), 1194 (s), 1149 (s), 1140 (s), 1092 (m), 1024 (m), 951 (s), 910 (s), 884 (m), 838 (s), 816 (m), 768 (m), 748 (m), 740 (m), 690 (m), 679 (m), 624 (s), 596 (m), 570 (m), 539 (m), 532 (m). Raman (75 mW, 25°C, 500 Scans, cm⁻¹): 2970 (9), 2905 (10), 2783 (2), 2715 (2), 1600 (4), 1458 (3), 1378 (2), 1290 (2), 1236 (4), 1200 (3), 1180 (2), 1140 (4), 1093 (3), 1029 (1), 923 (2), 860 (3), 836 (3), 814, (2), 769 (4), 742 (2), 692 (1), 636 (2), 590 (2), 569 (3), 510 (2), 479 (2), 392 (2), 344 (2), 320 (3), 263 (4), 220 (3), 194 (2) MS (EI, m/z, >5%): 41 (7), 57 (17)

[C₄H₉]⁺, 69 (9) [CF₃]⁺, 73 (13) [SiMe₃]⁺, 77 (12), 216 (5), 230 (10), 246 (100) [Mes* -H]⁺, 261 (57) [Mes*NH₂]⁺, 318 (10) [Mes*SiMe₃]⁺, 332 (8) [Mes*N(SiMe₃)]⁺, 751 (<1) [M]⁺. Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei -25°C (solvatfreie Struktur) oder aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5°C (*n*-Hexan-Solvat) erhalten.

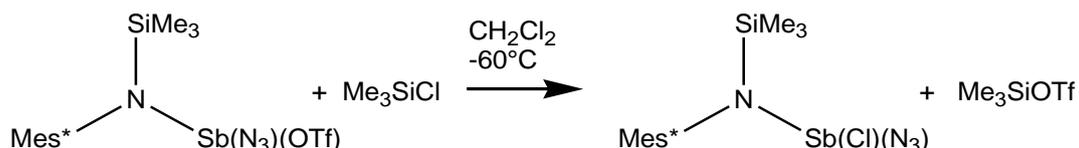
A1.4 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-azido-(trifluormethylsulfonyl)stiban Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)(OTf) (4)



Zu einer Lösung von Mes*N(SiMe₃)Sb(OTf)₂ (**3**) (1 mmol, 0.75 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiN₃ (1 mmol, 0.12 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei -60°C zugetropft. Die resultierende farblose Lösung wird über einen Zeitraum von 20 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man 0.55 g (0.85 mmol, 85%) Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)(OTf) (**4**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 95°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 40.94 (40.75); H 5.93 (5.84); N 8.68 (7.26). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.54 (s, 18H, *o*-^tBu), 7.48 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 4.10 (Si(CH₃)₃), 31.49 (C(CH₃)₃), 35.12 (C(CH₃)₃), 35.94 (C(CH₃)₃), 38.60 (C(CH₃)₃), 119.30 (q, CF₃, ¹J(¹³C¹⁹F)=318.2 Hz), 126.20 (CH), 136.37 (Ar-C), 148.62 (Ar-C), 149.71 (Ar-C); ¹⁹F-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -77.17 (CF₃); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 18.8 (Si(CH₃)₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2958 (m), 2912 (m), 2870 (m), 2103 (s), 1600 (w), 1478 (w), 1462 (w), 1405 (w), 1393 (m), 1350 (m), 1313 (m), 1256 (m), 1229 (m), 1196 (s), 1171 (m), 1149 (m), 1097 (m), 1023 (m), 960 (s), 908 (w), 882 (m), 840 (s), 768 (m), 748 (m), 739 (m), 689 (m), 678 (m), 630 (s), 586 (m), 573 (m), 541 (m). Raman (250 mW, 25°C, 1000 Scans, cm⁻¹): 3090 (1), 2995 (3), 2964 (8), 2907 (10), 2783 (1), 2712 (1), 2094 (4), 1601 (4), 1547 (1), 1455 (2), 1408 (2), 1356 (1), 1290 (1), 1247 (1), 1229 (2), 1197 (2), 1173 (2), 1139 (3), 1098 (2), 1022 (1), 959 (1), 937 (1), 920 (1), 862 (1), 816 (2), 767 (2), 740 (2), 690 (1), 634 (2), 570 (2), 542 (1), 481 (1), 423 (6), 323

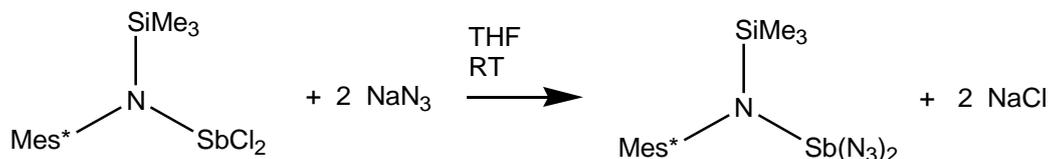
(1), 255 (1), 182 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei -25°C erhalten.

A1.5 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)amino-azidochlorstiban Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(N₃) (5)



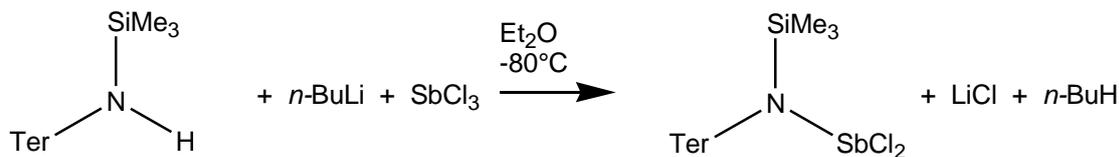
Zu einer Lösung von Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)(OTf) (**4**) (1 mmol, 0.65 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiCl (1 mmol, 0.11 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei -60°C zugetropft. Die resultierende farblose Lösung wird über einen Zeitraum von 20 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man 0.38 g (0.72 mmol, 72%) Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(N₃) (**5**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 120°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 47.42 (47.56); H 7.20 (7.20); N 10.53 (10.38). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.56 (s, 18H, *o*-^tBu), 7.45 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 4.68 (Si(CH₃)₃), 31.56 (C(CH₃)₃), 35.05 (C(CH₃)₃), 35.87 (C(CH₃)₃), 38.64 (C(CH₃)₃), 125.97 (CH), 138.83 (Ar-C), 147.75 (Ar-C), 149.95 (Ar-C); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 15.4 (Si(CH₃)₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3390 (vw), 3334 (vw), 2956 (m), 2911 (m), 2859 (m), 2095 (s), 2078 (s), 1603 (m), 1484 (m), 1476 (m), 1462 (m), 1404 (m), 1391 (m), 1361 (m), 1311 (m), 1260 (s), 1254 (s), 1245 (m), 1213 (m), 1193 (m), 1170 (m), 1135 (m), 1099 (s), 1026 (w), 1019 (w), 942 (w), 923 (w), 908 (w), 896 (w), 883 (m), 851 (s), 833 (s), 769 (m), 750 (s), 731 (s), 686 (m), 671 (m), 644 (s), 634 (m), 605 (w), 580 (m), 569 (w), 540 (m). Raman (70 mW, 25°C, 3 Akkumulationen, cm⁻¹): 2960 (1), 2903 (1), 2861 (1), 2090 (3), 1604 (6), 1453 (6), 1404 (7), 1391 (7), 1361 (7), 1290 (6), 1248 (5), 1214 (4), 1201 (4), 1177 (5), 1136 (6), 1100 (5), 1026 (3), 926 (3), 896 (3), 883 (3), 865 (4), 852 (4), 816 (5), 769 (3), 733 (5), 687 (3), 646 (3), 633 (3), 605 (3), 570 (4), 541 (3), 485 (4), 453 (3), 405 (10), 324 (3), 292 (5). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

**A1.6 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-diazidostiban
Mes**N*(SiMe₃)Sb(N₃)₂ (**6**)**



Zu einer Lösung von Mes**N*(SiMe₃)SbCl₂ (**1**) (1 mmol, 0.53 g) in THF (10 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes NaN₃ (2 mmol, 0.13 g) in einer Portion bei Raumtemperatur zugegeben. Die resultierende farblose Suspension wird für 20 Stunden gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.41 g (0.76 mmol, 76%) Mes**N*(SiMe₃)Sb(N₃)₂ (**6**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 148°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 46.85 (47.75); H 7.11 (7.39); N 18.21 (18.06). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.55 (s, 18H, *o*-^tBu), 7.45 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 4.06 (Si(CH₃)₃), 31.56 (C(CH₃)₃), 35.05 (C(CH₃)₃), 35.62 (C(CH₃)₃), 38.51 (C(CH₃)₃), 125.86 (CH), 139.27 (Ar-C), 147.57 (Ar-C), 149.77 (Ar-C); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 14.6 (Si(CH₃)₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3390 (vw), 3334 (vw), 2957 (m), 2905 (m), 2863 (m), 2092 (s), 2078 (s), 1599 (w), 1556 (vw), 1539 (vw), 1520 (vw), 1505 (vw), 1487 (w), 1471 (m), 1461 (m), 1457 (m), 1435 (w), 1404 (m), 1391 (m), 1361 (m), 1314 (m), 1263 (m), 1250 (s), 1213 (m), 1198 (m), 1172 (m), 1140 (m), 1030 (vw), 1020 (vw), 939 (vw), 910 (w), 887 (m), 850 (s), 832 (s), 768 (m), 749 (s), 727 (s), 683 (m), 673 (m), 643 (s), 578 (m), 550 (w), 538 (m). Raman (75 mW, 25°C, 500 Scans, cm⁻¹): 3479 (1), 3069 (1), 2963 (9), 2905 (10), 2866 (5), 2777 (1), 2708 (1), 2095 (6), 2079 (3), 1600 (4), 1453 (3), 1406 (1), 1362 (1), 1317 (1), 1287 (1), 1249 (2), 1200 (2), 1175 (3), 1140 (3), 1101 (2), 1025 (1), 922 (1), 824 (2), 748 (1), 729 (2), 684 (1), 645 (1), 632 (1), 570 (2), 508 (1), 488 (1), 455 (1), 414 (6), 274 (1), 237 (1), 220 (1), 181 (1), 130 (1). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5°C erhalten.

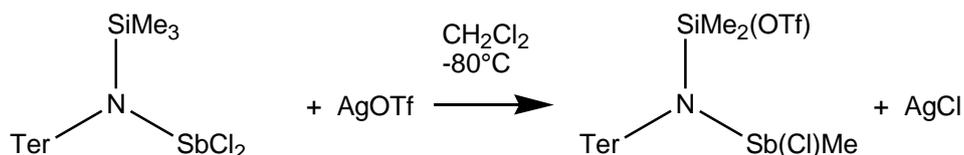
A1.7 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorstiban $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**7**)



Zu einer Lösung von $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ (6 mmol, 2.415 g) in Et_2O (20 ml) wird unter Rühren 2.5 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in *n*-Hexan (2.5 ml, 6.25 mmol) über einen Zeitraum von zehn Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die resultierende schwach gelbe Lösung wird für eine Stunde gerührt und anschließend zu einer Lösung von SbCl_3 (6 mmol, 1.37 g) in Et_2O (10 ml) bei -80°C über 15 Minuten zugetropft. Die farblose Suspension wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird mit Benzol (30 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wird. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 160°C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar gereinigt. Man erhält 2.44 g (4.1 mmol, 68%) $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**7**) als farblose kristalline Substanz. Schmelzpunkt 202°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 54.66 (54.62); H 5.78 (6.08); N 2.36 (2.33). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.14 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.09 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 6H, CH_3), 2.32 (s, 6H, CH_3), 6.90 - 7.19 (m, 7H, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.475 MHz): 4.78 (s, 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.33 (s, 2C, CH_3), 22.25 (s, 2C, CH_3), 22.63 (s, 2C, CH_3), 124.10 (s, 1C, CH), 129.62 (s, 2C, CH), 130.43 (s, 2C, CH), 133.12 (s, 2C, CH), 136.23 (Ar-C), 138.51 (Ar-C), 138.57 (Ar-C), 138.83 (Ar-C), 139.54 (Ar-C), 146.44 (Ar-C); $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 49.696 MHz): 16.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 2945 (w), 2913 (m), 2855 (w), 2733 (w), 1609 (m), 1568 (w), 1556 (w), 1537 (w), 1531 (vw), 1519 (vw), 1504 (w), 1481 (w), 1447 (m), 1394 (m), 1377 (m), 1362 (w), 1296 (w), 1263 (m), 1250 (s), 1227 (w), 1184 (s), 1165 (m), 1097 (w), 1085 (m), 1067 (w), 1028 (w), 1017 (w), 972 (w), 953 (w), 945 (m), 916 (w), 881 (s), 837 (s), 795 (s), 755 (m), 740 (s), 706 (m), 694 (m), 687 (m), 674 (m), 656 (m), 633 (m), 592 (m), 580 (w), 567 (m), 560 (w), 550 (m), 532 (m). Raman (100 mW, 25°C , 1565 Scans, cm^{-1}): 3043 (5), 3010 (5), 2984 (5), 2917 (10), 2757 (4), 1611 (7), 1580 (5), 1480 (3), 1439 (3), 1397 (3), 1380 (4), 1300 (8), 1282(3) 1226 (2), 1186 (4), 1086 (2), 1004 (2), 945 (1), 885 (1), 854 (1), 826 (1), 801 (1), 737 (2), 707 (1), 634 (1), 581 (3), 568 (2), 550 (4), 420 (2), 396 (1), 333 (9),

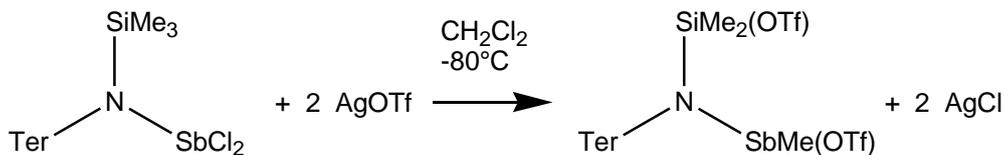
310 (5), 237 (2), 163 (2), 126 (1). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

A1.8 Synthese von *N*-[Dimethyl(trifluormethylsulfonyl)silyl]-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-chlormethylstiban TerN[SiMe₂(OTf)]Sb(Cl)Me (**8**)



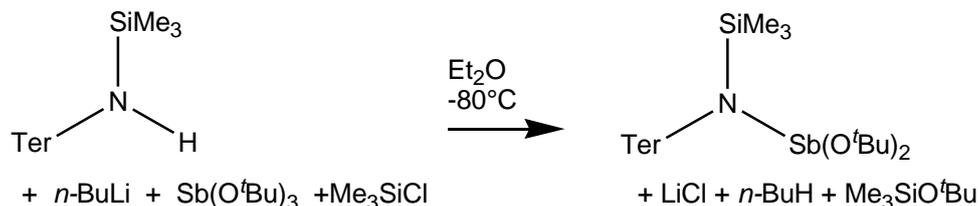
Zu einer Lösung von TerN(SiMe₃)SbCl₂ (**7**) (1 mmol, 0.60 g) in Toluol (10 ml) wird unter Rühren AgOTf (1 mmol, 0.26 g) in Toluol (5 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei -80°C zugetropft. Die resultierende graue Suspension wird über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wird. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation aus *n*-Hexan erhält man 0.56 g (0.78 mmol, 78%) of TerN[SiMe₂(OTf)]Sb(Cl)Me (**8**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 134°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 47.57 (47.95); H 4.85 (4.76); N 1.98 (1.75). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.25 (s, 3H, Si-CH₃), 0.27 (s, 3H, Si-CH₃), 0.72 (s, 3H, Sb-CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.34 (s, 3H, CH₃), 6.92 - 7.22 (7H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 2.83 (s, Si-CH₃), 3.96 (s, Si-CH₃), 21.19 (s, CH₃), 21.34 (s, CH₃), 21.58 (s, CH₃), 22.03 (s, CH₃), 22.27 (s, Sb-CH₃), 22.53 (s, CH₃), 23.10 (s, CH₃), 118.90 (q, ¹J(¹³C¹⁹F) = 318 Hz, CF₃), 124.35 (CH), 129.45 (CH), 129.74 (CH), 129.96 (CH), 130.04 (CH), 132.15 (CH), 133.12 (CH), 135.56 (Ar-C), 136.09 (Ar-C), 137.78 (Ar-C), 138.47 (Ar-C), 138.49 (Ar-C), 138.56 (Ar-C), 138.70 (Ar-C), 140.38 (Ar-C), 140.71 (Ar-C), 140.80 (Ar-C), 146.82 (Ar-C); ¹⁹F-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -76.95 (CF₃); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 18.83 (Si(CH₃)₂(OTf)). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2997 (w), 2944 (w), 2918 (m), 2856 (w), 1610 (m), 1485 (vw), 1447 (m), 1383 (s), 1296 (vw), 1261 (m), 1240 (m), 1209 (s), 1195 (s), 1147 (s), 1098 (w), 1087 (m), 1023 (m), 960 (m), 947 (m), 919 (s), 856 (m), 829 (s), 804 (s), 790 (s), 768 (m), 751 (m), 681 (m), 656 (m), 638 (m), 623 (s), 593 (m), 570 (m), 551 (m), 534 (m). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5°C erhalten.

A1.9 Synthese von *N*-(Dimethyl(trifluormethylsulfonyl)silyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-methyl(trifluormethylsulfonyl)stiban TerN[SiMe₂(OTf)]SbMe(OTf) (9)



Zu einer Suspension von AgOTf (2 mmol, 0.52 g) in CH₂Cl₂ (25 ml) wird unter Rühren TerN(SiMe₃)SbCl₂ (**1**) (1 mmol, 0.60 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) schnell bei -80°C zugegeben. Die resultierende graue Suspension wird über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert, wobei eine schwach gelbe Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation aus CH₂Cl₂ und *n*-Hexan erhält man 0.71 g (0.86 mmol, 86%) TerN[SiMe₂(OTf)]SbMe(OTf) (**9**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 217°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 42.45 (43.13); H 4.47 (4.76); N 1.71 (1.63). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.35 (s, 3H, Si-CH₃), 0.34 (s, 3H, Si-CH₃), 0.78 (s, 3H, Sb-CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 6.95 - 7.27 (7H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 2.01 (s, Si-CH₃), 2.36 (s, Si-CH₃), 21.22 (s, CH₃), 21.45 (s, CH₃), 21.68 (s, CH₃), 22.01 (s, CH₃), 22.45 (s, CH₃), 23.02 (s, CH₃), 26.13 (s, Sb-CH₃), 118.85 (q, ¹J(¹³C¹⁹F) = 318.0 Hz, CF₃), 118.97 (q, ¹J(¹³C¹⁹F) = 317.5 Hz, CF₃), 124.91 (CH), 129.63 (CH), 129.98 (CH), 130.69 (CH), 130.89 (CH), 131.57 (CH), 133.80 (CH), 135.39 (Ar-C), 136.84 (Ar-C), 137.76 (Ar-C), 138.21 (Ar-C), 138.27 (Ar-C), 138.34 (Ar-C), 139.21 (Ar-C), 142.84 (Ar-C), 143.26 (Ar-C), 143.35 (Ar-C), 146.04 (Ar-C); ¹⁹F-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -76.94 (CF₃), -78.02 (CF₃); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 19.90 (Si(CH₃)₂(OTf)) IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2997 (w), 2961 (w), 2923 (w), 2859 (w), 1608 (w), 1495 (vw), 1454 (w), 1390 (m), 1360 (m), 1296 (vw), 1265 (m), 1244 (m), 1235 (m), 1193 (s), 1152 (s), 1097 (w), 1085 (w), 1024 (w), 1004 (vw), 955 (s), 920 (s), 855 (m), 834 (s), 807 (s), 793 (s), 765 (m), 751 (m), 731 (m), 694 (w), 684 (w), 657 (m), 623 (s), 594 (m), 569 (m), 550 (w), 532 (m). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei 5°C erhalten.

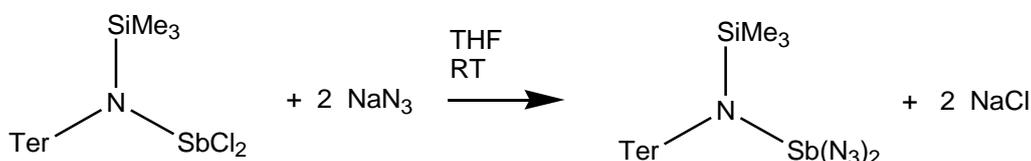
A1.10 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-bis(*tert*.-butoxy)stiban $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (10**)**



Zu einer Lösung von $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ (3 mmol, 1.21 g) in Et_2O (20 ml) wird unter Rühren 2.5 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in *n*-Hexan (6.25 mmol, 2.5 ml) über einen Zeitraum von zehn Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die resultierende schwach gelbe Lösung wird für eine Stunde gerührt und anschließend zu einer Lösung von $\text{Sb}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (3 mmol, 1.023 g) in Et_2O (10 ml) bei -80°C über 15 Minuten zugetropft. Die farblose Lösung wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Me_3SiCl (1 mmol, 0.11 g) in Et_2O (3 ml) bei 0°C über 5 Minuten zugetropft, wobei eine farblose Suspension entsteht, die für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (30 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 1.14 g (1.71 mmol, 57%) $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**10**) als farblose kristalline Substanz. Schmelzpunkt 165°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 62.87 (62.45); H 7.84 (8.04); N 2.09 (2.19). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.16 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.99 (s, 6H, CH_3), 2.24 (s, 6H, CH_3), 2.29 (s, 6H, CH_3), 6.80 - 7.02 (7H, Ar-CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 5.65 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.31 (s, CH_3), 22.07 (s, CH_3), 23.37 (s, CH_3), 33.68 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 73.99 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 122.74 (CH), 129.11 (CH) 129.79 (CH), 132.33 (CH), 137.25 (Ar-C), 138.09 (Ar-C), 138.16 (Ar-C), 139.08 (Ar-C), 140.10 (Ar-C), 148.20 (Ar-C). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 3059 (vw), 2969 (m), 2955 (m), 2917 (m), 2884 (m), 2860 (w), 2728 (vw), 1610 (w), 1462 (m), 1453 (m), 1446 (m), 1435 (m), 1427 (m), 1397 (m), 1384 (m), 1373 (m), 1359 (m), 1269 (w), 1248 (m), 1239 (m), 1200 (m), 1182 (s), 1099 (m), 1088 (m), 1071 (w), 1027 (m), 1004 (w), 944 (s), 927 (s), 903 (m), 887 (s), 839 (s), 789 (s), 770 (s), 756 (s), 740 (s), 692 (m), 681 (m), 659 (m), 651 (m), 634 (m), 595 (m), 575 (s), 571 (s), 53m (m). Raman (500 mW, 25°C , 1000 Scans, cm^{-1}): 3058 (2), 3044 (2), 3011 (3), 2974 (4), 2957 (5), 2917 (9), 2763 (1), 2729 (1), 2706 (1), 1610 (4), 1578 (3), 1453 (2), 1442 (2), 1398 (1), 1378 (2), 1299 (5), 1279 (2), 1240 (1), 1223

(2), 1201 (1), 1185 (1), 1160 (1), 1090 (2), 1026 (1), 1005 (1), 943 (1), 905 (1), 889 (1), 854 (1), 828 (1), 790 (1), 773 (1), 756 (1), 743 (1), 681 (1), 661 (1), 635 (1), 579 (4), 549 (3), 526 (2), 511 (1), 463 (1), 421 (2), 388 (1), 340 (2), 270 (2), 239 (2), 148 (3), 120 (4), 104 (10). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -25°C erhalten.

A1.11 Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-diazidostiban $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ (**11**)



Zu einer Lösung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**7**) (0.5 mmol, 0.30 g) in THF (10 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes NaN_3 (1 mmol, 0.07 g) in einer Portion bei Raumtemperatur zugegeben. Die resultierende farblose Suspension wird für 20 Stunden gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird mit Toluol (10 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare farblose Lösung erhalten wird. Nach Abdestillieren des Toluols und Umkristallisation aus *n*-Hexan erhält man 0.17 g (0.26 mmol, 54%) $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ (**11**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 148°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 53.47 (52.90); H 5.65 (5.66); N 16.17 (15.73). $^1\text{H-NMR}$ (25°C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): -0.24 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.07 (s, 6H, CH_3), 2.21 (s, 6H, CH_3), 2.33 (s, 6H, CH_3), 6.92 - 7.16 (7H, Ar-CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C, CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 3.36 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.41 (s, 2C, CH_3), 22.26 (s, 2C, CH_3), 22.56 (s, 2C, CH_3), 123.68 (CH) 129.56 (CH) 130.35 (CH), 132.91 (CH), 136.03 (Ar-C), 138.09 (Ar-C), 138.68 (Ar-C), 138.94 (Ar-C), 139.59 (Ar-C), 146.13 (Ar-C) ^{29}Si -INEPT-NMR (25°C, CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 13.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm^{-1}): 3334 (w), 3314 (w), 2946 (w), 2914 (m), 2853 (w), 2729 (w), 2086 (s), 2070 (s), 1610 (m), 1483 (w), 1444 (m), 1434 (m), 1396 (m), 1377 (m), 1360 (w), 1303 (m), 1246 (s), 1230 (s), 1190 (s), 1151 (m), 1099 (m), 1088 (m), 982 (m), 905 (w), 884 (m), 839 (s), 795 (m), 753 (m), 743 (m), 720 (w), 687 (m), 659 (m), 636 (m), 593 (m), 578 (w), 567 (w), 554 (m), 534 (m). Raman (75 mW, 25°C, 500 Scans, cm^{-1}): 3071 (3), 3050 (3), 3011 (4), 2964 (4), 2945 (5), 2914 (10), 2856 (3), 2733 (1), 2086 (5), 2074 (3), 1611 (4), 1581 (2), 1568 (1), 1479 (1),

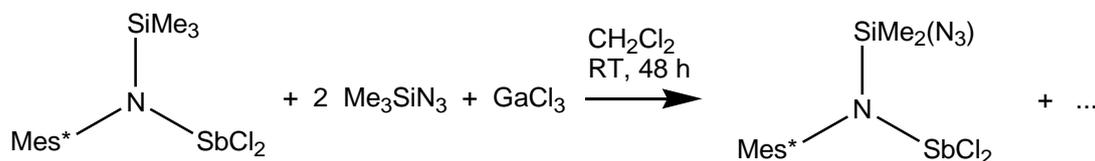
1434 (1), 1413 (1), 1399 (1), 1379 (2), 1360 (1), 1299 (5), 1281 (2), 1265 (1), 1248 (1), 1228 (1), 1194 (3), 1160 (1), 1099 (1), 1089 (1), 1034 (1), 1004 (1), 946 (1), 917 (1), 887 (1), 853 (1), 827 (1), 797 (1), 761 (1), 747 (1), 737 (1), 686 (1), 662 (1), 636 (1), 595 (1), 579 (2), 568 (1), 550 (3), 527 (1), 514 (1), 503 (1), 492 (1), 481 (1), 421 (1), 403 (5), 387 (2), 372 (2), 341 (1), 330 (1), 275 (1), 258 (1), 234 (1), 215 (1), 192 (1), 167 (1), 154 (2), 130 (1), 115 (1). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei +5°C erhalten.

A1.12 Reaktion von Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ (1) mit GaCl₃ zu N-(Chlordimethylsilyl)-N-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)amino-chlormethylstiban Mes*N[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me (12).



Zu einer Lösung von Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ (1) (1 mmol, 0.53 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird GaCl₃ (1 mmol, 0.18 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) über 15 Minuten bei 0°C zugetropft. Die orange Lösung wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird THF (2 ml) und *n*-Hexan (10 ml) hinzugegeben, die Lösung filtriert, auf ca. zwei Milliliter eingengt und bei +5°C stehen gelassen. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden als Mes*N[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me (12) bestimmt.

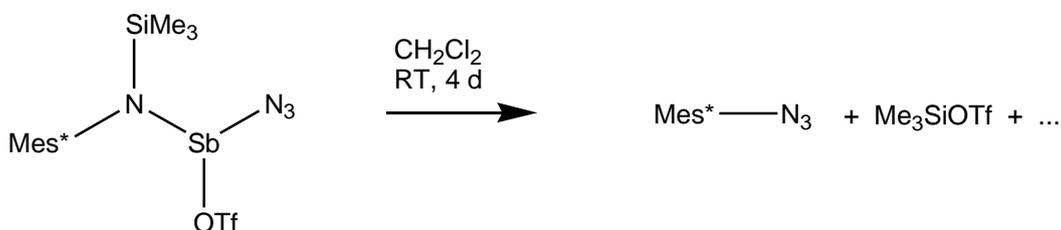
A1.13 Reaktion von Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ (1) mit GaCl₃ und Me₃SiN₃ zu N-(Azidodimethylsilyl)-N-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)amino-dichlorstiban Mes*N[SiMe₂(N₃)SbCl₂ (13).



Zu einer Lösung von Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ (1) (1 mmol, 0.53 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiN₃ (2 mmol, 0.23 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei 0°C schnell zugegeben. Anschließend wird GaCl₃ (1 mmol, 0.18 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) über 15 Minuten bei dieser Temperatur zugetropft. Die orange Lösung wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann

wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird Et₂O (10 ml) hinzugegeben, die Lösung filtriert, auf ca. zwei Milliliter eingeeengt und bei -25°C stehen gelassen. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden als Mes*N[SiMe₂(N₃)]SbCl₂ (**13**) bestimmt, wobei eine NMR-Studie der gesamten isolierten Substanz eine 5 : 1-Mischung von Mes*N[SiMe₂(N₃)]SbCl₂ : Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ zeigte. Elementaranalyse ber. % (gef.): C 43.50 (43.90), H 6.39 (6.61), N 10.14 (8.74). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.22 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 0.79 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 1.28 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.55 (s, 9H, *o*-^tBu), 1.56 (s, 9H, *o*-^tBu), 7.42 (s, 1H, CH), 7.46 (s, 1H, CH).

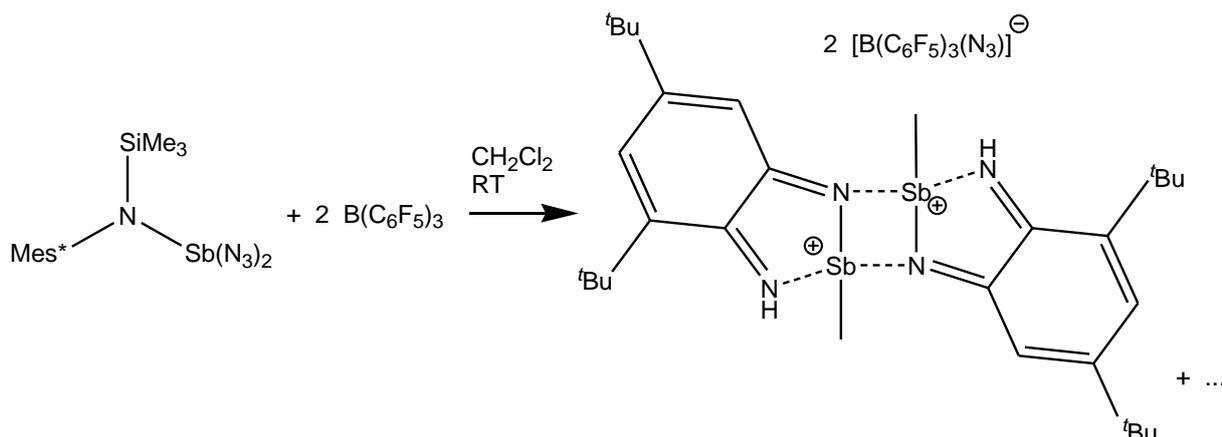
A1.14 Synthese von 1-Azido-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol Mes*N₃ (**14**)



Eine Lösung von Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)(OTf) (**4**) (1 mmol, 0.65 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann wird das Lösungsmittel und Me₃SiOTf im Hochvakuum entfernt. Der braune Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert, filtriert und die erhaltene orange Lösung auf ca. 2 ml eingeeengt und bei +5°C stehen gelassen wobei sich farblose Kristalle abscheiden. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels erhält man 0.12 g (0.42 mmol, 42%) Mes*N₃ (**14**) als farblose kristalline Substanz. Schmelzpunkt 124 °C. Zersetzungspunkt 175 °C. Elementaranalyse ber. % (gef.): C 75.21 (75.14), H 10.17 (10.37), N 14.64 (14.80). ¹H-NMR (25 °C, CDCl₃, 500.13 MHz): 1.31 (s, 9H, ^tBu), 1.48 (s, 18H, ^tBu), 7.36 (s, 2H, CH), ¹³C{¹H}-NMR (25 °C, CDCl₃, 125.77 MHz): 31.4 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 35.0 (C(CH₃)₃), 36.2 (C(CH₃)₃), 122.5 (CH), 135.0 (Ar-C), 145.3 (Ar-C), 148.3 (Ar-C); ¹⁴N-NMR (25 °C, CDCl₃, 36.14 MHz): -309 (CN₂N, Δ_{v_{1/2}}=2000 Hz), -175 (CN₂N, Δ_{v_{1/2}}=660 Hz), -134.9 (CN₂N, Δ_{v_{1/2}}=100 Hz). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3090 (vw), 2993 (w), 2956 (s), 2907 (m), 2870 (m), 2131 (s), 2095 (s), 1597 (w), 1478 (m), 1463 (m), 1453 (m), 1423 (s), 1392 (m), 1361 (s), 1307 (s), 1270 (m), 1245 (m), 1221 (m), 1200 (m), 1164 (w), 1142 (w), 1104 (w), 1077 (m), 1024 (w), 947 (vw), 927 (m), 913 (w), 888 (m), 879 (s), 808 (m), 778 (m), 756 (w), 729 (vw), 719 (w), 652 (m), 615 (m), 552 (m). IR (KBr, 25 °C, cm⁻¹): 2965 (s), 2909 (m), 2872 (m), 2134

(s), 2104 (s), 1600 (w), 1480 (w), 1453 (w), 1424 (m), 1393 (w), 1362 (m), 1308 (m), 1271 (m), 1246 (w), 1222 (w), 1073 (w), 880 (w), 776 (w). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

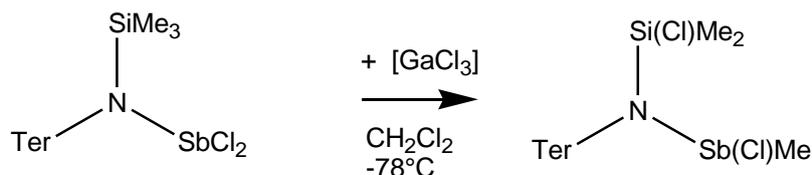
A1.15 Synthese von *N*-(6-Imino-3,5-di-*tert*-butyl-cyclohexa-2,4-dienyl)imino-methylstibonium-[azido-tris(pentafluorphenyl)borat] (**15**)



Zu einer Lösung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ (**6**) (1 mmol, 0.56 g) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird unter Rühren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 mmol, 0.52 g) in CH_2Cl_2 (5 ml) bei -60°C über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft und die resultierende orange Lösung wird für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wird auf ca. zwei Milliliter eingeeengt und bei $+5^\circ\text{C}$ stehen gelassen, was zur Abscheidung von roten Kristallen führt. Nach Entfernen des Lösungsmittel mit einer Spritze und waschen mit wenig CH_2Cl_2 erhält man 0.51 g (0.28 mmol, 56%) (**15**) in Form roter Kristalle. Schmelzpunkt 173°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 43.65 (43.32); H 2.66 (2.69); N 7.71 (7.50). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , THF-d_8 , 300.13 MHz): 1.16 (s, 6H, Me), 1.28 (s, 18H, *t*Bu), 1.44 (s, 18H, *t*Bu), 6.77 (d, 2H, CH, $^4J(^1\text{H}^1\text{H})=1.93$ Hz), 7.03 (d, 2H, CH, $^4J(^1\text{H}^1\text{H})=1.93$ Hz), 11.81 (s, 2H, NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , THF-d_8 , 75.48 MHz): 12.77 (CH_3), 28.81 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.46 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 117.12 (CH), 127.17 (CH), 137.7 (m, Ar-CF, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})=250$ Hz), 139.8 (m, Ar-CF, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})=243$ Hz), 149.3 (m, Ar-CF, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})=243$ Hz), 151.50 (Ar-C), 164.84 (Ar-C), 166.22 (Ar-C), 169.16 (Ar-C); $^{11}\text{B-NMR}$ (25°C , THF-d_8 , 96.29 MHz): -8.3; $^{19}\text{F-NMR}$ (25°C , THF-d_8 , 282.38 MHz): -167.75 (m, 12 F, *m*-CF, $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})=22$ Hz), -163.53 (t, 6 F, *p*-CF, $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})=20.2$ Hz), -143.03 (d, 12 F, *o*-CF, $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})=21.0$ Hz). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 3347 (m), 3071 (vw), 2972 (m), 2965 (m), 2912(w), 2879 (w), 2123 (s), 2003 (w), 1643 (m), 1624 (m), 1592 (w), 1565 (vw), 1556 (vw), 1514 (s), 1493 (m), 1461 (s), 1455 (s), 1403 (m), 1385 (m), 1372 (m), 1350 (m), 1333 (m),

1318 (m), 1275 (m), 1245 (m), 1199 (m), 1121 (m), 1091 (s), 1086 (s), 1026 (w), 1020 (w), 1012 (w), 972 (s), 927 (m), 910 (m), 890 (m), 862 (s), 838 (m), 824 (m), 802 (m), 767 (m), 756 (m), 745 (m), 733 (m), 670 (s), 665 (m), 648 (m), 617 (m), 604 (m), 593 (m), 574 (m), 534 (w). Raman (250 mW, 25°C, 1500 Scans, cm⁻¹): 3085 (1), 2973 (2), 2922 (2), 2811 (1), 2118 (1), 1624 (3), 1591 (2), 1560 (2), 1513 (10), 1400 (1), 1384 (1), 1335 (2), 1320 (1), 1267 (1), 1237 (1), 1199 (3), 1122 (1), 1086 (1), 1026 (1), 971 (1), 928 (1), 892 (1), 870 (1), 823 (1), 790 (1), 778 (1), 702 (1), 623 (2), 583 (1), 516 (2), 493 (2), 478 (1), 448 (1), 431 (1), 409 (1), 395 (1), 356 (1), 308 (1), 288 (1), 242 (1), 217 (1), 202 (1), 171 (1), 122 (2), 110 (1). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

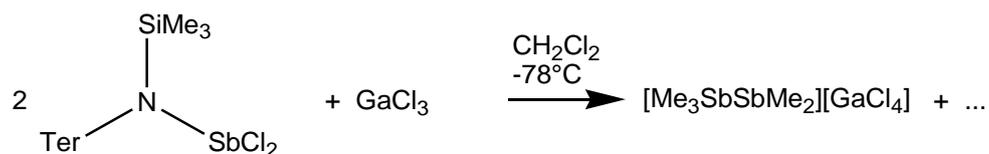
A1.16 Synthese von *N*-(Chlordimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino-chlormethylstiban TerN[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me (**16**)



Zu einer Lösung von TerN(SiMe₃)SbCl₂ (**7**) (0.5 mmol, 0.30 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren GaCl₃ (0.5 mmol, 0.09 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) bei -80°C über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft und die resultierende orange Lösung wird für fünfzehn Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird 4-*N*-Dimethylaminopyridin (0.51 mmol, 0.063 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) über fünf Minuten zugetropft und die farblose Suspension wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert, wobei man eine farblose Lösung erhält. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.12 g (0.21 mmol, 42%) TerN[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me (**16**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 177°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 54.66 (54.56); H 5.78 (5.72); N 2.36 (2.47). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.09 (s, 3H, Si-CH₃), 0.04 (s, 3H, Si-CH₃), 0.71 (s, 3H, Sb-CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 6.91 - 7.16 (7H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 7.13 (s, Si-CH₃), 8.49 (s, Si-CH₃), 21.19 (CH₃), 21.32 (CH₃), 22.05 (CH₃), 22.16 (CH₃), 22.67 (CH₃), 23.16 (CH₃), 23.56 (Sb-CH₃), 123.72 (CH), 129.06 (CH), 129.70 (CH), 129.85 (CH), 129.98 (CH), 131.74 (CH), 133.35

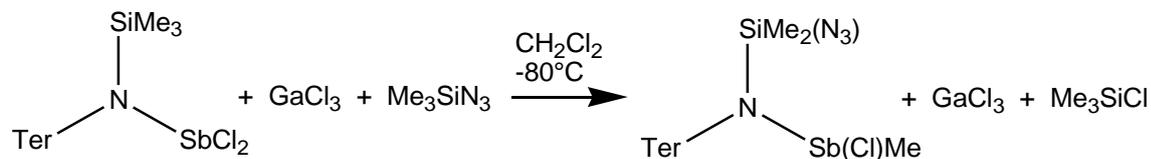
(CH), 136.18 (Ar-C), 137.22 (Ar-C), 137.98 (Ar-C), 138.08 (Ar-C), 138.12 (Ar-C), 138.67 (Ar-C), 139.04 (Ar-C), 140.28 (Ar-C), 140.63 (Ar-C), 140.86 (Ar-C), 148.13 (Ar-C); ^{29}Si -INEPT-NMR (25°C, CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 18.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{Cl})$). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm^{-1}): 2991 (m), 2947 (m), 2911 (m), 2853 (m), 1610 (m), 1446 (m), 1398 (m), 1378 (m), 1298 (w), 1257 (m), 1250 (m), 1196 (m), 1166 (m), 1158 (m), 1097 (m), 1086 (m), 1067 (w), 1028 (m), 1006 (w), 974 (w), 946 (w), 914 (s), 888 (m), 851 (m), 832 (s), 809 (m), 795 (m), 783 (m), 767 (m), 749 (m), 716 (w), 677 (m), 666 (w), 649 (m), 594 (m), 570 (m), 560 (w), 550 (w), 533 (m). Raman (75 mW, 25°C, 500 Scans, cm^{-1}): 3126 (1), 3070 (2), 3044 (4), 3004 (4), 2954 (4), 2914 (10), 2859 (3), 2733 (1), 1610 (7), 1581 (3), 1568 (3), 1478 (2), 1441 (2), 1401 (2), 1380 (4), 1300 (9), 1283 (3), 1266 (1), 1243 (1), 1227 (1), 1197 (4), 1159 (1), 1128 (1), 1098 (2), 1090 (2), 1035 (1), 1004 (2), 947 (1), 921 (1), 883 (1), 853 (1), 832 (1), 795 (1), 784 (1), 768 (1), 738 (2), 709 (1), 678 (1), 668 (1), 652 (1), 583 (4), 570 (2), 553 (4), 518 (9), 493 (1), 474 (2), 422 (2), 394 (2), 345 (3), 328 (1), 305 (10), 270 (1), 239 (2), 170 (2), 147 (1), 112 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur (Benzol-Solvat) oder aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei +5°C (Toluol-Solvat) erhalten.

A1.17 Synthese von Dimethylstibinotrimethylstibonium-tetrachloridogallat $[\text{Me}_2\text{SbSbMe}_3][\text{GaCl}_4]$ (**17**)



Zu einer Lösung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (**7**) (1 mmol, 0.59 g) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird unter Rühren GaCl_3 (1 mmol, 0.18 g) in CH_2Cl_2 (3 ml) bei 0°C über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft und die resultierende orange Lösung wird für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und zweimal mit je 10 ml Et_2O extrahiert und filtriert, wobei eine farblose Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man ca. 0.02 g $[\text{Me}_2\text{SbSbMe}_3][\text{GaCl}_4]$ (**17**) in Form farbloser Kristalle, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse genutzt werden konnten.

