

# **Koordinationschemische Untersuchungen an Molybdänsilylamiden und neuartigen thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II

- Chemie, Physik und Mathematik -

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

M.Sc. Uwe Morgenstern

geb. am 10.10.1989

in Salzwedel

**Gutachter:**

1. Prof. Dr. K. Merzweiler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. M. Westerhausen (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

**Datum der Verteidigung:** 14.11.2018





Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. K. Merzweiler am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Zeitraum von April 2015 bis Juni 2018 angefertigt.



## Abstract

Difunktionelle Silylamidoliganden des Typs  $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$  ( $R = Me, Ph$ ;  $R' = Ph, 'Bu$ ) ermöglichen die Bildung von mehrkernigen Verbindungen, wenn Metalle in der Oxidationsstufe +I oder +III eingesetzt werden oder die Koordinationssphäre der Metalle nicht abgesättigt wird. Während das Koordinationsverhalten dieser Liganden bereits an vielen Haupt- und Übergangsmetallen untersucht wurde, ist über die Koordinationseigenschaften von Silylamiden in Molybdänkomplexen bisher nur wenig bekannt.

Reaktionen von Molybdänchloriden oder Molybdän(II)-acetat mit Lithiumsilylamiden führen zur Entstehung von Molybdänsilylamiden des Typs  $[Mo_2\{L\}_x\{R_2Si(NR')_2\}_y]$ . In den Produkten treten Metall-Metall-Bindungen auf, welche Mo··Mo-Einfach-, Doppel-, Dreifach- oder Vierfachbindungen darstellen.

Silylamide des Typs  $\{R_2Si(NC_6H_4-2-S)_2\}^{4-}$  mit Thiolatgruppen in *ortho*-Position der Amidofunktion können aus Cyclodisilazanen hergestellt werden und dienen als reaktive Ausgangsstoffe für Salzmetathesereaktionen. Mit diesen Liganden können zweikernige Molybdän- und Zinn- sowie einkernige Zirkoniumkomplexe hergestellt werden.

**Stichwörter:** Molybdän, Lithium, Aminosilan, Silylamid, Donorgruppe, Metall-Metall-Bindung, Röntgeneinkristallstrukturanalyse, NMR, IR-Spektroskopie



## Abstract

Bifunctional silyl amide ligands of the type  $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$  ( $R = Me, Ph$ ;  $R' = Ph, ^iBu$ ) admit the synthesis of multinuclear complexes, if metals in the oxidation state +I or +III are used or the coordination sphere of the metals are not saturated. While many main group and transition metals are comprehensively investigated, only few information about the coordination properties of silyl amides on molybdenum compounds is available.

Reactions of molybdenum chlorides or molybdenum(II)-acetate with lithium silyl amides leads to the formation of molybdenum silyl amides of the type  $[Mo_2\{L\}_x\{R_2Si(NR')_2\}_y]$ . The products contain multiple metal-metal-bonds, which are Mo··Mo-single-, double-, triple- or quadruple-bonds.

Silyl amides of the type  $\{R_2Si(NC_6H_4-2-S)_2\}^{4-}$  with thiolate groups in *ortho*-position of the amido function can be synthesized from cyclodisilazanes and act as reactive precursor for salt metathesis reactions. With this ligands dinuclear molybdenum and tin compounds and mononuclear zirconium complexes can be produced.

**Keywords:** molybdenum, lithium, amino silane, silyl amide, donor group, metal-metal-bond, x-ray diffraction, NMR, IR-spectroscopy



## Abkürzungsverzeichnis

### *Allgemeines:*

ber.	berechnet
exp.	experimentell
Äq.	Äquivalente
IR	Infrarot
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
NMR	nuclear magnetic resonance
d. Th.	der Theorie
Verb.	Verbindung

### *IR-Spektroskopie:*

br	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
w	schwach
vs	sehr stark
vw	sehr schwach

### *NMR-Spektroskopie:*

arom.	aromatisch
d	Dublett
m	Multiplett
s	Singulett
t	Triplett



*Chemische Nomenklatur:*

<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
Et	Ethyl
<i>i</i>	<i>ipso</i> (1-Position eines Phenylringes)
Hexan	<i>n</i> -Hexan
Heptan	<i>n</i> -Heptan
<i>m</i>	<i>meta</i> (3-Position eines Phenylringes)
Me	Methyl
Mes	Mesityl, bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl
<i>o</i>	<i>ortho</i> (2-Position eines Phenylringes)
OAc	Acetat
<i>p</i>	<i>para</i> (4-Position eines Phenylringes)
Pda	Anion des Phenazolidiamins
Py	Pyridin
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl
THF	Tetrahydrofuran
Tmeda	Tetramethylethyldiamin
Tol	Toluol