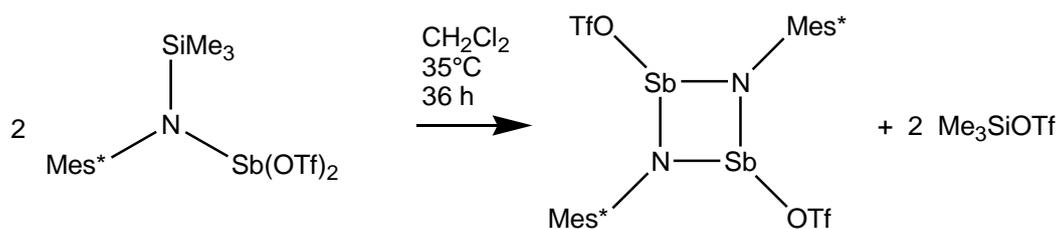
A1.18 Synthese von *N*-(Azidodimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino-chlormethylstiban TerN[SiMe₂(N₃)]Sb(Cl)Me (18**)**



Zu einer Lösung von TerN(SiMe₃)SbCl₂ (**7**) (0.8 mmol, 0.48 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren bei -80°C erst Me₃SiN₃ (0.9 mmol, 0.11 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) schnell zugegeben und dann GaCl₃ (0.9 mmol, 0.16 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft. Die resultierende grünliche Lösung wird über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 20 Stunden gerührt. Dann wird 4-*N*-Dimethylaminopyridin (0.51 mmol, 0.063 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) bei 0°C über fünf Minuten zugetropft und die farblose Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert, wobei man eine farblose Lösung erhält. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.18 g (0.26 mmol, 32%) TerN[SiMe₂(N₃)]Sb(Cl)Me (**18**) in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 147°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 54.06 (53.60); H 5.71 (5.68); N 9.34 (9.48). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.23 (s, 3H, Si-CH₃), -0.16 (s, 3H, Si-CH₃), 0.73 (s, 3H, Sb-CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 6H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 6.89 - 7.14 (7H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 2.19 (s, Si-CH₃), 2.69 (s, Si-CH₃), 21.21 (CH₃), 21.33 (CH₃), 21.66 (CH₃), 21.82 (CH₃), 21.99 (CH₃), 22.30 (CH₃), 23.10 (CH₃), 123.57 (CH), 129.18 (CH), 129.64 (CH), 129.90 (2C, CH), 131.74 (CH), 133.15 (CH), 136.02 (Ar-C), 137.09 (Ar-C), 137.92 (Ar-C), 138.07 (Ar-C), 138.14 (Ar-C), 138.23 (Ar-C), 138.68 (Ar-C), 140.29 (Ar-C), 140.59 (Ar-C), 140.82 (Ar-C), 147.84 (Ar-C); ²⁹Si-INEPT-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 3.7 (Si(CH₃)₂(N₃)). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2976 (m), 2948 (m), 2915 (m), 2854 (m), 2731 (w), 2637 (w), 2134 (s), 1608 (m), 1569 (w), 1558 (w), 1480 (m), 1471 (w), 1449 (m), 1398 (m), 1376 (m), 1317 (m), 1254 (m), 1227 (w), 1196 (s), 1166 (w), 1097 (m), 1086 (m), 1028 (m), 1017 (s), 1004 (m), 967 (w), 944 (w), 913 (s), 835 (s), 796 (s), 766 (m), 748 (m), 709 (m), 693 (m), 667 (w), 649 (m), 612 (w), 594 (m), 580 (w), 571 (w), 551 (m), 533 (m). Raman (400 mW, 25°C, 750 Scans, cm⁻¹): 3083 (2), 3061 (3), 3041 (3), 3010 (4), 2966 (4), 2917 (10), 2859 (3), 2732 (1), 2136 (1), 1611 (5), 1584 (3), 1479 (2), 1450 (2), 1400 (2), 1381 (3), 1302 (8), 1283 (2), 1230 (1), 1194 (4), 1162 (1), 1098 (2), 1090 (2),

1006 (2), 949 (1), 916 (1), 888 (1), 832 (1), 794 (1), 737 (1), 710 (1), 652 (1), 598 (2), 584 (3), 574 (2), 553 (2), 529 (2), 509 (2), 483 (1), 421 (2), 395 (1), 354 (1), 340 (1), 307 (6), 277 (1), 262 (1), 237 (1), 160 (2), 110 (7). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

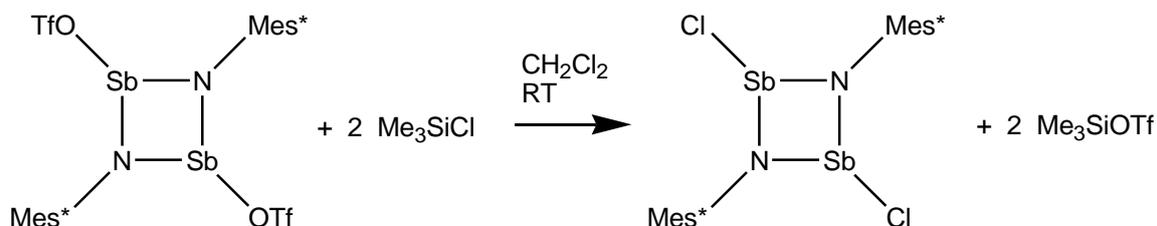
A1.19 Synthese von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [TfOSb(μ -NMes*)]₂ (**19OTf**)



Eine Lösung von Mes*N(SiMe₃)Sb(OTf)₂ (**3**) (2 mmol, 1.51 g) in CH₂Cl₂ (25 ml) wird für 36 Stunden auf 35°C erwärmt, was zur Abscheidung von orangenen Kristallen führt. Der Überstand wird mit einer Spritze überführt und die Kristalle mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen. Die Waschlösung wird mit dem Überstand vereinigt, weiter eingeeengt, fraktioniert kristallisiert. Nach Trocken der vereinigten Fraktionen erhält man 1.01 g (0.94 mmol, 94%) [TfOSb(μ -NMes*)]₂ (**19OTf**) in Form orangener Kristalle. Schmelzpunkt 187°C (Zers. (Literaturwert^[28] ist: T > 360°C). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 43.04 (43.31); H 5.51 (5.91); N 2.64 (2.48). ¹H-NMR (Literaturwerte^[28] sind identisch): (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.29 (s, 18H, *p*-^tBu), 1.64 (s, 36H, *o*-^tBu), 7.41 (s, 4H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 31.57 (*p*-C(CH₃)₃), 34.94 (*p*-C(CH₃)₃), 35.49 (*o*-C(CH₃)₃), 37.39 (*o*-C(CH₃)₃), 118.97 (q, CF₃), 124.68 (CH), 140.59 (Ar-C), 146.34 (Ar-C), 147.39 (Ar-C); ¹⁹F {¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -78.03 (CF₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3024 (vw), 2964 (m), 2944 (m), 2914 (m), 2872 (m), 1593 (w), 1479 (w), 1462 (w), 1435 (vw), 1414 (w), 1394 (m), 1360 (s), 1297 (w), 1281 (w), 1265 (w), 1232 (m), 1188 (s), 1149 (s), 1100 (m), 1026 (m), 933 (s), 884 (m), 878 (m), 841 (s), 818 (w), 779 (s), 766 (w), 751 (m), 701 (m), 667 (vw), 650 (w), 625 (s), 587 (s), 572 (m), 543 (m), 532 (s). Raman (100 mW, 25°C, 800 Scans, cm⁻¹): 3027 (2), 2968 (9), 2940 (8), 2908 (10), 2782 (2), 2755 (2), 2710 (2), 1594 (8), 1463 (4), 1416 (6), 1393 (3), 1364 (3), 1287 (4), 1268 (2), 1236 (5), 1215 (10), 1203 (8), 1185 (7), 1145 (8), 1113 (3), 1013 (1), 944 (3), 922 (2), 867 (3), 820 (4), 779 (2), 766 (3), 619 (2), 593 (1), 564 (3), 547 (2), 538 (2), 509 (2), 475 (2), 410 (3), 364 (2), 344 (2), 317 (2), 301 (2), 245 (8), 214 (2), 160 (2), 148

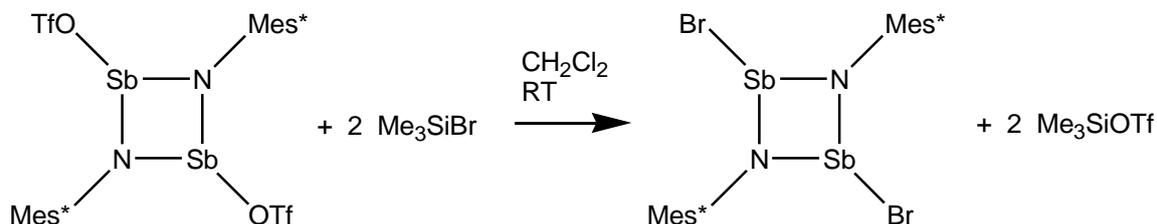
(2), 130 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.20 Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazan [ClSb(μ -NMes*)]₂ (**19Cl**)



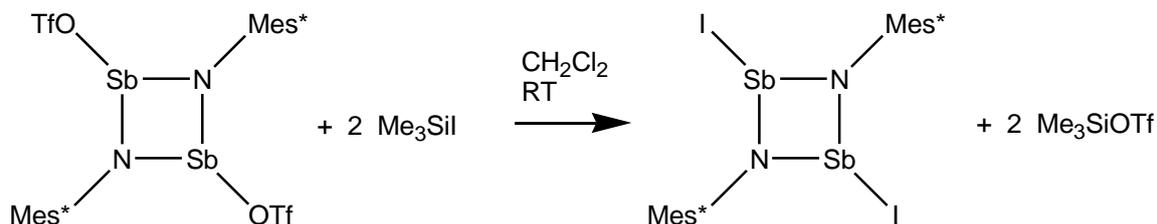
Zu einer Suspension von [TfOSb(μ -NMes*)]₂ (**19OTf**) (1 mmol, 1.07 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiCl (2.2 mmol, 0.24 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft. Anschließend wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff dreimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man 0.72 g (0.86 mmol, 86%) [ClSb(μ -NMes*)]₂ (**19Cl**) als gelbe kristalline Substanz. Schmelzpunkt 172°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 51.89 (51.93); H 7.02 (7.03); N 3.36 (3.11). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): ¹H 1.29 (s, 18H, *p*-^tBu), 1.63 (s, 36H, *o*-^tBu), 7.33 (s, 4H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 31.80 (C(CH₃)₃), 35.79 (C(CH₃)₃), 36.32 (C(CH₃)₃), 38.75 (C(CH₃)₃), 124.13 (CH), 143.14 (Ar-C), 144.88 (Ar-C), 146.64 (Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3079 (vw), 3008 (w), 2960 (s), 2949 (s), 2937 (s), 2902 (m), 2867 (m), 1596 (w), 1472 (w), 1463 (w), 1457 (w), 1434 (w), 1409 (m), 1394 (m), 1360 (s), 1289 (w), 1261 (w), 1241 (m), 1208 (s), 1198 (s), 1174 (s), 1140 (w), 1102 (s), 1026 (w), 921 (w), 912 (w), 877 (m), 836 (s), 818 (w), 781 (s), 749 (m), 690 (s), 646 (w), 624 (s), 585 (m), 563 (w), 535 (m). Raman (250 mW, 25°C, 552 Scans, cm⁻¹): 3078 (1), 2965 (10), 2920 (8), 2903 (9), 2776 (1), 2707 (2), 1597 (7), 1465 (3), 1450 (3), 1412 (3), 1392 (2), 1361 (1), 1293 (3), 1246 (2), 1215 (6), 1203 (5), 1188 (7), 1142 (6), 1113 (2), 1026 (1), 923 (2), 860 (2), 823 (4), 782 (1), 758 (4), 618 (1), 563 (2), 538 (1), 477 (1), 390 (1), 308 (5), 297 (9), 235 (8), 159 (2), 142 (3), 132 (3), 110 (3). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei -25°C erhalten.

A1.21 Synthese von 1,3-Dibrom-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [BrSb(μ -NMes*)]₂ (19Br**)**



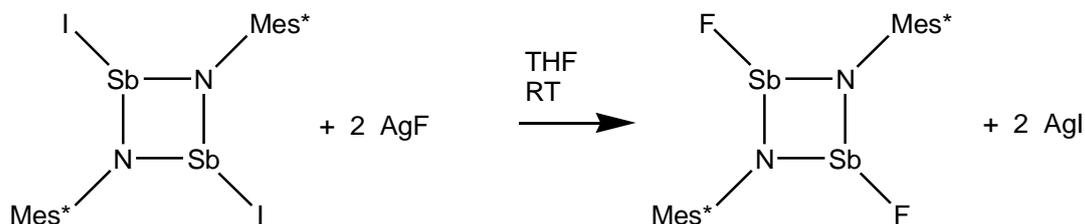
Zu einer Suspension von [TfOSb(μ -NMes*)]₂ (**19OTf**) (1 mmol, 1.07 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiBr (2.2 mmol, 0.34 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft. Anschließend wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der erhaltene orange Feststoff dreimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man 0.84 g (0.91 mmol, 91%) [BrSb(μ -NMes*)]₂ (**19Br**) als orange kristalline Substanz. Schmelzpunkt 173°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 46.89 (46.86); H 6.34 (6.45); N 3.04 (2.65). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.28 (s, 18H, *p*-^tBu), 1.61 (s, 36H, *o*-^tBu), 7.31 (s, 4H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 31.74 (C(CH₃)₃), 34.80 (C(CH₃)₃), 35.79 (C(CH₃)₃), 37.39 (C(CH₃)₃), 124.15 (CH), 143.17 (Ar-C), 144.88 (Ar-C), 146.35 (Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3006 (w), 2950 (s), 2936 (s), 2903 (m), 2868 (m), 1594 (w), 1470 (w), 1463 (w), 1455 (w), 1436 (w), 1408 (m), 1404 (m), 1391 (m), 1360 (s), 1283 (w), 1257 (m), 1238 (m), 1208 (m), 1196 (m), 1172 (s), 1140 (w), 1103 (s), 1021 (m), 982 (w), 945 (vw), 934 (vw), 919 (w), 910 (w), 879 (m), 836 (s), 817 (m), 783 (s), 749 (m), 686 (s), 648 (w), 623 (s), 589 (m), 564 (w), 536 (m). Raman (100 mW, 25°C, 544 Scans, cm⁻¹): 3112 (5), 2963 (7), 2915 (7), 2777 (1), 2707 (1), 1596 (7), 1447 (2), 1412 (3), 1392 (2), 1361 (2), 1285 (3), 1215 (6), 1186 (7), 1143 (5), 1113 (2), 923 (1), 861 (2), 822 (3), 783 (1), 759 (2), 618 (1), 586 (1), 564 (2), 541 (2), 289 (1), 252 (2), 234 (5), 211 (10), 163 (1), 138 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei -25°C erhalten.

A1.22 Synthese von 1,3-Diiod-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [ISb(μ -NMe s^*)]₂ (19I**)**



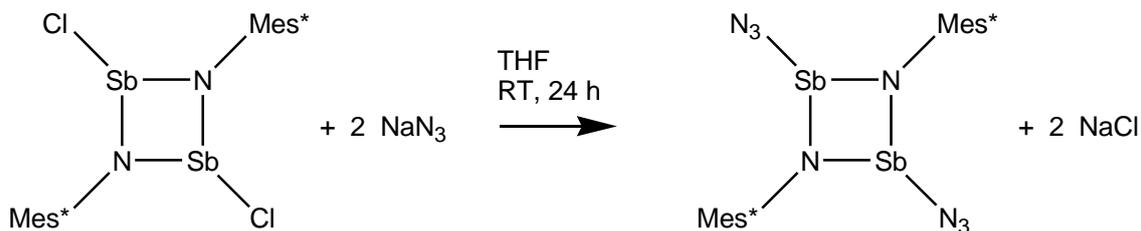
Zu einer Suspension von [TfOSb(μ -NMe s^*)]₂ (**19OTf**) (1 mmol, 1.07 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiH (2.2 mmol, 0.44 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft. Anschließend wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der erhaltene orangerote Feststoff dreimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man 0.97 g (0.95 mmol, 95%) [ISb(μ -NMe s^*)]₂ (**19I**) als orangerote kristalline Substanz. Schmelzpunkt 173°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 42.55 (42.18); H 5.75 (5.63); N 2.76 (2.53). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.27 (s, 18H, *p*-^tBu), 1.58 (s, 36H, *o*-^tBu), 7.29 (s, 4H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 31.74 (C(CH₃)₃), 34.79 (C(CH₃)₃), 35.72 (C(CH₃)₃), 37.45 (C(CH₃)₃), 124.20 (CH), 143.56 (Ar-C), 144.69 (Ar-C), 145.98 (Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2999 (w), 2954 (m), 2935 (m), 2901 (m), 2867 (m), 1596 (w), 1558 (vw), 1539 (vw), 1506 (vw), 1472 (w), 1456 (m), 1435 (w), 1409 (m), 1401 (m), 1398 (m), 1388 (m), 1359 (s), 1287 (w), 1261 (w), 1247 (w), 1240 (m), 1207 (m), 1196 (m), 1171 (s), 1140 (w), 1102 (s), 1022 (w), 994 (vw), 944 (vw), 933 (vw), 921 (w), 909 (w), 878 (m), 835 (s), 816 (m), 780 (s), 748 (m), 683 (s), 649 (w), 621 (s), 587 (s), 563 (w), 535 (s). Raman (200 mW, 25°C, 117 Scans, cm⁻¹): 3000 (1), 2967 (4), 2957 (3), 2918 (4), 2904 (4), 2775 (1), 2707 (1), 1598 (4), 1448 (2), 1412 (2), 1391 (2), 1361 (1), 1289 (2), 1242 (1), 1213 (4), 1184 (5), 1142 (4), 1112 (1), 1025 (1), 924 (1), 880 (2), 860 (2), 821 (1), 780 (1), 759 (1), 564 (1), 540 (1), 301 (1), 231 (3), 169 (10), 148 (2), 122 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei -25°C erhalten.

A1.23 Synthese von 1,3-Difluor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [FSb(μ -NMe^{s*})]₂ (19F**)**



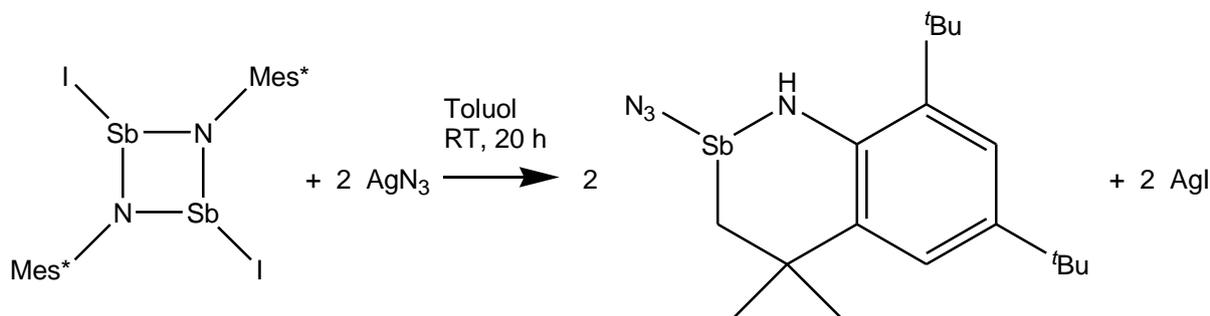
Zu einer Suspension von [ISb(μ -NMe^{s*})]₂ (**19I**) (1 mmol, 1.02 g) in THF (25 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes AgF (2 mmol, 0.26 g) bei Raumtemperatur in einer Portion zugegeben und die erhaltene rote Suspension für acht Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der graue Rückstand 30 Minuten getrocknet und anschließend dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird viermal mit je 30 ml THF extrahiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltene schwach gelbe Feststoff für sechs Stunden im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 0.62 g (0.78 mmol, 78%) [FSb(μ -NMe^{s*})]₂ (**19F**) als schwach gelbe kristalline Substanz. Schmelzpunkt 240°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 54.02 (53.48); H 7.30 (7.46); N 3.50 (3.42). ¹H-NMR (25°C, C₆D₆, 300.13 MHz): 1.32 (s, 18H, *t*-Bu), 1.79 (s, 36H, *o*-*t*Bu), 7.59 (s, 4H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, C₆D₆, 75.48 MHz): 31.63 (C(CH₃)₃), 34.48 (C(CH₃)₃), 35.21 (C(CH₃)₃), 37.62 (C(CH₃)₃), 123.67 (CH), 144.81 (Ar-C), 148.05 (Ar-C); ¹⁹F {¹H}-NMR (25°C, C₆D₆, 282.38 MHz): -84.25. IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3085 (vw), 3017 (w), 2947 (s), 2918 (m), 2866 (m), 1597 (w), 1477 (w), 1454 (w), 1447 (w), 1402 (m), 1389 (m), 1358 (m), 1289 (w), 1261 (w), 1239 (m), 1204 (s), 1180 (s), 1175 (s), 1140 (m), 1105 (s), 1022 (vw), 984 (vw), 932 (vw), 910 (w), 875 (m), 839 (s), 819 (w), 784 (s), 750 (m), 681 (s), 647 (w), 627 (s), 592 (m), 563 (w), 538 (m). Raman (100 mW, 25°C, 800 Scans, cm⁻¹): 3082 (2), 3019 (2), 2971 (9), 2951 (10), 2922 (10), 2907 (9), 2775 (2), 2706 (2), 1601 (7), 1449 (4), 1414 (3), 1362 (2), 1293 (3), 1220 (6), 1191 (7), 1146 (5), 1116 (2), 1025 (2), 922 (2), 884 (1), 863 (2), 823 (5), 788 (2), 761 (2), 616 (1), 591 (2), 566 (3), 549 (2), 490 (3), 299 (2), 257 (4), 224 (3), 163 (3), 147 (6), 125 (4), 110 (4). MS (CI positiv): 206 (18) [Mes^{s*}NH₃ - *t*Bu]⁺, 262 (100) [Mes^{s*}NH₃]⁺, 382 (7) [Mes^{s*}NSb]⁺, 395 (6) [Mes^{s*}N(H)SbN]⁺, 642 (<1) [M - SbF₂]⁺, 781 (3) [M - F]⁺, 800 (<1) [M]⁺. Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

A1.24 Synthese von 1,3-Diazido-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazan [$\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)_2$] ($\mathbf{19N}_3$)



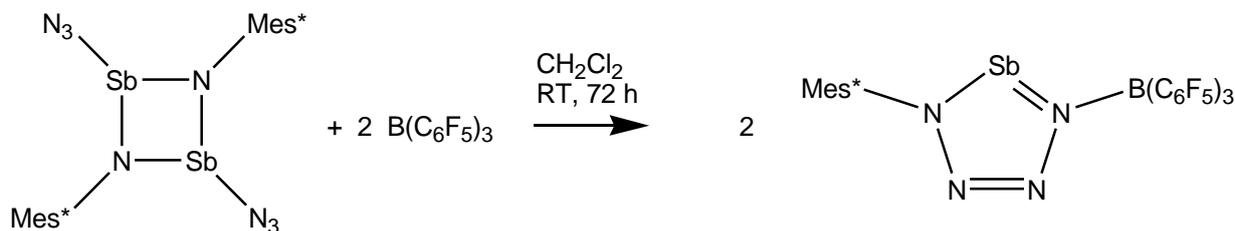
Zu einer Lösung von $[\text{ClSb}(\mu\text{-NMes}^*)_2]$ ($\mathbf{19Cl}$) (1 mmol, 0.83 g) in THF (15 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes NaN_3 (2 mmol, 0.13 g) bei Raumtemperatur in einer Portion zugegeben und die erhaltene gelbe Suspension für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der gelbe Rückstand zwei Stunden getrocknet und anschließend mehrfach mit Toluol extrahiert und filtriert bis die Lösung farblos bleibt (insgesamt ca. 25 ml). Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.76 g (0.9 mmol, 90%) $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)_2]$ ($\mathbf{19N}_3$) als gelbe kristalline Substanz. Schmelzpunkt 190°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 51.08 (51.43); H 6.91 (6.94); N 13.24 (13.51). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 1.29 (s, 18H, *p*-*t*Bu), 1.63 (s, 36H, *o*-*t*Bu), 7.33 (s, 4H, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 31.75 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.82 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.29 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.61 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 124.16 (CH), 143.21 (Ar-C), 145.22 (Ar-C), 146.92 (Ar-C). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 3350 (vw), 3301 (vw), 3013 (vw), 2949 (m), 2901 (m), 2864 (m), 2055 (s), 1595 (w), 1471 (w), 1461 (w), 1454 (w), 1436 (vw), 1406 (m), 1388 (m), 1358 (m), 1299 (m), 1252 (m), 1208 (m), 1200 (m), 1172 (s), 1145 (m), 1101 (s), 1024 (vw), 943 (vw), 930 (vw), 911 (w), 873 (m), 835 (s), 818 (m), 784 (s), 749 (m), 678 (s), 646 (w), 639 (w), 626 (s), 590 (m), 564 (m), 537 (s). Raman (300 mW, 25°C , 1000 Scans, cm^{-1}): 3485 (2), 2962 (10), 2920 (10), 2758 (3), 2704 (2), 2071 (9), 2003 (1), 1594 (7), 1550 (1), 1517 (1), 1460 (2), 1446 (2), 1408 (2), 1390 (2), 1363 (1), 1289 (2), 1243 (2), 1216 (4), 1190 (8), 1147 (6), 1113 (2), 1029 (1), 923 (2), 862 (2), 825 (2), 786 (3), 760 (2), 689 (1), 647 (1), 618 (1), 564 (2), 546 (2), 504 (4), 453 (3), 380 (7), 328 (2), 270 (2), 246 (4), 169 (2), 156 (2), 117 (1), 102 (1). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

A1.25 Synthese von 2-Azido-6,8-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-aza-2-stiba-naphtalin (**20**)



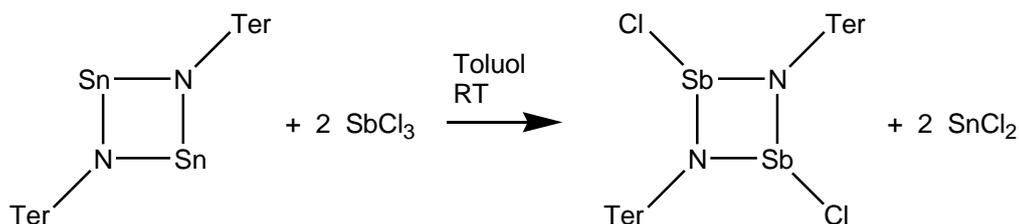
Zu einer Suspension von $[\text{ISb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ (**19I**) (1 mmol, 1.02 g) in Toluol (25 ml) wird unter Rühren sorgfältig getrocknetes AgN_3 (2.5 mmol, 0.38 g) bei Raumtemperatur in einer Portion zugegeben und die erhaltene orange Suspension für 20 Stunden gerührt. Die schwach gelbe Lösung wird vom grauen Feststoff abfiltriert, eingeeengt und fraktioniert kristallisiert. Man erhält 0.67 g (1.58 mmol, 79%) Azastibanaphtalin (**20**) als schwach gelbe kristalline Substanz. Schmelzpunkt 188°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 51.08 (51.23); H 6.91 (7.04); N 13.24 (13.22). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 1.32 (s, 9H, ^tBu), 1.43 (s, 3H, CH_3), 1.53 (s, 9H, ^tBu), 1.62 (s, 3H, CH_3), 1.82 (d, 1H, $^2J(^1\text{H}^1\text{H}) = 13.3$ Hz, CH_2), 2.11 (d, 1H, $^2J(^1\text{H}^1\text{H}) = 13.3$ Hz, CH_2), 5.57 (s, 1H, NH), 7.26 (d, 1H, $^4J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3$ Hz, CH), 7.31 (d, 1H, $^4J(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3$ Hz, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 27.82 (CH_3), 31.09 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.00 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.88 (CH_3), 35.05 ($\text{C}(\text{CH}_x)_3$), 35.07 ($\text{C}(\text{CH}_x)_3$), 36.18 ($\text{C}(\text{CH}_x)_3$), 47.20 (CH_2), 121.80 (CH), 122.77 (CH), 136.04 (Ar-C), 137.20 (Ar-C), 140.57 (Ar-C), 142.07 (Ar-C). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 3443 (w), 3296 (vw), 2960 (m), 2902 (m), 2868 (m), 2053 (s), 1599 (vw), 1472 (w), 1462 (w), 1451 (m), 1426 (s), 1398 (w), 1393 (m), 1373 (w), 1359 (m), 1348 (m), 1310 (m), 1294 (m), 1257 (s), 1241 (s), 1214 (m), 1205 (m), 1177 (m), 1136 (m), 1111 (w), 1062 (w), 1020 (w), 1003 (w), 985 (vw), 947 (vw), 933 (w), 923 (w), 880 (m), 832 (m), 823 (m), 783 (m), 759 (w), 747 (m), 701 (w), 645 (m), 633 (m), 587 (m), 577 (m), 537 (m). Raman (200 mW, 25°C , 450 Scans, cm^{-1}): 3477 (1), 3096 (1), 2967 (10), 2904 (10), 2872 (5), 2787 (1), 2748 (1), 2715 (1), 2071 (5), 2059 (2), 1599 (7), 1463 (2), 1449 (2), 1429 (2), 1397 (1), 1375 (1), 1348 (1), 1312 (1), 1292 (2), 1249 (4), 1204 (2), 1190 (2), 1148 (2), 1137 (2), 1062 (1), 1025 (1), 947 (1), 933 (1), 921 (1), 897 (1), 832 (1), 823 (1), 759 (1), 748 (2), 702 (1), 647 (1), 634 (1), 552 (3), 524 (2), 449 (1), 377 (1), 347 (4), 278 (1), 258 (1), 220 (3), 185 (2), 118 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei $+5^\circ\text{C}$ erhalten.

A1.26 Synthese von 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazastibol Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt Mes*N₄Sb · B(C₆F₅)₃ (21)



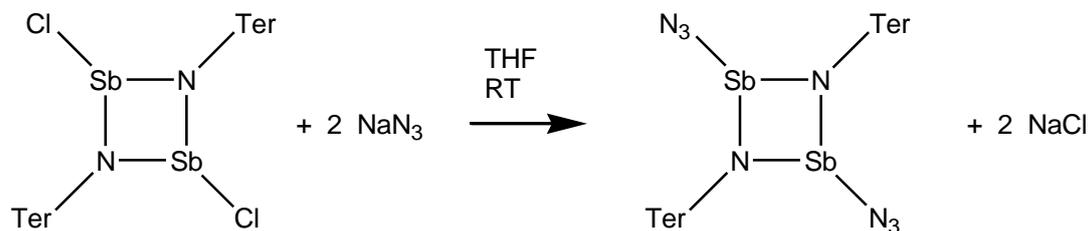
Zu einer Lösung von [N₃Sb(μ-NMes*)]₂ (**19N₃**) (0.5 mmol, 0.42 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren B(C₆F₅)₃ (0.5 mmol, 0.26 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) bei 0°C über fünf Minuten zugegeben. Die entstandene dunkelviolette Lösung wird für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann wird erneut B(C₆F₅)₃ (0.5 mmol, 0.26 g) in CH₂Cl₂ (3 ml) bei 0°C über fünf Minuten zugegeben. Nach weiteren 36 Stunden Rühren, Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.36 g (0.39 mmol, 39%) Mes*N₄Sb · B(C₆F₅)₃ (**21**) als orange kristalline Substanz. Schmelzpunkt 160°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 46.24 (45.97); H 3.13 (2.71); N 5.99 (5.93). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.08 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.36 (s, 9H, *p*-^tBu), 7.64 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 31.33 (C(CH₃)₃), 33.55 (C(CH₃)₃), 35.55 (C(CH₃)₃), 37.33 (C(CH₃)₃), 122 (breit, B-C), 124.79 (CH), 137.29 (Ar-C), 137.7 (m, ¹J(¹³C¹⁹F) = 251 Hz, Ar-CF), 140.5 (m, ¹J(¹³C¹⁹F) = 251 Hz, Ar-CF), 146.63 (Ar-C), 148.2 (m, ¹J(¹³C¹⁹F) = 245 Hz, Ar-CF), 153.20 (Ar-C); ¹¹B-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 96.29 MHz): -4.71; ¹⁹F-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -163.87 (m, 6F, ³J(¹⁹F¹⁹F) = 22 Hz, *m*-F), -157.97 (m, 3F, ³J(¹⁹F¹⁹F) = 20 Hz, *p*-F), -130.85 (m, 6F, ³J(¹⁹F¹⁹F) = 22 Hz, *o*-F). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2965 (w), 2913 (w), 2872 (w), 1644 (m), 1598 (w), 1568 (vw), 1516 (s), 1460 (s), 1447 (s), 1394 (w), 1383 (w), 1366 (m), 1312 (vw), 1284 (m), 1271 (w), 1234 (w), 1215 (m), 1200 (w), 1090 (s), 1023 (w), 1006 (m), 977 (s), 961 (s), 897 (w), 880 (w), 858 (w), 830 (vw), 792 (m), 773 (m), 761 (s), 749 (m), 737 (w), 728(w), 711 (w), 694 (s), 673 (s), 651 (m), 634 (m), 612 (w), 596 (w), 575 (w), 553 (w). Raman (500 mW, 25°C, 1000 Scans, cm⁻¹): 3112 (1), 2971 (8), 2913 (9), 2870 (4), 2784 (2), 2714 (1), 1645 (5), 1597 (5), 1467 (3), 1448 (4), 1424 (3), 1368 (3), 1312 (2), 1287 (3), 1243 (6), 1202 (4), 1182 (2), 1148 (3), 1126 (1), 1100 (1), 1044 (3), 1025 (2), 962 (2) 930 (3), 897 (1), 859 (4), 824 (6), 794 (2), 774 (3), 752 (2), 737 (1), 712 (2), 696 (2), 675 (1), 646 (1), 629 (1), 612 (1), 580 (9), 490 (9), 448 (6), 418 (9), 392 (7), 374 (3), 344 (2), 321 (1), 286 (2), 259 (2), 241 (2), 202 (1), 180 (1), 159 (3), 133 (4), 121 (6), 86 (10). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.27 Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [ClSb(μ -NTer)]₂ (22Cl**)**



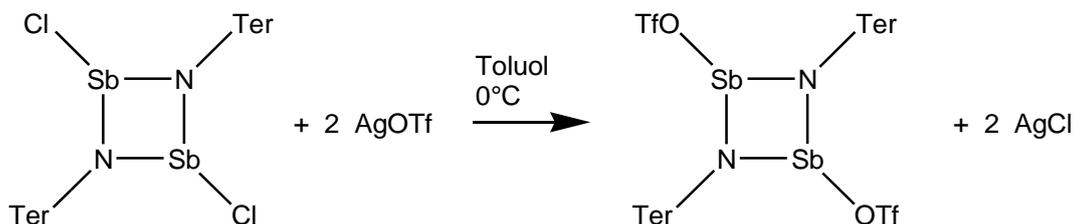
Zu einer Lösung von 2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distanna-2,4-diazan [Sn(μ -NTer)]₂ (2 mmol, 1.78 g) in Toluol (35 ml) wird unter Rühren SbCl₃ (4.4 mmol, 1.00 g) in Toluol (10 ml) bei 0°C über fünf Minuten zugegeben. Die entstandene gelbbraune Suspension wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und anschließend wird der graubraune Rückstand mit CH₂Cl₂ (40 ml) extrahiert und filtriert. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 1.53 g (1.58 mmol, 79%) [ClSb(μ -NTer)]₂ (**22Cl**) als schwach gelbe kristalline Substanz. Schmelzpunkt 334°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 59.47 (58.93); H 5.20 (5.31); N 2.89 (3.05). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.97 (s, 12H, CH₃, Mes), 2.08 (s, 12H, CH₃, Mes), 2.42 (s, 12H, CH₃, Mes), 6.59 (d, 4H, *m*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.4 Hz), 6.76 (t, 2H, *p*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.4 Hz), 6.85 (s, 4H, CH, Mes), 6.88 (s, 4H, CH, Mes); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.475 MHz): 20.68 (s, CH₃), 21.87 (s, CH₃), 22.04 (s, CH₃), 120.01 (s, CH), 130.09 (s, CH), 130.65 (s, CH), 130.91 (s, Ar-C), 131.28 (s, CH), 136.39 (s, Ar-C), 138.85 (s, Ar-C), 130.30 (s, Ar-C), 139.84 (s, Ar-C), 144.09 (s, Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3033 (w), 2973 (w), 2952 (w), 2920 (m), 2852 (w), 1609 (m), 1576 (m), 1558 (w), 1481 (m), 1455 (m), 1432 (m), 1398 (s), 1379 (m), 1299 (w), 1248 (m), 1239 (m), 1216 (s), 1100 (m), 1081 (m), 1033 (m), 1014 (m), 1003 (w), 961 (w), 945 (w), 908 (w), 884 (vw), 859 (s), 850 (s), 802 (m), 792 (s), 786 (s), 738 (m), 704 (s), 659 (s), 645 (m), 587 (m), 579 (m), 563 (m), 546 (m), 537 (m). Raman (70 mW, 25°C, 3 Akkumulationen, cm⁻¹): 3035 (1), 2921 (1), 1612 (5), 1579 (6), 1553 (4), 1479 (6), 1403 (8), 1377 (7), 1304 (8), 1285 (6), 1269 (6), 1245 (10), 1187 (4), 1160 (4), 1098 (4), 1085 (6), 1004 (4), 961 (4), 945 (4), 908 (3), 894 (4), 851 (3), 802 (4), 790 (4), 758 (4), 736 (6), 709 (4), 688 (5), 674 (4), 644 (4), 582 (6), 566 (7), 537 (5), 515 (5), 499 (4), 482 (4), 454 (5), 423 (6), 387 (4), 359 (4), 336 (4), 312 (4), 284 (10), 259 (5), 241 (3). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.28 Synthese von 1,3-Diazido-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NTer})]_2$ (22N₃**)**



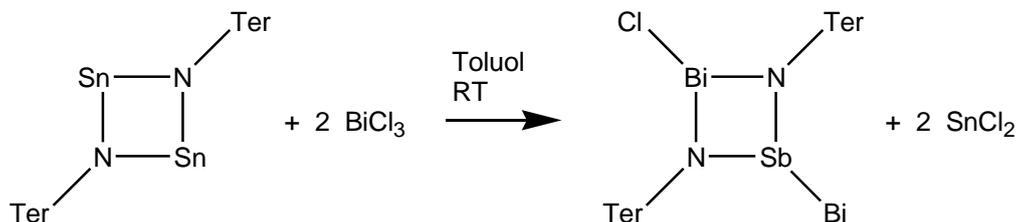
Zu einer Lösung von $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**22Cl**) (1 mmol, 0.97 g) in THF (35 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes NaN_3 (2.31 mmol, 0.15 g) bei Raumtemperatur in einer Portion zugegeben und die erhaltene gelbe Suspension für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der gelbe Rückstand zwei Stunden getrocknet und anschließend mit CH_2Cl_2 (20 ml) extrahiert und filtriert. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.91 g (0.93 mmol, 93%) $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**22N₃**) als schwach gelbe kristalline Substanz. Schmelzpunkt 236°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 56.68 (57.74); H 5.13 (5.40); N 11.41 (11.09), $^1\text{H-NMR}$ (25°C , C_6D_6 , 250.13 MHz): 2.19 (s, 24H, *o*- CH_3 , Mes), 2.21 (s, 12H, *p*- CH_3 , Mes), 6.59 (d, 4H, *m*-CH, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.3$ Hz), 6.71 (t, 2H, *p*-CH, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.54$ Hz), 6.82 (s, 8H, CH, Mes); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , C_6D_6 , 62.90 MHz): 20.58 (s, CH_3), 21.56 (s, CH_3), 119.62 (s, CH), 129.94 (s, CH), 130.12 (s, Ar-C), 130.99 (s, CH), 136.04 (s, Ar-C), 139.13 (s, Ar-C), 139.37 (s, Ar-C), 144.32 (s, Ar-C). IR (ATR, 25°C , 32 Scans, cm^{-1}): 3288 (w), 2964 (w), 2948 (w), 2917 (m), 2851 (w), 2044 (s), 1610 (m), 1575 (m), 1567 (w), 1556 (w), 1537 (w), 1531 (w), 1494 (w), 1479 (m), 1470 (w), 1462 (w), 1456 (m), 1441 (m), 1436 (m), 1388 (s), 1378 (s), 1339 (w), 1314 (m), 1285 (w), 1265 (m), 1242 (m), 1236 (m), 1206 (s), 1104 (w), 1080 (s), 1034 (m), 1015 (m), 957 (m), 947 (w), 908 (w), 886 (w), 852 (s), 791 (s), 735 (m), 702 (s), 657 (s), 596 (m), 581 (m), 564 (m), 545 (m). Raman (1000 mW, 25°C , 250 Scans, cm^{-1}): 3037 (4), 2921 (7), 2856 (2), 2731 (1), 2045 (2), 1612 (5), 1579 (5), 1478 (2), 1434 (2), 1398 (5), 1378 (3), 1304 (5), 1283 (2), 1268 (2), 1235 (9), 1187 (1), 1161 (1), 1087 (3), 1004 (2), 947 (1), 888 (1), 756 (1), 736 (3), 583 (3), 568 (3), 545 (2), 523 (1), 513 (1), 485 (1), 436 (2), 425 (3), 393 (1), 344 (4), 314 (2), 258 (5), 240 (3), 227 (4), 159 (4), 134 (8), 95 (9), 65 (10). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.29 Synthese von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [TfOSb(μ -NTer)]₂ (22OTf**)**



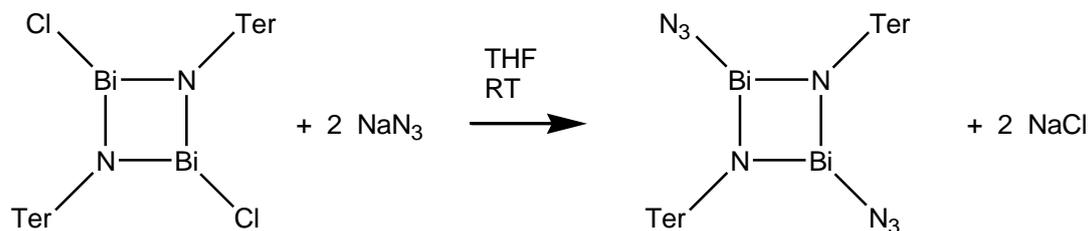
Zu einer Lösung von [ClSb(μ -NTer)]₂ (**22Cl**) (1 mmol, 0.97 g) in Toluol (15 ml) wird unter Rühren AgOTf (1 mmol, 0.52 g) in Toluol (10 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0°C zugetropft. Die resultierende braune Suspension wird für vier Stunden gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der braune Rückstand wird mit CH₂Cl₂ (25 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare orangebraune Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.78 g (0.65 mmol, 65%) [TfOSb(μ -NTer)]₂ (**22OTf**) in Form oranger Kristalle. Schmelzpunkt 296°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 50.19 (50.39); H 4.21 (4.37). N 2.34 (2.40), ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 2.09 (s, 24H, *o*-CH₃, Mes), 2.42 (s, 12H, *p*-CH₃, Mes), 6.74 (d, 4H, *p*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.45 Hz), 6.85 (t, 2H, *m*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.36 Hz), 6.93 (s, 8H, CH, Mes); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.475 MHz): 21.24 (s, CH₃), 21.91 (s, CH₃), 120.61 (s, CH), 130.30 (s, Ar-C), 131.46 (s, CH), 131.68 (s, CH), 135.44 (s, Ar-C), 140.05 (s, Ar-C), 140.67 (s, Ar-C), 144.75 (s, Ar-C), CF₃ nicht detektiert; ¹⁹F-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -77.73 (CF₃). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2998 (w), 2972 (w), 2946 (w), 2919 (m), 2856 (w), 1608 (w), 1581 (w), 1558 (w), 1539 (w), 1520 (w), 1516 (w), 1506 (w), 1495 (w), 1481 (w), 1455 (m), 1446 (m), 1417 (w), 1397 (m), 1381 (m), 1314 (m), 1237 (m), 1217 (m), 1204 (m), 1184 (s), 1139 (m), 1100 (m), 1087 (m), 1076 (m), 1024 (m), 968 (s), 912 (w), 859 (s), 850 (s), 805 (w), 794 (m), 763 (w), 750 (s), 739 (m), 706 (m), 665 (m), 628 (s), 578 (m), 565 (m), 545 (m). Raman (1000 mW, 25°C, 2000 Scans, cm⁻¹): 3034 (2), 2926 (5), 2859 (1), (2739 (1), 1588 (10), 1479 (1), 1432 (1), 1401 (4), 1345 (1), 1306 (4), 1235 (9), 1198 (1), 1160 (1), 1094 (3), 1036 (1), 1007 (1), 945 (1), 895 (1), 851 (1), 768 (1), 735 (2), 681 (1), 631 (1), 571 (3), 527 (1), 458 (1), 425 (2), 392 (1), 352 (1), 302 (1), 259 (3), 228 (4), 166 (1), 130 (5), 95 (3). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.30 Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-dibisma-2,4-diazan [ClBi(μ -NTer)]₂ (23Cl**)**



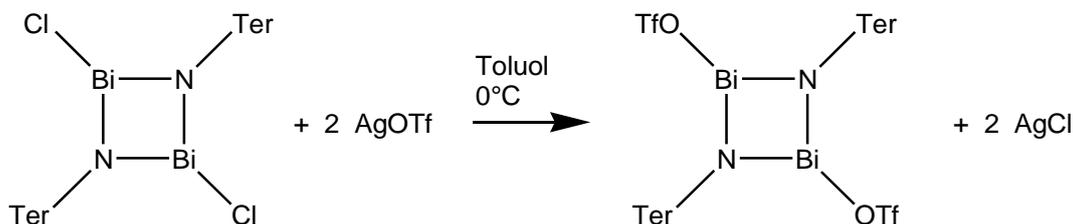
Zu einer Lösung $[\text{Sn}(\mu\text{-NTer})]_2$ (2 mmol, 1.78 g) in Toluol (35 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes BiCl_3 (5 mmol, 1.58 g) bei 0°C in einer Portion zugegeben. Die entstandene rote Suspension wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der rote Rückstand anschließend dreimal mit CH_2Cl_2 (insgesamt ca. 80 ml) extrahiert und filtriert. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 1.55 g (1.36 mmol, 68%) $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**23Cl**) als rote kristalline Substanz. Die analytischen Daten sind identisch mit den in der Literatur^[31] angegebenen.

A1.31 Synthese von 1,3-Diazido-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan $[\text{N}_3\text{Bi}(\mu\text{-NTer})]_2$ (23N₃**)**



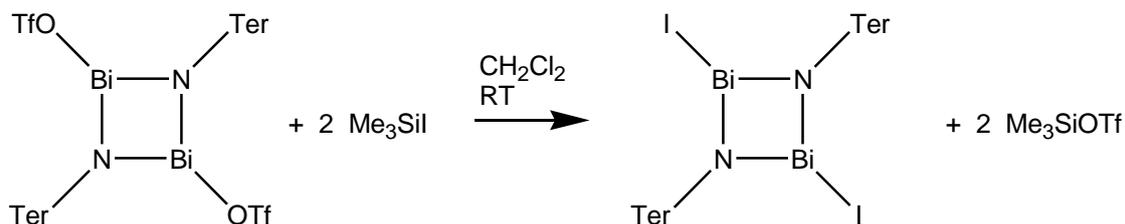
Zu einer Lösung von $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**23Cl**) (0.5 mmol, 0.57 g) in THF (35 ml) wird unter Rühren fein gepulvertes NaN_3 (1.08 mmol, 0.07 g) bei Raumtemperatur in einer Portion zugegeben und die erhaltene rote Suspension für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der gelbe Rückstand zwei Stunden getrocknet und anschließend mit CH_2Cl_2 (20 ml) extrahiert und filtriert. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 0.34 g (0.29 mmol, 58%) $[\text{N}_3\text{Bi}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**23N₃**) als rot-violette kristalline Substanz. Schmelzpunkt 285°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 49.83 (49.05); H 4.36 (4.16); N 9.69 (10.20). $^1\text{H-NMR}$ (25°C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 2.03 (s, 24H, *o*- CH_3 , Mes), 2.44 (s, 12H, *p*- CH_3 , Mes), 6.51 (t, 2H, *p*-CH, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.34$ Hz), 6.62 (d, 4H, *m*-CH, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.3$ Hz), 6.96 (s, 8H, CH, Mes); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C, CD_2Cl_2 , 75.475 MHz): 20.70 (s, CH_3), 21.87 (s, CH_3), 118.51 (s, CH), 130.36 (s, CH), 132.63 (s, CH), 135.67 (s, Ar-C), 136.49 (s, Ar-C), 139.95 (s, Ar-C), 140.08 (s, Ar-C), 143.61 (s, Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm^{-1}): 3305 (w), 3262 (w), 3050 (w), 3033 (w), 2964 (w), 2947 (w), 2917 (m), 2849 (w), 2061 (w), 2013 (s), 1608 (m), 1579 (m), 1574 (m), 1556 (w), 1552 (w), 1549 (v), 1479 (m), 1462 (w), 1453 (m), 1447 (m), 1434 (m), 1415 (w), 1410 (w), 1382 (s), 1378 (s), 1335 (m), 1319 (m), 1309 (m), 1274 (m), 1242 (m), 1236 (m), 1207 (s), 1185 (m), 1102 (w), 1078 (m), 1035 (m), 1016 (m), 1002 (m), 954 (w), 908 (w), 889 (w), 858 (m), 846 (s), 794 (m), 788 (m), 753 (s), 737 (m), 673 (m), 649 (s), 604 (m), 580 (m), 565 (m), 543 (m). Raman (1000 mW, 25°C, 250 Scans, cm^{-1}): 3036 (1), 2982 (1), 2922 (2), 2857 (1), 2731 (1), 2010 (1), 1611 (2), 1580 (3), 1478 (1), 1445 (1), 1431 (1), 1389 (6), 1354 (1), 1337 (1), 1322 (1), 1302 (2), 1283 (2), 1266 (1), 1231 (10), 1187 (1), 1162 (1), 1142 (1), 1084 (2), 1003 (1), 955 (1), 870 (2), 755 (1), 739 (1), 662 (1), 651 (1), 583 (2), 566 (1), 556 (2), 544 (2), 516(1), 485 (1), 450 (1), 423 (2), 388 (1), 352 (1), 336 (1), 292 (3), 267 (2), 248 (3), 178 (3), 147 (3), 91 (6). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.32 Synthese von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [TfOBi(μ -NTer)]₂Bi (23OTf**)**



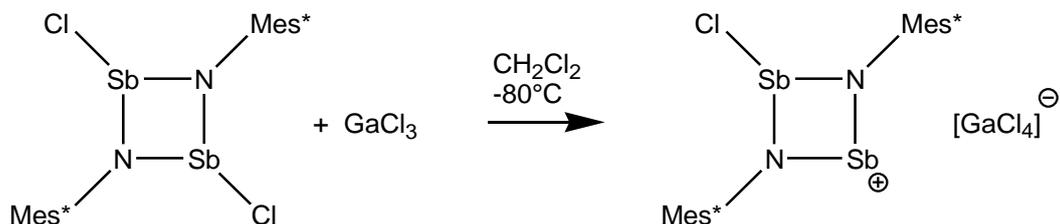
Zu einer Lösung von [ClSb(μ -NTer)]₂ (**23Cl**) (1 mmol, 0.97 g) in Toluol (15 ml) wird unter Rühren AgOTf (1 mmol, 0.52 g) in Toluol (10 ml) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0°C zugetropft. Die resultierende schwarzbraune Suspension wird für vier Stunden gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der braune Rückstand wird mit CH₂Cl₂ (25 ml) extrahiert und filtriert, wobei eine klare dunkelbraune Lösung erhalten wird. Nach Einengen und fraktionierter Kristallisation erhält man 1.20 g (0.88 mmol, 88%) [TfOBi(μ -NTer)]₂ (**23OTf**) in Form schwarzer Kristalle. Schmelzpunkt 275°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 43.80 (44.54); H 3.68 (3.54); N 2.04 (2.01). ¹H-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 2.18 (s, 24H, *o*-CH₃, Mes), 2.45 (s, 12H, *p*-CH₃, Mes), 6.52 (t, 2H, *p*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.4 Hz), 6.90 (d, 4H, *m*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.4 Hz), 7.01 (s, 8H, CH, Mes); ¹³C{¹H}-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 75.475 MHz): 21.1 (*o*-CH₃-Mes), 21.8 (*p*-CH₃-Mes), 119.7 (s, CH), 131.5 (s, CH), 133.0 (s, CH), 134.6 (s, Ar-C); 137.4 (s, Ar-C); 138.0 (s, Ar-C); 140.4 (s, Ar-C), 140.8 (s, Ar-C), CF₃ nicht detektiert; ¹⁹F-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 282.4 MHz): -78.1 (CF₃). IR (ATR, 32 Scans): 2920 (m), 2856 (w), 2738 (w), 1608 (m), 1582 (m), 1480 (w), 1451 (m), 1388 (m), 1334 (w), 1301 (s), 1239 (w), 1211 (s), 1192 (s), 1178 (s), 1156 (w), 1103 (w), 1084 (m), 1079 (m), 1024 (m), 996 (s), 953 (w), 901 (w), 850 (s), 789 (m), 762 (w), 748 (s), 735 (m), 695 (w), 678 (s) 654 (m), 628 (s), 579 (m), 569 (m), 563 (m), 544 (m). Raman (70 mW, 25°C, 3 Akkumulationen, cm⁻¹): 2920 (1), 2882 (2), 1609 (2), 1581 (4), 1394 (8), 1333 (1), 1304 (2), 1284 (1), 1231 (10), 1186 (1), 1161 (1), 1144 (1), 1122 (1), 1085 (3), 1003 (3), 946 (1), 872 (4), 806 (1), 776 (1), 762 (1), 749 (1), 737 (3), 692 (1), 663 (3) 631 (1), 582 (3), 553 (4), 517 (2), 500 (1), 448 (2), 421 (4), 387 (1), 356 (2), 336 (1), 312 (1), 273 (1), 256 (3). MS (Cl⁺, *iso*-Butan, >10%): 330 [TerNH₃]⁺, 386 [TerNH₂ + Butan]⁺. Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur (Benzol-Solvat) oder aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei +5°C (CH₂Cl₂-Sovat) erhalten.

A1.33 Synthese von 1,3-Diiod-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [IBi(μ -N*Ter*)]₂ (23I**)**



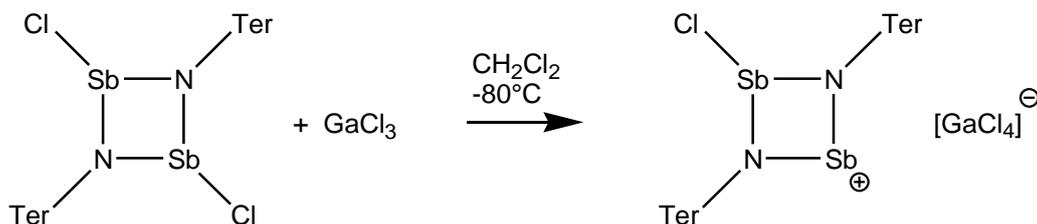
Zu einer Lösung von [TfOBi(μ -N*Ter*)]₂ (**23OTf**) (0.5 mmol, 0.69 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren Me₃SiI (2.0 mmol, 0.40 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft und die braune Lösung wird anschließend für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltenen braune Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 0.45 g (0.34 mmol, 68%) [IBi(μ -N*Ter*)]₂ (**23I**) als braune kristalline Substanz. Schmelzpunkt 280°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 43.45 (42.57); H 3.80 (3.87); N 2.11 (2.17). ¹H-NMR (25°C, C₆D₆, 300.13 MHz): 2.18 (s, 12H, CH₃, Mes), 2.41 (s, 12H, CH₃, Mes), 2.55 (s, 12H, CH₃, Mes), 6.59 (t, 2H, *p*-CH, ³*J*(¹H¹H) = 7.36 Hz), 6.71 (d, 4H, *m*-CH, ³*J*(¹H¹H) = 7.32 Hz), 6.75 (s, 4H, CH, Mes), 6.77 (s, 4H, CH, Mes); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, C₆D₆, 75.475 MHz): 21.16 (s, CH₃), 21.75 (s, CH₃), 23.32 (s, CH₃), 119.19 (s, CH), 130.13 (s, CH), 130.90 (s, CH), 132.48 (s, CH), 135.77 (s, Ar-C), 137.50 (s, Ar-C), 137.52 (s, Ar-C), 139.41 (s, Ar-C), 139.80 (s, Ar-C), 144.38 (s, Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3028 (w), 3013 (w), 2977 (w), 2949 (w), 2913 (m), 2848 (w), 1607 (m), 1574 (m), 1556 (w), 1553 (w), 1479 (w), 1470 (w), 1462 (w), 1452 (m), 1441 (m), 1434 (m), 1429 (m), 1418 (w), 1409 (w), 1385 (s), 1332 (m), 1311 (w), 1302 (w), 1283 (w), 1249 (m), 1240 (m), 1216 (s), 1185 (m), 1167 (m), 1160 (m), 1096 (m), 1078 (m), 1033 (m), 1015 (m), 1002 (m), 957 (m), 945 (w), 907 (w), 895 (w), 887 (w), 858 (m), 849 (s), 797 (m), 786 (m), 754 (s), 737 (m), 670 (s), 650 (s), 641 (m), 582 (m), 579 (m), 563 (m), 534 (m). Raman (1000 mW, 25°C, 250 Scans, cm⁻¹): 3056 (2), 3030 (2), 3012 (2), 2918 (3), 2733 (1), 1610 (2), 1578 (4), 1477 (1), 1431 (1), 1392 (6), 1303 (3), 1282 (1), 1235 (7), 1161 (1), 1096 (1), 1082 (2), 1003 (1), 872 (1), 738 (1), 655 (1), 576 (1), 556 (2), 535 (1), 521 (1), 448 (1), 419 (1), 252 (2), 226 (2), 153 (4), 136 (10), 116 (4), 95 (3). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur (solvatfreie Struktur) oder aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei +5°C (CH₂Cl₂-Sovat) erhalten. Zusätzlich wurde noch eine partiell Triflat-besetzte (ca. 17% OTf, 83% I) Struktur als Toluol-Sovat erhalten.

A1.34 Synthese von 1-Chlor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazonium-tetrachloridogallat [ClSb(μ -NMes*)₂Sb][GaCl₄] (24**)**



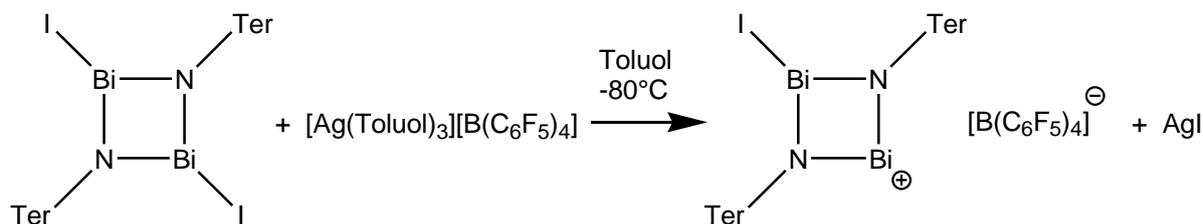
Zu einer Lösung von [ClSb(μ -NMes*)₂]₂ (**19Cl**) (0.5 mmol, 0.42 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren GaCl₃ (0.5 mmol, 0.09 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei -80°C über einen Zeitraum von fünfzehn Minuten zugetropft und die dunkelviolette Lösung wird anschließend über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Nach Einengen auf ca. 3 ml und Stehenlassen bei -25°C scheiden sich dunkelviolette Kristalle ab. Nach Trocknen erhält man 0.37 g (0.37 mmol, 73%) [ClSb(μ -NMes*)₂Sb][GaCl₄] (**24**) als violette kristalline Substanz. Schmelzpunkt 128°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 42.84 (42.66); H 5.79 (5.79); N 2.78 (2.57). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 250.13 MHz): ¹H 1.30 (s, 18H, *p*-^tBu), 1.73 (s, 36H, *o*-^tBu), 7.48 (s, 4H, CH); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 62.90 MHz): 31.71 (C(CH₃)₃), 34.97 (C(CH₃)₃), 36.88 (C(CH₃)₃), 38.17 (C(CH₃)₃), 125.13 (CH), 140.11 (Ar-C), 146.49 (Ar-C), 148.64 (Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 2958 (s), 2908 (m), 2870 (m), 1615 (w), 1597 (m), 1575 (w), 1568 (w), 1557 (w), 1539 (vw), 1505 (m), 1475 (m), 1472 (m), 1463 (m), 1456 (m), 1434 (m), 1417 (m), 1404 (m), 1393 (m), 1362 (m), 1296 (m), 1265 (w), 1240 (m), 1225 (m), 1211 (m), 1199 (m), 1176 (m), 1143 (w), 1104 (m), 1041 (w), 1006 (w), 933 (vw), 923 (vw), 913 (w), 880 (m), 838 (w), 818 (vw), 794 (m), 733 (m), 694 (m), 674 (s), 668 (s), 651 (s), 633 (s), 610 (s), 567 (m), 541 (s). Raman (250 mW, 25°C, 1000 Scans, cm⁻¹): 2963 (10), 2907 (10), 2778 (1), 2710 (1), 1598 (6), 1465 (3), 1445 (3), 1413 (5), 1391 (3), 1357 (1), 1289 (4), 1246 (4), 1219 (10), 1192 (10), 1145 (8), 1116 (3), 927 (2), 870 (3), 846 (1), 822 (4), 763 (3), 749 (1), 703 (1), 675 (1), 637 (1), 608 (1), 571 (3), 457 (1), 381 (1), 343 (5), 290 (1), 255 (1), 230 (8), 151 (2), 122 (2). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.35 Synthese von 1-Chlor-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazonium-tetrachloridogallat [ClSb(μ -NTer)₂Sb][GaCl₄] (25**)**



Zu einer Lösung von [ClSb(μ -NTer)]₂ (**22Cl**) (0.5 mmol, 0.48 g) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird unter Rühren GaCl₃ (0.5 mmol, 0.09 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei -80°C über einen Zeitraum von fünfzehn Minuten zugetropft und die dunkelgrüne Lösung wird anschließend über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Nach Einengen auf ca. 3 ml und Stehenlassen bei -25°C scheiden sich schwarze Kristalle ab. Nach Trocknen erhält man 0.37 g (0.37 mmol, 73%) [ClSb(μ -NTer)₂Sb][GaCl₄] (**25**) als schwarze kristalline Substanz. Schmelzpunkt 295°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 50.33 (50.13); H 4.40 (4.67); N 2.45 (2.49). ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 250.13 MHz): 2.00 (s, 24H, *o*-CH₃, Mes), 2.43 (s, 12H, *p*-CH₃, Mes), 6.92-7.06 (m, 6H, CH), 7.08 (s, 8H, CH, Mes); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 62.90 MHz): 20.94 (s, CH₃), 21.83 (s, CH₃), 124.37 (s, CH), 130.89 (s, Ar-C), 131.14 (s, CH), 132.69 (s, CH), 135.04 (s, Ar-C), 138.90 (s, Ar-C), 142.29 (s, Ar-C), 143.80 (s, Ar-C). IR (ATR, 25°C, 32 Scans, cm⁻¹): 3031 (w), 3014 (w), 2973 (w), 2948 (w), 2916 (m), 2854 (w), 1605 (m), 1582 (w), 1576 (w), 1567 (w), 1557 (w), 1538 (vw), 1504 (w), 1480 (w), 1453 (m), 1444 (m), 1435 (m), 1399 (s), 1384 (m), 1377 (m), 1339 (w), 1296 (m), 1287 (w), 1245 (m), 1241 (m), 1219 (s), 1181 (m), 1163 (m), 1136 (w), 1100 (w), 1076 (m), 1030 (m), 1004 (m), 986 (w), 963 (w), 945 (w), 901 (w), 860 (s), 851 (s), 824 (m), 804 (s), 793 (s), 758 (s), 729 (m), 713 (s), 697 (m), 673 (m), 665 (m), 660 (m), 654 (m), 645 (m), 616 (m), 589 (m), 575 (m), 563 (m), 545 (m), 535 (m). Raman (1000 mW, 25°C, 250 Scans, cm⁻¹): 3052 (1), 2986 (1), 2920 (2), 2867 (1), 2737 (1), 1609 (1), 1584 (4), 1476 (1), 1407 (6), 1343 (1), 1304 (2), 1287 (1), 1248 (10), 1225 (2), 1188 (1), 1164 (1), 1098 (1), 1079 (2), 1005 (1), 946 (1), 903 (2), 870 (1), 807 (1), 795 (1), 762 (1), 729 (1), 716 (2), 674 (1), 654 (1), 587 (1), 579 (1), 568 (1), 556 (1), 537 (1), 521 (1), 512 (1), 498 (1), 483 (1), 473 (1), 462 (1), 423 (1), 390 (1), 369 (1), 342 (2), 330 (1), 311 (2), 286 (1), 249 (2), 240 (2), 215 (3), 167 (2), 141 (2), 116 (3), 101 (3), 84 (3). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A1.36 Synthese von 1-Iod-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [IBi(μ -NTer)₂Bi][B(C₆F₅)₄] (26)



Zu einer Lösung von [IBi(μ -NTer)]₂ (**21I**) (0.094 mmol, 0.125 g) in Toluol (10 ml) wird unter Rühren [Ag(Toluol)₃][B(C₆F₅)₄] (0.100 mmol, 0.105 g) in Toluol (5 ml) bei -80°C über einen Zeitraum von fünfzehn Minuten zugetropft, die schwarze Suspension anschließend über 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und dann über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Die schwach rosa gefärbte Lösung wird mit einer Spritze entfernt und verworfen. Der schwarze Rückstand wird zwei Stunden getrocknet und dann mit CH₂Cl₂ (10 ml) extrahiert und filtriert. Nach Einengen auf ca. 3 ml und Stehenlassen bei +5°C scheiden sich schwarze Kristalle ab. Nach Trocknen erhält man 0.085 g (0.044 mmol, 46%) [IBi(μ -NTer)₂Bi][B(C₆F₅)₄] · CH₂Cl₂ (**26**) als schwarze kristalline Substanz. Schmelzpunkt 191°C (Zers.). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 44.65 (43.68); H 2.67 (2.79); N 1.43 (1.37), ¹H-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 2.12 (s, 24H, *o*-CH₃, Mes), 2.48 (s, 12H, *p*-CH₃, Mes), 6.49 (t, 2H, *p*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.54 Hz), 7.16 (s, 8H, CH, Mes), 7.18 (d, 4H, *m*-CH, ³J(¹H¹H) = 7.5 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 75.475 MHz): 20.80 (s, CH₃), 21.57 (s, CH₃), 125.79 (s, CH), 129.06 (s, CH), 131.26 (s, CH), 133.40 (s, Ar-C), 136.6 (m, Ar-CF, ¹J(¹³C¹⁹F)=250 Hz), 138.48 (s, Ar-C), 138.7 (m, Ar-CF, ¹J(¹³C¹⁹F)=252 Hz), 140.08 (s, Ar-C), 142.10 (s, Ar-C), 145.85 (s, Ar-C), 148.5 (m, Ar-CF, ¹J(¹³C¹⁹F)=242 Hz); ¹¹B-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 96.29 MHz): -16.65; ¹⁹F-NMR (25°C, CD₂Cl₂, 282.38 MHz): -167.51 (m, 8F, *m*-CF, ³J(¹⁹F¹⁹F)=17.8 Hz), -163.53 (t, 4F, *p*-CF, ³J(¹⁹F¹⁹F)=20.4 Hz), -133.02 (m, 8F, *o*-CF, ³J(¹⁹F¹⁹F)=11 Hz). IR (ATR, 25°C, 16 Scans, cm⁻¹): 3031 (w), 2972 (w), 2947 (w), 2916 (m), 2873 (w), 2858 (w), 1643 (m), 1605 (w), 1557 (w), 1512 (s), 1487 (w), 1460 (s), 1456 (s), 1393 (m), 1380 (m), 1338 (w), 1298 (w), 1273 (m), 1213 (m), 1186 (w), 1163 (w), 1083 (s), 1032 (m), 975 (s), 907 (m), 865 (m), 802 (m), 791 (m), 774 (m), 755 (m), 738 (m), 705 (m), 682 (m), 667 (m), 660 (m), 637 (m), 628 (m), 609 (m), 602 (m), 573 (m), 544 (m), 532 (m). Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der oben beschriebenen Reaktionslösung erhalten.

A2. Kristallografische Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Tabelle A3.1: Kristallographische Details von **1**, **2** und **2 · Toluol**.

Verbindung	1	2	2 · Toluol
Chem. Formel	C ₂₁ H ₃₈ Cl ₂ NSbSi	C ₂₂ H ₃₈ ClF ₃ NO ₃ SSbSi	C ₂₂ H ₃₈ ClF ₃ NO ₃ SSbSi, C ₇ H ₈
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	525.26	638.88	731.02
Farbe	farblos	farblos	farblos
Krist. System	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	12.767(6)	10.1239(3)	10.7369(3)
<i>b</i> [Å]	12.816(7)	16.8725(5)	10.3459(3)
<i>c</i> [Å]	15.170(7)	26.5485(8)	15.4066(4)
α [°]	90	108.099(1)	90
β [°]	92.41(2)	100.612(1)	99.544(1)
γ [°]	90	90.364(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	2480(2)	4227.0(2)	1687.72(8)
<i>Z</i>	4	6	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.407	1.506	1.438
μ [mm ⁻¹]	1.382	1.233	1.040
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	24981	81600	18613
Unabh. Refl.	6963	22306	9111
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	5600	18109	8427
<i>R</i> _{int}	0.0238	0.0261	0.0223
<i>F</i> (000)	1080	1956	752
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0457	0.0285	0.0248
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1109	0.0760	0.0558
GooF	1.093	1.064	1.007
Parameter	313	928	374

Tabelle A2.2: Kristallographische Details von **3**, **3 · n-Hexan** und **4 · CH₂Cl₂**.

Verbindung	3	3 · n-Hexan	4 · CH₂Cl₂
Chem. Formel	C ₂₃ H ₃₈ F ₆ NO ₆ S ₂ SbSi	C ₂₃ H ₃₈ F ₆ NO ₆ S ₂ SbSi, 0.5 (C ₆ H ₁₄)	C ₂₂ H ₃₈ F ₃ N ₄ O ₃ SSbSi, CH ₂ Cl ₂
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	752.5	795.59	730.39
Farbe	farblos	farblos	farblos
Krist. System	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	14.090(8)	10.5338(4)	10.4273(4)
<i>b</i> [Å]	16.142(9)	12.8586(5)	16.8836(5)
<i>c</i> [Å]	14.472(8)	14.8720(5)	19.0314(6)
α [°]	90	77.470(2)	90
β [°]	90.32(2)	74.657(2)	103.313(2)
γ [°]	90	65.953(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	3292(3)	1760.4(2)	3260.5(2)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.518	1.501	1.488
μ [mm ⁻¹]	1.070	1.005	1.158
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	83570	42168	43552
Unabh. Refl.	11713	11844	11626
Refl. mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9679	10119	9504
<i>R</i> _{int}	0.0302	0.0317	0.0232
<i>F</i> (000)	1528	814	1488
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)])	0.0225	0.0286	0.0259
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0564	0.077	0.0695
GooF	1.018	1.075	1.070
Parameter	373	401	395

Tabelle A2.3: Kristallographische Details von **5**, **6** und **7**

Verbindung	5	6	7
Chem. Formel	C ₂₁ H ₃₈ ClN ₄ SbSi	C ₂₁ H ₃₈ N ₇ SbSi	C ₂₇ H ₃₄ NCl ₂ SbSi, 0.5 C ₆ H ₆
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	531.84	538.42	632.35
Farbe	farblos	farblos	farblos
Krist. System	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.2880(4)	12.2068(4)	16.95(2)
<i>b</i> [Å]	25.179(1)	8.4027(3)	19.07(2)
<i>c</i> [Å]	10.4115(4)	25.5240(9)	19.49(2)
α [°]	90	90	90.89(2)
β [°]	103.855(1)	101.248(1)	103.06(2)
γ [°]	90	90	97.44(2)
<i>V</i> [Å ³]	2618.5(2)	2567.7(2)	6080(7)
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.349	1.393	1.382
μ [mm ⁻¹]	1.215	1.142	1.141
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	29673	44137	139253
Unabh. Refl.	7606	9299	31585
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	6266	6996	19415
<i>R</i> _{int}	0.0361	0.0376	0.0551
<i>F</i> (000)	1096	1112	2584
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0269	0.0379	0.0421
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0657	0.0950	0.1171
GooF	1.038	1.063	1.060
Parameter	265	345	1298

Tabelle A2.4: Kristallographische Details von **8**, **9**, **10** und **11**.

Verbindung	8	9	10	11
Chem. Formel	C ₂₈ H ₃₄ NCIF ₃ O ₃ SSbSi	C ₂₉ H ₃₄ NF ₆ O ₆ S ₂ SbSi	C ₂₇ H ₃₄ N ₇ SbSi	C ₃₅ H ₅₂ NO ₂ SbSi
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	706.91	820.53	606.45	668.62
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Krist. System	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	21.987(9)	12.7326(4)	10.8087(3)	16.9670(5)
<i>b</i> [Å]	9.225(4)	17.7845(6)	11.6186(4)	10.7794(3)
<i>c</i> [Å]	16.128(8)	15.0869(5)	12.4497(4)	19.7346(5)
α [°]	90	90	72.464(1)	90
β [°]	109.84(2)	96.109(2)	71.959(1)	104.749(2)
γ [°]	90	90	87.985(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	3077(2)	3396.9(2)	1414.59(8)	3490.4(2)
<i>Z</i>	4	4	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.526	1.604	1.424	1.272
μ [mm ⁻¹]	1.138	1.045	1.046	0.854
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	56598	38178	37113	66845
Unabh. Refl.	11079	8164	10191	12608
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	8735	5176	9121	9886
<i>R</i> _{int}	0.0436	0.0479	0.0250	0.0302
<i>F</i> (000)	1432	1656	620	1400
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0395	0.0496	0.0257	0.0282
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1039	0.1308	0.0714	0.0731
GooF	1.058	1.086	1.070	1.014
Parameter	361	584	334	407

Tabelle A2.5: Kristallographische Details von **12**, **13**, **14a** und **14b**.

Verbindung	12	13	14a	14b
Chem. Formel	C ₂₁ H ₃₈ NCl ₂ SbSi	C ₂₀ H ₃₅ N ₄ SbSi	C ₁₈ H ₂₉ N ₃	C ₁₈ H ₂₉ N ₃
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	525.26	552.26	287.44	287.44
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Krist. System	monoklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.4575(2)	10.308(4)	18.7134(6)	9.8363(4)
<i>b</i> [Å]	17.0048(5)	10.652(3)	11.5773(4)	11.5955(4)
<i>c</i> [Å]	15.3164(4)	12.412(4)	17.4771(6)	16.9520(7)
α [°]	90	71.171(9)	90	98.275(2)
β [°]	90.393(1)	78.24(2)	110.028(2)	98.093(2)
γ [°]	90	77.23(2)	90	108.216(2)
<i>V</i> [Å ³]	2463.2(2)	1245.0(7)	3557.4(2)	1781.6(2)
<i>Z</i>	4	2	8	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.416	1.473	1.073	1.072
μ [mm ⁻¹]	1.392	1.384	0.064	0.064
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	41572	29326	40852	46002
Unabh. Refl.	8903	7210	8149	8570
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	6908	6847	4709	6527
<i>R</i> _{int}	0.0337	0.0179	0.0485	0.0417
<i>F</i> (000)	1080	564	1264	632
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0281	0.0182	0.0545	0.0472
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0690	0.0490	0.1509	0.1351
GooF	1.002	1.041	1.025	1.081
Parameter	247	459	407	425

Tabelle A2.6: Kristallographische Details von **15**, **16 · Toluol**, **17** und **18**

Verbindung	15	16 · Toluol	17	18
Chem. Formel	C ₃₀ H ₄₈ N ₄ Sb ₂ , 2(C ₁₈ BF ₁₅ N ₃)	C ₂₇ H ₃₄ NCl ₂ SbSi, 0.5 C ₇ H ₈	C ₅ H ₁₅ Sb ₂ Cl ₄ Ga	C ₂₇ H ₃₄ N ₄ ClSbSi
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	1816.26	639.36	530.19	599.87
Farbe	rot	farblos	farblos	farblos
Krist. System	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.8897(3)	16.8457(7)	9.0611(3)	10.7029(4)
<i>b</i> [Å]	17.0327(5)	19.0016(6)	9.9336(3)	15.7205(6)
<i>c</i> [Å]	20.4230(7)	19.5364(8)	17.2811(6)	16.4317(6)
α [°]	90	90.484(1)	90	90
β [°]	94.453(2)	103.100(2)	97.164(2)	95.279(2)
γ [°]	90	97.551(1)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3429.8(2)	6033.2(4)	1543.32(9)	2753.0(2)
<i>Z</i>	2	8	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.759	1.408	2.282	1.447
μ [mm ⁻¹]	0.920	1.151	5.862	1.165
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	56893	112314	26459	48565
Unabh. Refl.	12057	30275	5579	9929
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	9585	18124	3946	8130
<i>R</i> _{int}	0.0363	0.0638	0.0404	0.0294
<i>F</i> (000)	1792	2616	984	1224
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0362	0.0409	0.0322	0.0259
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0827	0.0836	0.0756	0.0689
GooF	1.043	0.941	1.000	1.046
Parameter	515	1374	114	316

Tabelle A2.7: Kristallographische Details von **19OTf**, **19Cl** und **19Br · CH₂Cl₂**.

Verbindung	19OTf	19Cl	19Br · CH₂Cl₂
Chem. Formel	C ₃₆ H ₅₈ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂ Sb ₂	C ₃₆ H ₅₈ Cl ₂ N ₂ Sb ₂	C ₃₆ H ₅₈ Br ₂ N ₂ Sb ₂ , 2 CH ₂ Cl ₂
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	1060.48	833.24	1092.02
Farbe	gelb	gelb	gelb
Krist. System	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.453(6)	15.325(3)	10.079(5)
<i>b</i> [Å]	16.477(8)	10.702(2)	10.588(6)
<i>c</i> [Å]	11.961(6)	12.134(2)	13.116(6)
α [°]	90	90	77.51(2)
β [°]	90.36(2)	100.03(3)	69.55(2)
γ [°]	90	90	61.62(2)
<i>V</i> [Å ³]	2257(2)	1959.7(7)	1152(1)
<i>Z</i>	2	2	1
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.560	1.412	1.574
μ [mm ⁻¹]	1.358	1.540	3.166
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	39701	40560	29271
Unabh. Refl.	5969	8585	8289
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	5214	7068	6932
<i>R</i> _{int}	0.0341	0.0266	0.0275
<i>F</i> (000)	1072	848	544
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0330	0.0235	0.0252
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0746	0.0503	0.0583
GooF	1.123	1.010	1.043
Parameter	263	199	248

Tabelle A2.8: Kristallographische Details von **19I**, **19F** und **19N₃**.

Verbindung	19I	19F	19N₃
Chem. Formel	C ₃₆ H ₅₈ I ₂ N ₂ Sb ₂	C ₃₆ H ₅₈ F ₂ N ₂ Sb ₂	C ₃₆ H ₅₈ N ₈ Sb ₂
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	1016.14	800.34	846.40
Farbe	orange	farblos	gelb
Krist. System	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.138(3)	6.150(3)	9.3635(3)
<i>b</i> [Å]	11.003(4)	29.67(2)	9.7342(3)
<i>c</i> [Å]	11.334(4)	10.034(5)	11.7970(6)
α [°]	76.70(1)	90	100.532(2)
β [°]	85.64(2)	100.67(2)	99.002(2)
γ [°]	89.27(2)	90	108.675(2)
<i>V</i> [Å ³]	984.8(7)	1800(2)	974.43(7)
<i>Z</i>	1	2	1
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.713	1.477	1.442
μ [mm ⁻¹]	2.964	1.537	1.421
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	26036	24836	32997
Unabh. Refl.	7081	6423	7023
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	5668	4766	6135
<i>R</i> _{int}	0.0323	0.0356	0.0385
<i>F</i> (000)	496	816	432
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0260	0.0319	0.0252
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0540	0.0602	0.0596
GooF	1.018	1.020	1.034
Parameter	199	199	217

Tabelle A2.9: Kristallographische Details von **20**, **21** und **22Cl**.

Verbindung	20	21	22Cl
Chem. Formel	C ₁₈ H ₂₉ N ₄ Sb	C ₁₈ H ₂₉ BF ₁₅ N ₄ Sb	C ₄₈ H ₅₀ N ₂ Sb ₂ Cl ₂
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	423.20	935.19	969.30
Farbe	farblos	orange	gelb
Krist. System	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	9.570(5)	11.7899(3)	14.6043(6)
<i>b</i> [Å]	11.475(5)	32.0313(9)	15.4928(7)
<i>c</i> [Å]	36.764(5)	10.1945(3)	18.6411(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	103.536(9)	108.690(1)	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3925(3)	3646.9(2)	4217.8(3)
<i>Z</i>	8	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.432	1.703	1.526
μ [mm ⁻¹]	1.411	0.868	1.443
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	33705	73744	48704
Unabh. Refl.	9279	12630	9268
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	6098	9170	7144
<i>R</i> _{int}	0.0486	0.049	0.0363
<i>F</i> (000)	1728	1856	1952
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0471	0.0435	0.0261
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0892	0.1050	0.0648
GooF	1.065	1.045	1.032
Parameter	459	582	250

Tabelle A2.10: Kristallographische Details von **23I**.

Verbindung	23I	23I · CH₂Cl₂	23I · 23OTf · Toluol
Chem. Formel	C ₅₀ H ₅₀ Bi ₂ N ₂ I ₂	C ₅₀ H ₅₀ Bi ₂ N ₂ I ₂ , 1.92 (CH ₂ Cl ₂)	0.833 (C ₅₀ H ₅₀ Bi ₂ N ₂ I ₂), 0.167 (C ₅₀ H ₅₀ Bi ₂ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂), 0.5 (C ₇ H ₈)
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	1326.66	1496.51	1380.22
Farbe	rot	rot	rot
Krist. System	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	15.033(3)	15.2334(8)	10.4894(2)
<i>b</i> [Å]	15.775(3)	19.023(1)	12.5311(2)
<i>c</i> [Å]	18.592(4)	17.860(1)	18.7897(4)
α [°]	90	90	94.598(1)
β [°]	90	91.583(3)	98.985(1)
γ [°]	90	90	91.201(1)
<i>V</i> [Å ³]	4409(2)	5173.7(5)	2430.22(8)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.999	1.921	1.886
μ [mm ⁻¹]	9.407	8.228	8.348
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	42524	42983	55218
Unabh. Refl.	7974	8252	12722
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	5957	6355	10116
<i>R</i> _{int}	0.0539	0.0492	0.0306
<i>F</i> (000)	2496	2832	1311
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0278	0.0342	0.0308
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0473	0.0813	0.0594
GooF	1.001	1.047	1.043
Parameter	250	278	687

Tabelle A2.11: Kristallographische Details von **22N₃**, **23N₃** und **22OTf**.

Verbindung	22N₃	23N₃	22OTf
Chem. Formel	C ₄₈ H ₅₀ N ₈ Sb ₂	C ₄₈ H ₅₀ N ₈ Bi ₂	C ₅₀ H ₅₀ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂ Sb ₂
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	982.46	1156.92	1196.54
Farbe	farblos	rot	orange
Krist. System	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	14.7809(5)	14.787(2)	11.2105(5)
<i>b</i> [Å]	15.2590(5)	15.270(2)	11.2666(5)
<i>c</i> [Å]	18.6299(7)	18.769(2)	11.8070(9)
α [°]	90	90	106.822(3)
β [°]	90	90	114.678(3)
γ [°]	90	90	103.566(2)
<i>V</i> [Å ³]	4201.8(3)	4238.0(8)	1183.9(2)
<i>Z</i>	4	4	1
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.553	1.813	1.678
μ [mm ⁻¹]	1.331	8.338	1.305
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	43066	57151	38706
Unabh. Refl.	7602	7661	8490
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	5069	5817	7713
<i>R</i> _{int}	0.0533	0.0459	0.0408
<i>F</i> (000)	1984	2240	600
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$])	0.0352	0.0285	0.0235
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0706	0.0605	0.0590
GooF	1.018	1.023	1.058
Parameter	268	268	317

Tabelle A2.12: Kristallographische Details von **23OTf**.

Verbindung	23OTf	23OTf · CH₂Cl₂	23OTf · Benzol
Chem. Formel	C ₅₀ H ₅₀ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂ Bi ₂	C ₅₀ H ₅₀ Bi ₂ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂ , 2(CH ₂ Cl ₂)	C ₅₀ H ₅₀ Bi ₂ F ₆ N ₂ O ₆ S ₂ , 2(C ₆ H ₆)
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	1371.00	1540.85	1527.22
Farbe	braun	orange	orange
Krist. System	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12.0754(5)	15.540(2)	10.8158(5)
<i>b</i> [Å]	14.2838(6)	18.402(2)	12.1658(6)
<i>c</i> [Å]	14.2746(6)	19.619(3)	12.2794(6)
<i>α</i> [°]	90	90	93.695(2)
<i>β</i> [°]	101.765(2)	94.679(6)	96.229(2)
<i>γ</i> [°]	90	90	115.280(2)
<i>V</i> [Å ³]	2410.4(2)	5592(2)	1441.3(2)
<i>Z</i>	2	4	1
<i>ρ</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	7.452	7.452	7.452
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	7.452	6.621	6.241
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	31292	22769	47312
Unabh. Refl.	6399	6088	10407
Refl. mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4323	3413	9454
<i>R</i> _{int}	0.0827	0.1207	0.0366
<i>F</i> (000)	1328	2992	748
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)])	0.0370	0.0498	0.0233
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0681	0.0733	0.0545
GooF	0.937	0.886	1.032
Parameter	313	340	422

Tabelle A2.13: Kristallographische Details von **24** · CH₂Cl₂, **25** und **26** · CH₂Cl₂.

Verbindung	24 · CH ₂ Cl ₂	25	26 · CH ₂ Cl ₂
Chem. Formel	[C ₃₆ H ₅₈ N ₂ Sb ₂ Cl][GaCl ₄], CH ₂ Cl ₂	[C ₄₈ H ₅₀ N ₂ Sb ₂ Cl] [GaCl ₄]	[C ₄₈ H ₅₀ N ₂ Sb ₂][C ₂₄ BF ₂₀], 3(CH ₂ Cl ₂)
Form. Gew. [g mol ⁻¹]	1094.24	1145.37	2133.59
Farbe	schwarz	schwarz	schwarz
Krist. System	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	28.5318(8)	15.0923(5)	13.673(2)
<i>b</i> [Å]	14.3817(4)	18.2112(6)	15.350(2)
<i>c</i> [Å]	11.0257(2)	18.6341(6)	20.274(2)
<i>α</i> [°]	90	90	68.068(4)
<i>β</i> [°]	90	113.209(2)	73.296(4)
<i>γ</i> [°]	90	90	83.451(4)
<i>V</i> [Å ³]	4524.2(2)	4707.1(3)	3780.7(5)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>ρ</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.606	1.616	1.874
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.218	2.027	5.363
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	22454	63729	100033
Unabh. Refl.	5659	12506	22878
Refl. mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4635	8989	17012
<i>R</i> _{int}	0.0315	0.0686	0.0338
<i>F</i> (000)	2192	2280	2052
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)])	0.0443	0.0355	0.0373
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0978	0.0745	0.0918
GooF	1.144	1.015	1.060
Parameter	337	534	1036

A3. Ausgewählte Atomabstände, Bindungswinkel und Diederwinkel zu den Verbindungen

Schema A3.1: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-dichlorstiban Mes*N(SiMe₃)SbCl₂ (**1**).

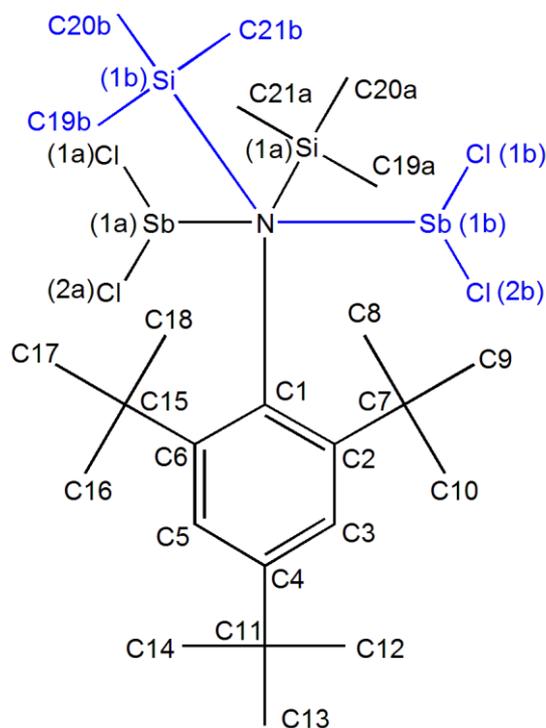


Tabelle A3.1: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **1**.

Sb1A—N	2.056(3)	Si1B—N—Sb1B	124.0(3)
Sb1A—Cl2A	2.359(2)	C6—C1—N	120.5(2)
Sb1A—Cl1A	2.369(2)	C2—C1—N	120.6(2)
Si1A—N	1.737(3)	C6—C1—C2	118.9(2)
Si1A—C20A	1.795(6)	C3—C2—C1	118.2(2)
Si1A—C21A	1.869(7)	C4—C3—C2	124.3(3)
Si1A—C19A	1.886(5)	C5—C4—C3	115.8(3)
Sb1B—N	2.238(4)	C4—C5—C6	124.8(2)
Sb1B—Cl1B	2.339(8)	C5—C6—C1	118.0(2)

Sb1B—Cl2B	2.47(2)	C3—C2—C7	114.7(2)
Si1B—N	1.536(6)	C1—C2—C7	126.9(3)
Si1B—C19B	1.90(3)	C5—C6—C15	112.1(2)
Si1B—C21B	1.90(3)	C1—C6—C15	129.8(2)
Si1B—C20B	1.94(2)	C5—C4—C11	122.9(2)
N—C1	1.476(4)	C3—C4—C11	121.3(2)
C1—C6	1.423(3)	Sb1A—N—C1—C2	-84.8(3)
C1—C2	1.430(4)	Sb1A—N—C1—C6	92.2(3)
C2—C3	1.395(4)	Si1A—N—C1—C2	91.5(3)
C3—C4	1.386(4)	Si1A—N—C1—C6	-91.6(3)
C4—C5	1.374(4)	Sb1B—N—C1—C2	96.1(3)
C5—C6	1.398(4)	Sb1B—N—C1—C6	-87.0(3)
N—Sb1A—Cl2A	99.18(7)	Si1B—N—C1—C2	-93.3(4)
N—Sb1A—Cl1A	103.58(7)	Si1B—N—C1—C6	83.9(4)
Cl2A—Sb1A—Cl1A	90.92(5)	N—C1—C2—C3	174.6(3)
C1—N—Sb1A	105.3(2)	N—C1—C6—C5	-174.0(3)
C1—N—Si1A	127.2(2)	N—C1—C2—C7	-10.8(5)
Si1A—N—Sb1A	127.4(2)	N—C1—C6—C15	2.2(5)
N—Sb1B—Cl1B	102.7(3)	C1—C2—C3—C4	0.2(5)
N—Sb1B—Cl2B	93.4(3)	C6—C1—C2—C3	-2.4(4)
Cl1B—Sb1B—Cl2B	86.8(5)	C6—C1—C2—C7	172.2(3)
C1—N—Sb1B	103.22(2)	C2—C1—C6—C5	3.1(4)
C1—N—Si1B	132.1(3)	C2—C1—C6—C15	179.3(3)

Schema A3.2: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-chlor(trifluormethylsulfonyl)siban Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(OTf) (**2**).

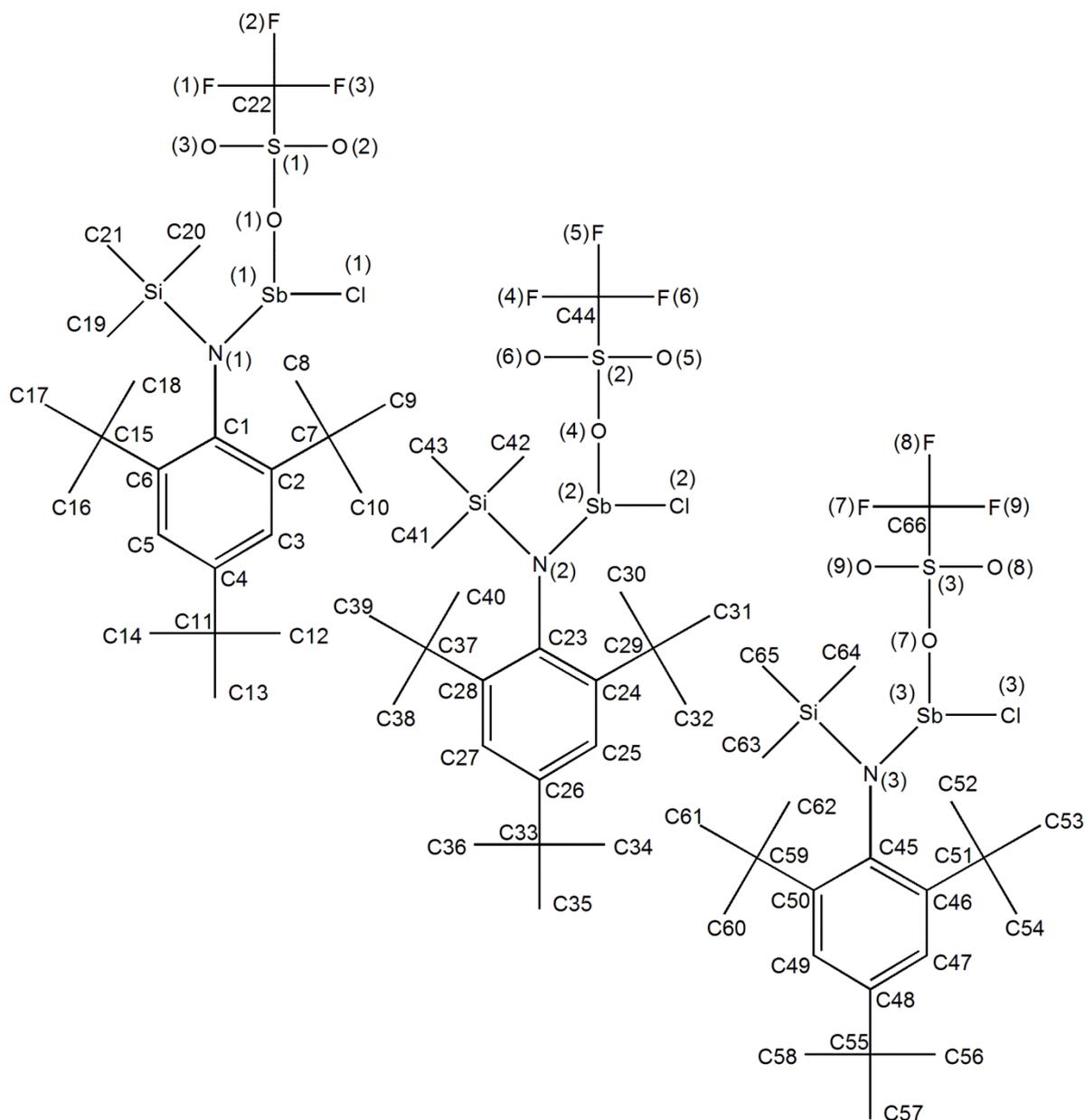


Tabelle A3.2: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **2**.