## Übersicht über die synthetisierten Produkte

Nr.	Formel	Struktur- daten (S.)	Synthese (S.)
<b>1</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$	14, 191	139
<b>1a</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$	14, 192	139
<b>2</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3] \cdot 2\text{Tol}$	14, 194	139
<b>3</b>	$[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$	18, 195	140
<b>3a</b>	$[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4] \cdot \text{Tol}$	18, 197	140
<b>4</b>	<i>trans</i> - $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Tol}$	27, 199	141
<b>5</b>	$[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}] \cdot \frac{2}{3}\text{DME}$	31, 200	142
<b>6</b>	<i>trans</i> - $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$	34, 202	142
<b>7</b>	<i>trans</i> - $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$	34, 203	142
<b>8</b>	<i>trans</i> - $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2$ $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{MeSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPH})\}_2] \cdot 2\text{DME}$	43, 205	143
<b>9</b>	<i>trans</i> - $[\text{Li}(\text{THF})_4]$ $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{PhSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPH})\}_2] \cdot 2\text{THF}$	43, 207	144
<b>10</b>	<i>trans</i> - $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{MesSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPH})\}_2]$	43, 208	145
<b>11</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$	51, 210	146
<b>12</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$	51, 211	146
<b>13</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2] \cdot \text{THF}$	52, 212	147
<b>14</b>		55, 214	148
<b>14a</b>	<i>cis</i> - $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2] \cdot 4\text{THF}$	55, 215	148
<b>15</b>	<i>cis</i> - $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$	55, 217	149
<b>16</b>	<i>trans</i> - $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S}^t\text{Bu})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$	55, 218	150
<b>17</b>	<i>cis</i> - $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2\{\text{SPh}\}] \cdot 3\text{THF}$	60, 219	151
<b>18</b>	$[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}_2\{\text{Ph}\}_2] \cdot 2\text{THF}$	62, 221	151
<b>19</b>	$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$	66, 222	152
<b>20</b>	$[\text{Li}_{16}\{\text{THF}\}_{12}\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_4] \cdot 4\text{THF}$	74, 224	153
<b>21</b>	$[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$	78, 227	154
<b>22</b>	$[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{Tol}$	78, 229	154
<b>23</b>	$[\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_4(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	78, 230	154
<b>24</b>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSnPh}_3)_2$	81, 232	156
<b>25</b>	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSnPh}_3)_2 \cdot \text{Tol}$	81, 233	157

Nr.	Formel	Struktur- daten (S.)	Synthese (S.)
26	Me <sub>2</sub> Si(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S)	85, 234	158
27	Ph <sub>2</sub> Si(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S)	85, 235	159
28	Me <sub>2</sub> Si(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-NH)·¼Tol	85, 236	160
29	Ph <sub>2</sub> Si(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-NH)	85, 237	161
30	[Li <sub>2</sub> (THF) <sub>6</sub> (Me <sub>2</sub> SiNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> ]	88, 238	161
31	[Li <sub>2</sub> (THF) <sub>6</sub> (Ph <sub>2</sub> SiNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> ]	88, 239	162
32	[Li <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> {(Me <sub>2</sub> SiNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-N) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	91, 240	163
33	[Li <sub>4</sub> (THF) <sub>4</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> }]		164
33a	[Li <sub>12</sub> {THF} <sub>11</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(O) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> }·½THF·Hep		164
34	[Li <sub>4</sub> (THF) <sub>4</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> }]	96, 242	164
35	[Li <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> }]·THF		165
36	[ZrCl <sub>2</sub> (NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S)(py) <sub>3</sub> ]		166
36a	[ZrCl <sub>2</sub> (NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S)(py) <sub>3</sub> ]·py	101, 245	166
37	Me <sub>2</sub> Si{(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> }	101, 246	168
38	Me <sub>2</sub> Si{(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> }		168
39	[Li(THF) <sub>4</sub> ][PhSi{Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> }]		169
40	[Li <sub>4</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-NH) <sub>2</sub> }]·THF		170
41	[Li <sub>4</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-NH) <sub>2</sub> }]·THF		171
42	[Li <sub>4</sub> (NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-NH) <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub> ]	107, 247	171
43	[Sn <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	110, 248	172
44	[Sn <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]·2THF	110, 250	173
45	[Li(THF) <sub>4</sub> ] [Sn <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> O{Li(THF) <sub>2</sub> }]·2THF	113, 251	173
46	[Zr{Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> }]{Py} <sub>3</sub> ]	115, 253	174
47	[Zr{Ph <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S) <sub>2</sub> }]{Py} <sub>3</sub> ]·Py	115, 254	175
48	(PhNCO) <sub>3</sub> ·Tol		175
49	Me <sub>2</sub> Si{N(Ph)C(O)N(Ph)C(NPh)O}	121, 225	176

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Motivation und Zielstellung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Metallkomplexe mit Silylamidoliganden .....	1
1.2	Literaturbekannte Molybdänsilylamide .....	6
1.3	Zielstellung dieser Arbeit .....	11
<b>2.</b>	<b>Ergebnisteil I: Reaktionsverhalten von Molybdänchloriden gegenüber difunktionellen Lithiumsilylamiden.....</b>	<b>13</b>
2.1	Umsetzungen von Molybdän(III)-chlorid mit $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (R = Me, Ph) .....	13
2.2	Umsetzung von Molybdän(II)-chlorid mit $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ .....	16
<b>3.</b>	<b>Ergebnisteil II: Reaktionsverhalten von Molybdän(II)-acetat gegenüber di- und trifunktionellen Lithiumsilylamiden.....</b>	<b>25</b>
3.1	Koordinationsverhalten von difunktionellen Silylamiden des Typs $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (R = Me, Ph) in Molybdänkomplexen.....	25
3.2	Koordinationsverhalten von trifunktionellen Silylamiden des Typs $\{\text{RSi}(\text{NPh})_3\}^{3-}$ (R = Me, Ph, Mes) in Molybdänkomplexen.....	42
3.3	Koordinationsverhalten von <i>ortho</i> -funktionalisierten Schwefel-silylamiden $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SR}')_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph; R' = Me, Ph, <i>t</i> Bu).....	48
<b>4.</b>	<b>Ergebnisteil III: Synthese und Charakterisierung von thiolatfunktionalisierten Aminosilanen und Silylamiden des Typs <math>\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{2-}</math> und <math>\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-X})_2\}^{4-}</math> (R = Me, Ph; X = S, NH) .....</b>	<b>71</b>
4.1	Untersuchungen zu Schutzgruppen an 2-Mercaptoanilin .....	71
4.2	Strukturelle Untersuchung von cyclischen Aminosilanen des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-X})$ (R = Me, Ph; X = S, NH) .....	84
4.3	Synthese und Struktur von thiolatfunktionalisierten Aminosilanen und Silylamiden des Typs $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{2-}$ und $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-X})_2\}^{4-}$ (R = Me, Ph; X = S, NH).....	94
4.4	Umsetzungen von thiolatfunktionalisierten Silylamiden mit Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-chlorid.....	109
<b>5.</b>	<b>Ergebnisteil IV: Untersuchung der katalytischen Aktivität von Molybdänsilylamiden gegenüber Isocyanaten.....</b>	<b>119</b>

<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>125</b>
<b>7.</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>129</b>
<b>8.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>131</b>
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Methoden.....	131
8.2	Synthese von Aminosilanen .....	134
8.3	Synthese von Molybdänchloriden und -carboxylaten.....	137
8.4	Darstellung von Molybdänsilylamiden .....	138
8.4.1	Umsetzungen von Molybdänchloriden mit Silylamiden des Typs $\{R_2Si(NPh)_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph) ( <b>1-3</b> ) .....	138
8.4.2	Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit Silylamiden des Typs $\{R_2Si(NPh)_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph) und $\{RSi(NPh)_3\}^{3-}$ (R = Me, Ph, Mes) ( <b>4-10</b> ) .....	141
8.4.3	Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit Silylamiden des Typs $\{R_2Si(NC_6H_4-2-SR')_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph; R' = Me, Ph, <sup>t</sup> Bu) ( <b>11-19</b> ).....	145
8.5	Untersuchungen von Aminosilan- und Silylamidderivaten des 2-Mercaptoanilins .....	152
8.5.1	Synthese des thiolat- und amidofunktionalisierten Diamidosulfinats ( <b>20</b> ).....	152
8.5.2	Synthese von Triphenylphosphankupfer(I)-2-aminobenzothiolaten ( <b>21-23</b> ) .	154
8.5.3	Synthese von difunktionellen Aminosilanen mit 2-(Triphenylzinn)-thioanilingruppen ( <b>24, 25</b> ) .....	155
8.5.4	Synthese von cyclischen Aminosilanen ( <b>26-29</b> ).....	158
8.5.5	Untersuchungen von cyclischen Aminosilanen des Typs $R_2Si(NHC_6H_4-2-X)$ (R = Me, Ph; X = S, NH) gegenüber <i>n</i> -Butyllithium ( <b>30-32</b> ) .....	161
8.5.6	Synthese des thiolatfunktionalisierten Aminosilans und von thiolat- und amidofunktionalisierten Silylamiden des Typs $Li_4\{R_2Si(NC_6H_4-2-X)_2\}$ (R = Me, Ph; X = S, NH) ( <b>33-42</b> ).....	163
8.5.7	Umsetzungen von thiolatfunktionalisierten Silylamiden mit Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-chlorid ( <b>43-47</b> ).....	172
8.6	Untersuchung der katalytischen Aktivität von Molybdänsilylamiden gegenüber Isocyanaten ( <b>48-49</b> ) .....	175
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>179</b>
<b>10.</b>	<b>Kristallografischer Anhang .....</b>	<b>189</b>

# 1. Motivation und Zielstellung

## 1.1 Metallkomplexe mit Silylamidoliganden

Aminosilane sind seit der ersten Synthese im Jahre 1889 durch REYNOLDS bekannt und können aus einer Reaktion eines Amins mit einem Chlorsilan gewonnen werden.<sup>[1]</sup> Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die Reaktion eines Lithiumamids mit einem Chlorsilan unter Abspaltung von Lithiumchlorid nach FINK.<sup>[2]</sup>

Durch Reaktion mit Lithiumorganylen oder Natrium- und Kaliumamid lassen sich Aminosilane unter Entstehung von Alkalimetallsilylamiden deprotonieren.<sup>[3]</sup> Die Alkalimetallsilylamide reagieren mit Metallhalogeniden in einer Salzmetathesereaktion zu entsprechenden Metallkomplexen mit Silylamidoliganden.<sup>[4,5]</sup> Die geschichtliche Entwicklung und charakteristische Eigenschaften von Aminosilanen und von Silylamidoliganden wurden unter anderem bereits ausführlich von LAPPERT und LIEBING zusammengefasst.<sup>[6,7]</sup>

Die Anzahl der deprotonierbaren Aminogruppen eines Silans des Typs  $R_{4-n}Si(NHR')_n$  ( $n = 0 - 4$ ) gibt die sogenannte Funktionalität des Aminosilans an. Sie hat maßgeblichen Einfluss auf den Koordinationsmodus der Silylamidoliganden an Metallzentren.