Sb1—N1	1.998(2)	O4—Sb2—Cl2	88.89(4)
Sb1—O1	2.159(2)	S2—O4—Sb2	124.0(9)
Sb1—Cl1	2.3380(5)	C23—N2—Si2	126.2(2)
N1—C1	1.470(2)	C23—N2—Sb2	105.3(1)

Si1—N1	1.787(2)	C24—C23—N2	120.12(2)
Si1—C20	1.862(2)	C28—C23—C24	119.0(2)
Si1—C19	1.864(2)	C25—C24—C23	118.2(2)
Si1—C21	1.871(2)	C26—C25—C24	124.0(2)
C1—C6	1.422(2)	C27—C26—C25	116.2(2)
C1—C2	1.432(2)	C26—C27—C28	124.7(2)
C2—C3	1.398(2)	C27—C28—C23	117.9(2)
C3—C4	1.382(3)	N3—Sb3—O7	96.74(6)
C4—C5	1.378(3)	N3—Sb3—Cl3	99.34(4)
C5—C6	1.390(2)	O7—Sb3—Cl3	89.44(5)
Sb2—N2	1.998(2)	S3—O7—Sb3	130.2(1)
Sb2—O4	2.162(2)	C45—N3—Si3	127.7(2)
Sb2—Cl2	2.3361(5)	C45—N3—Sb3	105.2(1)
N2—C23	1.470(2)	C46—C45—N3	120.6(2)
Si2—N2	1.786(2)	C46—C45—C50	119.1(2)
Si2—C43	1.863(2)	C47—C46—C45	117.7(2)
Si2—C41	1.865(2)	C48—C47—C46	124.7(2)
Si2—C42	1.868(2)	C47—C48—C49	116.3(2)
C23—C28	1.425(2)	C48—C49—C50	123.8(2)
C23—C24	1.437(2)	C49—C50—C45	118.4(2)
C24—C25	1.395(2)	O1—Sb1—N1—C1	-113.9(1)
C25—C26	1.384(3)	Cl1—Sb1—N1—C1	156.34(9)
C26—C27	1.382(3)	O1—Sb1—N1—Si1	69.3(1)
C27—C28	1.396(2)	Cl1—Sb1—N1—Si1	-20.5(1)
Sb3—N3	1.994(2)	Si1—N1—C1—C2	91.1(2)
Sb3—O7	2.140(2)	Sb1—N1—C1—C2	-85.8(2)
Sb3—Cl3	2.3351(5)	N1—C1—C2—C3	173.2(2)
N3—C45	1.475(2)	C6—C1—C2—C3	-2.3(2)
Si3—N3	1.783(2)	C1—C2—C3—C4	-1.4(3)
Si3—C64	1.865(2)	C2—C3—C4—C5	3.0(3)
Si3—C65	1.866(2)	C3—C4—C5—C6	-0.9(3)

Si3—C63	1.870(2)	O4—Sb2—N2—C23	113.5(1)
C45—C46	1.421(2)	Cl2—Sb2—N2—C23	-156.31(9)
C45—C50	1.434(2)	O4—Sb2—N2—Si2	-70.0(1)
C46—C47	1.400(3)	Cl2—Sb2—N2—Si2	20.2(1)
C47—C48	1.374(3)	Si2—N2—C23—C24	-93.9(2)
C48—C49	1.386(3)	Sb2—N2—C23—C24	82.7(2)
C49—C50	1.391(2)	N2—C23—C24—C25	-171.2(2)
N1—Sb1—O1	98.67(6)	C28—C23—C24—C25	3.4(2)
N1—Sb1—Cl1	98.74(4)	C23—C24—C25—C26	-0.7(3)
O1—Sb1—Cl1	88.49(4)	C24—C25—C26—C27	-1.6(3)
S1—O1—Sb1	125.35(9)	C25—C26—C27—C28	1.2(3)
C1—N1—Si1	126.3(2)	O7—Sb3—N3—C45	-114.6(2)
C1—N1—Sb1	105.7(1)	Cl3—Sb3—N3—C45	154.82(9)
C2—C1—N1	120.3(2)	O7—Sb3—N3—Si3	67.3(2)
C6—C1—C2	119.1(2)	Cl3—Sb3—N3—Si3	-23.2(1)
C3—C2—C1	117.9(2)	Si3—N3—C45—C46	-93.5(2)
C4—C3—C2	124.1(2)	Sb3—N3—C45—C46	88.4(2)
C5—C4—C3	116.1(2)	N3—C45—C46—C47	-168.1(2)
C4—C5—C6	124.7(2)	C50—C45—C46—C47	4.9(3)
C5—C6—C1	118.0(2)	C45—C46—C47—C48	-1.6(3)
N2—Sb2—O4	98.72(6)	C46—C47—C48—C49	-2.1(3)
N2—Sb2—Cl2	98.38(4)	C47—C48—C49—C50	2.7(3)

Schema A3.3: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-chlor(trifluormethylsulfonyl)stiban Mes*N(SiMe₃)Sb(Cl)(OTf) Toluol-Solvat (**2 · Toluol**).

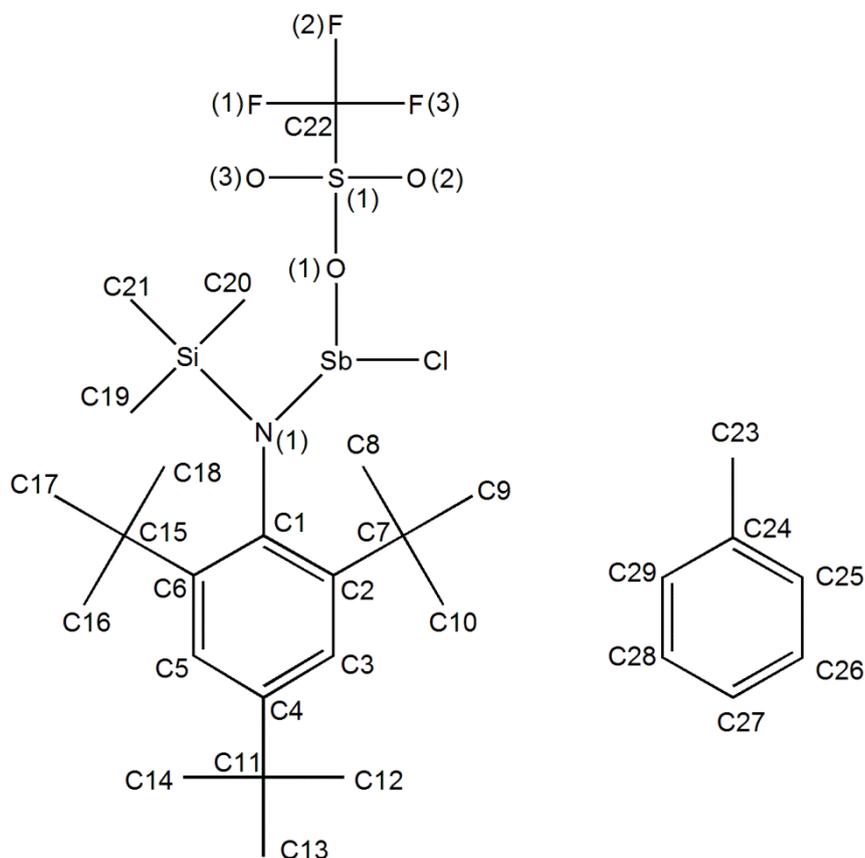


Tabelle A3.3: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **2 · Toluol**.

Sb1—N1	2.005(2)	S1—O1—Sb1	124.7(1)
Sb1—O1	2.117(2)	C6—C1—C2	119.0(2)
Sb1—Cl1	2.3752(6)	C6—C1—N1	120.3(2)
Si1—N1	1.778(2)	C2—C1—N1	120.4 (2)
Si1—C21	1.864(3)	C3—C2—C1	117.9(2)
Si1—C19	1.868(2)	C3—C2—C7	115.3(2)
Si1—C20	1.877(3)	C4—C3—C2	124.1(2)
N1—C1	1.474(3)	C5—C4—C3	116.6(2)
C1—C6	1.427(3)	C5—C4—C11	123.8(2)
C1—C2	1.436(3)	C4—C5—C6	124.2(2)

C2—C3	1.391(3)	C5—C6—C1	118.0(2)
C3—C4	1.386(3)	O1—Sb1—N1—C1	150.3(2)
C4—C5	1.370(3)	Cl1—Sb1—N1—C1	-122.1(2)
C5—C6	1.401(3)	Sb1—N1—C1—C6	86.5(2)
N1—Sb1—O1	91.61(6)	N1—C1—C2—C3	170.2(2)
N1—Sb1—Cl1	104.44(5)	C6—C1—C2—C7	173.5(2)
O1—Sb1—Cl1	87.38(5)	C2—C1—C6—C15	-177.8(2)
C1—N1—Si1	128.0(2)	C1—C2—C3—C4	-0.9(3)
C1—N1—Sb1	103.2(2)	C2—C3—C4—C5	3.0(4)
Si1—N1—Sb1	128.70(9)	C3—C4—C5—C6	-1.4(3)

Schema A3.4: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-bis(trifluormethylsulfonyl)stiban Mes*N(SiMe₃)Sb(OTf)₂ (**3**).

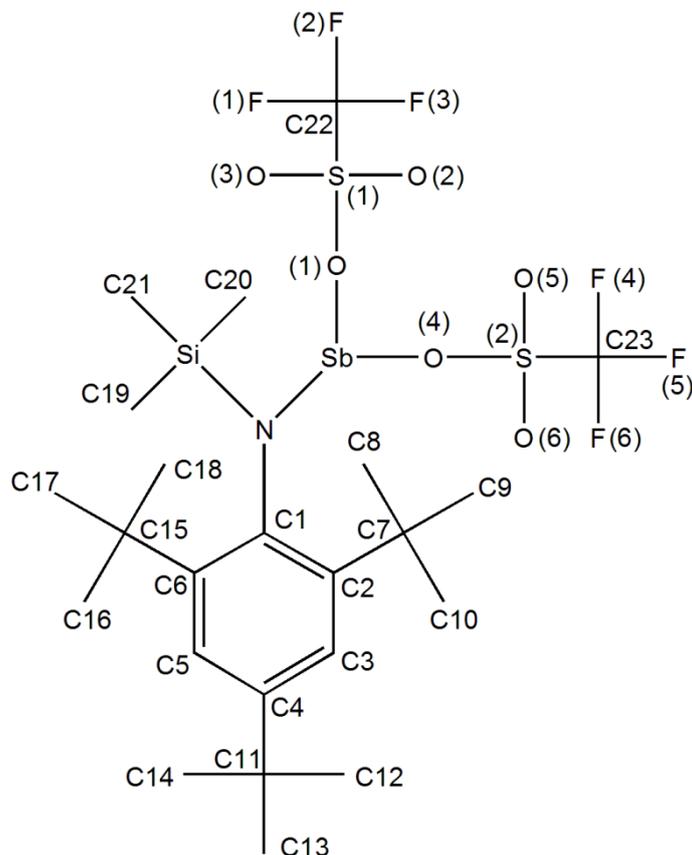


Tabelle A3.4: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **3**.

Sb1—N1	1.966(2)	C3—C2—C1	117.4(2)
Sb1—O1	2.089(2)	C4—C3—C2	123.6(2)
Sb1—O4	2.098(2)	C3—C4—C5	117.0(2)
N1—C1	1.473(2)	C4—C5—C6	123.2(2)
N1—Si1	1.798(2)	C5—C6—C1	117.8(2)
Si1A—C21A	1.865(7)	C3—C2—C7	112.8(2)
Si1A—C19A	1.878(5)	C1—C2—C7	129.9(2)
C1—C2	1.418(2)	C5—C6—C15	116.9(1)
C1—C6	1.432(2)	C1—C6—C15	125.0(1)

C2—C3	1.403(2)	C3—C4—C11	120.3(2)
C3—C4	1.383(2)	C5—C4—C11	122.8(2)
C4—C5	1.387(2)	Sb1—N1—C1—C2	90.7(2)
C5—C6	1.392(2)	Sb1—N1—C1—C6	-96.9(1)
N1—Sb1—O1	92.42(6)	Si1—N1—C1—C2	-82.7(2)
N1—Sb1—O4	94.22(4)	Si1—N1—C1—C6	89.6(2)
O1—Sb1—O4	83.50(4)	N1—C1—C2—C3	161.2(2)
C1—N1—Si1	117.43(7)	N1—C1—C2—C7	-18.6(2)
C1—N1—Sb1	113.42(8)	N1—C1—C6—C5	-160.5(2)
Si1—N1—Sb1	128.76(6)	N1—C1—C6—C15	25.3(2)
S1—O1—Sb1	124.93(6)	C1—C2—C3—C4	1.6(2)
S2—O4—Sb1	123.41(6)	C6—C1—C2—C3	-11.2(2)
C2—C1—N1	120.7(1)	C6—C1—C2—C7	169.1(2)
C6—C1—N1	119.3(1)	C2—C1—C6—C5	11.9(2)
C2—C1—C6	119.6(2)	C2—C1—C6—C15	-162.3(2)

Schema A3.5: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-bis(trifluormethylsulfonyl)stiban Mes^{*}N(SiMe₃)Sb(OTf)₂ *n*-Hexan-Solvat (**3** · *n*-Hexan).

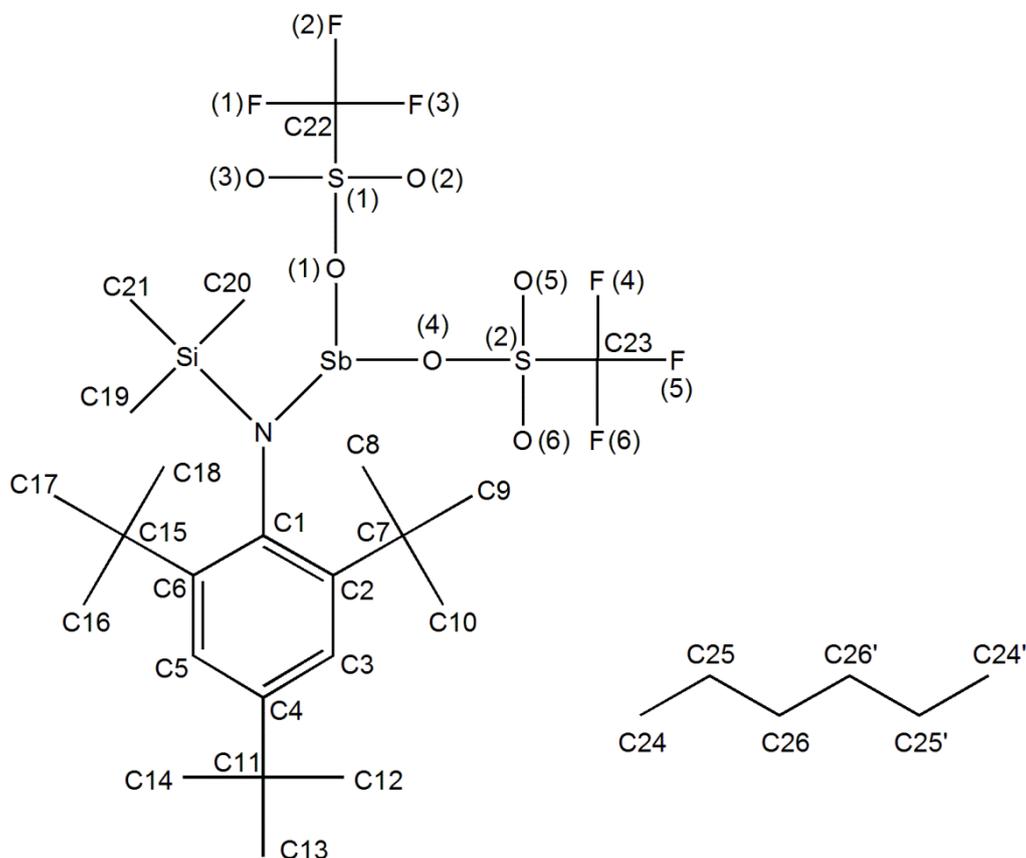


Tabelle A3.5: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **3** · *n*-Hexan.

N—C1	1.467(2)	S2—O4—Sb	126.5(7)
N—Si	1.803(2)	C2—C1—C6	119.3(2)
N—Sb	1.965(2)	C2—C1—N	121.3(2)
Sb—O1	2.069(2)	C6—C1—N	118.9(2)
Sb—O4	2.095(2)	C3—C2—C1	117.8(2)
Si—C19	1.858(2)	C3—C2—C7	112.7(2)
Si—C20	1.863(2)	C4—C3—C2	123.9 (2)
Si—C21	1.864(2)	C3—C4—C5	116.2 (2)
C1—C2	1.413(2)	C3—C4—C11	123.0(2)
C1—C6	1.435(2)	C6—C5—C4	123.7(2)

C2—C3	1.402(2)	C5—C6—C1	117.6(2)
C3—C4	1.381(2)	C5—C6—C15	117.8(2)
C4—C5	1.395(2)	Sb—N—C1—C2	91.0(2)
C5—C6	1.390(2)	C1—N—Sb—O1	-147.63(9)
C1—N—Si	115.23 (9)	C1—N—Sb—O4	130.06(9)
C1—N—Sb	115.73(9)	N—C1—C2—C3	159.0(2)
Si—N—Sb	128.80(7)	C6—C1—C2—C7	164.4(2)
N—Sb—O1	91.22(5)	C2—C1—C6—C15	-161.5(2)
N—Sb—O4	95.90(5)	C1—C2—C3—C4	1.1(2)
O1—Sb—O4	82.22(5)	C2—C3—C4—C5	7.8(2)
S1—O1—Sb	121.58(6)	C3—C4—C5—C6	-6.1(2)

Schema A3.6: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-azido(trifluormethylsulfonyl)siban Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)(OTf) Dichlormethan-Solvat (**4** · CH₂Cl₂).

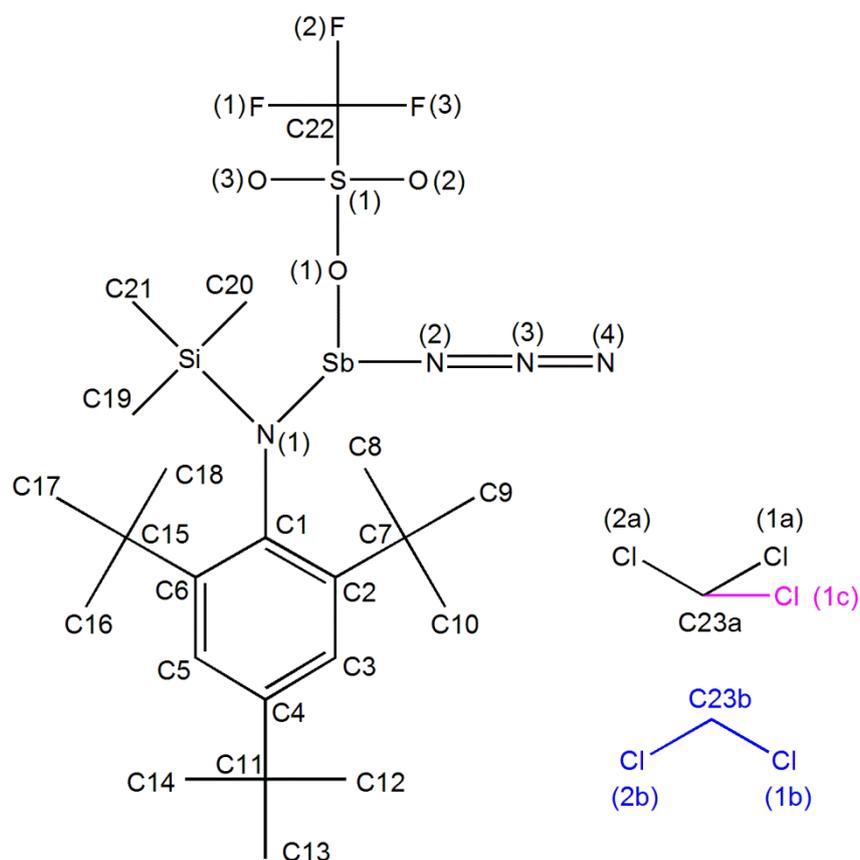


Tabelle A3.6: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **4** · CH₂Cl₂.

Sb1—N1	1.985(2)	N3—N2—Sb1	121.4(2)
Sb1—N2	2.052(2)	N4—N3—N2	174.7(2)
Sb1—O1	2.178(2)	C2—C1—N1	119.9(2)
Si3—N1	1.789(2)	C2—C1—C6	119.3(2)
Si3—C20	1.858(2)	C3—C2—C1	117.8(2)
Si3—C19	1.859(2)	C4—C3—C2	124.3(2)
Si3—C21	1.870(2)	C3—C4—C5	116.5(2)
N1—C1	1.466(2)	C4—C5—C6	123.8(2)
N2—N3	1.223(2)	C5—C6—C1	117.9(2)
N3—N4	1.133(2)	N2—Sb1—N1—C1	-151.92(9)

C1—C2	1.421(2)	O1—Sb1—N1—C1	120.76(8)
C1—C6	1.432(2)	N2—Sb1—N1—Si3	22.62(8)
C2—C3	1.399(2)	O1—Sb1—N1—Si3	-64.70(8)
C3—C4	1.374(2)	N1—Sb1—N2—N3	178.5(2)
C4—C5	1.386(2)	O1—Sb1—N2—N3	-86.4(2)
C5—C6	1.399(2)	Si3—N1—C1—C2	-83.4(2)
N1—Sb1—N2	92.90(5)	Sb1—N1—C1—C2	91.7(2)
N1—Sb1—O1	95.26(4)	C6—C1—C2—C3	-7.7(2)
N2—Sb1—O1	87.07(5)	C6—C1—C2—C7	176.0(2)
S1—O1—Sb1	121.57(7)	C1—C2—C3—C4	4.7(2)
C1—N1—Si3	119.78(8)	C2—C3—C4—C5	0.9(3)
C1—N1—Sb1	112.67(8)	C3—C4—C5—C6	-3.6(3)
Si3—N1—Sb1	127.33(6)		

Schema A3.7: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)aminoazidochlorstiban Mes^{*}N(SiMe₃)Sb(Cl)(N₃) (**5**).

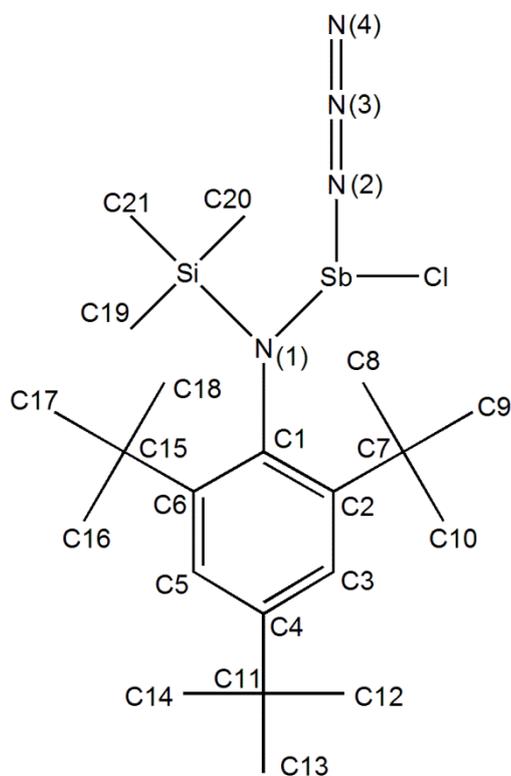


Tabelle A3.7: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **5**.

Sb1—N1	2.007(2)	N3—N2—Sb1	117.6(2)
Sb1—N2	2.105(2)	N4—N3—N2	174.9(2)
Sb1—Cl1	2.4347(5)	C2—C1—N1	119.3(2)
Si1—N1	1.769(2)	C2—C1—C6	119.1(2)
Si1—C20	1.856(2)	C3—C2—C1	117.1(2)
Si1—C21	1.860(2)	C2—C3—C4	124.3(2)
Si1—C19	1.881(2)	C5—C4—C3	117.1(2)
N1—C1	1.454(2)	C4—C5—C6	122.9(2)
N2—N3	1.166(2)	C5—C6—C1	118.2(2)
N3—N4	1.138(3)	N2—Sb1—N1—C1	144.3(2)
C1—C2	1.422(2)	Cl1—Sb1—N1—C1	-124.9(1)
C1—C6	1.437(2)	N2—Sb1—N1—Si1	-28.9(1)

C2—C3	1.379(2)	Cl1—Sb1—N1—Si1	61.90(9)
C3—C4	1.404(3)	N1—Sb1—N2—N3	135.4(2)
C4—C5	1.353(3)	Cl1—Sb1—N2—N3	32.1(2)
C5—C6	1.399(2)	Si1—N1—C1—C2	-90.0(2)
N1—Sb1—N2	93.53(6)	Sb1—N1—C1—C2	96.1(2)
N1—Sb1—Cl1	103.31(4)	N1—C1—C2—C3	162.0(2)
N2—Sb1—Cl1	89.94(5)	C6—C1—C2—C3	-10.5(2)
C1—N1—Si1	116.5(2)	C1—C2—C3—C4	1.3(3)
C1—N1—Sb1	116.4(1)	C2—C3—C4—C5	6.9(3)
Si1—N1—Sb1	126.72(7)	C3—C4—C5—C6	-6.0(3)

Schema A3.8: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)amino-diazidostiban Mes*N(SiMe₃)Sb(N₃)₂ (**6**).

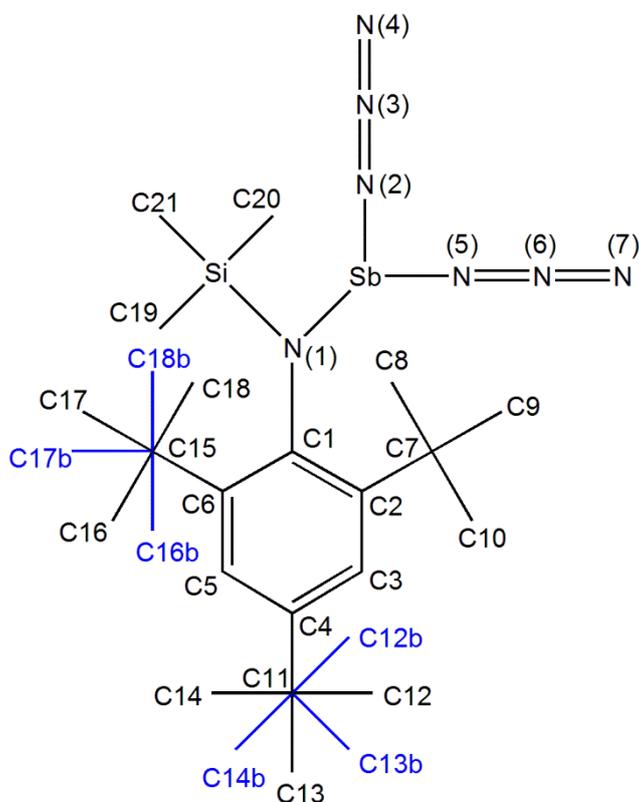


Tabelle A3.8: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **6**.

Sb1—N1	2.008(2)	N4—N3—N2	174.0(4)
Sb1—N5	2.085(2)	N6—N5—Sb1	122.2(2)
Sb1—N2	2.089(3)	N5—N6—N7	173.4(3)
Si1—N1	1.766(2)	C2—C1—N1	120.9(2)
Si1—C21	1.857(3)	C6—C1—C2	118.6(2)
Si1—C19	1.859(3)	C3—C2—C1	117.7(2)
Si1—C20	1.860(3)	C4—C3—C2	124.2(2)
N1—C1	1.467(2)	C3—C4—C5	116.3(2)
N2—N3	1.204(4)	C4—C5—C6	123.7(2)
N3—N4	1.134(4)	C5—C6—C1	118.3(2)
N5—N6	1.151(3)	N5—Sb1—N1—C1	−142.1(2)
N6—N7	1.170(4)	N2—Sb1—N1—C1	132.4(2)

C1—C6	1.423(3)	N5—Sb1—N1—Si1	38.3(2)
C1—C2	1.427(3)	N2—Sb1—N1—Si1	-47.2(2)
C2—C3	1.398(3)	N1—Sb1—N2—N3	130.9(3)
C3—C4	1.373(3)	N5—Sb1—N2—N3	32.5(3)
C4—C5	1.387(3)	N1—Sb1—N5—N6	109.4(2)
C5—C6	1.391(3)	N2—Sb1—N5—N6	-153.2(3)
N1—Sb1—N5	99.19(9)	Si1—N1—C1—C2	-85.5(2)
N1—Sb1—N2	98.22(9)	Sb1—N1—C1—C2	94.9(2)
N5—Sb1—N2	84.3(2)	N1—C1—C2—C3	160.4(2)
C1—N1—Si1	116.0(2)	C6—C1—C2—C3	-10.8(3)
C1—N1—Sb1	115.9(2)	C1—C2—C3—C4	2.1(3)
Si1—N1—Sb1	128.14(9)	C2—C3—C4—C5	6.0(3)
N3—N2—Sb1	119.2(2)	C3—C4—C5—C6	-5.4(3)

Schema A3.9: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorstiban (7).

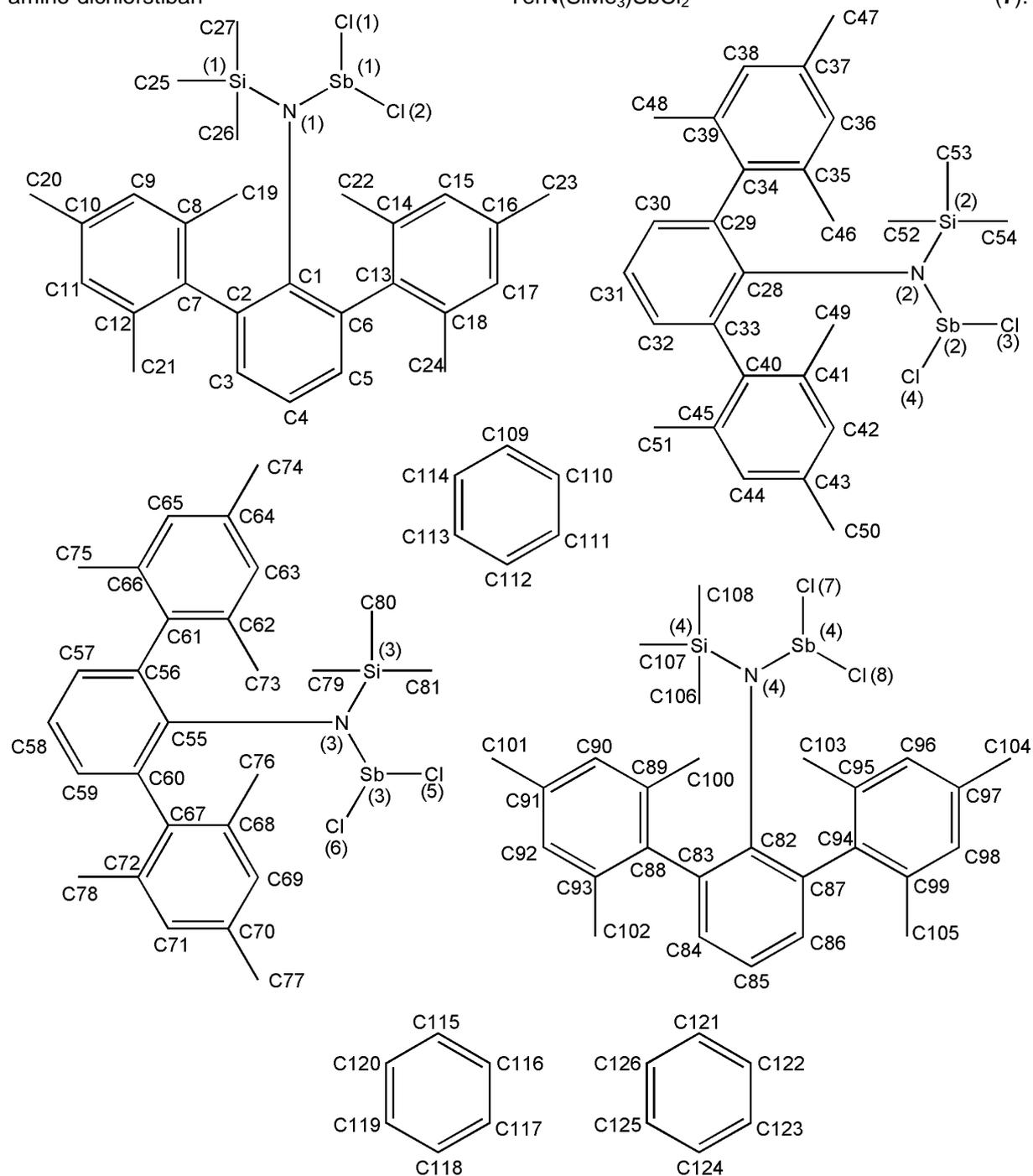


Tabelle A3.9: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **7**.

Sb1—N1	2.033(3)	C5—C6—C13	116.9(3)
Sb1—Cl1	2.362(2)	C1—C6—C13	124.3(3)
Sb1—Cl2	2.395(2)	C27—Si1—N1—C1	-140.3(3)
Si1—N1	1.781(3)	C26—Si1—N1—C1	99.4(3)
Si1—C27	1.861(4)	C25—Si1—N1—C1	-22.5(3)
Si1—C26	1.870(4)	C27—Si1—N1—Sb1	37.9(2)
Si1—C25	1.870(4)	C26—Si1—N1—Sb1	-82.4(2)
N1—C1	1.455(4)	C25—Si1—N1—Sb1	155.8(2)
C1—C2	1.404(5)	Cl1—Sb1—N1—C1	124.0(2)
C1—C6	1.425(5)	Cl2—Sb1—N1—C1	-143.7(2)
C2—C3	1.401(5)	Cl1—Sb1—N1—Si1	-54.5(2)
C2—C7	1.515(5)	Cl2—Sb1—N1—Si1	37.8(2)
C3—C4	1.363(5)	Si1—N1—C1—C2	-58.5(4)
C4—C5	1.376(5)	Sb1—N1—C1—C2	123.1(3)
C5—C6	1.401(5)	Si1—N1—C1—C6	122.6(3)
C6—C13	1.486(5)	Sb1—N1—C1—C6	-55.8(3)
N1—Sb1—Cl1	106.05(9)	C6—C1—C2—C3	-5.4(5)
N1—Sb1—Cl2	96.67(9)	N1—C1—C2—C3	175.6(3)
Cl1—Sb1—Cl2	90.35(4)	C6—C1—C2—C7	171.2(3)
N1—Si1—C27	108.7(2)	N1—C1—C2—C7	-7.8(5)
N1—Si1—C26	113.9(2)	C1—C2—C3—C4	1.7(5)
C27—Si1—C26	107.9(2)	C7—C2—C3—C4	-175.3(3)
N1—Si1—C25	109.1(2)	C2—C3—C4—C5	2.9(6)
C27—Si1—C25	108.2(2)	C3—C4—C5—C6	-3.7(6)
C26—Si1—C25	108.8(2)	C4—C5—C6—C1	-0.1(5)
C1—N1—Si1	123.5(2)	C4—C5—C6—C13	177.7(3)
C1—N1—Sb1	110.3(2)	C2—C1—C6—C5	4.7(5)
Si1—N1—Sb1	126.12(2)	N1—C1—C6—C5	-176.4(3)
C2—C1—C6	118.7(3)	C2—C1—C6—C13	-173.0(3)
C2—C1—N1	122.0(3)	N1—C1—C6—C13	6.0(5)

C6—C1—N1	119.3(3)	C3—C2—C7—C12	111.6(4)
C3—C2—C1	119.2(3)	C1—C2—C7—C12	-65.2(5)
C3—C2—C7	114.6(3)	C3—C2—C7—C8	-58.2(4)
C1—C2—C7	126.1(3)	C1—C2—C7—C8	125.1(4)
C4—C3—C2	122.3(4)	C5—C6—C13—C14	100.5(4)
C3—C4—C5	118.7(3)	C1—C6—C13—C14	-81.9(4)
C4—C5—C6	122.0(3)	C5—C6—C13—C18	-72.3(4)
C5—C6—C1	118.7(3)	C1—C6—C13—C18	105.4(4)

Schema A3.10: Nummerierungsschema von *N*-[Dimethyl(trifluormethylsulfonylsilyl)]-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-chlormethylstiban TerN[SiMe₂(OTf)]Sb(Cl)Me (**8**).

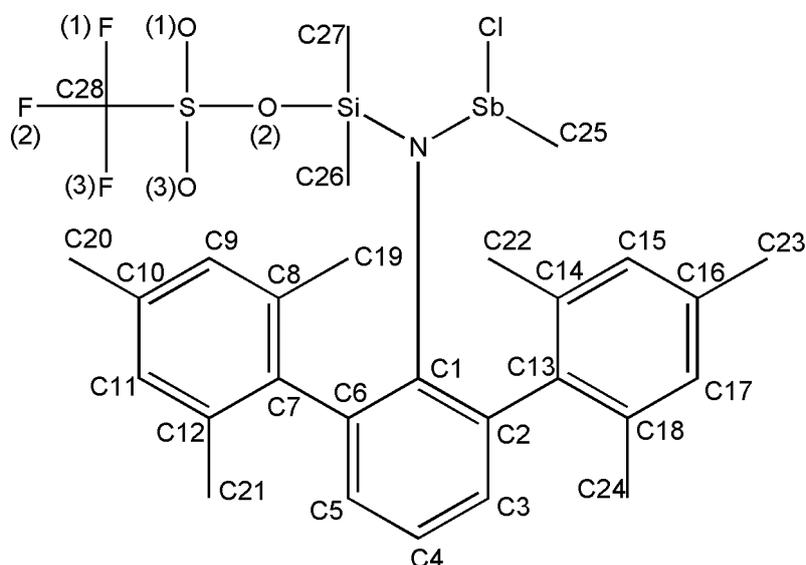


Tabelle A3.10: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **8**.

Sb1—N1	2.104(2)	N1—Si1—C27	120.0(2)
Sb1—C25	2.135(3)	O1—Si1—C27	103.0(1)
Sb1—Cl1	2.400(2)	C26—Si1—C27	112.1(2)
N1—C1	1.436(3)	C6—C1—C2	118.5(2)
N1—Si1	1.722(2)	C6—C1—N1	119.7(2)
O1—S1	1.526(2)	C2—C1—N1	121.8(2)
O1—Si1	1.749(2)	C5—C6—C1	120.2(2)
O2—S1	1.408(2)	C5—C6—C1	118.0(2)
O3—S1	1.406(2)	C3—C2—C7	114.7(2)
F1—C28	1.296(4)	C1—C2—C7	126.9(3)
F2—C28	1.276(5)	C5—C6—C15	112.1(2)
F3—C28	1.321(4)	C1—C6—C15	129.8(2)
Si1—C26	1.837(3)	C5—C4—C11	122.9(2)
Si1—C27	1.842(2)	C3—C4—C11	121.3(2)
S1—C28	1.825(4)	C25—Sb1—N1—C1	-125.6(2)

C1—C6	1.419(3)	Cl1—Sb1—N1—C1	139.4(2)
C1—C2	1.423(3)	C1—N1—Si1—O1	140.3(2)
C2—C3	1.403(3)	S1—O1—Si1—N1	-169.6(2)
C2—C7	1.492(3)	Si1—O1—S1—C28	-119.0(2)
C3—C4	1.383(4)	Si1—N1—C1—C2	53.8(3)
C4—C5	1.383(4)	Sb1—N1—C1—C2	-124.9(2)
C5—C6	1.395(3)	C6—C1—C2—C3	1.0(3)
C6—C13	1.495(3)	N1—C1—C2—C3	179.1(2)
N1—Sb1—C25	103.03(9)	C6—C1—C2—C7	-177.6(2)
N1—Sb1—Cl1	96.42(5)	N1—C1—C2—C7	0.5(3)
C25—Sb1—Cl1	93.38(8)	C1—C2—C3—C4	0.2(4)
C1—N1—Si1	123.1(2)	C7—C2—C3—C4	178.9(3)
C1—N1—Sb1	111.5(2)	C2—C3—C4—C5	-0.4(5)
Si1—N1—Sb1	125.4(1)	C3—C4—C5—C6	-0.7(4)
S1—O1—Si1	130.9(2)	C4—C5—C6—C1	1.9(4)
N1—Si1—O1	100.66(8)	C4—C5—C6—C1	1.9(4)
N1—Si1—C26	112.8(2)	C4—C5—C6—C13	-176.2(2)
O1—Si1—C26	106.2(2)		

Schema A3.11: Nummerierungsschema von *N*-[Dimethyl(trifluormethylsulfonyl)silyl]-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-methyl(trifluormethylsulfonyl)stiban TerN[SiMe₂(OTf)]Sb(OTf)Me (**9**).

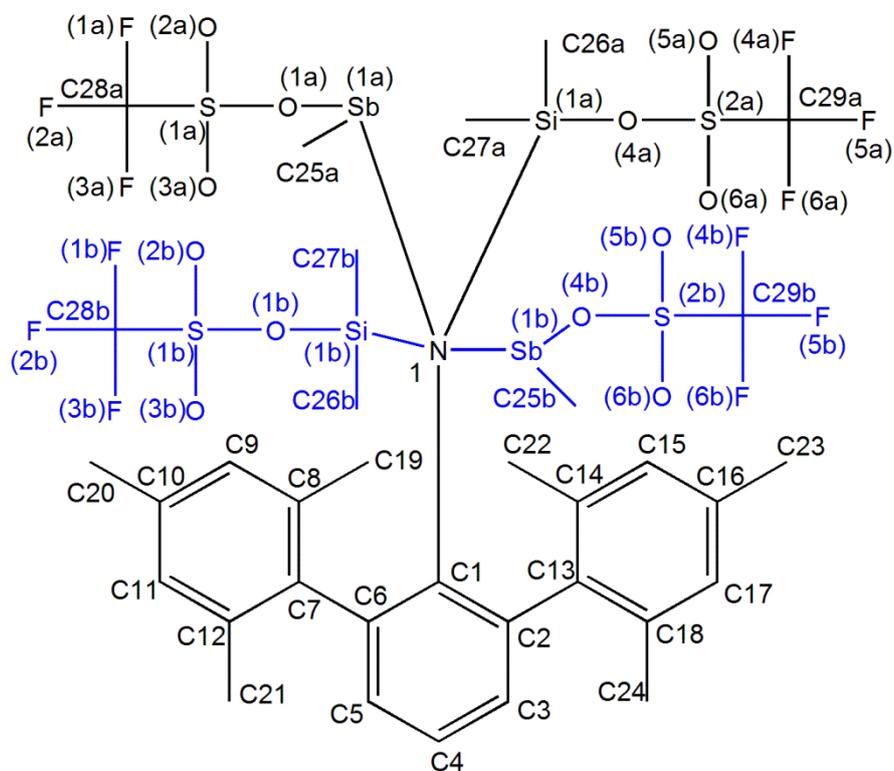


Tabelle A3.11: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **9**.

S1A—O3A	1.355(9)	O3A—S1A—O2A	119.0(8)
S1A—O2A	1.421(9)	O3A—S1A—O1A	113.1(8)
S1A—O1A	1.44(2)	O2A—S1A—O1A	116.1(6)
S1A—C28A	1.864(9)	O3A—S1A—C28A	103.0(8)
O1A—Sb1A	2.179(6)	O2A—S1A—C28A	101.5(5)
C28A—F3A	1.28(2)	O1A—S1A—C28A	100.2(6)
C28A—F2A	1.31(1)	S1A—O1A—Sb1A	130.1(9)
C28A—F1A	1.38(2)	N1—Sb1A—C25A	107.6(2)
Sb1A—N1	2.023(3)	N1—Sb1A—O1A	87.6(4)
Sb1A—C25A	2.111(5)	C25A—Sb1A—O1A	90.6(4)
Si1A—O4A	1.733(7)	O4A—Si1A—N1	100.3(5)
Si1A—N1	1.761(7)	O4A—Si1A—C27A	106.9(5)

Si1A—C27A	1.835(8)	N1—Si1A—C27A	117.3(4)
Si1A—C26A	1.86(1)	O4A—Si1A—C26A	101.3(7)
S2A—O6A	1.40(1)	N1—Si1A—C26A	116.9(5)
S2A—O5A	1.41(2)	C27A—Si1A—C26A	111.4(5)
S2A—O4A	1.52(1)	O6A—S2A—O5A	123.5(8)
S2A—C29A	1.85(2)	O6A—S2A—O4A	111.1(6)
C29A—F6A	1.20(2)	O5A—S2A—O4A	109.5(7)
C29A—F4A	1.28(2)	O6A—S2A—C29A	106.6(6)
C29A—F5A	1.37(2)	O5A—S2A—C29A	103.5(7)
S1B—C28B	1.48(4)	O4A—S2A—C29A	99.5(6)
S1B—O3B	1.58(4)	S2A—O4A—Si1A	132.9(8)
S1B—O2B	1.68(4)	C28B—S1B—O3B	131(3)
S1B—O1B	1.69(4)	C28B—S1B—O2B	995(2)
C28B—F2B	1.39(3)	O3B—S1B—O2B	115(3)
C28B—F1B	1.41(3)	C28B—S1B—O1B	99(2)
C28B—F3B	1.44(4)	O3B—S1B—O1B	116(2)
O1B—Si1B	1.77(2)	O2B—S1B—O1B	89(2)
Sb1B—N1	1.89(5)	N1—Sb1B—C25B	108.1(9)
Sb1B—C25B	2.11(2)	N1—Sb1B—O4B	85(2)
Sb1B—O4B	2.16(2)	C25B—Sb1B—O4B	95(2)
Si1B—C27B	1.77(2)	C27B—Si1B—O1B	109(2)
Si1B—N1	1.86(2)	C27B—Si1B—N1	124(1)
Si1B—C26B	1.86(2)	O1B—Si1B—N1	102(2)
S2B—O5B	1.35(3)	C27B—Si1B—C26B	114(2)
S2B—O6B	1.44(3)	O1B—Si1B—C26B	95(2)
S2B—O4B	1.47(4)	N1—Si1B—C26B	107(2)
S2B—C29B	1.85(3)	O5B—S2B—O6B	117(2)
C29B—F5B	1.26(3)	O5B—S2B—O4B	116(2)
C29B—F4B	1.27(6)	O6B—S2B—O4B	112(2)
C29B—F6B	1.50(4)	O5B—S2B—C29B	110(2)
N1—C1	1.441(5)	O6B—S2B—C29B	106(2)

C1—C2	1.407(6)	O4B—S2B—C29B	92(2)
C1—C6	1.420(5)	S2B—O4B—Sb1B	117(2)
C2—C3	1.404(5)	C1—N1—Si1A	121.0(3)
C2—C7	1.489(6)	C1—N1—Si1B	115.4(5)
C3—C4	1.376(6)	C1—N1—Sb1A	111.2(2)
C4—C5	1.377(6)	C1—N1—Sb1B	110.0(3)
C5—C6	1.388(6)	Si1A—N1—Sb1A	127.5(2)
C6—C13	1.485(6)	Si1B—N1—Sb1B	132.0(5)
C2—C1—N1	121.2(3)	C28A—S1A—O1A—Sb1A	95(1)
C6—C1—N1	119.2(3)	S1A—O1A—Sb1A—N1	1769(1)
C2—C1—C6	119.6(3)	C29A—S2A—O4A—Si1A	124(1)
C3—C2—C1	119.4(4)	N1—Si1A—O4A—S2A	-178.0(9)
C3—C2—C7	116.2(4)	O4A—Si1A—N1—C1	136.6(5)
C1—C2—C7	124.4(3)	O1A—Sb1A—N1—C1	138.3(4)
C4—C3—C2	120.8(4)	O1A—Sb1A—N1—Si1A	-48.1(4)
C3—C4—C5	119.7(4)	Si1A—N1—C1—C2	56.4(5)
C4—C5—C6	122.1(4)	Sb1A—N1—C1—C2	-129.5(3)
C5—C6—C1	118.5(4)	C6—C1—C2—C3	2.7(6)
C5—C6—C13	118.2(4)	N1—C1—C2—C3	-179.4(4)
C1—C6—C13	123.2(3)	N1—C1—C6—C5	-179.1(4)

Schema A3.12: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-di(*tert.*-butoxy)stiban (**10**).

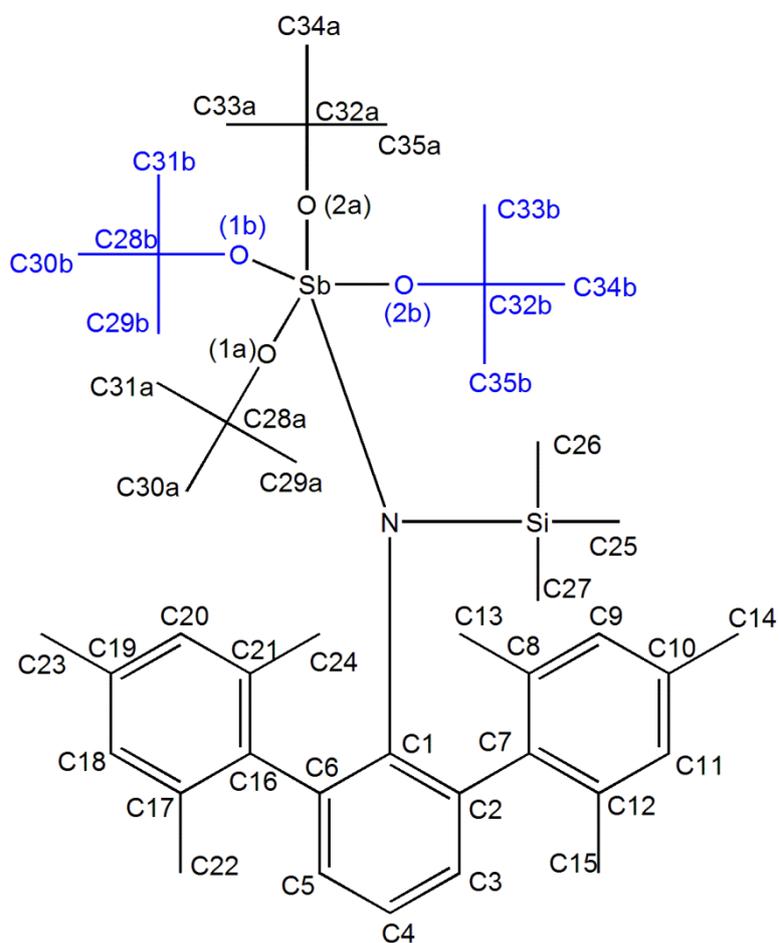


Tabelle A3.12: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **10**.

Sb1—O2A	1.952(2)	C28A—O1A—Sb1	126.2(2)
Sb1—O1A	1.964(2)	C32A—O2A—Sb1	128.5(2)
Sb1—N1	2.033(2)	O2A—Sb1—N1—C1	144.8(1)
N1—C1	1.434(2)	O1A—Sb1—N1—C1	-121.7(1)
N1—Si1	1.770(2)	O2A—Sb1—N1—Si1	-34.42(8)
Si1—C25	1.858(2)	O1A—Sb1—N1—Si1	59.16(8)
Si1—C27	1.864(2)	C1—N1—Si1—C25	-100.8(2)
Si1—C26	1.867(2)	Sb1—N1—Si1—C25	78.32(9)
C1—C2	1.414(2)	C1—N1—Si1—C27	140.9(2)

C1—C6	1.419(2)	Sb1—N1—Si1—C27	-39.99(9)
C2—C3	1.399(2)	C1—N1—Si1—C26	24.2(2)
C2—C16	1.501(2)	Sb1—N1—Si1—C26	-156.72(7)
C3—C4	1.378(2)	Si1—N1—C1—C2	-123.0(2)
C4—C5	1.369(3)	Sb1—N1—C1—C2	57.8(2)
C5—C6	1.399(2)	Si1—N1—C1—C6	57.7(2)
C6—C7	1.492(2)	Sb1—N1—C1—C6	-121.5(2)
O1A—C28A	1.440(2)	C6—C1—C2—C3	-4.5(2)
O2A—C32A	1.443(2)	N1—C1—C2—C3	176.3(2)
O2A—Sb1—O1A	93.30(6)	C6—C1—C2—C16	174.0(2)
O2A—Sb1—N1	94.18(5)	N1—C1—C2—C16	-5.3(2)
O1A—Sb1—N1	93.67(5)	C1—C2—C3—C4	0.0(2)
C1—N1—Si1	123.30(9)	C16—C2—C3—C4	-178.6(2)
C1—N1—Sb1	114.91(9)	C2—C3—C4—C5	2.7(3)
Si1—N1—Sb1	121.78(6)	C3—C4—C5—C6	-0.9(3)
N1—Si1—C25	114.41(7)	C4—C5—C6—C1	-3.6(3)
N1—Si1—C27	111.86(7)	C4—C5—C6—C7	171.3(2)
C25—Si1—C27	104.29(7)	C2—C1—C6—C5	6.2(2)
N1—Si1—C26	108.27(7)	N1—C1—C6—C5	-174.6(2)
C25—Si1—C26	111.46(8)	C2—C1—C6—C7	-168.3(2)
C27—Si1—C26	106.24(7)	N1—C1—C6—C7	11.0(2)
C2—C1—C6	117.7(2)	C5—C6—C7—C12	67.7(2)
C2—C1—N1	120.5(2)	C1—C6—C7—C12	-117.7(2)
C6—C1—N1	121.8(2)	C5—C6—C7—C8	-104.0(2)
C3—C2—C1	120.0(2)	C1—C6—C7—C8	70.6(2)
C3—C2—C16	114.0(2)	C3—C2—C16—C21	-97.5(2)
C1—C2—C16	126.0(2)	C1—C2—C16—C21	84.0(2)
C4—C3—C2	121.8(2)	C3—C2—C16—C17	71.7(2)
C5—C4—C3	118.4(2)	C1—C2—C16—C17	-106.8(2)
C4—C5—C6	122.4(2)	O2A—Sb1—O1A—C28A	-80.6(2)
C5—C6—C1	119.5(2)	N1—Sb1—O1A—C28A	-175.0(2)

C5—C6—C7	115.7(2)	O1A—Sb1—O2A—C32A	131.6(2)
C1—C6—C7	124.6(2)	N1—Sb1—O2A—C32A	-134.4(2)

Schema A3.13: Nummerierungsschema von *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-diazidostiban (**11**).

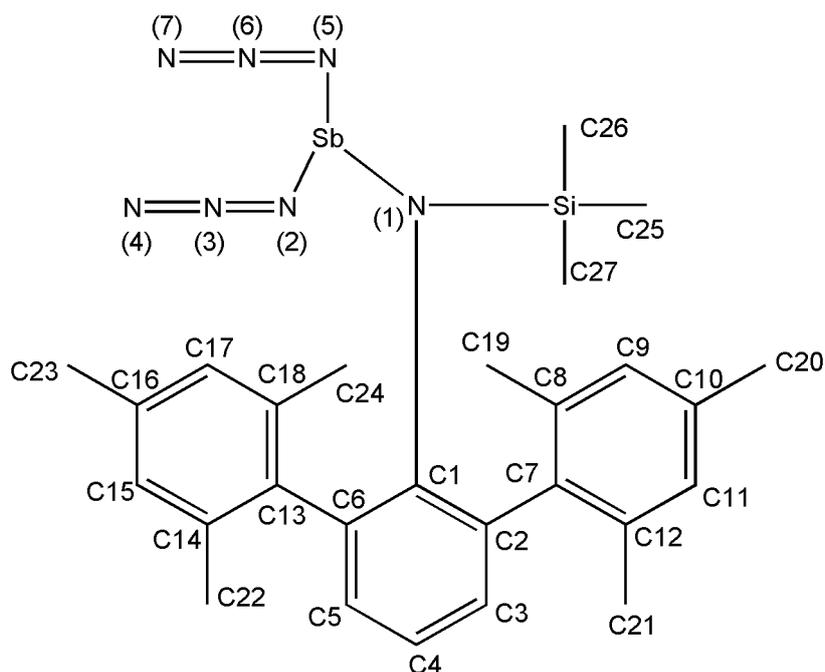


Tabelle A3.13: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **11**.

Sb1—N1	2.017(2)	C5—C6—C1	120.0(2)
Sb1—N2	2.125(2)	C5—C6—C13	115.5(2)
Sb1—N5	2.166(2)	C1—C6—C13	124.5(2)
Si1—N1	1.781(2)	C27—Si1—N1—C1	-101.5(2)
Si1—C27	1.859(2)	C25—Si1—N1—C1	21.7(2)
Si1—C25	1.862(2)	C26—Si1—N1—C1	138.1(2)
Si1—C26	1.863(2)	C27—Si1—N1—Sb1	79.75(9)
N1—C1	1.436(2)	C25—Si1—N1—Sb1	-157.15(8)
N2—N3	1.182(2)	C26—Si1—N1—Sb1	-40.7(1)

N3—N4	1.134(2)	N2—Sb1—N1—C1	144.63(9)
N5—N6	1.127(3)	N5—Sb1—N1—C1	-125.34(9)
N6—N7	1.157(3)	N2—Sb1—N1—Si1	-36.46(8)
C1—C6	1.413(2)	N5—Sb1—N1—Si1	53.57(8)
C1—C2	1.419(2)	N1—Sb1—N2—N3	113.5(2)
C2—C3	1.397(2)	N5—Sb1—N2—N3	10.3(2)
C2—C7	1.496(2)	Sb1—N2—N3—N4	177(2)
C3—C4	1.383(2)	N1—Sb1—N5—N6	146.4(2)
C4—C5	1.382(2)	N2—Sb1—N5—N6	-120.7(2)
C5—C6	1.399(2)	Sb1—N5—N6—N7	167(2)
C6—C13	1.499(2)	Si1—N1—C1—C6	-123.0(2)
N1—Sb1—N2	92.93(5)	Sb1—N1—C1—C6	55.9(2)
N1—Sb1—N5	103.22(6)	Si1—N1—C1—C2	58.4(2)
N2—Sb1—N5	89.36(6)	Sb1—N1—C1—C2	-122.7(1)
N1—Si1—C27	115.22(6)	C6—C1—C2—C3	5.3(2)
N1—Si1—C25	108.65(6)	N1—C1—C2—C3	-176.1(2)
C27—Si1—C25	109.38(8)	C6—C1—C2—C7	-171.2(2)
N1—Si1—C26	108.92(7)	N1—C1—C2—C7	7.5(2)
C27—Si1—C26	107.20(8)	C1—C2—C3—C4	-1.9(2)
C25—Si1—C26	107.17(8)	C7—C2—C3—C4	174.8(2)
C1—N1—Si1	122.77(9)	C2—C3—C4—C5	-1.9(2)
C1—N1—Sb1	112.24(8)	C3—C4—C5—C6	2.3(2)
Si1—N1—Sb1	124.98(6)	C4—C5—C6—C1	1.2(2)
N3—N2—Sb1	121.9(2)	C4—C5—C6—C13	-175.7(2)
N4—N3—N2	175.1(2)	C2—C1—C6—C5	-45.0(2)
N6—N5—Sb1	115.6(2)	N1—C1—C6—C5	176.4(2)
N5—N6—N7	173.0(3)	C2—C1—C6—C13	171.6(2)
C6—C1—C2	118.4(2)	N1—C1—C6—C13	-7.1(2)
C6—C1—N1	120.1(2)	C3—C2—C7—C8	-113.4(2)
C2—C1—N1	121.5(1)	C1—C2—C7—C8	63.2(2)
C3—C2—C1	119.2(2)	C3—C2—C7—C12	59.4(2)

C3—C2—C7	116.2(2)	C1—C2—C7—C12	-124.1(2)
C1—C2—C7	124.5(2)	C5—C6—C13—C18	-100.1(2)
C4—C3—C2	122.1(2)	C1—C6—C13—C18	83.3(2)
C5—C4—C3	118.7(2)	C5—C6—C13—C14	70.8(2)
C4—C5—C6	121.4(2)	C1—C6—C13—C14	-105.9(2)

Schema A3.14: Nummerierungsschema von *N*-(Chlordimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-amino-chlormethylstiban Mes^{*}N[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me (**12**).

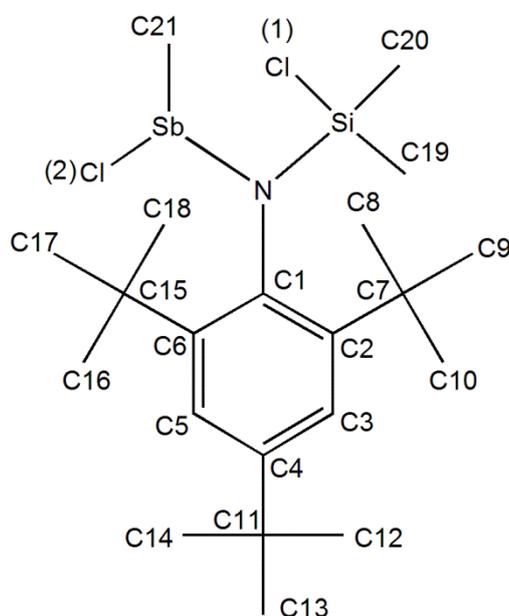


Tabelle A3.14: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] **12**.

N1—C1	1.470(2)	C3—C4—C5	116.6(2)
N1—Si1	1.732(2)	C4—C5—C6	123.7(2)
N1—Sb1	2.059(2)	C5—C6—C1	118.2(2)
Sb1—C21	2.152(2)	C5—C6—C15	114.4(2)
Sb1—Cl2	2.3983(4)	C1—C6—C15	127.2(2)
Cl1—Si1	2.1099(6)	C1—N1—Sb1—C21	146.7(1)
Si1—C19	1.849(2)	Si1—N1—Sb1—C21	-30.1(1)

Si1—C20	1.852(2)	C1—N1—Sb1—Cl2	-120.78(9)
C1—C2	1.424(2)	Si1—N1—Sb1—Cl2	62.43(8)
C1—C6	1.432(2)	C1—N1—Si1—C19	9.1(2)
C2—C3	1.395(2)	Sb1—N1—Si1—C19	-174.23(8)
C2—C7	1.568(2)	C1—N1—Si1—C20	140.4(2)
C3—C4	1.379(2)	Sb1—N1—Si1—C20	-43.0(2)
C4—C5	1.380(2)	C1—N1—Si1—Cl1	-106.1(1)
C4—C11	1.535(2)	Sb1—N1—Si1—Cl1	70.58(8)
C5—C6	1.399(2)	Si1—N1—C1—C2	88.3(2)
C6—C15	1.560(2)	Sb1—N1—C1—C2	-88.8(2)
C1—N1—Si1	119.0(1)	Si1—N1—C1—C6	-88.9(2)
C1—N1—Sb1	114.84(9)	Sb1—N1—C1—C6	94.1(2)
Si1—N1—Sb1	126.04(7)	C6—C1—C2—C3	6.4(2)
N1—Sb1—C21	101.58(6)	N1—C1—C2—C3	-170.8(2)
N1—Sb1—Cl2	102.47(4)	C6—C1—C2—C7	-176.8(2)
C21—Sb1—Cl2	89.89(5)	N1—C1—C2—C7	6.0(2)
N1—Si1—C19	111.23(8)	C1—C2—C3—C4	-3.1(2)
N1—Si1—C20	114.41(7)	C7—C2—C3—C4	179.7(2)
C19—Si1—C20	114.23(8)	C2—C3—C4—C5	-1.5(2)
N1—Si1—Cl1	112.14(5)	C2—C3—C4—C11	179.7(2)
C19—Si1—Cl1	103.36(6)	C3—C4—C5—C6	2.7(2)
C20—Si1—Cl1	100.43(6)	C11—C4—C5—C6	-178.5(2)
C2—C1—C6	118.9(2)	C4—C5—C6—C1	0.6(2)
C2—C1—N1	121.0(2)	C4—C5—C6—C15	-174.7(2)
C6—C1—N1	120.0(2)	C2—C1—C6—C5	-5.3(2)
C3—C2—C1	118.0(2)	N1—C1—C6—C5	171.9(2)
C3—C2—C7	112.9(2)	C2—C1—C6—C15	169.4(2)
C1—C2—C7	129.1(2)	N1—C1—C6—C15	-13.4(2)
C4—C3—C2	124.2(2)		

Schema A3.15: Nummerierungsschema von *N*-(Azidodimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-*tert*-butylphenyl)-amino-dichlorstiban Mes*N[SiMe₂(N₃)]SbCl₂ (**13**).

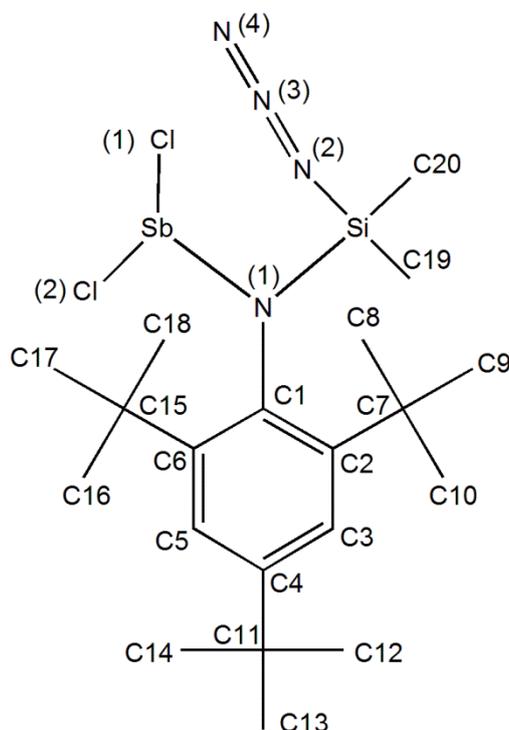


Tabelle A3.15: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **13**.

Sb1—N1	2.021(2)	C1—N1—Si1	115.35(7)
Sb1—Cl1	2.373(1)	C1—N1—Sb1	118.43(7)
Sb1—Cl2	2.382(7)	Si1—N1—Sb1	125.86(6)
N1—C1	1.469(2)	N3—N2—Si1	122.3(2)
N1—Si1	1.747(2)	N4—N3—N2	175.4(2)
N2—N3	1.198(2)	N1—Si1—N2	110.14(6)
N2—Si1	1.788(2)	C6—C1—C2	118.9(1)
N3—N4	1.132(2)	C6—C1—N1	120.9(1)
Si1—C19	1.845(2)	C2—C1—N1	119.56(9)
Si1—C20	1.854(2)	C3—C2—C1	118.1(1)
C1—C6	1.422(2)	N1—Sb1—Cl1	99.22(3)
C1—C2	1.431(2)	Cl1—Sb1—N1—C1	141.86(7)
C2—C3	1.393(2)	Cl2—Sb1—N1—C1	-126.39(8)

C2—C7	1.549(2)	C1—N1—Si1—N2	-99.38(9)
C3—C4	1.389(2)	N3—N2—Si1—N1	-115.5(2)
C4—C5	1.378(2)	Si1—N1—C1—C2	-90.9(2)
C4—C11	1.529(2)	Sb1—N1—C1—C2	95.6(2)
C5—C6	1.399(2)	N1—C1—C2—C3	158.9(1)
C6—C15	1.553(2)	N1—C1—C2—C7	-23.3(2)
N1—Sb1—Cl1	99.22(3)	C1—C2—C3—C4	1.6(2)
N1—Sb1—Cl2	100.81(4)	C6—C1—C2—C3	-11.3(2)
Cl1—Sb1—Cl2	90.0(2)		

Schema A3.16: Nummerierungsschema von 1-Azido-2,4,6-tri-*tert.*-butylbenzol Mes*N₃ in Modifikation a (**14a**).

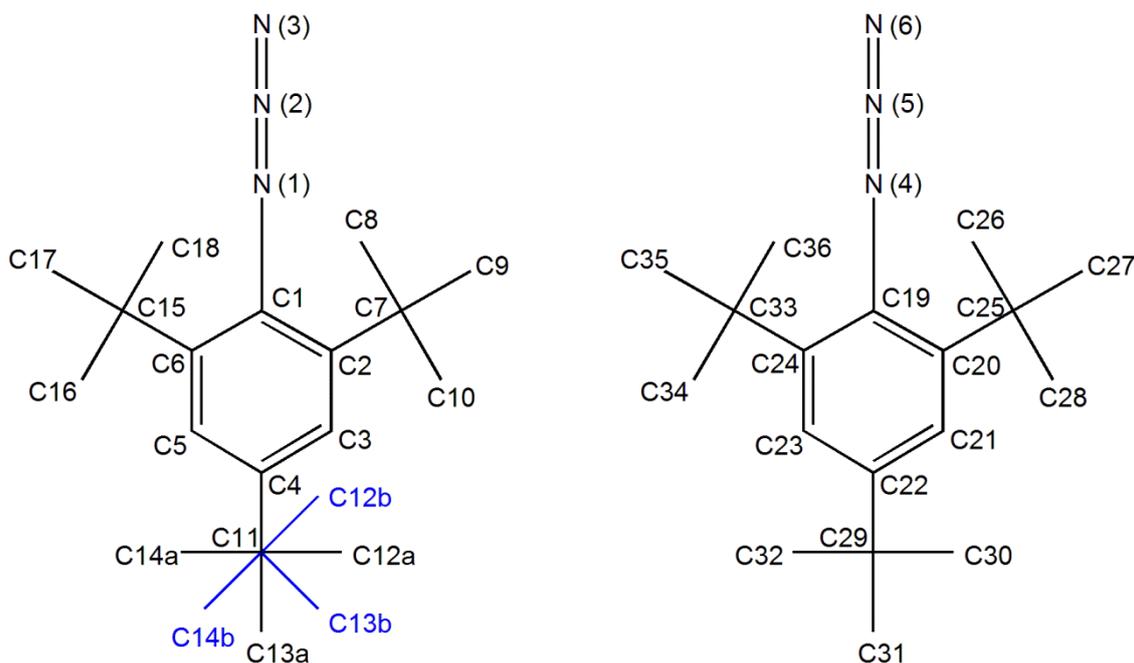


Tabelle A3.19: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **14a**.

N1—N2	1.222(2)	N2—N1—C1	118.2(2)
N1—C1	1.450(2)	N3—N2—N1	171.5(2)
N2—N3	1.130(2)	C6—C1—C2	122.6(2)

C1—C6	1.402(2)	C6—C1—N1	118.8(2)
C1—C2	1.403(2)	C2—C1—N1	118.4(2)
C2—C3	1.386(2)	C3—C2—C1	116.8(2)
C3—C4	1.387(2)	C3—C2—C7	120.1(2)
C4—C5	1.375(2)	C1—C2—C7	123.1(2)
C5—C6	1.394(2)	C2—C3—C4	123.0(2)
N4—N5	1.238(2)	C5—C4—C3	117.8(2)
N4—C19	1.451(2)	C4—C5—C6	123.2(2)
N5—N6	1.137(2)	C5—C6—C1	116.5(2)
C19—C24	1.403(2)	N5—N4—C19	117.7(2)
C19—C20	1.407(2)	N6—N5—N4	171.4(2)
C20—C21	1.384(2)	N2—N1—C1—C2	-97.1(2)
C21—C22	1.391(2)	N1—C1—C2—C3	-178.5(2)
C22—C23	1.379(2)	N5—N4—C19—C20	91.5(2)
C23—C24	1.390(2)	N4—C19—C20—C21	179.4(2)

Schema A3.17: Nummerierungsschema von 1-Azido-2,4,6-tri-*tert.*-butylbenzol Mes*N₃ in Modifikation b (14b).

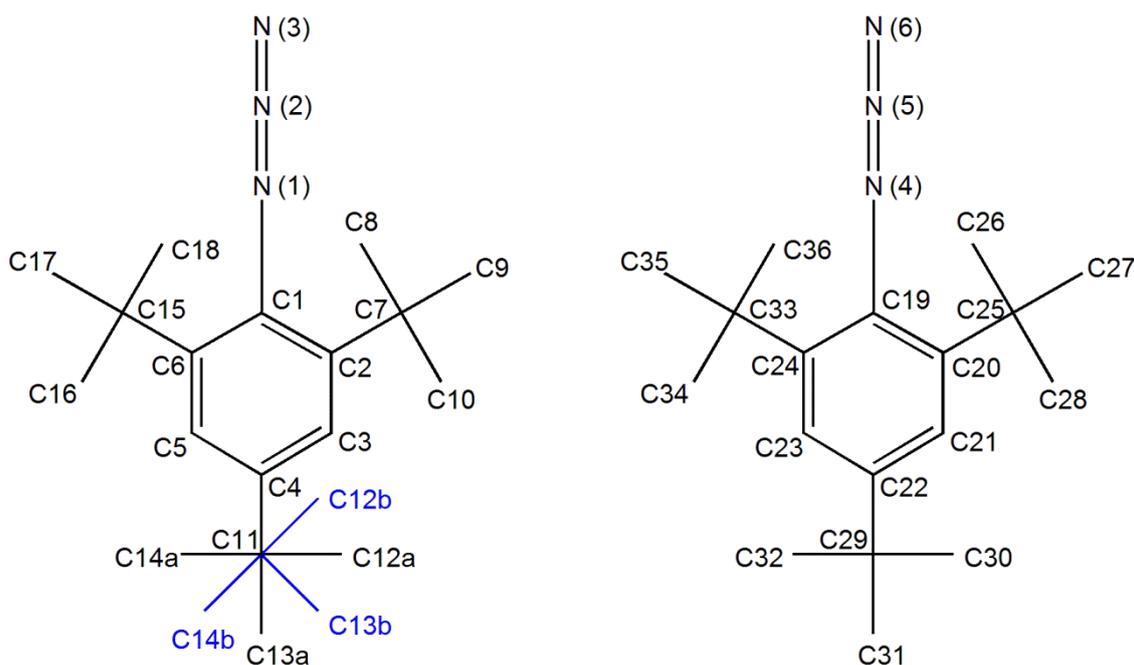


Tabelle A3.17: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **14b**.

N1—N2	1.227(2)	N2—N1—C1	117.9(2)
N1—C1	1.452(2)	N3—N2—N1	171.5(2)
N2—N3	1.132(2)	C2—C1—C6	122.6(1)
C1—C2	1.401(2)	C2—C1—N1	118.7(1)
C1—C6	1.405(2)	C6—C1—N1	118.5(1)
C2—C3	1.392(2)	C3—C2—C1	116.6(1)
C3—C4	1.376(2)	C3—C2—C7	119.5(2)
C4—C5	1.384(2)	C1—C2—C7	124.0(2)
C5—C6	1.390(2)	C4—C3—C2	123.3(2)
N4—N5	1.226(2)	C3—C4—C5	117.8(2)
N4—C19	1.452(2)	C4—C5—C6	123.1(2)
N5—N6	1.130(2)	C5—C6—C1	116.6(2)
C19—C24	1.399(2)	N5—N4—C19	117.7(1)
C19—C20	1.408(2)	N6—N5—N4	171.5(2)
C20—C21	1.389(2)	N2—N1—C1—C2	90.6(2)
C21—C22	1.386(2)	N1—C1—C2—C3	178.7(1)
C22—C23	1.382(2)	N5—N4—C19—C20	-94.9(2)
C23—C24	1.397(2)	N4—C19—C20—C21	-179.7(1)

Schema A3.18: Nummerierungsschema von *N*-(6-Imino-3,5-di-*tert*-butyl-cyclohexa-2,4-dienyl)iminomethylstibenium-[azido-tris(pentafluorphenyl)borat] [$C_{30}H_{48}N_4Sb_2$][$N_3B(C_6F_5)_3$]₂ (**15**).

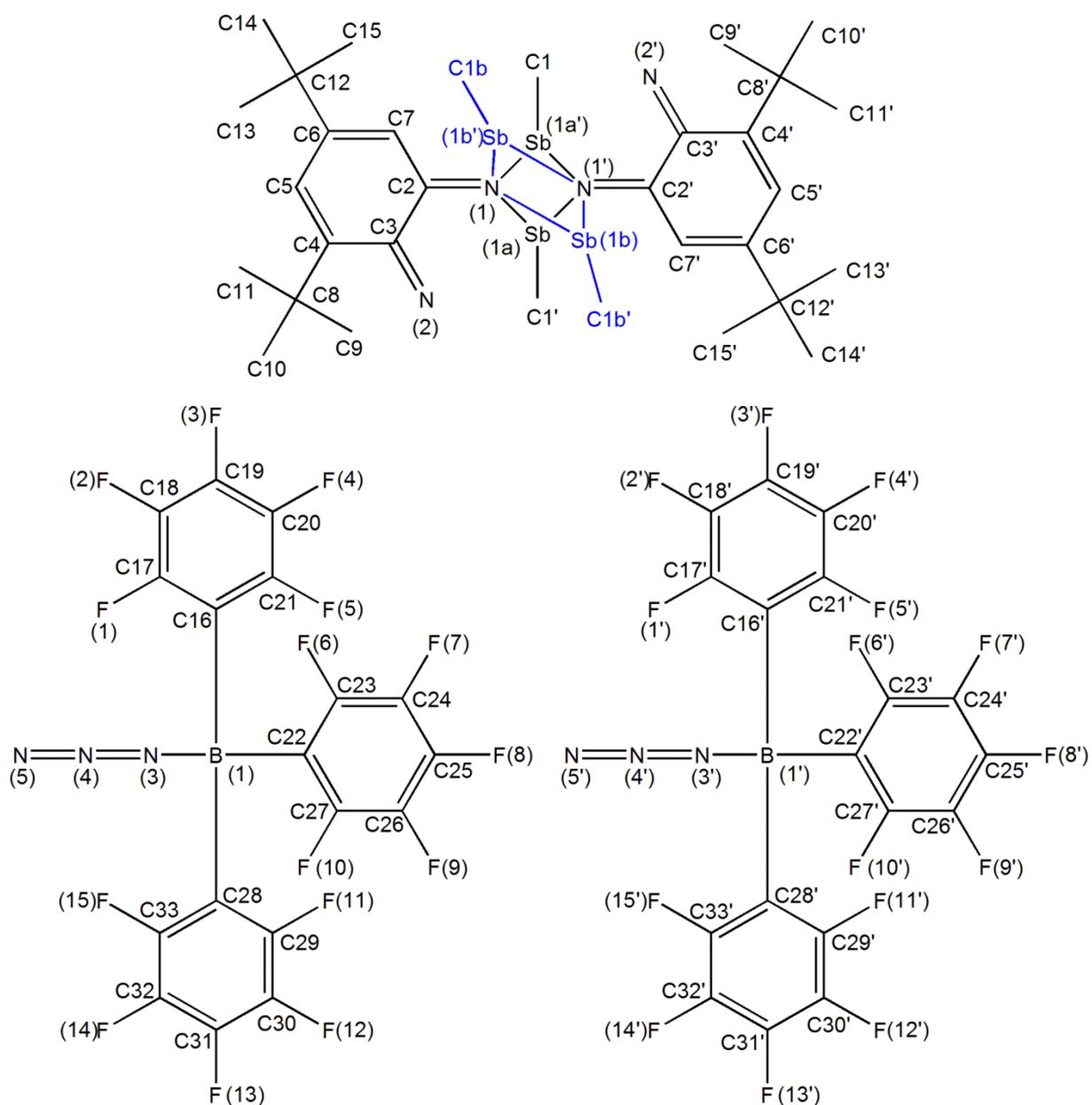


Tabelle A3.18: Ausgewählte Atomabstände [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$] von **15**.

Sb1A—N1	2.103(2)	N2—C3—C2	112.6(2)
Sb1A—C1A	2.133(2)	C4—C3—C2	119.8(2)
Sb1A—N2	2.239(2)	C5—C4—C3	115.5(2)
Sb1A—N1ⁱ	2.315(2)	C5—C4—C8	122.9(2)

Sb1B—C1B	2.138(9)	C3—C4—C8	121.6(2)
Sb1B—N1	2.193(2)	C4—C5—C6	126.3(2)
Sb1B—N1ⁱ	2.228(2)	C7—C6—C5	119.6(2)
Sb1B—N2	2.431(2)	C7—C6—C12	124.0(2)
N1—C2	1.290(2)	C5—C6—C12	116.4(2)
N2—C3	1.288(2)	C6—C7—C2	119.9(2)
C2—C7	1.440(2)	N3—B1—C22	106.4(2)
C2—C3	1.508(2)	N3—B1—C28	107.3(2)
C3—C4	1.458(2)	C22—B1—C28	109.8(2)
C4—C5	1.349(2)	N3—B1—C16	105.7(2)
C4—C8	1.519(2)	C22—B1—C16	114.2(2)
C5—C6	1.462(2)	C28—B1—C16	113.0(2)
C6—C7	1.349(2)	N4—N3—B1	120.4(2)
C6—C12	1.519(2)	N5—N4—N3	174.6(2)
B1—N3	1.590(2)	C1A—Sb1A—N1—C2	-86.2(2)
B1—C22	1.644(3)	N2—Sb1A—N1—C2	-1.3(2)
B1—C28	1.648(3)	N1ⁱ—Sb1A—N1—C2	-172.4(2)
B1—C16	1.650(3)	C1A—Sb1A—N1—Sb1Aⁱ	86.2(1)
N3—N4	1.208(2)	N2—Sb1A—N1—Sb1Aⁱ	171.1(1)
N4—N5	1.138(2)	N1ⁱ—Sb1A—N1—Sb1Aⁱ	0.0
N1—Sb1A—C1A	91.15(9)	N1—Sb1A—N2—C3	2.9(2)
N1—Sb1A—N2	73.35(6)	C1A—Sb1A—N2—C3	95.5(2)
C1A—Sb1A—N2	85.42(9)	N1ⁱ—Sb1A—N2—C3	17.1(2)
N1—Sb1A—N1ⁱ	71.12(6)	Sb1A—N1—C2—C7	-179.0(2)
C1A—Sb1A—N1ⁱ	86.82(9)	Sb1Aⁱ—N1—C2—C7	10.6(3)
N2—Sb1A—N1ⁱ	143.41(6)	Sb1A—N1—C2—C3	-0.2(2)
C1B—Sb1B—N1	88.1(5)	Sb1Aⁱ—N1—C2—C3	-170.6(2)
C1B—Sb1B—N1ⁱ	73.4(5)	Sb1A—N2—C3—C4	176.6(2)
N1—Sb1B—N1ⁱ	71.22(7)	Sb1A—N2—C3—C2	-3.7(2)
C1B—Sb1B—N2	89.6(5)	N1—C2—C3—N2	2.6(3)
N1—Sb1B—N2	68.06(6)	C7—C2—C3—N2	-178.5(2)

N1ⁱ—Sb1B—N2	136.19(8)	N1—C2—C3—C4	-177.7(2)
C2—N1—Sb1A	119.3(2)	C7—C2—C3—C4	1.2(3)
C2—N1—Sb1B	120.2(2)	N2—C3—C4—C5	178.8(2)
C2—N1—Sb1Aⁱ	131.3(2)	C2—C3—C4—C5	-0.8(2)
C2—N1—Sb1Bⁱ	130.7(2)	N2—C3—C4—C8	-1.5(3)
C3—N2—Sb1A	117.3(2)	C2—C3—C4—C8	178.8(2)
C3—N2—Sb1B	115.3(2)	C3—C4—C5—C6	1.0(3)
C3—N2—H1	116(2)	C8—C4—C5—C6	-178.7(2)
Sb1A—N2—H1	127(2)	C4—C5—C6—C7	-1.5(3)
Sb1B—N2—H1	128(2)	C4—C5—C6—C12	175.6(2)
N1—C2—C7	123.7(2)	C5—C6—C7—C2	1.8(3)
N1—C2—C3	117.4(2)	Sb1B—N1—C2—C3	-23.2(2)
C7—C2—C3	118.9(2)	Sb1B—N2—C3—C2	16.1(2)
N2—C3—C4	127.7(2)		

Schema A3.19: Nummerierungsschema von *N*-(Chlordimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-chlormethylstiban TerN[Si(Cl)Me₂]Sb(Cl)Me (**16** · Toluol).

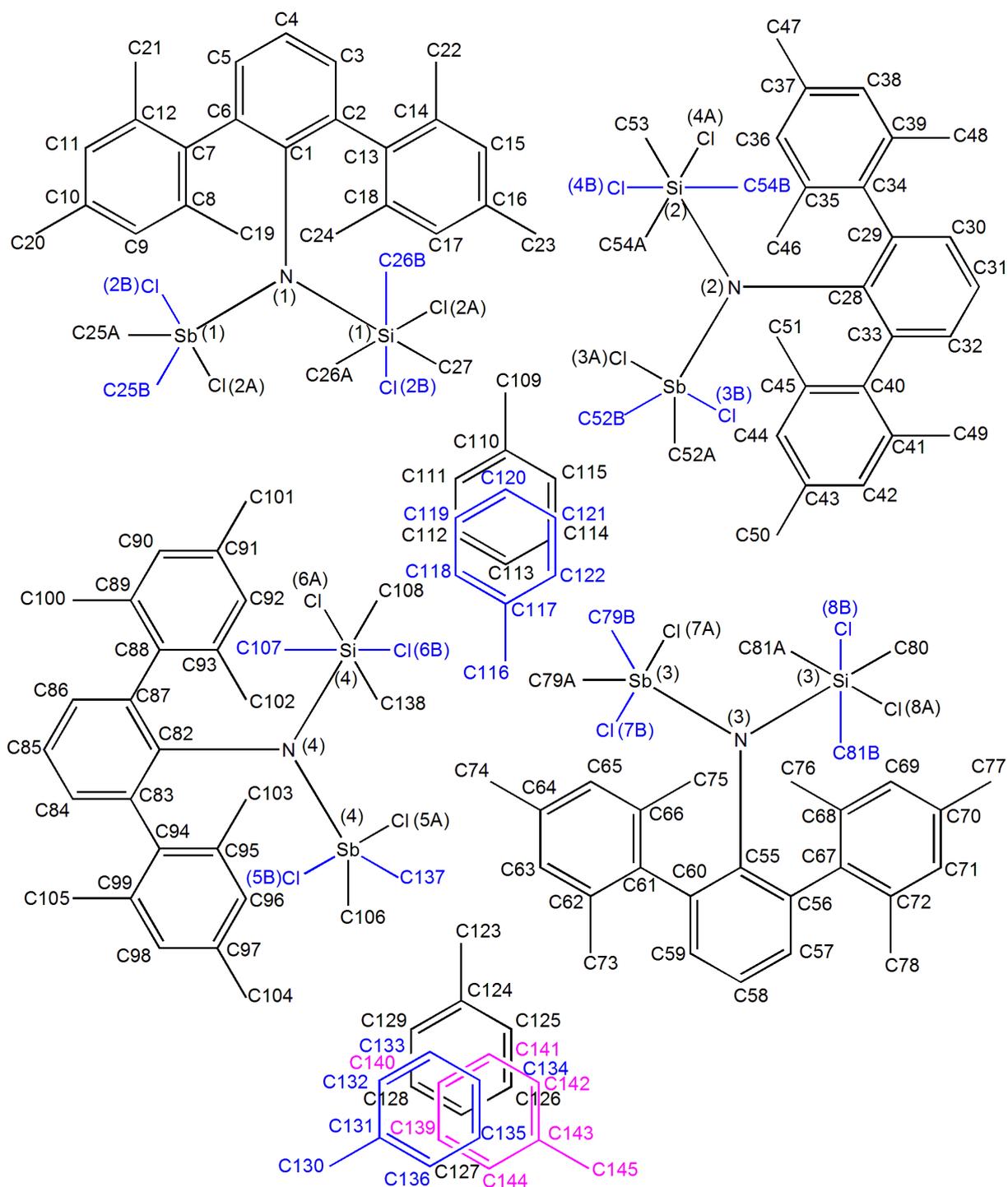


Tabelle A3.19: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von 16 · Toluol.

Sb1—N1	2.065(2)	C1—C2—C7	126.7(3)
Sb1—C25B	2.150(2)	C4—C3—C2	122.8(3)
Sb1—C25A	2.160(5)	C3—C4—C5	118.8(3)
Sb1—Cl1B	2.39(2)	C6—C5—C4	120.5(3)
Sb1—Cl1A	2.4087(7)	C5—C6—C1	120.9(3)
Si1—N1	1.742(3)	C5—C6—C13	115.8(3)
Si1—C26B	1.83(2)	C1—C6—C13	123.2(3)
Si1—C26A	1.84(1)	C26A—Si1—N1—Sb1	41.1(7)
Si1—C27	1.849(3)	C27—Si1—N1—Sb1	-83.2(2)
Si1—Cl2B	2.02(2)	Cl2B—Si1—N1—Sb1	43.3(7)
Si1—Cl2A	2.056(2)	Cl2A—Si1—N1—Sb1	155.2(2)
N1—C1	1.438(4)	C25B—Sb1—N1—C1	-147(3)
C1—C6	1.411(4)	C25A—Sb1—N1—C1	126.2(3)
C1—C2	1.414(4)	Cl1B—Sb1—N1—C1	121(1)
C2—C3	1.400(4)	Cl1A—Sb1—N1—C1	-142.1(2)
C2—C7	1.498(4)	C25B—Sb1—N1—Si1	33(3)
C3—C4	1.370(4)	C25A—Sb1—N1—Si1	-54.4(2)
C4—C5	1.388(4)	Cl1B—Sb1—N1—Si1	-59.9(9)
C5—C6	1.386(4)	Cl1A—Sb1—N1—Si1	37.3(2)
C6—C13	1.510(4)	Si1—N1—C1—C6	125.8(3)
N1—Sb1—C25B	99(2)	Sb1—N1—C1—C6	-54.8(3)
N1—Sb1—C25A	105.4(3)	Si1—N1—C1—C2	-54.8(4)
C25B—Sb1—C25A	85(3)	Sb1—N1—C1—C2	124.6(2)
N1—Sb1—Cl1B	105(2)	C6—C1—C2—C3	-6.3(4)
C25B—Sb1—Cl1B	90(3)	N1—C1—C2—C3	174.3(3)
N1—Sb1—Cl1A	96.39(7)	C6—C1—C2—C7	169.8(3)
N1—Si1—C26B	107(2)	N1—C1—C2—C7	-9.7(4)
N1—Si1—C26A	110.4(7)	C1—C2—C3—C4	2.4(5)
N1—Si1—C27	117.7(2)	C7—C2—C3—C4	-174.1(3)

C26B—Si1—C27	111(2)	C2—C3—C4—C5	2.7(5)
C26A—Si1—C27	107.8(7)	C3—C4—C5—C6	-3.9(5)
N1—Si1—Cl2B	112.0(7)	C4—C5—C6—C1	-0.1(5)
C26B—Si1—Cl2B	99(2)	C4—C5—C6—C13	178.3(3)
C27—Si1—Cl2B	108.3(7)	C2—C1—C6—C5	5.3(4)
N1—Si1—Cl2A	107.9(2)	N1—C1—C6—C5	-175.3(3)
C26A—Si1—Cl2A	104.9(6)	C2—C1—C6—C13	-173.0(3)
C27—Si1—Cl2A	107.3(2)	N1—C1—C6—C13	6.4(4)
C1—N1—Si1	124.1(2)	C3—C2—C7—C8	113.2(3)
C1—N1—Sb1	111.7(2)	C1—C2—C7—C8	-63.0(4)
Si1—N1—Sb1	124.2(2)	C3—C2—C7—C12	-58.4(4)
C6—C1—C2	118.3(3)	C1—C2—C7—C12	125.4(3)
C6—C1—N1	119.9(2)	C5—C6—C13—C18	99.7(4)
C2—C1—N1	121.8(3)	C1—C6—C13—C18	-81.9(4)
C3—C2—C1	118.3(3)	C5—C6—C13—C14	-73.3(4)
C3—C2—C7	114.9(3)	C1—C6—C13—C14	105.0(4)

Schema A3.20: Nummerierungsschema von Dimethylstibinotrimethylstibonium-tetrachloridogallat $[\text{Me}_2\text{SbSbMe}_3][\text{GaCl}_4]$ (**17**).