Wird ein einfach funktionalisierter Silylamidoligand an ein Metall(I)-kation koordiniert entstehen Komplexe der Zusammensetzung Metallion : Silylamidoligand von 1 : 1 wie bei  $[K\{N(SiPr_3)_2\}]_\infty$ <sup>[8]</sup>. Bei einwertigen Metallionen ist es meist so, dass die Koordinationssphäre erst durch mehrere Liganden vollständig abgesättigt wird. Durch Dimerisierung oder Tetramerisierung treten üblicherweise mehrkernige Verbindungen auf, in denen die Liganden  $\mu_2$ -verbrückend an mehreren Metallatomen koordinieren. Beispiele sind  $[Li_2\{N(SiMe_3)(SiPh_3)\}]$ ,<sup>[9]</sup>  $[Rb_2\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ ,<sup>[10]</sup>  $[Cu_4\{N(SiMe_3)_2\}_4]$ <sup>[11]</sup> und  $[Ag_4\{N(SiMe_3)_2\}_4]$ .<sup>[12]</sup>

Einfach funktionalisierte Silylamidoliganden des Typs  $\{R_3Si(NR')\}$  lassen sich ebenfalls mit Metallhalogeniden umsetzen in denen das Metallion in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt. Dann entstehen je nach Oxidationsstufe des Metalls Komplexe der Zusammensetzung Metallion : Silylamidoligand von 1 : 2, 1 : 3 bzw. 1 : 4. Beispiele sind  $[Cr\{N(SiMe_2Ph)_2\}_2]$ ,<sup>[13]</sup>  $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ ,<sup>[14]</sup>  $[Ti\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ ,<sup>[15]</sup>  $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ <sup>[16]</sup> und  $[U\{N(SiMe_3)_2\}_4]$ .<sup>[17]</sup> In Abbildung 1 sind verschiedene Typen von Metallkomplexen mit einfach funktionellen Silylamidoliganden dargestellt.

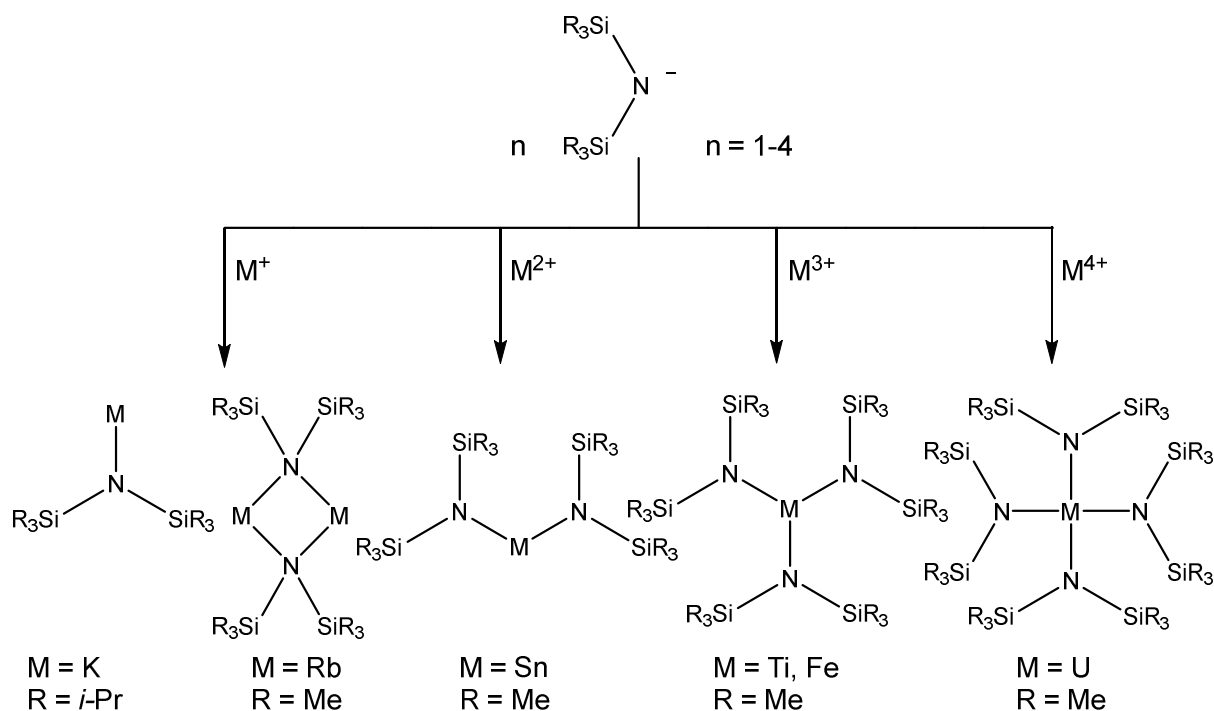


Abbildung 1: Übersicht über verschiedene Typen von Metallkomplexen mit Bis(trialkylsilyl)amiden aus der Literatur.

Außerdem ist es durch die Wahl der stöchiometrischen Verhältnisse möglich den Substitutionsgrad der Halogenidionen in höherwertigen Metallhalogeniden einzustellen. Beispielsweise lässt sich Zirkonium(IV)-chlorid im molaren Verhältnis von 1 : 1 mit Natriumhexamethyldisilazan zu  $[\text{ZrCl}_3\{\text{THF}\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[18]}$  umsetzen. Analoge Reaktionen im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2 mit einem Metall(IV)-chlorid führen zum Beispiel zu  $[\text{ZrCl}_2\{\text{THF}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  und  $[\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^{[18]}$ . Weiterhin kann es vorkommen, dass nicht alle Halogenidionen durch Silylamidoliganden substituiert werden können. Wie die Literatur zeigt, tritt dies besonders in Komplexen mit vierwertigen Metallionen wie  $[\text{TiCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ,  $[\text{ZrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[19]}$ ,  $[\text{SnCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[20]}$  und  $[\text{PbCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$  auf.

Weiterhin ist es möglich, dass die Koordinationssphäre eines Metallions durch mehr Silylamidoliganden ausgefüllt wird, als sich aus der Ladungsbilanz ergibt. Dann entstehen anionische Komplexe mit Gegenionen. In Komplexen mit Bis(trimethylsilyl)amidoliganden tritt das beispielsweise bei Metallionen mit großem Ionenradius wie  $[\text{K}\{\text{THF}\}_6][\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ ,  $[\text{K}\{\text{THF}\}_6][\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$  und  $[\text{K}\{\text{THF}\}_6][\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]^{[22]}$  auf. Abbildung 2 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Substitutionsgrade von Metallhalogeniden durch Bis(trimethylsilyl)amidoliganden.

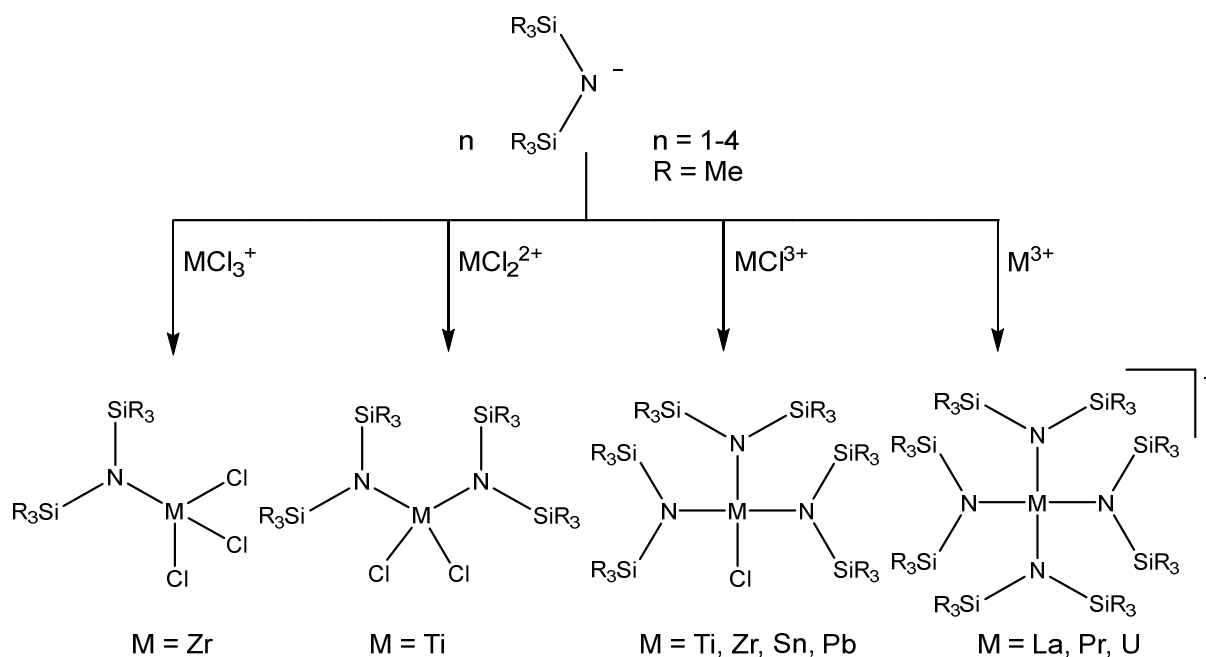


Abbildung 2: Übersicht der verschiedenen Substitutionsgrade von Metallhalogeniden durch Bis(trimethylsilyl)amidoliganden.

Difunktionelle Aminosilane des Typs  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHR}')_2$ , mit zwei deprotonierbaren Aminogruppen lassen sich analog zu den bereits erwähnten einfach funktionalisierten Aminosilanen zu den Silylamiden des Typs  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}^{2-}$  deprotonieren. Erste Untersuchungen zu difunktionellen Silylamiden wurden unter anderem von VEITH und BÜRGER beschrieben.<sup>[23–26]</sup>

Während bei einfach funktionellen Silylamiden die koordinative Sättigung des Metalls den größten Einfluss auf die Entstehung mehrkerniger Verbindungen darstellt, bietet die Ladung der Metallionen bei difunktionellen Silylamidoliganden einen zusätzlichen Aspekt zur Bildung von mehrkernigen Komplexen. Wird ein difunktionelles Aminosilan mit *n*-Butyllithium deprotoniert, entsteht ein Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 2 : 1 und dadurch zweikernige Lithiumsilylamide. Zusätzlich sind die Koordinationssphären der Lithiumatome noch nicht abgesättigt, sodass außerdem eine Clusterbildung eintritt. Beispiele sind  $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ <sup>[27]</sup> und  $[\text{Li}_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ .<sup>[28]</sup> Eine Reaktion von Lithiumsilylamiden mit Kupfer(I)-chlorid führt nach demselben Prinzip zu den achtkernigen Kupfer(I)-clustern  $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  und  $[\text{Cu}_8\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ .<sup>[29]</sup>