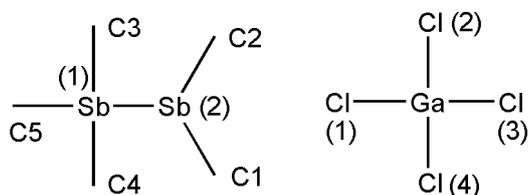


Tabelle A3.20: Ausgewählte Atomabstände [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$] von **17**.

Sb1—C5	2.111(4)	C2—Sb2—C1	95.2(2)
Sb1—C3	2.113(4)	C2—Sb2—Sb1	93.9(2)
Sb1—C4	2.114(3)	C1—Sb2—Sb1	94.0(2)
Sb1—Sb2	2.8273(3)	Cl1—Ga—Cl4	109.80(5)
Sb2—C2	2.149(4)	Cl1—Ga—Cl2	110.29(4)
Sb2—C1	2.151(4)	Cl4—Ga—Cl2	108.53(4)
Ga—Cl1	2.1658(9)	Cl1—Ga—Cl3	108.63(4)
Ga—Cl4	2.168(2)	Cl4—Ga—Cl3	109.67(5)
Ga—Cl2	2.1702(9)	Cl2—Ga—Cl3	109.91(4)
Ga—Cl3	2.173(1)	C5—Sb1—Sb2—C2	-133.4(2)
C5—Sb1—C3	102.8(2)	C3—Sb1—Sb2—C2	-17.5(2)
C5—Sb1—C4	104.0(2)	C4—Sb1—Sb2—C2	108.3(2)
C3—Sb1—C4	106.1(2)	C5—Sb1—Sb2—C1	131.1(2)
C5—Sb1—Sb2	110.2(2)	C3—Sb1—Sb2—C1	-113.0(2)
C3—Sb1—Sb2	115.6(2)	C4—Sb1—Sb2—C1	12.8(2)
C4—Sb1—Sb2	116.7(1)		

Schema A3.21: Nummerierungsschema von *N*-(Azidodimethylsilyl)-*N*-[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-chlormethylstiban (**18**).

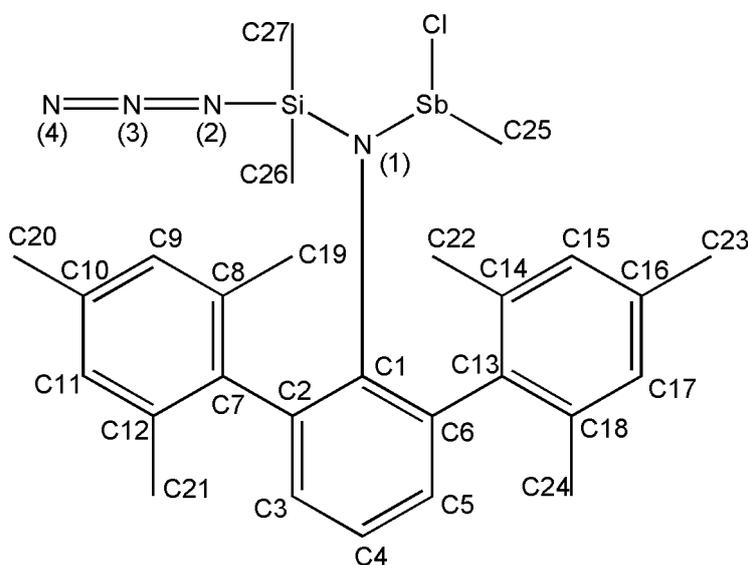


Tabelle A3.21: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **18**.

Sb1—N1	2.068(2)	C5—C6—C13	116.3(2)
Sb1—C25	2.181(2)	C1—C6—C13	124.5(2)
Sb1—Cl1	2.4103(4)	N2—Si1—N1—C1	140.8(2)
Si1—N1	1.739(2)	C26—Si1—N1—C1	28.322)
Si1—N2	1.776(2)	C27—Si1—N1—C1	-102.6(2)
Si1—C26	1.856(2)	N2—Si1—N1—Sb1	-40.40(9)
Si1—C27	1.860(2)	C26—Si1—N1—Sb1	-152.85(8)
N1—C1	1.441(2)	C27—Si1—N1—Sb1	76.2(1)
N2—N3	1.217(2)	C25—Sb1—N1—C1	-127.83(9)
N3—N4	1.130(2)	Cl1—Sb1—N1—C1	138.69(8)
C1—C2	1.415(2)	C25—Sb1—N1—Si1	53.24(9)
C1—C6	1.417(2)	Cl1—Sb1—N1—Si1	-40.24(7)
C2—C3	1.397(2)	N1—Si1—N2—N3	107.9(2)
C2—C7	1.503(2)	C26—Si1—N2—N3	-135.7(2)
C3—C4	1.383(2)	C27—Si1—N2—N3	-17.8(2)
C4—C5	1.380(2)	Si1—N2—N3—N4	167(3)

C5—C6	1.398(2)	Si1—N1—C1—C2	-126.6(2)
C6—C13	1.497(2)	Sb1—N1—C1—C2	54.5(2)
N1—Sb1—C25	104.22(5)	Si1—N1—C1—C6	54.3(2)
N1—Sb1—Cl1	97.03(3)	Sb1—N1—C1—C6	-124.7(2)
C25—Sb1—Cl1	91.63(4)	C6—C1—C2—C3	-4.3(2)
N1—Si1—N2	105.53(6)	N1—C1—C2—C3	176.5(2)
N1—Si1—C26	110.29(7)	C6—C1—C2—C7	171.5(2)
N2—Si1—C26	104.61(7)	N1—C1—C2—C7	-7.7(2)
N1—Si1—C27	118.39(7)	C1—C2—C3—C4	1.2(2)
N2—Si1—C27	104.64(7)	C7—C2—C3—C4	-174.9(2)
C26—Si1—C27	112.06(8)	C2—C3—C4—C5	2.0(3)
C1—N1—Si1	122.36(9)	C3—C4—C5—C6	-2.0(3)
C1—N1—Sb1	112.43(8)	C4—C5—C6—C1	-1.2(2)
Si1—N1—Sb1	125.21(6)	C4—C5—C6—C13	174.3(2)
N3—N2—Si1	122.6(2)	C2—C1—C6—C5	4.3(2)
N4—N3—N2	175.7(2)	N1—C1—C6—C5	-176.6(2)
C2—C1—C6	118.4(2)	C2—C1—C6—C13	-170.8(2)
C2—C1—N1	120.0(2)	N1—C1—C6—C13	8.3(2)
C6—C1—N1	121.6(2)	C3—C2—C7—C8	-102.8(2)
C3—C2—C1	120.2(2)	C1—C2—C7—C8	81.3(2)
C3—C2—C7	116.6(2)	C3—C2—C7—C12	71.8(2)
C1—C2—C7	123.1(2)	C1—C2—C7—C12	-104.1(2)
C4—C3—C2	121.1(2)	C5—C6—C13—C14	63.3(2)
C5—C4—C3	118.9(2)	C1—C6—C13—C14	-121.5(2)
C4—C5—C6	122.2(2)	C5—C6—C13—C18	-109.1(2)
C5—C6—C1	119.05(2)	C1—C6—C13—C18	66.10(2)

Schema A3.22: Nummerierungsschema von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis(2,4,6-*tert.*-butylphenyl)-*cyclo*-1,3-distiba-2,4-diazan [TfOSb(μ -NMe s^*)]₂ (**19OTf**).

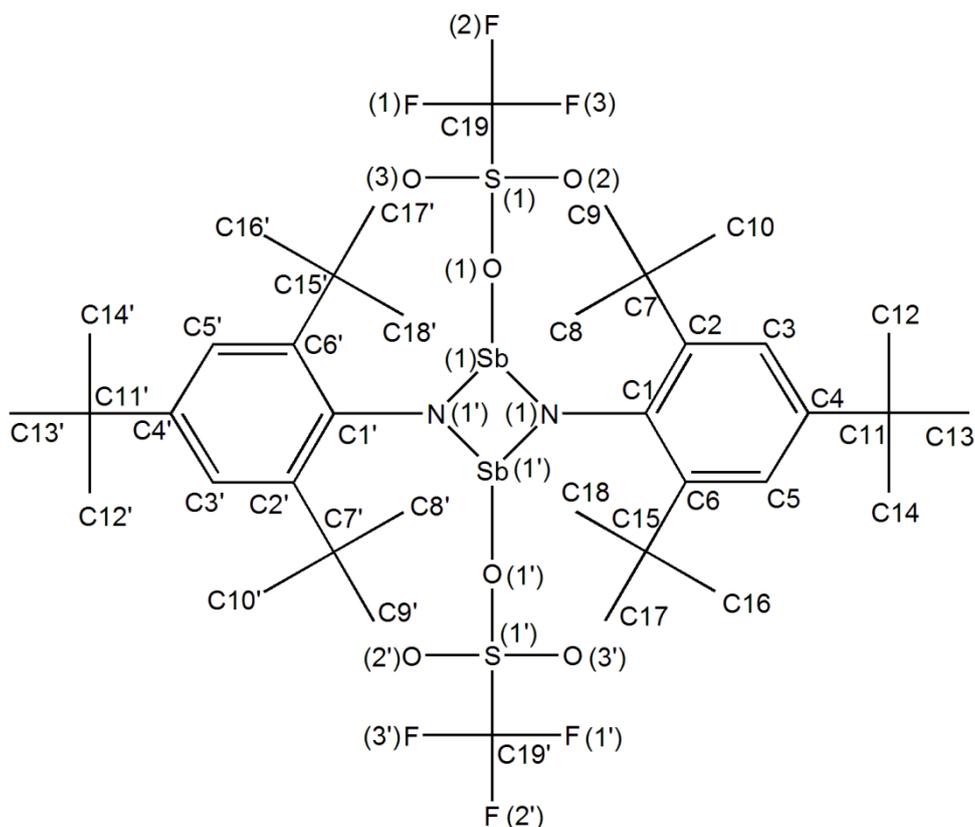


Tabelle A3.22: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **19OTf**.

Sb—N	2.016(3)	C3—C2—C7	119.4(3)
Sb—Nⁱ	2.022(3)	C1—C2—C7	122.9(3)
Sb—O1	2.139(2)	C5—C6—C15	116.0(3)
N—C1	1.449(4)	C1—C6—C15	127.2(3)
C1—C6	1.420(4)	C5—C4—C11	120.3(3)
C1—C2	1.421(4)	C3—C4—C11	122.6(3)
C2—C3	1.394(5)	Nⁱ—Sb—N—Sbⁱ	0.0
C3—C4	1.391(5)	O1—Sb—N—Sbⁱ	-96.9(2)
C4—C5	1.380(5)	Nⁱ—Sb—N—C1	163.7(3)
C5—C6	1.402(5)	Sb—N—C1—C6	63.1(3)
N—Sb—Nⁱ	79.1(2)	Sbⁱ—N—C1—C6	-142.9(3)

Sb—N—Sbⁱ	100.9(2)	Sb—N—C1—C2	-108.4(3)
N—Sb—O1	90.3(2)	Sbⁱ—N—C1—C2	45.6(5)
Nⁱ—Sb—O1	96.8(2)	N—C1—C2—C3	156.6(3)
S—O1—Sb	120.4(2)	N—C1—C2—C7	-28.5(5)
C1—N—Sb	114.6(2)	N—C1—C6—C5	-153.3(3)
C1—N—Sbⁱ	141.1(2)	N—C1—C6—C15	32.5(5)
C6—C1—N	117.2(3)	C1—C2—C3—C4	1.0(5)
C2—C1—N	122.4(3)	C6—C1—C2—C3	-14.6(5)
C6—C1—C2	119.8(3)	C2—C1—C6—C5	18.4(5)
C3—C2—C1	117.5(3)	C2—C3—C4—C5	8.0(5)
C4—C3—C2	123.0(3)	C3—C4—C5—C6	-3.7(5)
C5—C4—C3	117.0(3)	C4—C5—C6—C1	-9.2(5)
C4—C5—C6	123.5(3)	C6—C1—C2—C7	160.2(3)
C5—C6—C1	116.6(3)	C2—C1—C6—C15	-155.9(3)

Symmetriecode: (i) $-x-1, -y, -z$.

Schema A3.23: Nummerierungsschema von 1,3-Dichlor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [ClSb(μ -NMe s^*) $_2$] (**19Cl**).

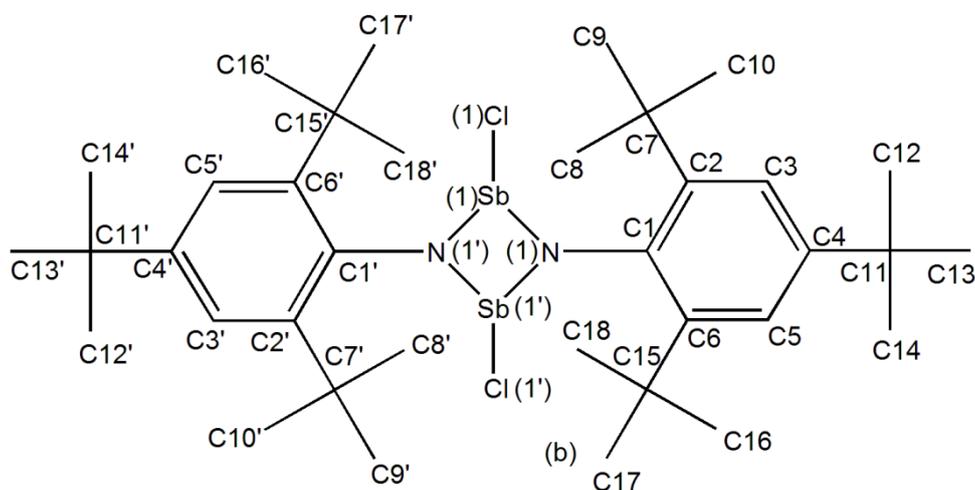


Tabelle A3.23: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **19Cl**.

Sb—N	2.038(2)	C1—C2—C7	127.5(1)
Sb—Nⁱ	2.052(1)	C5—C6—C15	119.0(1)
Sb—Cl	2.4143(6)	C1—C6—C15	122.6(1)
N—C1	1.442(2)	C3—C4—C11	122.9(2)
C1—C2	1.422(2)	C5—C4—C11	120.6(2)
C1—C6	1.439(2)	Nⁱ—Sb—N—Sbⁱ	0.0
C2—C3	1.408(2)	Cl—Sb—N—Sbⁱ	101.27(4)
C3—C4	1.381(2)	Nⁱ—Sb—N—C1	-167.1(1)
C4—C5	1.399(2)	Sb—N—C1—C2	-59.7(2)
C5—C6	1.385(2)	Sbⁱ—N—C1—C2	141.6(2)
N—Sb—Nⁱ	79.36(4)	Sb—N—C1—C6	111.6(2)
Sb—N—Sbⁱ	100.64(4)	Sbⁱ—N—C1—C6	-47.2(2)
N—Sb—Cl	95.85(3)	N—C1—C2—C3	154.2(2)
Nⁱ—Sb—Cl	102.11(3)	N—C1—C2—C7	-33.6(2)
C1—N—Sb	114.59(7)	N—C1—C6—C5	-156.9(2)
C1—N—Sbⁱ	142.58(8)	N—C1—C6—C15	28.4(2)

C2—C1—N	118.5(1)	C1—C2—C3—C4	7.6(2)
C6—C1—N	122.9(1)	C6—C1—C2—C3	-17.5(2)
C2—C1—C6	118.1(1)	C2—C1—C6—C5	14.5(2)
C3—C2—C1	117.7(1)	C2—C3—C4—C5	5.6(2)
C4—C3—C2	123.6(2)	C3—C4—C5—C6	-9.0(2)
C3—C4—C5	116.2(2)	C4—C5—C6—C1	-1.0(2)
C6—C5—C4	123.6(2)	C6—C1—C2—C7	154.7(2)
C5—C6—C1	118.2(2)	C2—C1—C6—C7	-160.3(2)
C3—C2—C7	114.4(1)		

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y, -z+2$.

Schema A3.24: Nummerierungsschema von 1,3-Dibrom-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [BrSb(μ -NMe s^*) $_2$] Dichlormethan-Solvat (**19Br** · CH $_2$ Cl $_2$).

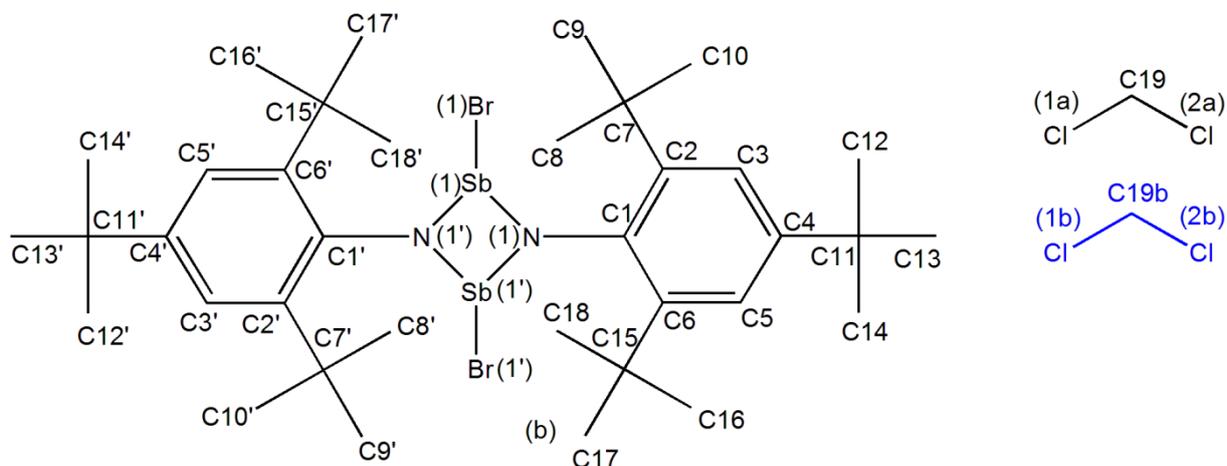


Tabelle A3.24: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **19Br** · CH $_2$ Cl $_2$.

Sb—N	2.034(2)	C1—C2—C7	127.4(2)
Sb—Nⁱ	2.052(2)	C5—C6—C15	118.7(2)
Sb—Br	2.565(2)	C1—C6—C15	123.0(2)
N—C1	1.441(2)	C3—C4—C11	123.5(2)
C1—C2	1.417(2)	C5—C4—C11	119.7(2)
C1—C6	1.432(2)	Nⁱ—Sb—N—Sbⁱ	0.0
C2—C3	1.408(2)	Br—Sb—N—Sbⁱ	-102.6(5)
C3—C4	1.373(2)	Nⁱ—Sb—N—C1	167.3(2)
C4—C5	1.390(2)	Sb—N—C1—C2	59.0(2)
C5—C6	1.388(2)	Sbⁱ—N—C1—C2	-140.8(2)
N—Sb—Nⁱ	79.18(5)	Sb—N—C1—C6	-113.7(2)
Sb—N—Sbⁱ	100.82(5)	Sbⁱ—N—C1—C6	46.5(2)
N—Sb—Br	99.78(4)	N—C1—C2—C3	-156.8(2)
Nⁱ—Sb—Br	104.04(5)	N—C1—C2—C7	28.8(2)
C1—N—Sb	116.6(1)	N—C1—C6—C5	160.4(2)
C1—N—Sbⁱ	140.6(1)	N—C1—C6—C15	-24.2(2)

C2—C1—N	119.1(2)	C1—C2—C3—C4	-8.3(2)
C6—C1—N	122.0(2)	C6—C1—C2—C3	16.2(2)
C2—C1—C6	118.5(2)	C2—C1—C6—C5	-12.3(2)
C3—C2—C1	117.7(2)	C2—C3—C4—C5	-3.7(2)
C4—C3—C2	123.6(2)	C3—C4—C5—C6	8.0(2)
C3—C4—C5	116.6(2)	C4—C5—C6—C1	0.0(2)
C6—C5—C4	123.5(2)	C6—C1—C2—C7	-158.3(2)
C5—C6—C1	118.2(2)	C2—C1—C6—C15	163.0(2)
C3—C2—C7	114.7(2)		

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Schema A3.25: Nummerierungsschema von 1,3-Diod-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan $[\text{ISb}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ (**191**).

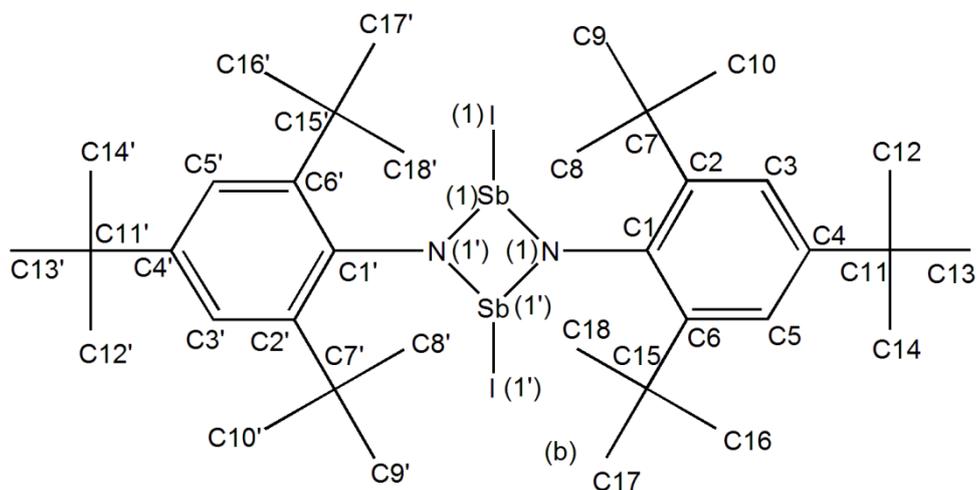


Tabelle A3.25: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **191**.

Sb—Nⁱ	2.039(2)	C1—C2—C7	123.3(2)
Sb—N	2.054(2)	C5—C6—C15	115.5(2)
Sb—I	2.797(1)	C1—C6—C15	126.6(2)
N—C1	1.432(2)	C5—C4—C11	123.4(2)
C1—C6	1.422(2)	C3—C4—C11	120.0(2)
C1—C2	1.430(2)	Nⁱ—Sb—N—Sbⁱ	0.0
C2—C3	1.385(3)	I—Sb—N—Sbⁱ	98.79(5)
C3—C4	1.392(2)	Nⁱ—Sb—N—C1	159.7(2)
C4—C5	1.377(3)	Sbⁱ—N—C1—C6	-63.4(2)
C5—C6	1.400(2)	Sb—N—C1—C6	139.1(2)
Nⁱ—Sb—N	79.08(7)	Sbⁱ—N—C1—C2	108.9(2)
Sbⁱ—N—Sb	100.92(7)	Sb—N—C1—C2	-48.6(2)
N—Sb—I	107.83(4)	N—C1—C2—C3	-158.8(2)
Nⁱ—Sb—I	101.59(4)	N—C1—C2—C7	26.0(2)
C1—N—Sbⁱ	117.1(1)	N—C1—C6—C5	157.0(2)
C1—N—Sb	139.4(2)	N—C1—C6—C15	-26.2(2)

C6—C1—N	119.4(2)	C1—C2—C3—C4	-1.9(3)
C2—C1—N	122.0(2)	C6—C1—C2—C3	13.6(2)
C6—C1—C2	118.2(2)	C2—C1—C6—C5	-15.6(2)
C3—C2—C1	118.5(2)	C2—C3—C4—C5	-7.6(3)
C2—C3—C4	123.3(2)	C3—C4—C5—C6	5.3(3)
C5—C4—C3	116.6(2)	C4—C5—C6—C1	6.3(3)
C4—C5—C6	123.6(2)	C6—C1—C2—C7	-161.64(2)
C5—C6—C1	117.9(2)	C2—C1—C6—C15	161.26(2)
C3—C2—C7	118.1(2)		

Symmetriecode: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Schema A3.26: Nummerierungsschema von 1,3-Difluor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazane [FSb(μ -NMe s^*) $_2$ (**19F**)].

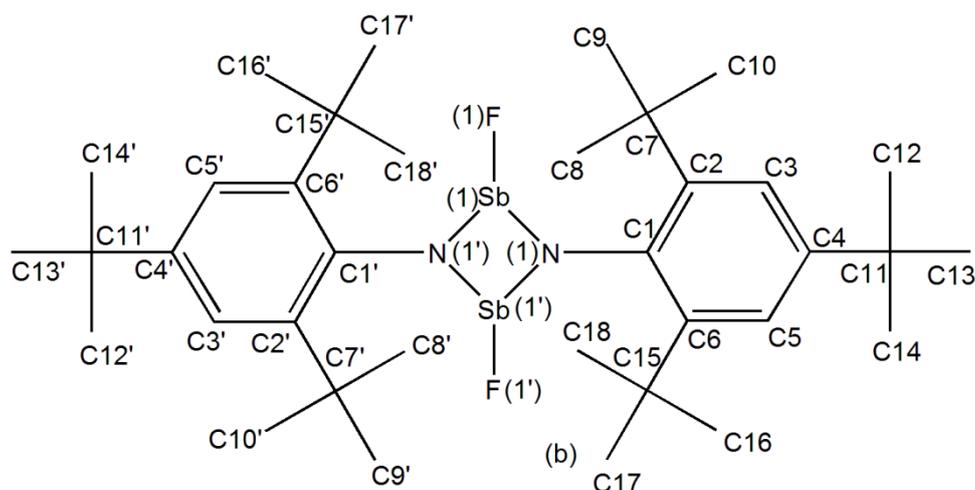


Tabelle A3.26: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **19F**.

Sb—N	2.038(2)	C1—C2—C7	125.9(2)
Sb—N ⁱ	2.055(2)	C5—C6—C15	118.3(2)
Sb—F	1.974(2)	C1—C6—C15	123.7(2)
N—C1	1.436(2)	C3—C4—C11	123.6(2)
C1—C2	1.420(3)	C5—C4—C11	119.7(2)
C1—C6	1.438(3)	N ⁱ —Sb—N—Sb ⁱ	0.0
C2—C3	1.407(3)	F—Sb—N—Sb ⁱ	-89.36(7)
C3—C4	1.380(3)	N ⁱ —Sb—N—C1	-150.2(2)
C4—C5	1.395(3)	Sb—N—C1—C2	-138.9(2)
C5—C6	1.390(3)	Sb ⁱ —N—C1—C2	73.2(2)
N—Sb—N ⁱ	79.18(7)	Sb—N—C1—C6	50.9(3)
Sb—N—Sb ⁱ	100.82 (7)	Sb ⁱ —N—C1—C6	-97.0(2)
F—Sb—N	100.31(7)	N—C1—C2—C3	-154.6(2)
F—Sb—N ⁱ	91.31(7)	N—C1—C2—C7	27.9(3)
C1—N—Sb	140.6(2)	N—C1—C6—C5	156.1(2)
C1—N—Sb ⁱ	113.3(2)	N—C1—C6—C15	-29.2(3)

C2—C1—N	118.2(2)	C1—C2—C3—C4	-6.3(3)
N—C1—C6	122.5(2)	C6—C1—C2—C3	16.0(3)
C2—C1—C6	118.6(2)	C2—C1—C6—C5	-14.1(3)
C3—C2—C1	117.9(2)	C2—C3—C4—C5	-5.4(3)
C4—C3—C2	123.3(2)	C3—C4—C5—C6	7.5(3)
C3—C4—C5	116.7(2)	C4—C5—C6—C1	2.2(3)
C6—C5—C4	123.6(2)	C6—C1—C2—C7	-161.47(2)
C5—C6—C1	117.8(2)	C2—C1—C6—C15	160.58(2)
C3—C2—C7	116.1(2)		

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Schema A3.27: Nummerierungsschema von 1,3-Diazo-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMe}_3^*)]_2$ (**19N₃**).

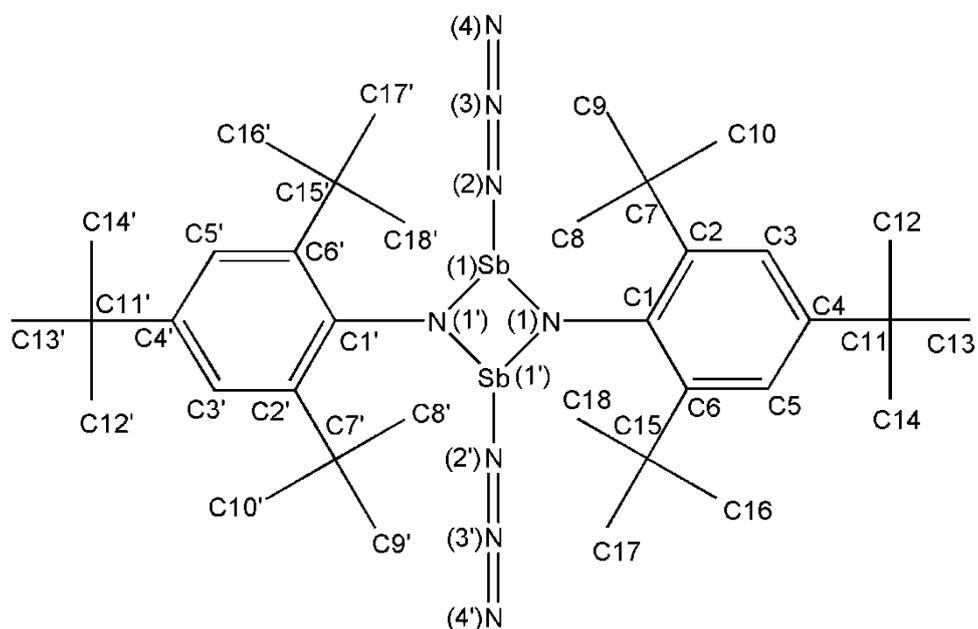


Tabelle A3.27: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **19N₃**.

Sb—N1ⁱ	2.037(2)	C3—C2—C7	117.8(2)
Sb—N1	2.056(2)	C1—C2—C7	123.4(2)
Sb—N2	2.110(2)	C4—C3—C2	123.1(2)
Sb—Sbⁱ	3.1575(2)	C5—C4—C3	116.3(2)
N1—C1	1.442(2)	C4—C5—C6	124.1(2)
N1—Sbⁱ	2.037(2)	C5—C6—C1	117.5(2)
N2—N3	1.215(2)	N1ⁱ—Sb—N1—C1	-157.2(2)
N3—N4	1.134(2)	N2—Sb—N1—C1	108.0(2)
C1—C6	1.427(2)	Sbⁱ—Sb—N1—C1	-157.2(2)
C1—C2	1.430(2)	N1ⁱ—Sb—N1—Sbⁱ	0.0
C2—C3	1.393(2)	N2—Sb—N1—Sbⁱ	-94.86(7)
C3—C4	1.389(2)	N1ⁱ—Sb—N2—N3	129.6(2)
C4—C5	1.386(2)	N1—Sb—N2—N3	-150.6(2)
C5—C6	1.394(2)	Sbⁱ—Sb—N2—N3	169.6(2)

N1ⁱ—Sb—N1	79.01(6)	Sb—N2—N3—N4	-177(3)
N1ⁱ—Sb—N2	96.48(6)	Sbⁱ—N1—C1—C6	73.6(2)
N1—Sb—N2	99.25(6)	Sb—N1—C1—C6	-131.6(2)
N1ⁱ—Sb—Sbⁱ	39.72(3)	Sbⁱ—N1—C1—C2	-99.1(2)
N1—Sb—Sbⁱ	39.29(4)	Sb—N1—C1—C2	55.8(2)
N2—Sb—Sbⁱ	100.22(4)	C6—C1—C2—C3	-14.5(2)
C1—N1—Sbⁱ	116.35(9)	N1—C1—C2—C3	158.16(2)
C1—N1—Sb	139.4(1)	C1—C2—C3—C4	2.5(2)
Sbⁱ—N1—Sb	100.99(6)	C2—C3—C4—C5	7.9(2)
N3—N2—Sb	119.1(2)	C3—C4—C5—C6	-6.5(2)
N4—N3—N2	175.6(2)	C4—C5—C6—C1	-5.2(2)
C6—C1—C2	118.2(2)	C2—C1—C6—C5	15.7(2)
C6—C1—N1	118.8(2)	N1—C1—C6—C5	-157.3(2)
C2—C1—N1	122.6(2)	N1—C1—C2—C7	-28.5(2)
C3—C2—C1	118.5(2)	N1—C1—C6—C15	26.3(2)

Symmetriecode: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Schema A3.28: Nummerierungsschema von 2-Azido-6,8-di-*tert.*-butyl-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-aza-2-stiba-naphtalin (**20**).

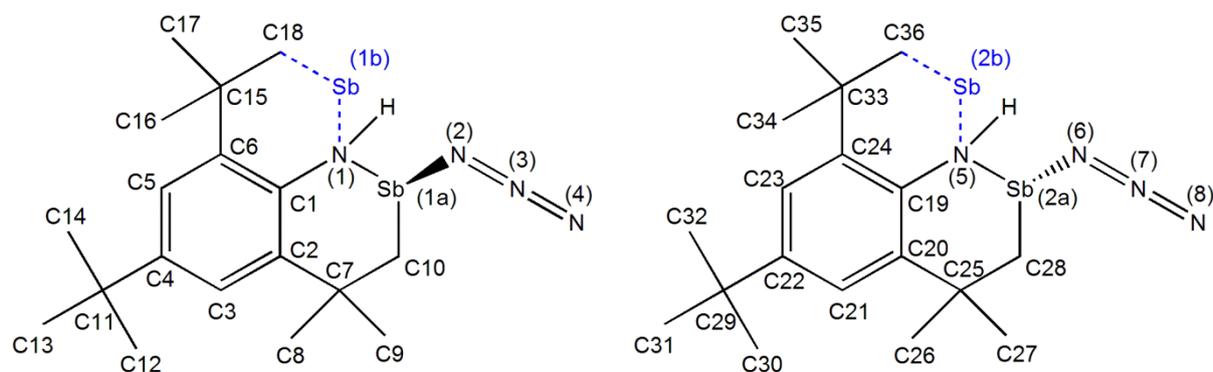


Tabelle A3.28: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **20**.

Sb1A—N1	2.040(4)	Sb2A—N5	2.026(3)
Sb1A—C10	2.140(4)	Sb2A—C28	2.129(4)
Sb1A—N2	2.143(4)	Sb2A—N6	2.141(4)
N1—C1	1.400(5)	N5—C19	1.401(5)
N1—H1	0.76(5)	N5—H2	0.80(4)
N2—N3	1.201(6)	N6—N7	1.210(5)
N3—N4	1.134(6)	N7—N8	1.116(6)
C1—C2	1.407(5)	C19—C20	1.411(5)
C1—C6	1.435(5)	C19—C24	1.420(5)
C2—C3	1.398(5)	C20—C21	1.396(5)
C3—C4	1.392(5)	C21—C22	1.387(5)
C4—C5	1.383(5)	C22—C23	1.384(5)
C5—C6	1.388(5)	C23—C24	1.398(5)
N1—Sb1A—C10	89.5(2)	N5—Sb2A—C28	89.9(2)
N1—Sb1A—N2	95.8(2)	N5—Sb2A—N6	94.4(2)
C10—Sb1A—N2	87.6(2)	C28—Sb2A—N6	85.7(2)
C1—N1—Sb1A	123.8(3)	C19—N5—Sb2A	123.4(3)
C1—N1—H1	113(4)	C19—N5—H2	119(3)
Sb1A—N1—H1	113(4)	Sb2A—N5—H2	110(3)

N3—N2—Sb1A	117.5(3)	N7—N6—Sb2A	118.9(3)
N4—N3—N2	174.0(6)	N8—N7—N6	174.4(5)
N1—C1—C2	119.0(3)	N5—C19—C20	118.6(3)
N1—C1—C6	121.3(4)	N5—C19—C24	121.0(3)
C10—Sb1A—N1—C1	36.9(4)	C28—Sb2A—N5—C19	-38.8(3)
N2—Sb1A—N1—C1	-50.6(4)	N6—Sb2A—N5—C19	46.9(3)
N1—Sb1A—N2—N3	-128.2(4)	N5—Sb2A—N6—N7	109.0(4)
C10—Sb1A—N2—N3	142.5(4)	C28—Sb2A—N6—N7	-161.5(4)
Sb1A—N2—N3—N4	-127(5)	Sb2A—N6—N7—N8	152(6)
Sb1A—N1—C1—C2	-45.6(5)	Sb2A—N5—C19—C20	48.3(4)
Sb1A—N1—C1—C6	135.9(3)	Sb2A—N5—C19—C24	-132.2(3)

Schema A3.29: Nummerierungsschema von 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazastibor-tris(pentafluorphenyl)boran-addukt $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**21**).

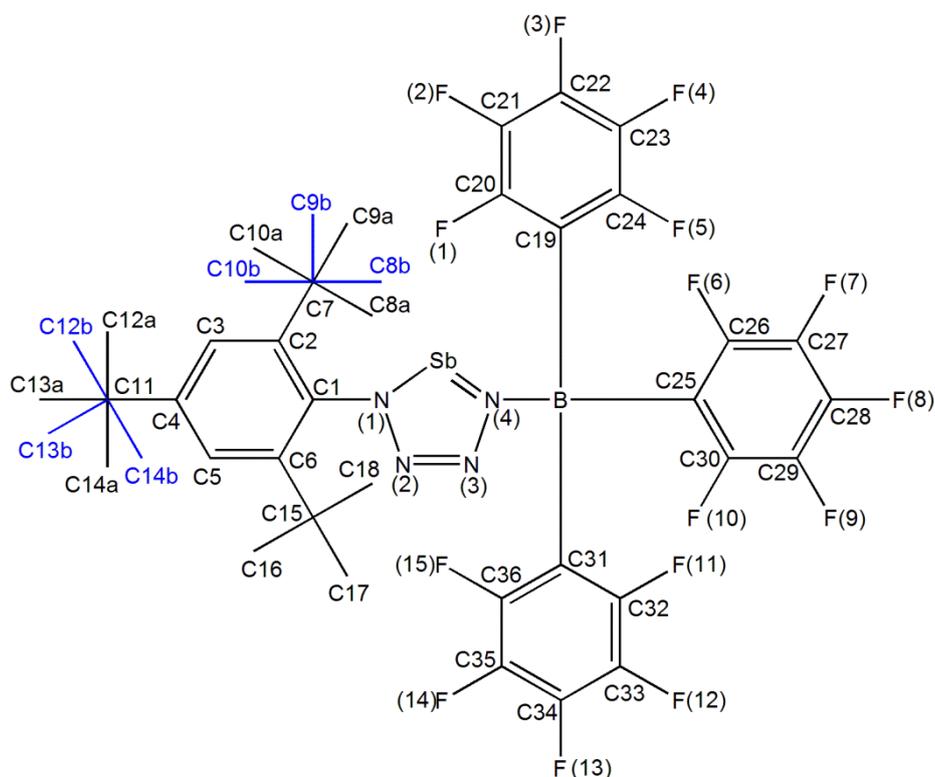


Tabelle A3.29: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **21**.

Sb—N4	1.975(2)	C4—C3—C2	123.2(2)
Sb—N1	2.000(2)	C5—C4—C3	117.9(2)
N1—N2	1.352(2)	C4—C5—C6	123.2(2)
N1—C1	1.447(3)	C5—C6—C1	116.4(2)
N2—N3	1.272(3)	N4—Sb—N1—N2	0.5(2)
N3—N4	1.357(3)	N4—Sb—N1—C1	173.9(2)
N4—B	1.598(3)	C1—N1—N2—N3	-174.2(2)
B—C25	1.639(3)	Sb—N1—N2—N3	-0.1(2)
B—C19	1.640(3)	N1—N2—N3—N4	-0.6(3)
B—C31	1.642(3)	N2—N3—N4—B	172.2(2)
C1—C6	1.405(3)	N2—N3—N4—Sb	1.0(2)
C1—C2	1.411(3)	N1—Sb—N4—N3	-0.8(2)

C2—C3	1.392(3)	N1—Sb—N4—B	-170.0(2)
C3—C4	1.386(3)	N3—N4—B—C25	58.7(2)
C4—C5	1.381(3)	Sb—N4—B—C25	-131.9(2)
C5—C6	1.396(3)	N3—N4—B—C19	-64.4(2)
N4—Sb—N1	77.01(7)	Sb—N4—B—C19	105.0(2)
N2—N1—C1	117.0(2)	N3—N4—B—C31	175.95(2)
N2—N1—Sb	115.3(2)	Sb—N4—B—C31	-14.7(3)
C1—N1—Sb	127.4(2)	N2—N1—C1—C6	80.1(2)
N3—N2—N1	115.4(2)	Sb—N1—C1—C6	-93.2(2)
N2—N3—N4	117.3(2)	N2—N1—C1—C2	-101.9(2)
N3—N4—B	113.3(2)	Sb—N1—C1—C2	84.8(2)
N3—N4—Sb	115.0(2)	C6—C1—C2—C3	3.9(3)
B—N4—Sb	131.0(2)	N1—C1—C2—C3	-174.0(2)
N4—B—C25	110.0(2)	N1—C1—C6—C5	175.4(2)
N4—B—C19	100.8(2)	C1—C2—C3—C4	-2.3(4)
C25—B—C19	116.1(2)	C2—C3—C4—C5	-0.5(4)
N4—B—C31	110.8(2)	C3—C4—C5—C6	2.1(4)
C25—B—C31	106.3(2)	C4—C5—C6—C1	-0.6(3)
C19—B—C31	112.9(2)	C2—C1—C6—C5	-2.5(3)
C6—C1—C2	122.9(2)	N4—B—C19—C20	-64.5(2)
C6—C1—N1	118.5(2)	N4—B—C25—C26	-169.3(2)
C2—C1—N1	118.5(2)	N4—B—C31—C32	-53.5(3)
C3—C2—C1	116.3(2)		

Schema A3.30: Nummerierungsschema von 1,3-Dichlor-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [ClSb(μ -NTer)]₂ (**22Cl**).

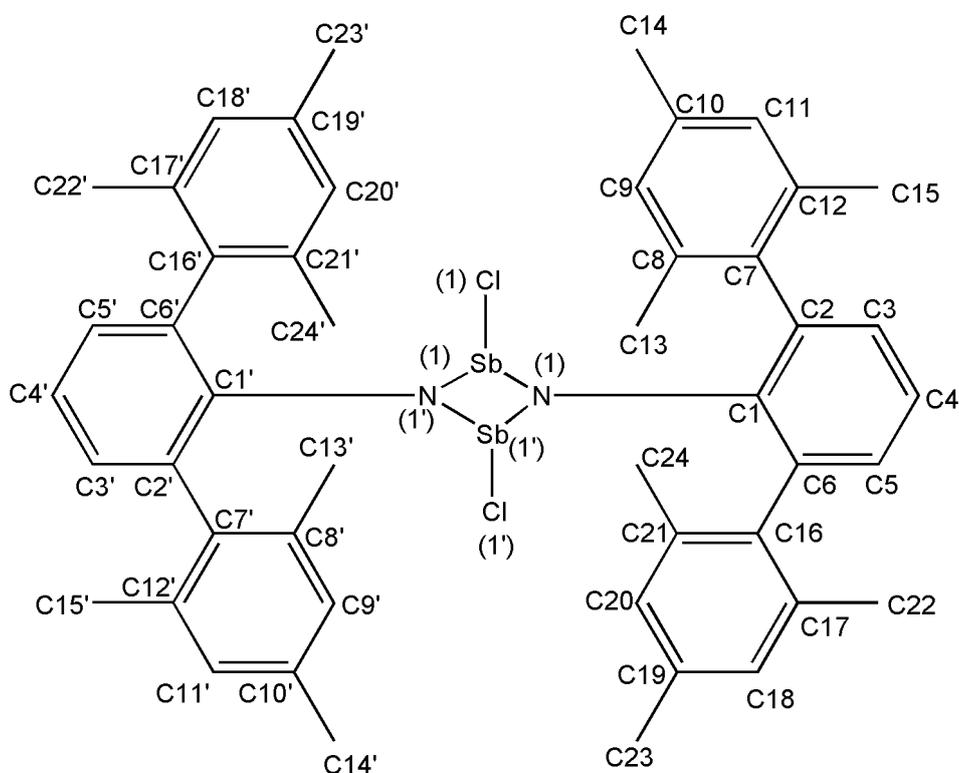


Tabelle A3.30: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **22Cl**.