Wird ein Metallhalogenid, in dem das Metall in der Oxidationsstufe +II vorliegt, mit einem difunktionellen Silylamid umgesetzt, entstehen meist Verbindungen mit einem Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 1 : 1. Nun ist die Entstehung von mehrkernigen Verbindungen ausschließlich von der koordinativen Sättigung des Metalls abhängig. Beispiele aus der Literatur sind  $[\text{Sn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]$ ,<sup>[24]</sup>  $[\text{Sn}\{\text{Pr}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}]$ ,<sup>[30]</sup>  $[\text{Pb}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}]$ <sup>[31]</sup> und  $[\text{Mg}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ .<sup>[32]</sup>



Umsetzungen von Metallhalogeniden, in denen die Metalle in der Oxidationsstufe +III vorliegen, würden bei vollständiger Substitution zwangsweise zur Bildung von mehrkernigen Verbindungen führen, sofern ein Metall : Silylamidoligand -Verhältnis von 2 : 3 gegeben ist. Zu diesem Typ ist bisher lediglich die Verbindung  $[\text{Bi}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_3]^{[33]}$  bekannt. Koordinationstechnisch scheint die Umsetzung eines dreiwertigen Metallchlorids mit einem einzigen difunktionellen Silylamidoliganden günstiger zu sein, wenn eine Halogenidgruppe nicht substituiert wird und erneut ein 1 : 1-Verhältnis vorliegt. Außerdem kann die Bildung von anionischen Komplexen mit einem Gegenionen zum Ladungsausgleich im Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 1 : 2 bevorzugt sein. Beispiele sind  $[\text{SbCl}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]^{[33]}$ ,  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]^{[34]}$ ,  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_3][\text{Al}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{[35]}$  und  $[\text{K}_2(\text{THF})_2][\text{Mg}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[32]}$  sowie  $[\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_3][\text{In}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$  mit einem Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 1 : 3.

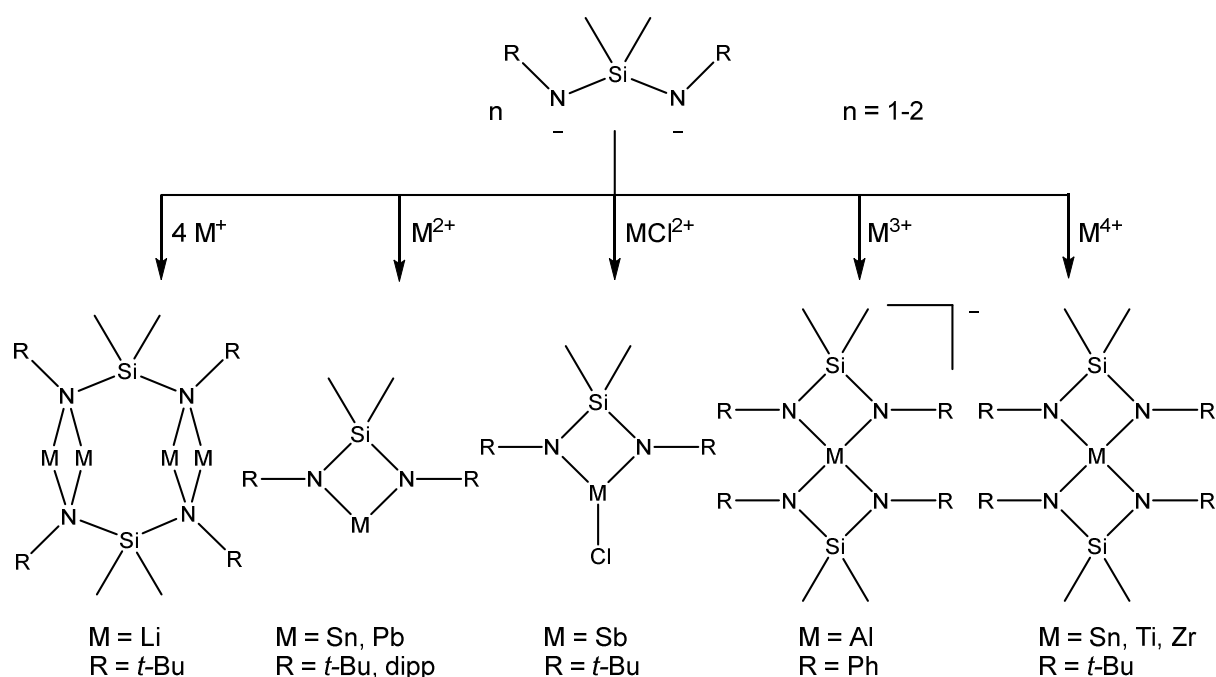


Abbildung 3: Übersicht möglicher Komplexformen von Metallkomplexen mit difunktionellen Silylamidoliganden.

Im Gegensatz zu einfach funktionellen Silylamidoliganden wie Bis(trimethylsilyl)amid scheint die vollständige Substitution von vier Anionen von Metall(IV)-halogeniden mit difunktionellen Liganden vollständig abzulaufen. Es entstehen Komplexe mit einem Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 1 : 2. In der Literatur sind beispielsweise  $[\text{Sn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]^{[23]}$ ,  $[\text{Ti}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]^{[26]}$  und  $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]^{[26]}$  bekannt. In Abbildung 3 ist eine Übersicht von verschiedenen Metall : Ligand-Verhältnissen zusammenfassend dargestellt.

Trifunktionelle Silylamidoliganden des Typs  $\{\text{RSi}(\text{NR}')_3\}_3^{3-}$  gliedern sich in dieses Ordnungsprinzip analog zu den difunktionellen Silylamidoliganden ein. Komplexe mit Metallen der Oxidationsstufen +I, +II und +IV führen ladungsbedingt zu mehrkernigen Verbindungen, sofern alle Halogenidionen substituiert werden. Zusätzlich kann es zur Bildung von anionischen Komplexen kommen, wenn die Koordinationsstellen des Metallatoms noch nicht gesättigt sind und für einen weiteren Liganden ausreichend Platz zur Verfügung steht.

Einwertige Metallionen führen zu einem Metall : Silylamidoligand -Verhältnis von 3 : 1. Durch nicht vollständig abgesättigte Koordinationssphären der Metalle kann zusätzlich eine Clusterbildung eintreten. Beispiele sind  $[\text{Li}_6\{\text{PhSi}(\text{N}'\text{Bu})_3\}_2]$ ,<sup>[27]</sup>  $[\text{Tl}_6\{\text{MeSi}(\text{t}'\text{Bu})_3\}_2]$ <sup>[36]</sup> und der anionische Kupferkomplex  $[\text{Li}\{\text{THF}\}_4]_2[\text{Cu}_{10}\{\text{MeSi}(\text{NPh})_3\}_4]$ .<sup>[37]</sup> Bei zwei- und vierwertigen Metallionen sind bei vollständiger Substitution der Halogenidionen Metall : Silylamidoligand -Verhältnisse von 3 : 2 bzw. 2 : 3 denkbar. Lediglich bei dreiwertigen Metallionen ist ein 1 : 1-Verhältnis zu erwarten. Beispiele sind  $[\text{Al}_2\{\text{OEt}\}_2\{\text{RSi}(\text{NMe})_3\}_2]$  (R = Me, Ph)<sup>[38]</sup> und einige Komplexe mit nicht vollständig substituierten Halogeniden wie  $[\text{Ge}_2\text{Cl}\{\text{MeSi}(\text{N}'\text{Bu})_3\}]$ <sup>[39]</sup> und  $[\text{MgI}\{\text{THF}\}_5][\text{Mg}_3\text{I}_3\text{CH}_2\{\text{THF}\}\{\text{MeSi}(\text{N}'\text{Bu})_3\}]$ .<sup>[36]</sup>

Außerdem sind Komplexe mit di- und trifunktionellen Silylamidoliganden beschrieben, in denen eine Aminogruppe nicht deprotoniert vorliegt. Beispiele sind  $[\text{AlCl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}'\text{Bu})(\text{NH}'\text{Bu})\}]$ ,<sup>[40]</sup>  $[\text{SnCl}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}'\text{Bu})(\text{NH}'\text{Bu})\}]$ ,<sup>[41]</sup> und  $[\text{Cu}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NMe})_2(\text{NHMe})\}]_2$ .<sup>[42]</sup> In Komplexen mit einfach negativ geladenen difunktionellen Aminosilanen wirkt die Aminogruppe als Donorfunktion, die Koordinationsstellen der Metalle absättigen kann. Im Bleikomplex  $[\text{Pb}_2\{\text{MeSi}(\text{NMe})_2(\text{NHMe})\}]_2$  mit zweifach negativ geladenen trifunktionellen Aminosilanen hingegen trägt die Aminogruppe nicht zur Koordination bei. In dieser Verbindung koordiniert der Ligand  $\mu_2\kappa^2$ , analog zu difunktionellen Silylamidoliganden.

Durch Donorfunktionen wie -OR, -SR oder -NR<sub>2</sub> am Kohlenstoffrest der Aminogruppe lassen sich Silylamidoliganden weiter funktionalisieren. Zusätzliche Donorgruppen können in Metallkomplexen dazu beitragen weitere Koordinationsstellen zu besetzen. Erste Untersuchungen dazu machte PASSARELLI an  $[\text{ZrCl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\}]$ .<sup>[43]</sup> LECHNER zeigte an  $[\text{Cu}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\}_3]$ , dass diese zusätzliche Donorgruppe nicht zwangsläufig an der Koordination beteiligt sein muss.<sup>[44]</sup> In Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-komplexen mit thioetherfunktionalisierten Silylamiden in der 2-Position der Amidogruppe zeigt sich eine schwache koordinative Wechselwirkung der Donorfunktion in den Verbindungen  $[\text{Cu}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}]$ ,<sup>[17]</sup>  $[\text{Ag}_4\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}]_2$ ,  $[\text{Ag}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}]$ ,  $[\text{Au}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}]$

$[\text{Au}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}]^{[45]}$  und  $[\text{Ag}_4\{\text{THT}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]^{[46]}$  (THT = Tetrahydrothiophen). In Abbildung 4 sind die Strukturen eines Zirkoniumkomplexes und ausgewählter Silber- und Goldsilylamide mit donorfunktionalisierten Amidogruppen dargestellt.