Sb1—N1ⁱ	2.051(2)	C5—C6—C16	117.8(2)
Sb1—N1	2.063(2)	C1—C6—C16	122.3(2)
Sb1—Cl1	2.4321(4)	N1ⁱ—Sb1—N1—C1	167.2(2)
N1—C1	1.405(2)	Cl1—Sb1—N1—C1	71.0(2)
C1—C2	1.412(2)	N1ⁱ—Sb1—N1—Sb1ⁱ	0.0
C1—C6	1.417(2)	Sb1ⁱ—N1—C1—C2	9.6(2)
C2—C3	1.390(2)	Sb1—N1—C1—C2	-153.9(2)
C2—C7	1.491(2)	Sb1ⁱ—N1—C1—C6	-169.1(1)
C3—C4	1.382(2)	Sb1—N1—C1—C6	27.5(2)
C4—C5	1.381(2)	N1—C1—C2—C3	174.1(2)
C5—C6	1.395(2)	C6—C1—C2—C3	-7.2(2)
C6—C16	1.489(2)	N1—C1—C2—C7	-13.1(2)

N1ⁱ—Sb1—N1	77.77(5)	C6—C1—C2—C7	165.6(2)
N1ⁱ—Sb1—Cl1	96.74(4)	C1—C2—C3—C4	2.8(2)
N1—Sb1—Cl1	93.43(4)	C7—C2—C3—C4	-170.3(2)
C1—N1—Sb1ⁱ	130.49(9)	C2—C3—C4—C5	3.1(2)
C1—N1—Sb1	125.78(9)	C3—C4—C5—C6	-4.4(2)
Sb1ⁱ—N1—Sb1	102.23(5)	C4—C5—C6—C1	-0.2(2)
N1—C1—C2	121.9(2)	C4—C5—C6—C16	175.5(2)
N1—C1—C6	120.5(2)	N1—C1—C6—C5	-175.4(2)
C2—C1—C6	117.5(2)	C2—C1—C6—C5	6.0(2)
C3—C2—C1	120.5(2)	N1—C1—C6—C16	9.2(2)
C3—C2—C7	117.4(2)	C2—C1—C6—C16	-169.5(2)
C1—C2—C7	121.7(2)	C3—C2—C7—C8	-84.1(2)
C4—C3—C2	121.4(2)	C1—C2—C7—C8	102.9(2)
C5—C4—C3	118.5(2)	C5—C6—C16—C17	-108.0(2)
C4—C5—C6	121.8(2)	C1—C6—C16—C17	67.5(2)
C5—C6—C1	119.8(2)		

Symmetriecode: (i) $-x, -y, -z+1$.

Schema A3.31: Nummerierungsschema von 1,3-Diod-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [IBi(μ -NTer)]₂ (**231**).

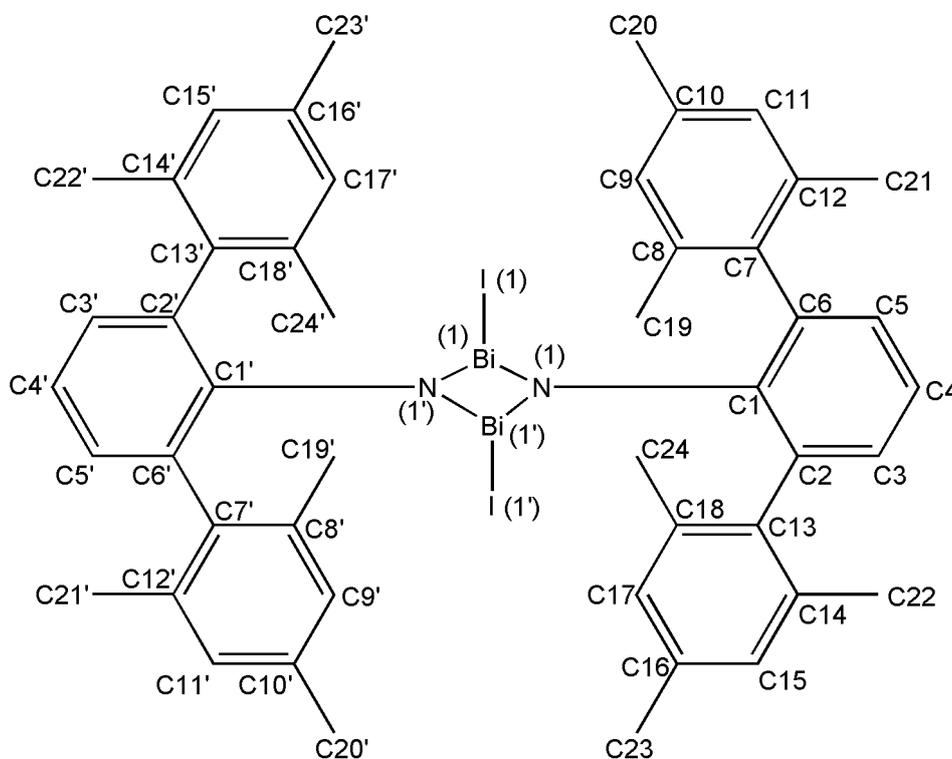


Tabelle A3.31: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **231**.

Bi1—N1ⁱ	2.167(2)	C5—C6—C13	118.4(3)
Bi1—N1	2.173(2)	C1—C6—C13	121.6(3)
Bi1—I1	2.9061(5)	N1ⁱ—Bi1—N1—C1	-163.7(3)
N1—C1	1.399(4)	I1—Bi1—N1—C1	-67.3(2)
C1—C6	1.420(4)	N1ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	0.0
C1—C2	1.422(4)	I1—Bi1—N1—Bi1ⁱ	96.37(8)
C2—C3	1.380(4)	Bi1ⁱ—N1—C1—C6	172.9(2)
C2—C7	1.496(4)	Bi1—N1—C1—C6	-27.9(4)
C3—C4	1.386(5)	Bi1ⁱ—N1—C1—C2	-4.8(4)
C4—C5	1.386(5)	Bi1—N1—C1—C2	154.4(2)
C5—C6	1.397(4)	N1—C1—C2—C3	-173.7(3)
C6—C13	1.489(4)	C6—C1—C2—C3	8.6(4)

N1ⁱ—Bi1—N1	76.6(1)	N1—C1—C2—C7	12.7(4)
N1ⁱ—Bi1—I1	96.86(6)	C6—C1—C2—C7	-165.1(3)
N1—Bi1—I1	92.85(6)	C1—C2—C3—C4	-3.3(5)
C1—N1—Bi1ⁱ	129.7(2)	C7—C2—C3—C4	170.5(3)
C1—N1—Bi1	124.5(2)	C2—C3—C4—C5	-3.1(5)
Bi1ⁱ—N1—Bi1	103.4(1)	C3—C4—C5—C6	4.0(5)
N1—C1—C6	120.9(3)	C4—C5—C6—C1	1.4(5)
N1—C1—C2	121.9(3)	C4—C5—C6—C13	-174.8(3)
C6—C1—C2	117.1(3)	N1—C1—C6—C5	174.6(3)
C3—C2—C1	120.2(3)	C2—C1—C6—C5	-7.6(4)
C3—C2—C7	117.9(3)	N1—C1—C6—C13	-9.3(4)
C1—C2—C7	121.7(2)	C2—C1—C6—C13	168.5(2)
C2—C3—C4	122.5(3)	C3—C2—C7—C8	82.2(4)
C3—C4—C5	117.5(3)	C1—C2—C7—C8	-104.0(3)
C4—C5—C6	122.2(3)	C5—C6—C13—C14	112.0(3)
C5—C6—C1	119.9(3)	C1—C6—C13—C14	-64.2(4)

Symmetriecode: (i) $-x+2, -y, -z+1$.

Schema A3.32: Nummerierungsschema von 1,3-Diod-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [Bi(μ -NTer)]₂ Dichlormethan-Disolvat (**23** · CH₂Cl₂).

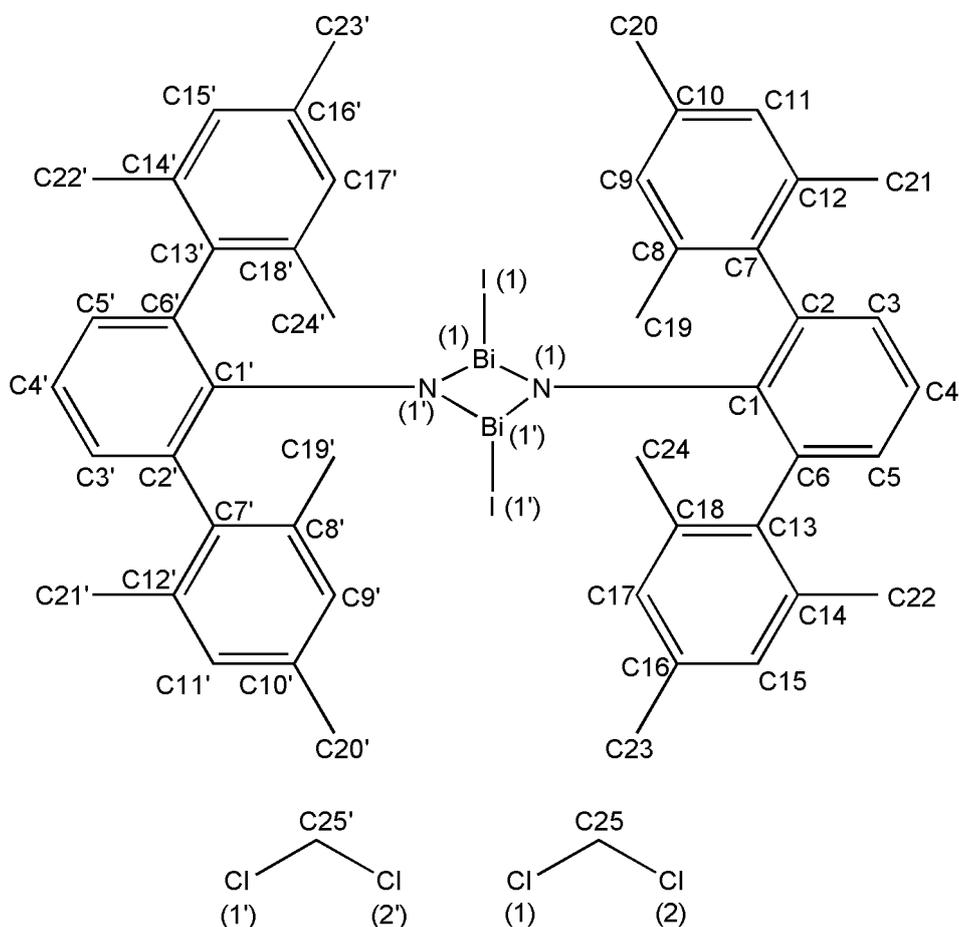


Tabelle A3.32: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **23l** · CH₂Cl₂.

Bi1—N1	2.162(3)	C5—C6—C13	119.1(4)
Bi1—N1ⁱ	2.171(3)	C1—C6—C13	121.0(3)
Bi1—I1	2.9209(4)	N1ⁱ—Bi1—N1—C1	166.4(4)
N1—C1	1.394(5)	I1—Bi1—N1—C1	68.2(3)
C1—C6	1.413(5)	N1ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	0.0
C1—C2	1.413(6)	I1—Bi1—N1—Bi1ⁱ	-98.2(2)
C2—C3	1.391(6)	Bi1—N1—C1—C6	-151.3(3)
C2—C7	1.499(6)	Bi1ⁱ—N1—C1—C6	11.1(5)
C3—C4	1.373(6)	Bi1—N1—C1—C2	29.6(5)

C4—C5	1.372(7)	Bi1ⁱ—N1—C1—C2	-168.0(3)
C5—C6	1.401(6)	N1—C1—C2—C3	-175.4(4)
C6—C13	1.480(6)	C6—C1—C2—C3	5.5(6)
N1—Bi1—N1ⁱ	76.4(2)	N1—C1—C2—C7	10.6(6)
N1—Bi1—I1	94.70(9)	C6—C1—C2—C7	-168.5(4)
N1ⁱ—Bi1—I1	99.07(9)	C1—C2—C3—C4	-0.2(8)
C1—N1—Bi1	123.9(2)	C7—C2—C3—C4	174.1(5)
C1—N1—Bi1ⁱ	130.8(2)	C2—C3—C4—C5	-4.0(8)
Bi1—N1—Bi1ⁱ	103.6(2)	C3—C4—C5—C6	2.8(8)
N1—C1—C6	121.1(4)	C4—C5—C6—C1	2.6(7)
N1—C1—C2	121.1(3)	C4—C5—C6—C13	-172.4(4)
C6—C1—C2	117.7(4)	N1—C1—C6—C5	174.3(4)
C3—C2—C1	120.2(4)	C2—C1—C6—C5	-6.6(6)
C3—C2—C7	117.0(4)	N1—C1—C6—C13	-10.8(6)
C1—C2—C7	122.5(4)	C2—C1—C6—C13	168.3(4)
C4—C3—C2	121.3(4)	C3—C2—C7—C8	-109.7(5)
C5—C4—C3	119.3(4)	C1—C2—C7—C8	64.4(6)
C4—C5—C6	121.3(4)	C5—C6—C13—C14	-88.6(5)
C5—C6—C1	119.7(4)	C1—C6—C13—C14	96.4(5)

Symmetriecode: (i) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$.

Schema A3.33: Nummerierungsschema von der 5 : 1-Mischung von 1,3-Diod-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [IBi(μ -N Ter)]₂ und 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [TfOBi(μ -N Ter)]₂ Toluol-Solvat (23I · 23OTf · Toluol).

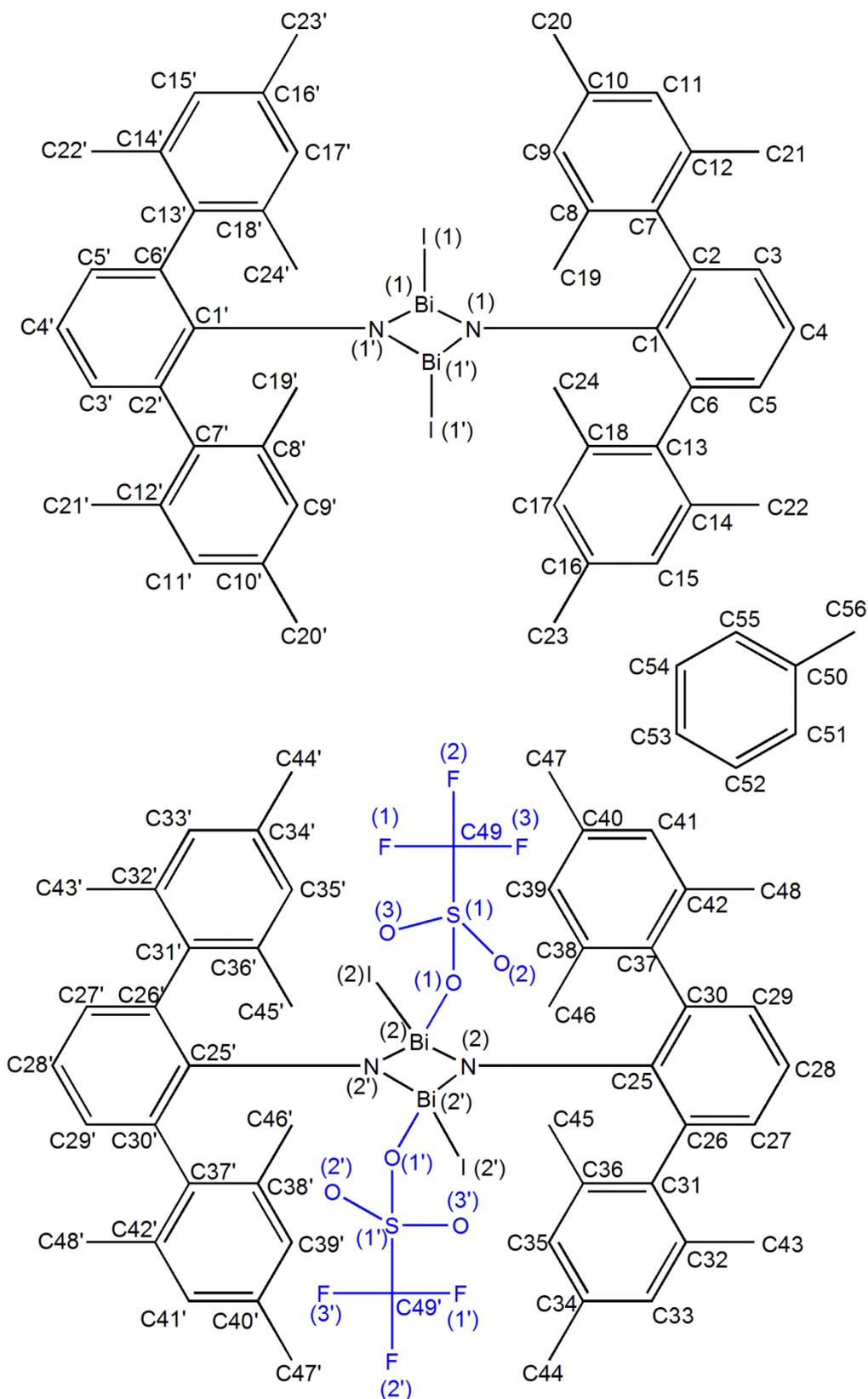


Tabelle A3.33: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von 23I · 23OTf · Toluol.

Bi1—N1	2.169(3)	F2—C49—S1	112.5(1)
Bi1—N1 ⁱ	2.176(3)	F3—C49—S1	106.9(1)
Bi1—I1	2.9120(3)	F1—C49—S1	109.0(2)
N1—C1	1.396(4)	S1—O1—Bi2B	131.1(6)
C1—C2	1.415(5)	S1—O2—Bi2B ⁱⁱ	127.6(7)
C1—C6	1.417(5)	N1 ⁱ —Bi1—N1—C1	166.7(4)
C2—C3	1.391(5)	I1—Bi1—N1—C1	71.2(3)
C2—C7	1.494(5)	N1 ⁱ —Bi1—N1—Bi1 ⁱ	0.0
C3—C4	1.371(6)	I1—Bi1—N1—Bi1 ⁱ	-95.4(1)
C4—C5	1.381(6)	Bi1—N1—C1—C2	28.8(5)
C5—C6	1.390(5)	Bi1 ⁱ —N1—C1—C2	-168.2(3)
C6—C13	1.509(5)	Bi1—N1—C1—C6	-152.9(3)
N2—Bi2B ⁱⁱ	2.117(3)	Bi1 ⁱ —N1—C1—C6	10.0(5)
N2—Bi2A ⁱⁱ	2.158(3)	N1—C1—C2—C3	-177.8(3)
N2—Bi2B	2.159(3)	C6—C1—C2—C3	3.8(5)
N2—Bi2A	2.191(3)	N1—C1—C2—C7	6.1(5)
C25—C26	1.410(5)	C6—C1—C2—C7	-172.2(3)
C25—C30	1.422(5)	C1—C2—C3—C4	-0.4(6)
C26—C27	1.389(5)	C7—C2—C3—C4	175.8(3)
C26—C31	1.487(6)	C2—C3—C4—C5	-1.6(6)
C27—C28	1.380(7)	C3—C4—C5—C6	0.0(6)
C28—C29	1.368(7)	C4—C5—C6—C1	3.5(6)
C29—C30	1.396(6)	C4—C5—C6—C13	-172.2(3)
C30—C37B	1.35(2)	N1—C1—C6—C5	176.4(3)
C30—C37A	1.59(1)	C2—C1—C6—C5	-5.3(5)
Bi2A—N2 ⁱⁱ	2.158(3)	N1—C1—C6—C13	-8.1(5)
Bi2A—I2A	2.922(2)	C2—C1—C6—C13	170.2(3)
Bi2B—N2 ⁱⁱ	2.117(3)	C3—C2—C7—C8	66.9(5)
Bi2B—O1	2.48(1)	C1—C2—C7—C8	-116.9(4)

Bi2B—O2ⁱⁱ	2.62(1)	C5—C6—C13—C14	-88.5(4)
S1—O3	1.44(1)	C1—C6—C13—C14	95.8(4)
S1—O1	1.45(2)	Bi2Bⁱⁱ—N2—C25—C26	11.6(5)
S1—O2	1.49(2)	Bi2Aⁱⁱ—N2—C25—C26	-13.4(6)
S1—C49	1.83(2)	Bi2B—N2—C25—C26	174.5(3)
F1—C49	1.35(2)	Bi2A—N2—C25—C26	151.1(3)
F2—C49	1.23(2)	Bi2Bⁱⁱ—N2—C25—C30	-169.2(3)
F3—C49	1.33(2)	Bi2Aⁱⁱ—N2—C25—C30	165.8(3)
N1—Bi1—N1ⁱ	76.3(2)	Bi2B—N2—C25—C30	-6.3(6)
N1—Bi1—I1	94.58(8)	Bi2A—N2—C25—C30	-29.7(5)
N1ⁱ—Bi1—I1	96.35(8)	N2—C25—C26—C27	-177.1(4)
C1—N1—Bi1	124.7(2)	C30—C25—C26—C27	3.6(6)
C1—N1—Bi1ⁱ	130.0(2)	N2—C25—C26—C31	6.9(6)
Bi1—N1—Bi1ⁱ	103.7(2)	C30—C25—C26—C31	-172.4(4)
N1—C1—C2	121.8(3)	C25—C26—C27—C28	-0.6(7)
N1—C1—C6	121.1(3)	C31—C26—C27—C28	175.7(4)
C2—C1—C6	117.2(3)	C26—C27—C28—C29	-2.2(8)
C3—C2—C1	120.0(4)	C27—C28—C29—C30	1.8(8)
C3—C2—C7	116.8(3)	C28—C29—C30—C37B	168.2(9)
C1—C2—C7	123.0(3)	C28—C29—C30—C25	1.3(7)
C4—C3—C2	122.4(4)	C28—C29—C30—C37A	-168.3(6)
C3—C4—C5	118.1(3)	N2—C25—C30—C37B	12(1)
C4—C5—C6	121.7(4)	C26—C25—C30—C37B	-168.7(9)
C5—C6—C1	120.4(4)	N2—C25—C30—C29	176.8(4)
C5—C6—C13	117.4(3)	C26—C25—C30—C29	-4.0(6)
C1—C6—C13	122.1(3)	N2—C25—C30—C37A	-13.7(7)
C25—N2—Bi2Bⁱⁱ	127.0(2)	C26—C25—C30—C37A	165.5(5)
C25—N2—Bi2Aⁱⁱ	131.0(2)	C27—C26—C31—C32	-87.5(5)
C25—N2—Bi2B	129.3(2)	C25—C26—C31—C32	88.7(5)
Bi2Bⁱⁱ—N2—Bi2B	102.1(2)	C25—N2—Bi2A—N2ⁱⁱ	-168.0(4)
C25—N2—Bi2A	124.0(2)	Bi2Aⁱⁱ—N2—Bi2A—N2ⁱⁱ	0.0

Bi2A ⁱⁱ —N2—Bi2A	103.6(2)	C25—N2—Bi2A—I2A	-72.2(3)
N2—C25—C26	121.1(3)	Bi2A ⁱⁱ —N2—Bi2A—I2A	95.8(2)
N2—C25—C30	121.2(3)	C25—C30—C37A—C38A	118.8(7)
C26—C25—C30	117.6(3)	C29—C30—C37A—C38A	-71.6(9)
C27—C26—C25	119.9(4)	C25—N2—Bi2B—N2 ⁱⁱ	-166.1(4)
C27—C26—C31	116.7(4)	Bi2B ⁱⁱ —N2—Bi2B—N2 ⁱⁱ	0.0
C25—C26—C31	123.3(3)	C25—N2—Bi2B—O1	-76.4(4)
C28—C27—C26	122.4(4)	Bi2B ⁱⁱ —N2—Bi2B—O1	89.7(2)
C29—C28—C27	118.0(4)	C25—N2—Bi2B—O2 ⁱⁱ	115.4(4)
C28—C29—C30	122.3(4)	Bi2B ⁱⁱ —N2—Bi2B—O2 ⁱⁱ	-78.5(2)
C37B—C30—C29	111.9(9)	O3—S1—C49—F2	-179(2)
C37B—C30—C25	127.0(9)	O1—S1—C49—F2	-58(2)
C29—C30—C25	119.6(4)	O2—S1—C49—F2	65(2)
C29—C30—C37A	119.4(5)	O3—S1—C49—F3	59(2)
C25—C30—C37A	120.2(5)	O1—S1—C49—F3	180(2)
N2 ⁱⁱ —Bi2A—N2	76.4(2)	O2—S1—C49—F3	-58(2)
N2 ⁱⁱ —Bi2A—I2A	97.3(1)	O3—S1—C49—F1	-58(2)
N2—Bi2A—I2A	97.4(1)	O1—S1—C49—F1	63(2)
N2 ⁱⁱ —Bi2B—N2	77.9(2)	O2—S1—C49—F1	-175(1)
N2 ⁱⁱ —Bi2B—O1	87.7(2)	O3—S1—O1—Bi2B	-119.3(8)
N2—Bi2B—O1	80.3(2)	O2—S1—O1—Bi2B	16(1)
O3—S1—O1	115.1(7)	C49—S1—O1—Bi2B	126.3(8)
O3—S1—O2	111.7(7)	N2 ⁱⁱ —Bi2B—O1—S1	31.3(7)
O1—S1—O2	117.9(7)	N2—Bi2B—O1—S1	-46.9(7)
O3—S1—C49	105.5(7)	O3—S1—O2—Bi2B ⁱⁱ	120.7(7)
O1—S1—C49	103.2(7)	O1—S1—O2—Bi2B ⁱⁱ	-15.9(9)
O2—S1—C49	101.1(7)	C49—S1—O2—Bi2B ⁱⁱ	-127.5(7)
F2—C49—F3	111(2)	C29—C30—C37B—C38B	-65(2)
F2—C49—F1	109(2)	C25—C30—C37B—C38B	101(2)
F3—C49—F1	108(2)		

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+2, -z$.

C5—C6	1.387(3)	Sb1—N1—C1—C6	172.6(2)
C6—C16	1.496(2)	N1—C1—C2—C3	175.2(2)
N1ⁱ—Sb1—N1	77.77(7)	C6—C1—C2—C3	-6.8(3)
N1ⁱ—Sb1—N2	91.24(6)	N1—C1—C2—C7	-8.0(3)
N1—Sb1—N2	94.56(6)	C6—C1—C2—C7	170.1(2)
C1—N1—Sb1ⁱ	125.6(2)	C1—C2—C3—C4	0.7(3)
C1—N1—Sb1	128.7(2)	C7—C2—C3—C4	-176.3(2)
Sb1ⁱ—N1—Sb1	102.23(7)	C2—C3—C4—C5	4.0(3)
N3—N2—Sb1	112.1(2)	C3—C4—C5—C6	-2.5(3)
N4—N3—N2	179.4(2)	C4—C5—C6—C1	-3.7(3)
N1—C1—C2	121.3(2)	C4—C5—C6—C16	169.7(2)
N1—C1—C6	121.4(2)	N1—C1—C6—C5	-173.7(2)
C2—C1—C6	117.3(2)	C2—C1—C6—C5	8.3(3)
C3—C2—C1	120.0(2)	N1—C1—C6—C16	13.3(3)
C3—C2—C7	117.6(2)	C2—C1—C6—C16	-164.8(2)
C1—C2—C7	122.3(2)	C3—C2—C7—C8	104.5(2)
C4—C3—C2	122.2(2)	C1—C2—C7—C8	-72.4(2)
C3—C4—C5	118.0(2)	C5—C6—C16—C17	69.0(2)
C4—C5—C6	121.7(2)	C1—C6—C16—C17	-117.7(2)
C5—C6—C1	120.2(2)		

Symmetriecode: (i) $-x+2, -y, -z+1$.

Schema A3.35: Nummerierungsschema von 1,3-Diazido-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan $[\text{N}_3\text{Bi}(\mu\text{-NTer})]_2$ (**23N₃**).

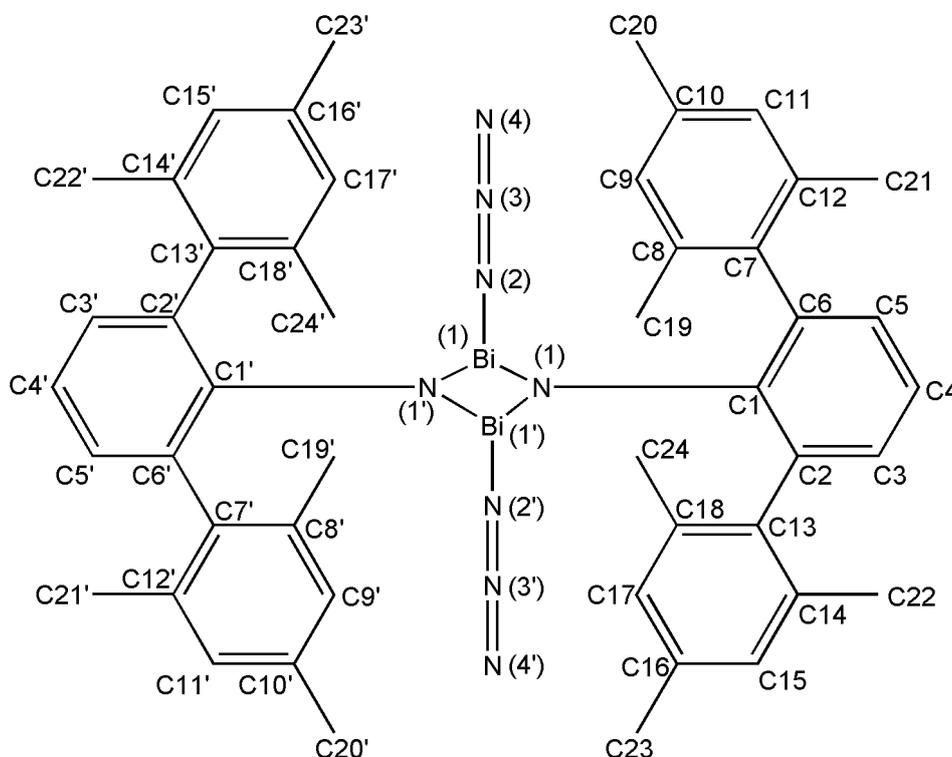


Tabelle A3.35: Ausgewählte Atomabstände [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$] von **23N₃**.

Bi1—N1ⁱ	2.177(2)	N1ⁱ—Bi1—N1—C1	157.7(3)
Bi1—N1	2.183(2)	N2—Bi1—N1—C1	-115.3(2)
Bi1—N2	2.375(3)	N1ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	0.0
N1—C1	1.403(3)	N2—Bi1—N1—Bi1ⁱ	86.97(1)
N2—N3	1.211(4)	N1ⁱ—Bi1—N2—N3	41.1(2)
N3—N4	1.153(4)	N1—Bi1—N2—N3	-36.4(2)
C1—C2	1.418(4)	Bi1—N2—N3—N4	5(15)
C1—C6	1.429(4)	Bi1ⁱ—N1—C1—C2	165.0(2)
C2—C3	1.399(4)	Bi1—N1—C1—C2	12.0(4)
C2—C7	1.497(4)	Bi1ⁱ—N1—C1—C6	-17.0(3)
C3—C4	1.386(4)	Bi1—N1—C1—C6	-170.0(2)
C4—C5	1.390(4)	N1—C1—C2—C3	-175.5(3)

C5—C6	1.398(4)	C6—C1—C2—C3	6.4(4)
C6—C13	1.498(4)	N1—C1—C2—C7	7.3(4)
N1ⁱ—Bi1—N1	77.46(9)	C6—C1—C2—C7	-170.9(3)
N1ⁱ—Bi1—N2	87.0(1)	C1—C2—C3—C4	-0.5(5)
N1—Bi1—N2	89.9(1)	C7—C2—C3—C4	176.9(3)
C1—N1—Bi1ⁱ	125.47(2)	C2—C3—C4—C5	-4.8(5)
C1—N1—Bi1	127.8(2)	C3—C4—C5—C6	3.9(5)
Bi1ⁱ—N1—Bi1	102.54(9)	C4—C5—C6—C1	2.2(4)
N3—N2—Bi1	107.6(2)	C4—C5—C6—C13	-170.4(3)
N4—N3—N2	178.6(4)	N1—C1—C6—C5	174.6(2)
N1—C1—C2	121.5(2)	C2—C1—C6—C5	-7.3(4)
N1—C1—C6	121.4(2)	N1—C1—C6—C13	-13.1(4)
C2—C1—C6	117.0(2)	C2—C1—C6—C13	165.0(2)
C3—C2—C1	120.2(3)	Bi1ⁱ—N1—C1—C2	165.8(4)
C3—C2—C7	117.7(3)	N1—C1—C2—C3	-178.2(5)
C1—C2—C7	122.1(2)	C6—C1—C2—C3	5.1(7)
C4—C3—C2	122.3(3)	N1—C1—C2—C7	6.0(8)
C3—C4—C5	117.9(3)	O2—S1—C25—F3	-61.8(5)
C4—C5—C6	121.6(3)	O3—S1—C25—F3	58.8(5)
C5—C6—C1	120.5(3)	O1—S1—C25—F3	177.7(4)
C5—C6—C13	117.1(2)	O2—S1—C25—F2	177.5(4)
C1—C6—C13	122.0(2)	O3—S1—C25—F2	-61.9(4)
O3—S1—C25	102.7(2)	O1—S1—C25—F2	57.0(4)
O1—S1—C25	103.5(2)	O2—S1—C25—F1	58.2(4)
N1—C1—C6	121.2(4)	O3—S1—C25—F1	178.8(4)
N1—C1—C2	121.7(4)	O1—S1—C25—F1	-62.3(4)
F3—C25—F2	108.3(5)		

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Schema A3.36: Nummerierungsschema von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan [TfOSb(μ -NTer)]₂ (**22OTf**).

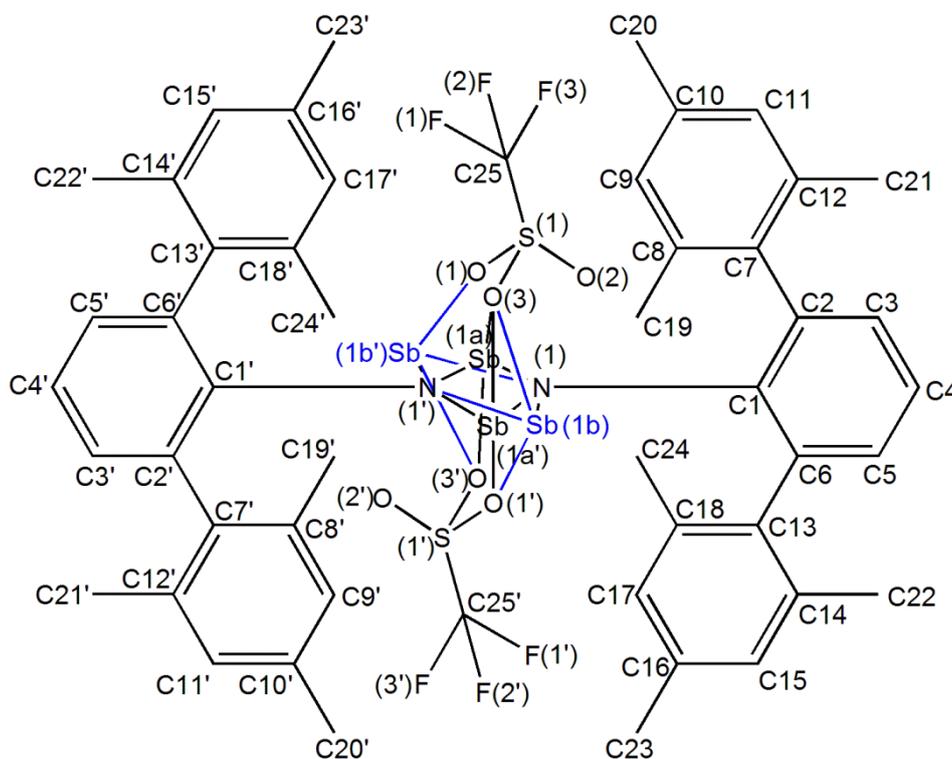


Tabelle A3.36: Ausgewählte Atomabstände [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$] von **22OTf**.

Sb1A—N1ⁱ	2.044(1)	C4—C3—C2	121.4(2)
Sb1A—N1	2.047(2)	C5—C4—C3	118.7(2)
Sb1A—O1	2.302(2)	C4—C5—C6	121.6(2)
N1—C1	1.413(2)	C5—C6—C1	120.2(2)
N1—Sb1Aⁱ	2.044(1)	C5—C6—C13	116.9(2)
O1—S2	1.479(1)	C1—C6—C13	122.7(2)
O2—S2	1.422(2)	N1ⁱ—Sb1A—N1—C1	163.0(2)
O3—S2	1.446(2)	O1—Sb1A—N1—C1	74.0(2)
F1—C25	1.315(2)	N1ⁱ—Sb1A—N1—Sb1Aⁱ	0.0
F2—C25	1.320(2)	O1—Sb1A—N1—Sb1Aⁱ	-89.01(5)
F3—C25	1.322(2)	Sb1Aⁱ—N1—C1—C2	171.1(1)
S2—C25	1.836(2)	Sb1A—N1—C1—C2	12.67(2)

C1—C2	1.414(2)	Sb1Aⁱ—N1—C1—C6	-9.47(2)
C1—C6	1.414(2)	Sb1A—N1—C1—C6	-167.9(1)
C2—C3	1.392(2)	N1—C1—C2—C3	-176.0(2)
C2—C7	1.493(2)	C6—C1—C2—C3	4.6(2)
C3—C4	1.382(2)	N1—C1—C2—C7	9.4(2)
C4—C5	1.380(2)	C6—C1—C2—C7	-170.0(2)
C5—C6	1.389(2)	C1—C2—C3—C4	-1.1(2)
C6—C13	1.490(2)	C7—C2—C3—C4	173.7(2)
N1ⁱ—Sb1A—N1	79.19(4)	C2—C3—C4—C5	-2.3(3)
N1ⁱ—Sb1A—O1	88.27(4)	C3—C4—C5—C6	2.1(3)
N1—Sb1A—O1	85.92(4)	C4—C5—C6—C1	1.5(2)
C1—N1—Sb1Aⁱ	128.69(8)	C4—C5—C6—C13	-173.1(2)
C1—N1—Sb1A	127.98(8)	N1—C1—C6—C5	175.8(2)
Sb1Aⁱ—N1—Sb1A	100.81(4)	C2—C1—C6—C5	-4.8(2)
S2—O1—Sb1A	127.71(6)	N1—C1—C6—C13	-9.9(2)
N1—C1—C2	121.5(2)	C2—C1—C6—C13	169.5(2)
N1—C1—C6	120.9(2)	C3—C2—C7—C8	74.2(2)
C2—C1—C6	117.6(2)	C1—C2—C7—C8	-111.1(2)
C3—C2—C1	120.3(2)	C5—C6—C13—C14	100.0(2)
C3—C2—C7	117.2(2)	C1—C6—C13—C14	-74.4(2)
C1—C2—C7	122.3(2)		

Symmetriecode: (i) $-x, -y+1, -z$.

Schema A3.37: Nummerierungsschema von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [TfOBi(μ -NTer)]₂ (**23OTf**).

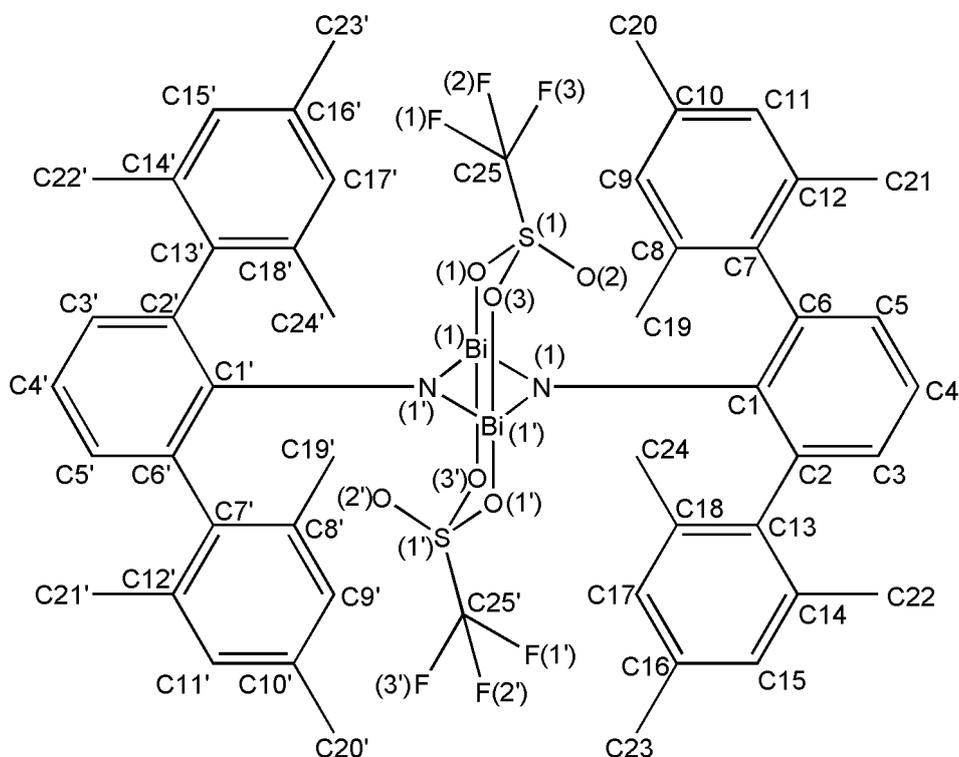


Tabelle A3.37: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von **23OTf**.

Bi1—N1	2.144(3)	F3—C25—F1	108.6(5)
Bi1—N1ⁱ	2.164(4)	F2—C25—F1	107.6(5)
Bi1—O1	2.513(3)	F3—C25—S1	110.7(4)
Bi1—O3ⁱ	2.566(4)	F2—C25—S1	111.5(4)
Bi1—Bi1ⁱ	3.3188(4)	F1—C25—S1	109.9(4)
N1—C1	1.401(5)	N1ⁱ—Bi1—N1—C1	153.9(5)
N1—Bi1ⁱ	2.164(4)	O1—Bi1—N1—C1	69.2(4)
O1—S1	1.456(3)	O3ⁱ—Bi1—N1—C1	-123.3(4)
O2—S1	1.426(4)	Bi1ⁱ—Bi1—N1—C1	153.9(5)
O3—S1	1.451(4)	N1ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	0.0
O3—Bi1ⁱ	2.566(4)	O1—Bi1—N1—Bi1ⁱ	-84.68(2)
F1—C25	1.328(6)	O3ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	82.80(2)

F2—C25	1.315(6)	N1—Bi1—O1—S1	52.2(3)
F3—C25	1.310(6)	N1ⁱ—Bi1—O1—S1	-27.7(3)
S1—C25	1.832(5)	O3ⁱ—Bi1—O1—S1	13.2(5)
N1—Bi1—N1ⁱ	79.2(2)	Bi1ⁱ—Bi1—O1—S1	11.9(2)
N1—Bi1—O1	82.7(2)	Bi1ⁱ—O3—S1—O2	-116.0(3)
N1ⁱ—Bi1—O1	83.5(2)	Bi1ⁱ—O3—S1—O1	20.5(3)
N1—Bi1—O3ⁱ	81.7(2)	Bi1ⁱ—O3—S1—C25	131.8(3)
N1ⁱ—Bi1—O3ⁱ	81.4(2)	Bi1—O1—S1—O2	115.5(3)
O1—Bi1—O3ⁱ	160.1(1)	Bi1—O1—S1—O3	-21.2(3)
N1—Bi1—Bi1ⁱ	39.8(1)	Bi1—O1—S1—C25	-131.9(3)
N1ⁱ—Bi1—Bi1ⁱ	39.38(9)	Bi1—N1—C1—C6	-164.9(4)
O1—Bi1—Bi1ⁱ	81.02(7)	Bi1ⁱ—N1—C1—C6	-17.6(6)
O3ⁱ—Bi1—Bi1ⁱ	79.03(7)	Bi1—N1—C1—C2	18.5(6)
C1—N1—Bi1	126.5(3)	Bi1ⁱ—N1—C1—C2	165.8(4)
C1—N1—Bi1ⁱ	126.7(3)	N1—C1—C2—C3	-178.2(5)
Bi1—N1—Bi1ⁱ	100.8(2)	C6—C1—C2—C3	5.1(7)
S1—O1—Bi1	131.2(2)	N1—C1—C2—C7	6.0(8)
S1—O3—Bi1ⁱ	131.6(2)	O2—S1—C25—F3	-61.8(5)
O2—S1—O3	115.4(2)	O3—S1—C25—F3	58.8(5)
O2—S1—O1	115.0(2)	O1—S1—C25—F3	177.7(4)
O3—S1—O1	114.1(2)	O2—S1—C25—F2	177.5(4)
O2—S1—C25	103.8(3)	O3—S1—C25—F2	-61.9(4)
O3—S1—C25	102.7(2)	O1—S1—C25—F2	57.0(4)
O1—S1—C25	103.5(2)	O2—S1—C25—F1	58.2(4)
N1—C1—C6	121.2(4)	O3—S1—C25—F1	178.8(4)
N1—C1—C2	121.7(4)	O1—S1—C25—F1	-62.3(4)
F3—C25—F2	108.3(5)		

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Schema A3.38: Nummerierungsschema von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan $[\text{TfOBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ Dichlormethan-Solvat ($23\text{OTf} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

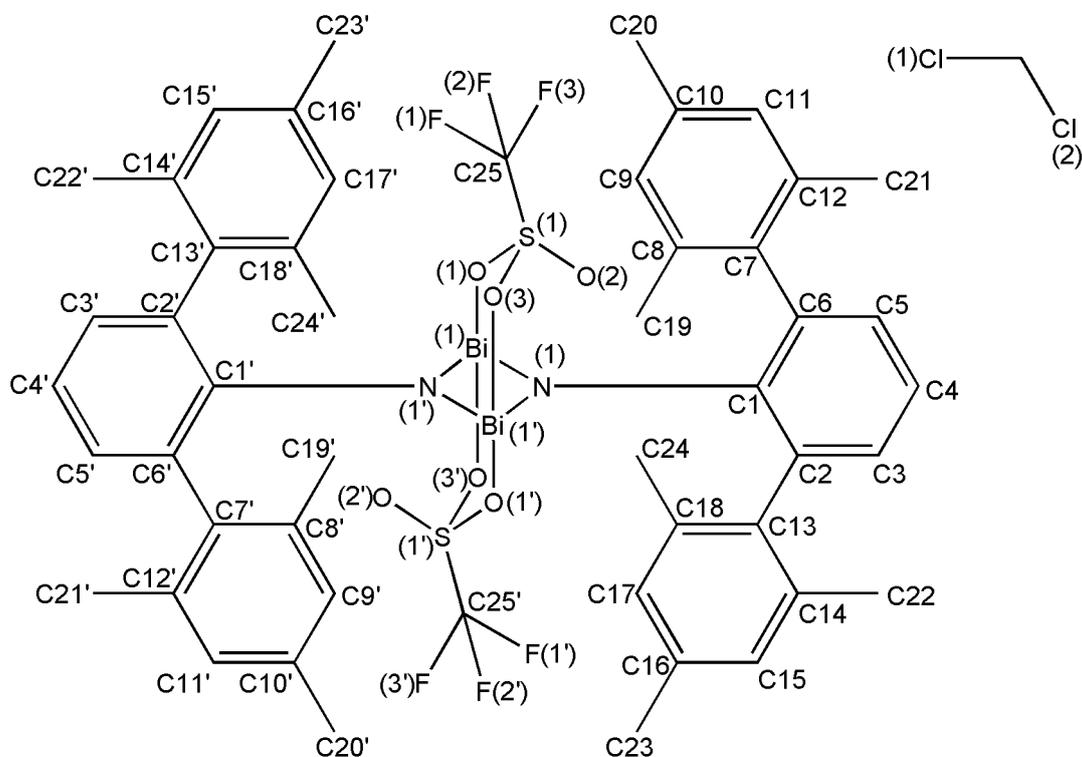


Tabelle A3.38: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von $23\text{OTf} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Bi1—N1ⁱ	2.153(5)	F2—C25—F3	108.7(7)
Bi1—N1	2.155(5)	F1—C25—F3	107.9(8)
Bi1—O1	2.544(5)	F2—C25—S1	110.4(7)
Bi1—O3ⁱ	2.549(5)	F1—C25—S1	111.7(6)
Bi1—Bi1ⁱ	3.3338(7)	F3—C25—S1	110.0(6)
N1—C1	1.418(8)	Cl2—C26—Cl1	110.9(5)
N1—Bi1ⁱ	2.153(5)	N1ⁱ—Bi1—N1—C1	-158.8(7)
O1—S1	1.464(5)	O1—Bi1—N1—C1	119.0(6)
O2—S1	1.420(5)	O3ⁱ—Bi1—N1—C1	-74.2(6)
O3—S1	1.470(5)	Bi1ⁱ—Bi1—N1—C1	-158.8(7)
O3—Bi1ⁱ	2.549(5)	N1ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	0.0

F1—C25	1.325(9)	O1—Bi1—N1—Bi1ⁱ	-82.2(2)
F2—C25	1.32(1)	O3ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	84.6(2)
F3—C25	1.334(9)	N1ⁱ—Bi1—O1—S1	-18.5(3)
S1—C25	1.817(9)	N1—Bi1—O1—S1	61.1(3)
N1ⁱ—Bi1—N1	78.6(2)	O3ⁱ—Bi1—O1—S1	19.1(6)
N1ⁱ—Bi1—O1	80.9(2)	Bi1ⁱ—Bi1—O1—S1	21.4(3)
N1—Bi1—O1	82.4(2)	Bi1—O1—S1—O2	93.9(4)
N1ⁱ—Bi1—O3ⁱ	83.3(2)	Bi1—O1—S1—O3	-43.0(4)
N1—Bi1—O3ⁱ	82.9(2)	Bi1—O1—S1—C25	-154.3(4)
O1—Bi1—O3ⁱ	160.2(2)	Bi1ⁱ—O3—S1—O2	-94.2(4)
N1ⁱ—Bi1—Bi1ⁱ	39.3(2)	Bi1ⁱ—O3—S1—O1	42.8(4)
N1—Bi1—Bi1ⁱ	39.3(2)	Bi1ⁱ—O3—S1—C25	152.9(4)
O1—Bi1—Bi1ⁱ	79.2(2)	Bi1ⁱ—N1—C1—C6	12.9(9)
O3ⁱ—Bi1—Bi1ⁱ	81.1(2)	Bi1—N1—C1—C6	166.7(5)
C1—N1—Bi1ⁱ	126.6(5)	Bi1ⁱ—N1—C1—C2	-168.1(5)
C1—N1—Bi1	128.2(5)	Bi1—N1—C1—C2	-14.3(9)
Bi1ⁱ—N1—Bi1	101.4(2)	C6—C1—C2—C3	-6(1)
S1—O1—Bi1	127.7(3)	N1—C1—C2—C3	175.3(6)
S1—O3—Bi1ⁱ	124.5(3)	C6—C1—C2—C7	169.1(6)
O2—S1—O1	115.6(3)	N1—C1—C2—C7	-10(1)
O2—S1—O3	115.2(3)	O2—S1—C25—F2	60.6(7)
O1—S1—O3	114.0(3)	O1—S1—C25—F2	-59.8(7)
O2—S1—C25	103.8(4)	O3—S1—C25—F2	-178.6(6)
O1—S1—C25	102.0(3)	O2—S1—C25—F1	-179.2(6)
O3—S1—C25	103.9(4)	O1—S1—C25—F1	60.4(7)
C6—C1—N1	122.5(6)	O3—S1—C25—F1	-58.4(7)
C6—C1—C2	118.3(6)	O2—S1—C25—F3	-59.4(7)
N1—C1—C2	119.3(7)	O1—S1—C25—F3	-179.8(6)
F2—C25—F1	107.9(8)	O3—S1—C25—F3	61.4(7)

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

Schema A3.39: Nummerierungsschema von 1,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]phenyl]-cyclo-1,3-dibisma-2,4-diazan [TfOBi(μ -NTer)]₂ Benzol-Solvat (23OTf · Benzol).

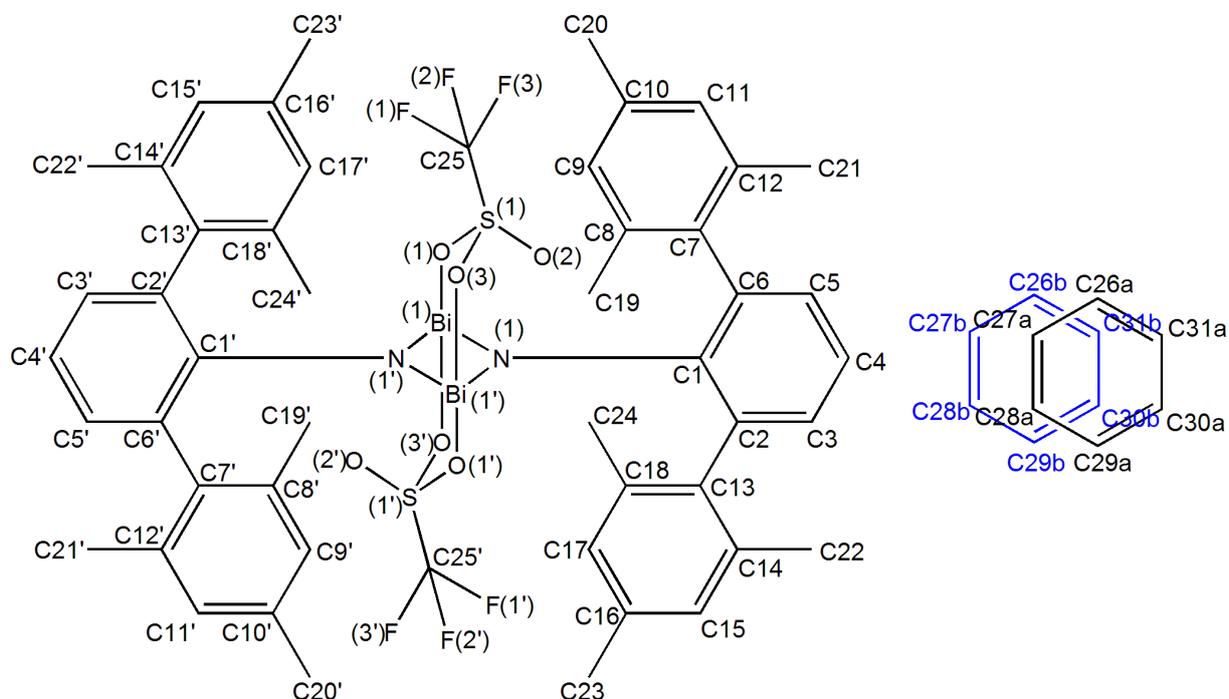


Tabelle A3.39: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von 23OTf · Benzol.

Bi1—N1ⁱ	2.154(2)	F1—C25—F2	108.4(2)
Bi1—N1	2.159(2)	F1—C25—F3	107.6(2)
Bi1—O2ⁱ	2.513(2)	F2—C25—F3	108.4(2)
Bi1—O1	2.516(2)	F1—C25—S1	112.2(2)
Bi1—Bi1ⁱ	3.3222(2)	F2—C25—S1	110.4(2)
S1—O3	1.422(2)	F3—C25—S1	109.6(2)
S1—O1	1.456(2)	N1ⁱ—Bi1—N1—C1	-150.7(2)
S1—O2	1.457(2)	O2ⁱ—Bi1—N1—C1	125.7(2)
S1—C25	1.830(2)	O1—Bi1—N1—C1	-66.9(2)
F1—C25	1.318(3)	Bi1ⁱ—Bi1—N1—C1	-150.7(2)
F2—C25	1.319(3)	N1ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	0.0
F3—C25	1.331(3)	O2ⁱ—Bi1—N1—Bi1ⁱ	-83.62(6)

N1—C1	1.396(3)	O1—Bi1—N1—Bi1ⁱ	83.80(6)
N1—Bi1ⁱ	2.154(2)	O3—S1—O1—Bi1	-112.9(2)
O2—Bi1i	2.513(2)	O2—S1—O1—Bi1	23.7(2)
N1ⁱ—Bi1—N1	79.25(7)	C25—S1—O1—Bi1	134.8(2)
N1ⁱ—Bi1—O2ⁱ	82.27(6)	N1ⁱ—Bi1—O1—S1	26.9(2)
N1—Bi1—O2ⁱ	81.82(6)	N1—Bi1—O1—S1	-53.2(2)
N1ⁱ—Bi1—O1	82.55(6)	O2ⁱ—Bi1—O1—S1	-14.4(2)
N1—Bi1—O1	82.46(6)	Bi1ⁱ—Bi1—O1—S1	-13.2(2)
O2ⁱ—Bi1—O1	159.89(5)	O3—S1—O2—Bi1ⁱ	113.1(2)
N1ⁱ—Bi1—Bi1ⁱ	39.67(5)	O1—S1—O2—Bi1ⁱ	-23.2(2)
N1—Bi1—Bi1ⁱ	39.58(4)	C25—S1—O2—Bi1ⁱ	-134.3(2)
O2ⁱ—Bi1—Bi1ⁱ	79.65(4)	Bi1i—N1—C1—C6	18.8(3)
O1—Bi1—Bi1ⁱ	80.25(4)	Bi1—N1—C1—C6	162.4(2)
O3—S1—O1	114.9(2)	Bi1i—N1—C1—C2	-162.2(2)
O3—S1—O2	115.4(1)	Bi1—N1—C1—C2	-18.6(3)
O1—S1—O2	114.10(9)	N1—C1—C2—C3	174.7(2)
O3—S1—C25	103.9(2)	O3—S1—C25—F1	-179.5(2)
O1—S1—C25	103.1(1)	O1—S1—C25—F1	-59.2(2)
O2—S1—C25	103.2(2)	O2—S1—C25—F1	59.8(2)
C1—N1—Bi1ⁱ	125.7(2)	O3—S1—C25—F2	59.5(2)
C1—N1—Bi1	125.9(2)	O1—S1—C25—F2	179.7(2)
Bi1ⁱ—N1—Bi1	100.75(7)	O2—S1—C25—F2	-61.3(2)
S1—O1—Bi1	130.51(9)	O3—S1—C25—F3	-59.9(2)
S1—O2—Bi1ⁱ	131.56(9)	O1—S1—C25—F3	60.3(2)
N1—C1—C6	121.4(2)	O2—S1—C25—F3	179.3(2)
N1—C1—C2	121.5(2)		

Symmetriecode: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

Schema A3.40: Nummerierungsschema von 1-Chlor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazonium-tetrachloridogallat [ClSb(μ -NMes*)₂Sb][GaCl₄] Dichlormethan-Solvat (24 · CH₂Cl₂).

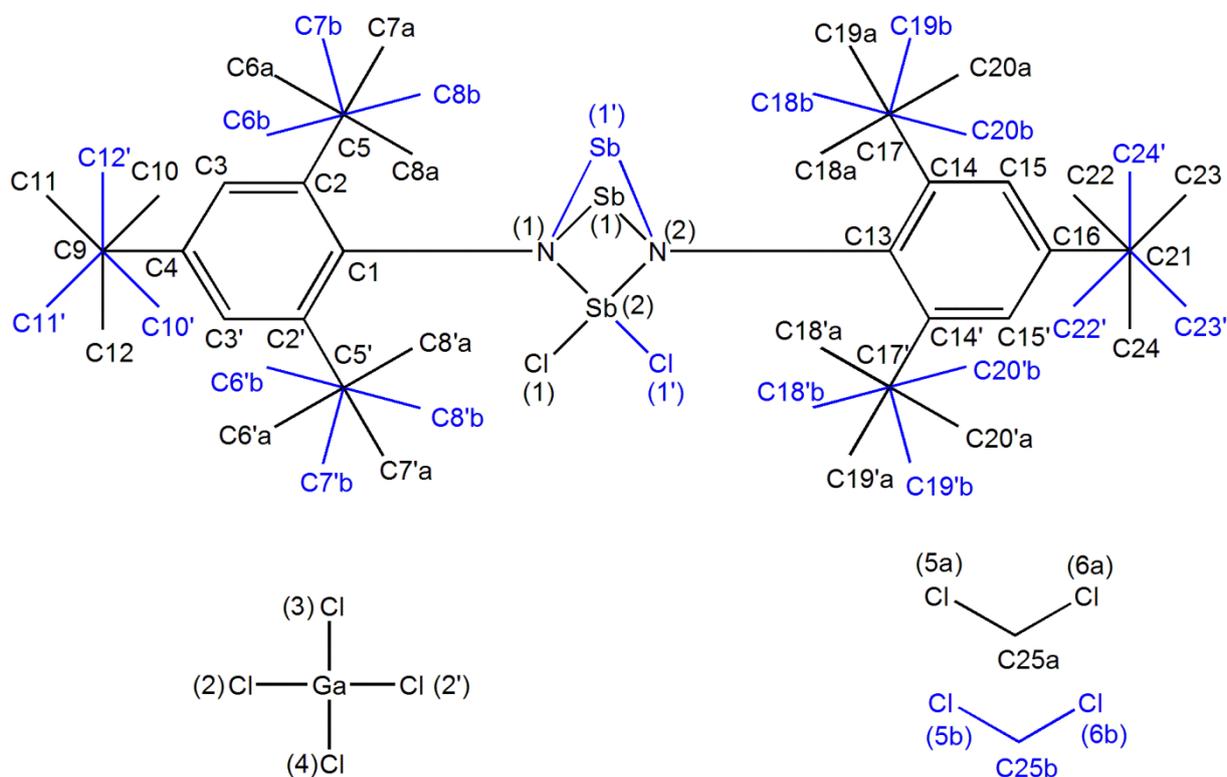


Tabelle A3.40: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von 24 · CH₂Cl₂.

Sb1—N2	1.978(4)	Sb1—N2—Sb2	101.4(2)
Sb1—N1	1.997(4)	C1—N1—Sb1	136.5(3)
Sb2—N2	2.059(4)	C1—N1—Sb2	122.8(3)
Sb2—N1	2.071(4)	C13—N2—Sb1	133.0(3)
Sb2—Cl1	2.263(2)	C13—N2—Sb2	125.2(3)
N1—C1	1.442(6)	C2—C1—N1	119.8(2)
N2—C13	1.445(6)	C2i—C1—C2	119.9(5)
C1—C2	1.421(5)	C3—C2—C1	116.5(4)
C2—C3	1.400(5)	C3—C2—C5	116.7(4)
C2—C5	1.536(7)	C1—C2—C5	126.6(4)
C3—C4	1.377(5)	C4—C3—C2	123.8(4)

C4—C9	1.533(7)	C3i—C4—C3	116.8(5)
C13—C14	1.408(5)	C3—C4—C9	121.6(2)
C14—C15	1.401(5)	C14—C13—N2	120.0(2)
C14—C17	1.550(6)	C14i—C13—C14	119.7(5)
C15—C16	1.374(5)	C15—C14—C13	117.7(4)
C16—C21	1.538(7)	C15—C14—C17	115.0(4)
Ga—Cl4	2.155(2)	C13—C14—C17	127.2(3)
Ga—Cl3	2.168(2)	C16—C15—C14	123.4(4)
Ga—Cl2	2.178(2)	C15—C16—C15i	116.8(5)
N2—Sb1—N1	80.6(2)	C15—C16—C21	121.6(2)
N2—Sb2—N1	77.0(2)	Cl4—Ga—Cl3	112.83(8)
N2—Sb2—Cl1	107.51(7)	Cl4—Ga—Cl2	111.07(4)
N1—Sb2—Cl1	106.61(7)	Cl3—Ga—Cl2	106.90(5)
Sb1—N1—Sb2	100.3(2)	Cl2—Ga—Cl2i	107.80(7)
N2—Sb1—N1—Sb2	-6.34(5)	C2—C3—C4—C9	175.6(5)
N2—Sb2—N1—Sb1	6.17(5)	Sb1—N2—C13—C14	101.6(4)
Cl1—Sb2—N2—Sb1	-109.83(8)	Sb2—N2—C13—C14	-86.8(4)
Sb1—N1—C1—C2	-103.0(4)	N2—C13—C14—C15	162.1(4)
Sb2—N1—C1—C2	85.8(4)	N2—C13—C14—C17	-19.5(7)
N1—C1—C2—C3	-154.4(4)	C13—C14—C15—C16	2.6(6)
N1—C1—C2—C5	29.6(7)	C17—C14—C15—C16	-175.9(4)
C1—C2—C3—C4	-4.9(6)	C14—C15—C16—C15i	6.1(8)
C5—C2—C3—C4	171.5(4)	C14—C15—C16—C21	-174.3(4)
C2—C3—C4—C3i	-7.0(8)		

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

Schema A3.41: Nummerierungsschema von 1-Chlor-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazonium-tetrachloridogallat [$\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2\text{Sb}][\text{GaCl}_4]$ (**25**).

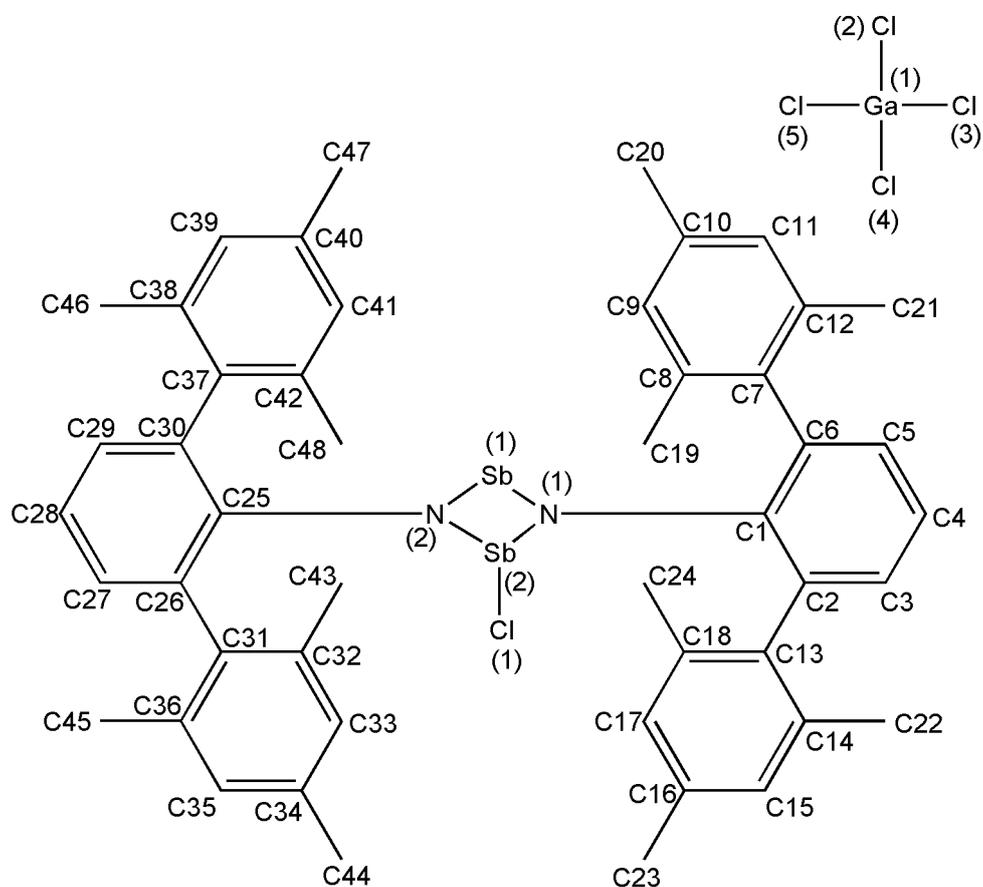


Tabelle A3.41: Ausgewählte Atomabstände [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$] von **25**.

Sb1—N1	1.996(2)	C1—C6—C13	120.1(3)
Sb1—N2	2.024(2)	N2—C25—C30	121.1(2)
Sb2—N2	2.071(2)	N2—C25—C26	119.7(2)
Sb2—N1	2.115(2)	C30—C25—C26	119.1(3)
Sb2—Cl1	2.3646(8)	C27—C26—C25	119.8(3)
N1—C1	1.405(3)	C27—C26—C31	119.9(3)
N2—C25	1.399(3)	C25—C26—C31	120.2(3)
C1—C2	1.400(4)	C28—C27—C26	120.7(3)
C1—C6	1.412(4)	C29—C28—C27	119.3(3)
C2—C3	1.389(4)	C28—C29—C30	122.0(3)

C2—C7	1.489(4)	C29—C30—C25	118.9(3)
C3—C4	1.374(4)	C29—C30—C37	118.8(3)
C4—C5	1.378(4)	Cl2—Ga1—Cl4	110.03(4)
C5—C6	1.390(4)	Cl2—Ga1—Cl5	107.88(4)
C6—C13	1.485(4)	Cl4—Ga1—Cl5	110.03(4)
C25—C30	1.402(4)	Cl2—Ga1—Cl3	109.76(4)
C25—C26	1.415(4)	Cl4—Ga1—Cl3	108.64(4)
C26—C27	1.387(4)	Cl5—Ga1—Cl3	110.51(4)
C26—C31	1.485(4)	N2—Sb1—N1—C1	166.1(3)
C27—C28	1.384(4)	N2—Sb1—N1—Sb2	2.41(9)
C28—C29	1.373(4)	N2—Sb2—N1—C1	-167.7(2)
C29—C30	1.389(4)	Cl1—Sb2—N1—C1	-67.5(2)
C30—C37	1.487(4)	N2—Sb2—N1—Sb1	-2.39(9)
Ga1—Cl2	2.165(1)	Cl1—Sb2—N1—Sb1	97.81(8)
Ga1—Cl4	2.167(1)	N1—Sb1—N2—C25	154.8(2)
Ga1—Cl5	2.174(1)	Sb2—Sb1—N2—C25	157.2(3)
Ga1—Cl3	2.175(1)	N1—Sb1—N2—Sb2	-2.46(9)
N1—Sb1—N2	78.84(9)	N1—Sb2—N2—C25	-155.7(2)
N2—Sb2—N1	75.16(9)	Cl1—Sb2—N2—C25	119.0(2)
N2—Sb2—Cl1	99.30(7)	N1—Sb2—N2—Sb1	2.36(9)
N1—Sb2—Cl1	87.87(6)	Cl1—Sb2—N2—Sb1	-82.92(9)
C1—N1—Sb1	131.4(2)	Sb1—N1—C1—C2	-11.3(4)
C1—N1—Sb2	123.9(2)	Sb2—N1—C1—C2	149.4(2)
Sb1—N1—Sb2	102.7(1)	Sb1—N1—C1—C6	169.2(2)
C25—N2—Sb1	127.6(2)	Sb2—N1—C1—C6	-30.1(3)
C25—N2—Sb2	124.9(2)	N1—C1—C2—C3	-176.0(3)
Sb1—N2—Sb2	103.2(1)	N1—C1—C2—C7	6.9(4)
C2—C1—N1	121.3(3)	N1—C1—C6—C5	175.5(3)
C2—C1—C6	119.1(3)	N1—C1—C6—C13	-7.5(4)
N1—C1—C6	119.6(3)	Sb1—N2—C25—C30	167.8(2)
C3—C2—C1	119.7(3)	Sb2—N2—C25—C30	-39.5(4)

C3—C2—C7	120.8(3)	Sb1—N2—C25—C26	-15.2(4)
C1—C2—C7	119.5(3)	Sb2—N2—C25—C26	137.5(2)
C4—C3—C2	121.5(3)	N2—C25—C26—C27	177.9(3)
C3—C4—C5	119.0(3)	N2—C25—C26—C31	-6.3(4)
C4—C5—C6	121.8(3)	N2—C25—C30—C29	-178.0(3)
C5—C6—C1	118.9(3)	N2—C25—C30—C37	5.5(4)
C5—C6—C13	120.9(3)		

Schema A3.42: Nummerierungsschema von 1-Iod-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat $[\text{Bi}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{Bi}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Dichlormethan-Solvat (**26** · CH_2Cl_2).

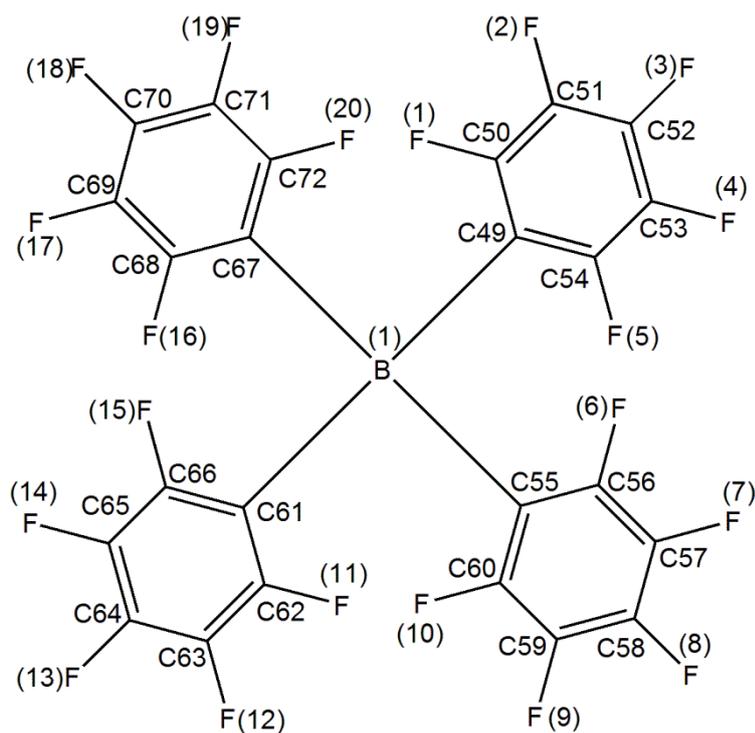
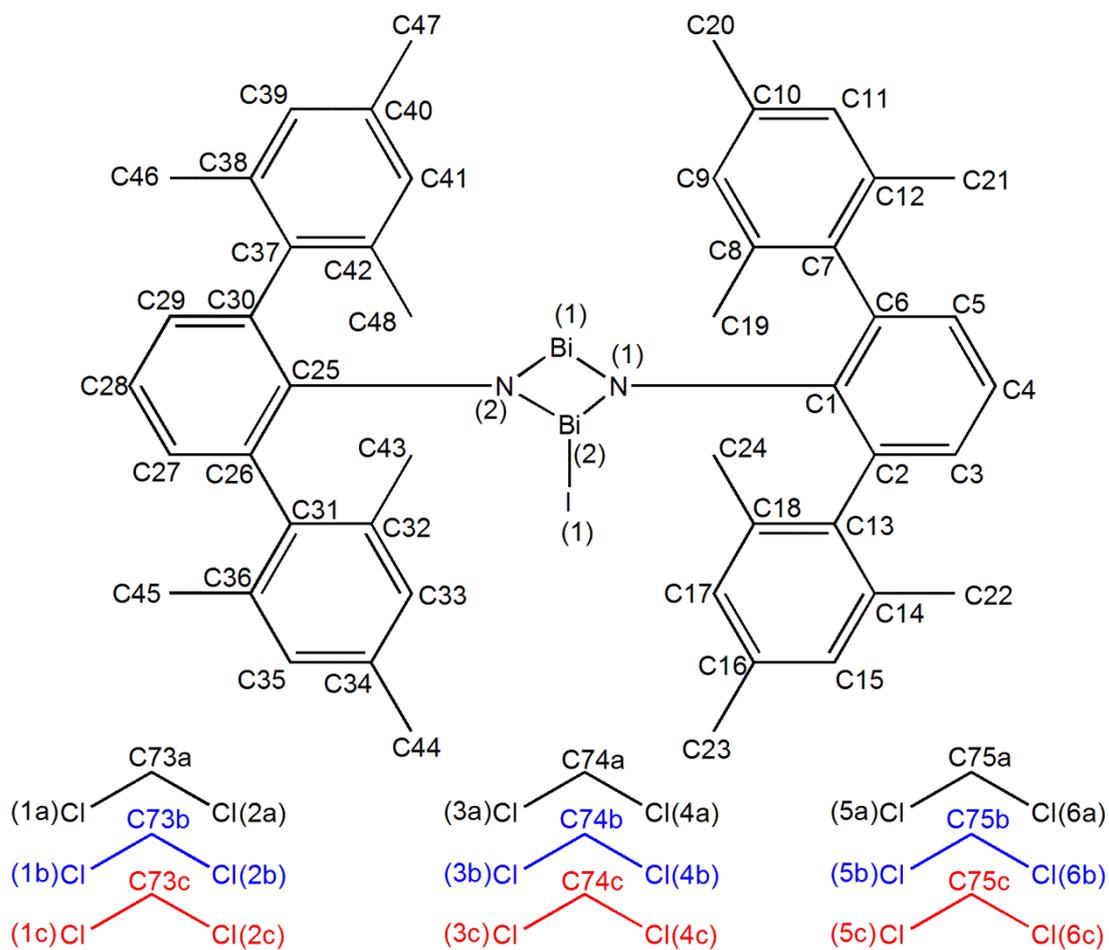


Tabelle A3.42: Ausgewählte Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] von $26 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Bi1—N1	2.197(3)	N2—Bi2—N1—C1	-154.2(3)
Bi1—N2	2.239(3)	N2—Bi2—N1—Bi1	11.0(2)
Bi1—I3A	2.8580(4)	N2—Bi1—N1—C1	154.9(3)
Bi1—Bi2	3.4155(3)	I3A—Bi1—N1—C1	-118.7(3)
Bi2—N2	2.116(3)	N2—Bi1—N1—Bi2	-10.6(2)
Bi2—N1	2.155(3)	I3A—Bi1—N1—Bi2	75.8(2)
N1—C1	1.401(4)	N1—Bi2—N2—C25	-177.3(4)
N2—C25	1.402(4)	N1—Bi2—N2—Bi1	-10.8(2)
C1—C2	1.417(5)	N1—Bi1—N2—C25	178.0(3)
C1—C6	1.417(5)	I3A—Bi1—N2—C25	77.4(3)
C2—C3	1.394(5)	N1—Bi1—N2—Bi2	10.8(2)
C2—C13	1.493(5)	I3A—Bi1—N2—Bi2	-89.9(2)
C3—C4	1.389(6)	Bi2—N1—C1—C2	12.7(5)
C4—C5	1.382(6)	Bi1—N1—C1—C2	-149.3(3)
C5—C6	1.395(5)	N1—C1—C2—C3	-179.2(4)
C6—C7	1.493(5)	C6—C1—C2—C3	2.8(6)
C25—C26	1.406(5)	N1—C1—C2—C13	5.2(6)
C25—C30	1.422(5)	C6—C1—C2—C13	-172.8(4)
C26—C27	1.382(5)	C1—C2—C3—C4	-1.6(7)
C26—C37	1.491(6)	C13—C2—C3—C4	174.2(4)
C27—C28	1.392(7)	C2—C3—C4—C5	-0.6(7)
C28—C29	1.383(7)	C3—C4—C5—C6	1.4(7)
C29—C30	1.393(6)	C4—C5—C6—C1	-0.1(7)
C30—C31	1.488(6)	C4—C5—C6—C7	-174.1(4)
B1—C61	1.648(6)	N1—C1—C6—C5	180.0(4)
B1—C49	1.653(6)	C2—C1—C6—C5	-2.0(6)
B1—C67	1.656(6)	N1—C1—C6—C7	-6.2(6)
B1—C55	1.664(6)	C2—C1—C6—C7	171.8(4)
N1—Bi1—N2	74.0(2)	C5—C6—C7—C8	77.8(5)

N1—Bi1—I3A	100.08(9)	C1—C6—C7—C8	-96.2(5)
N2—Bi1—I3A	89.33(9)	C3—C2—C13—C14	71.9(5)
N2—Bi2—N1	77.4(2)	C1—C2—C13—C14	-112.4(4)
C1—N1—Bi2	127.9(2)	Bi2—N2—C25—C26	9.2(6)
C1—N1—Bi1	126.9(2)	Bi1—N2—C25—C26	-154.6(3)
Bi2—N1—Bi1	103.4(2)	N2—C25—C26—C27	178.9(4)
C25—N2—Bi2	129.8(3)	C30—C25—C26—C27	-2.5(6)
C25—N2—Bi1	125.4(2)	N2—C25—C26—C37	-2.4(6)
C1—N1—Bi2	127.9(2)	C30—C25—C26—C37	176.3(4)
Bi2—N2—Bi1	103.3(2)	C25—C26—C27—C28	-0.6(7)
N1—C1—C2	120.8(3)	C37—C26—C27—C28	-179.4(5)
N1—C1—C6	121.6(3)	C26—C27—C28—C29	2.8(8)
C2—C1—C6	117.6(3)	C27—C28—C29—C30	-1.8(8)
C3—C2—C1	120.2(4)	C28—C29—C30—C25	-1.3(8)
C3—C2—C13	118.0(3)	C28—C29—C30—C31	176.2(5)
C1—C2—C13	121.6(3)	N2—C25—C30—C29	-177.9(4)
C4—C3—C2	121.3(4)	C26—C25—C30—C29	3.4(6)
C5—C4—C3	119.2(4)	N2—C25—C30—C31	4.6(6)
C4—C5—C6	120.9(4)	C26—C25—C30—C31	-174.0(4)
C5—C6—C1	120.7(4)	C29—C30—C31—C32	68.7(6)
C5—C6—C7	117.8(4)	C25—C30—C31—C32	-113.8(5)
C1—C6—C7	121.2(3)	C27—C26—C37—C38	-92.8(5)
		C25—C26—C37—C38	88.4(5)

A4. Lebenslauf



Persönliche Daten:

Name: Mathias Lehmann
Anschrift: Eschenstr. 10, 18057, Rostock
Telefon: 0173/6570792
Email: mathias.lehmann1@gmx.net
Geburtsdatum: 07.02.1980
Geburtsort: Rostock
Familienstand: ledig, zwei Kinder
Eltern: Dr. Eckhard Lehmann, Diplom-Agraringenieur
Monika Lehmann, Erzieherin
Geschwister: ein Bruder und eine Schwester

Schule:

1986-1991: 41. POS „Pawel Beljajew“ Rostock
1991-1998: Südstadt-Gymnasium Rostock
1998: Abitur

Grundwehrdienst:

11/1998-08/1999: Heeresflugabwehr in Rendsburg (Waffensysteminstandsetzung)

Studium:

10/1999-09/2000: Physik (Diplom) Universität Rostock
10/2000-03/2004: Informatik (Diplom) Universität Rostock und Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

10/2004-01/2009: Chemie (Diplom) Universität Rostock

Abschluss als Diplomchemiker (Fachgebiet Anorganische Chemie)

Seit 02/2009: Chemie (Promotion) Universität Rostock mit Stipendium der Landesgraduiertenförderung Mecklenburg-Vorpommern

Abschluss voraussichtlich 01/2012

Beruf:

Seit 02/2009: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Universität Rostock (Abteilung Anorganische Chemie)

A5. Wissenschaftliche Arbeiten

A5.1 Publikationen

1. "Bisilylated Halonium Ions", M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580 - 7583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444 - 7447.

2. "Synthesis of Pentafluorophenyl Silver by Means of Lewis Acid Catalysis: Structure of Silver Solvent Complexes", M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421 - 1427.

3. "Silver Tetrakis(hexafluoroisopropoxy)aluminate As Hexafluoroisopropyl Transfer Reagent", M. Kuprat, R. Kuzora, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1006 - 1011.

4. "Synthesis and Characterization of 1,3-Dihalogeno-2,4-bis(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazanes, $[X-Sb(m-NR)]_2$ ($X = F, Cl, Br, \text{ and } I$)", M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 35, 5501 - 5508.

5. "On the Equilibrium Between Monomeric and Dimeric $R-N=P-Cl$ ", M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struc. Chem.* **2011**, 22, 35 - 43.

6. "An Unusual Isomerization to Tetrazastibol", M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5327 - 5331; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 5221 - 5224.

7. "Blue Imino(pentafluorophenyl)phosphane and Its Iron Carbonyl Adduct Complexes", M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5784 - 5792.

8. "Syntheses, Structure and Reactivity of Amino-Azido-Stibanes", M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *angenommen*.

A5.2 Vorträge

"Ein Distibadazenium-Kation", M. Lehmann, A. Villinger, A. Schulz. 12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rastede, 08.10 - 09.10. 2009.

A5.3 Poster

"Ein Tetrazastibol", M. Lehmann, A. Villinger, A. Schulz. 13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Greifswald, 08.10 - 09.10. 2010.

A6. Literaturquellen

[1] Gaussian03 Rev. E.03. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[2] MOLDEN: G. Schaftenaar, J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123 - 124.

[3] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester, **1998**.

[4] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice Hall, Upper Saddle River, **2000**.

[5] Elemente: H - Ne: W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257 - 2561. Beachte: Li und B sind aus: J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921 - 2923. Na - Ar: M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654 - 3665.

[6] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408 - 3420.

[7] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245 - 1263.

[8] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41 - 62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227 - 236; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor*

Perspective, Cambridge University Press, **2005** und darin enthaltene Quellen; e) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899 - 926.

[9] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735 - 746.

[10] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779 - 5784.

[11] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122(43)*, 8190 - 8194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49(43)*, 8017 - 8020.

[12] G. M. Whitesides, F. D. Gutowski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2882 - 2885.

[13] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger *Organometallics* **2010**, *29*, 1421 - 1427.

[14] R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939 - 1946.

[15] E. Niecke, J. Hombeul, M. Blättner, V. von der Gönna, A. Ruban, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1996**, Thieme, Stuttgart, NewYork.

[16] W. A. Merrill, R. J. Wright, C. S. Stanciu, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7097 - 7105.

[17] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.

[18] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.

[19] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.

[20] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490 - 497.

[21] A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, *Perkin. Trans. I* **1973**, *44*, 5897 - 5902.

[22] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85(13)*, 586 - 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12(7)*, 585 - 586.

[23] a) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*(12), 1110 - 1112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*(12), 1034 - 1036; b) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*(7), 570 - 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*(7), 552 - 553; c) E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202 - 205; d) E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 25 - 31; e) U. Warringa, H. Voelker, H. W. Roesky, Y. Schermolovich, L. Markovski, I. Usón, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Dalton Trans.* **1995**, *12*, 1951 - 1956.

[24] a) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897 - 5902; b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragona, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245 - 8251; c) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragona, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012 - 14013; d) N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3204 - 3206; e) N. Burford, J. A. C. Clyburne, D. Silvert, S. Warner, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 482 - 484.

[25] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*(12), 1781 - 1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*(12), 1715 - 1716.

[26] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962 - 9972.

[27] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*(35), 6565 - 6568; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*(35), 6465 - 6468.

[28] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058 - 8064.

[29] a) G. A. Olah, A. A. Oswald, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 1428 - 1430; b) H. J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*(9), 417 - 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*(4), 218; c) R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 1150 - 1152.

[30] a) N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch. B*, 1979, 34b, 888; b) D. C. Haagenson, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4491 - 4493; c) D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10734 - 10742.

-
- [31] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*(41), 7737 - 7740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(41), 7575 - 7577.
- [32] Diplomarbeit M. Lehmann, Universität Rostock, **2009**
- [33] a) R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89 - 116; b) M. S. Balakrishna, V. S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. B. S. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 1 - 90. c) L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 203 - 250; d) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *176*, 373 - 406; e) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3279 - 3289.
- [34] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *Chem. Commun.* **1986**, 1633 - 1634.
- [35] J-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii, H-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644 - 6645.
- [36] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*(3), 614 - 617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(3), 603 - 606.
- [37] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916 - 2919.
- [38] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359 - 7367.
- [39] a) M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 7 - 22; b) M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73 - 88.
- [40] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914 - 2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324 - 2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531-537; J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 910 - 911.
- [41] a) M. Baudler, D. Düster, D.Z. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87-94; b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*(1), 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*(1), 59; c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 381 - 382; d) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*(5), 429 - 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*(5), 419 - 441.

-
- [42] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Gönna, W. W. Schöllner, *Chem. Ber.* **1993**, *126(7)*, 1513 - 1517.
- [43] S. Herler, A. Villinger, J. Schmedt auf der Günne, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117(47)*, 7968 - 7971; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44(47)*, 7790 - 7793.
- [44] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236 - 1238
- [45] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11798 - 11806.
- [46] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struc. Chem.* **2011**, *22*, 35 - 43.
- [47] W. Schoeller, T. Busch, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1653 - 1654.
- [48]. a) Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Science* **2009**, *325*, 1668 - 1670; b) X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164 - 14165; c) G. Frenking, *Science* **2005**, *310*, 796 - 797; d) B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112(19)*, 3643 - 3646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39(19)*, 3500 - 3503; e) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524 - 3525; f) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem.* **2004**, *116(47)*, 6674 - 6678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43(47)*, 6512 - 6516.
- [49] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *35*, 5501 - 5508.
- [50] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *angenommen*.
- [51] R. Haiges, A. Vij, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 508 - 517.
- [52] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116(48)*, 6844 - 6848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43(48)*, 6676 - 6680.
- [53] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 102., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.

[54] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*(5), 559 - 568; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*(5), 511 - 520.

[55] Zum Beispiel: a) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 325 - 339; b) D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 751 - 757; c) I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037 - 3041; d) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170 - 179; e) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396 - 12397; f) R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, *117*(12), 1894 - 1899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*(12), 1860 - 1865; g) R. Haiges, J. A. Boatz, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2006**, *118*(29), 4948 - 4953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(29), 4830 - 4835.

[56] R. Huisgen, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1956**, *68*(22), 705 - 706.

[57] K. Peters, E.-M. Peters, J. Balthasar, H. Quast, *Z. Kristallogr. NCS*, **1988**, *213*(4), 723.

[58] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Vogt, M. Warchhold, *Canad. J. Chem.* **2002**, *80*, 1444 - 1450.

[59] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics*. **2002**, *21*, 451 - 453.

[60] R. E. LaPointe, *WO99/42467*, **1999**.

[61] R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abboud, J. Klosin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9560 - 9561.

[62] a) I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. Anderson, R. L. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550 - 2557; b) L. H. Doerrer, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, M. A. Leech, M. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3191 - 3194; c) L. H. Doerrer, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, M. A. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2483 - 2488; d) L. H. Doerrer, A. J. Graham, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3941 - 3946; e) L. H. Doerrer, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4325 - 4329.

-
- [63] T. Beringhelli, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Organometallics* **2001**, *20*, 4927 - 4938.
- [64] I. D. G. Watson, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5160 - 5167.
- [65] C. Janiak, L. Braun, T. G. Scharmann, F. Girgsdies, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1722 - 1724.
- [66] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030 - 5041.
- [67] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958 - 8970.
- [68] M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Advances* **2011**, *1*, 128 - 134.
- [69] H. Jacobsen, H. Berke, S. Doering, G. Kehr, G. Erker, R. Froehlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724 - 1735.
- [70] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167 - 171.
- [71] H. Althaus, H. J. Breunig, E. Lork, *Chem. Commun.* **1999**, 1971 - 1972.
- [72] In der Literatur^[28] wurde eine Zersetzungstemperatur von über 360°C angegeben.
- [73] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123(22)*, 5327 - 5331; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50(22)*, 5221 - 5224.
- [74] Eine analoge Reaktion ist für Mes*N=AsCl bekannt: a) P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1634 - 1636; b) N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058 - 8064.
- [75] I. Vei, S. Pascu, M. Green, J. Green, R. Schilling, G. Anderson, L. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550 - 2557.
- [76] F. Biesemeier, U. Müller, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1933 - 1934.
- [77] D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2004**, 2434 - 2435.
- [78] S. Burck, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1263 - 1267.

[79] H. A. Spinney, I. Korobkov, G. A. DiLabio, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, *26*, 4972 - 4982.

[80] A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2011**, *30*, 284 - 289.

[81] M. Kuprat, R. Kuzora, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1006 - 1011.