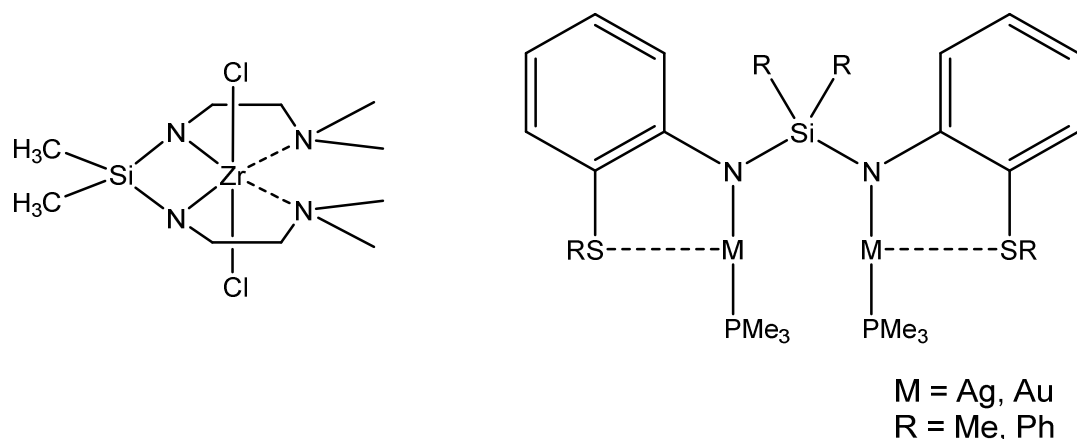


Abbildung 4: Strukturformeln eines Zirkonium-<sup>[43]</sup> (links) und ausgewählter Silber- und Goldkomplexe<sup>[45]</sup> (rechts) mit donorfunktionalisierten Silylamidoliganden.

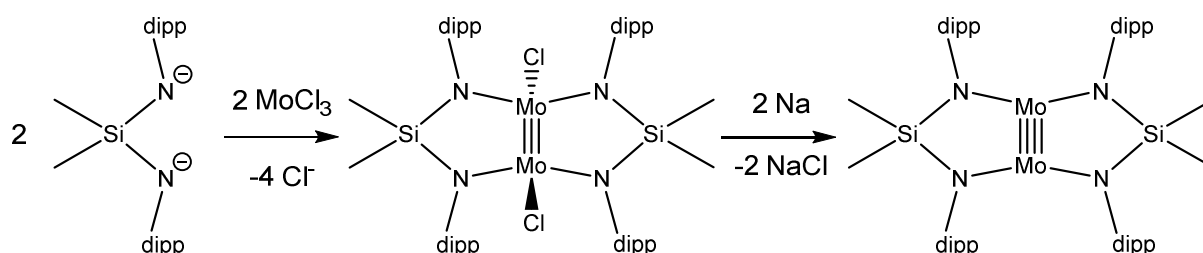
## 1.2 Literaturbekannte Molybdänsilylamide

Während das Koordinationsverhalten nach den bisher dargelegten Betrachtungsweisen bereits von vielen Haupt- und Übergangsmetallen untersucht wurde, ist erst wenig zu Molybdänsilylamiden bekannt. Die in der Literatur erwähnten Molybdänkomplexe mit Bis(trimethylsilyl)amidoliganden sind Verbindungen, in denen das Molybdänatom in der Oxidationsstufe +VI vorliegt. Beispiele sind  $[\text{PPh}_4][\text{MoNCl}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[47]}$ ,  $[\text{MoCl}\{\text{NDipp}\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[48]}$  und  $[\text{MoN}\{\text{OSiMe}_3\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[49]}$ .

Molybdänverbindungen in den niedrigeren Oxidationsstufen von +II bis +V können Metall-Metallbindungen ausbilden. Beispiele dafür sind  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  und  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[50]}$  woraus sich die Frage ergibt, ob diese Koordinationsmodi auch mit anderen Silylamidoliganden auftreten. Die Literatur zeigt, dass es nur sehr wenige einkernige Molybdänkomplexe in niedrigen Oxidationsstufen von +II bis +IV mit Amidoliganden oder Amidinatliganden gibt. Ausnahmen sind unter anderem  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})]^{[51]}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2(\text{PhNN=NNPh})]$  (R = Ph, Et)<sup>[52]</sup> und  $[\text{Mocp}\{\text{CO}\}_2\{(\text{PhN})_2\text{C}(\text{Me})\}]^{[53]}$ . Üblicherweise sind die Molybdän(III)-amide, die den Molybdänsilylamiden ähnlich sind, zweikernige Verbindungen, in denen die Metallatome

durch eine Mo≡Mo-Dreifachbindung verknüpft sind. Auch Molybdän(II)-amidinatkomplexe sind meist zweikernige Verbindungen mit einer Mo≡Mo-Vierfachbindung.<sup>[54–56]</sup>

[Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] kann in einer Synthese aus Molybdän(III)-chlorid mit {Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> hergestellt werden. Die Reduktion mit Natriumamalgam führt zu [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (Schema 1)<sup>[50]</sup>.



Schema 1: Reaktionsschema zur Darstellung von [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (mitte) und [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (rechts)<sup>[50]</sup>.

Für Molybdän(II)-silylamidokomplexe besteht die Frage, ob die in der Literatur oft beschriebene Mo≡Mo-Vierfachbindung als Strukturelement in allen Komplexen erhalten bleibt, oder ob auch einkernige Verbindungen entstehen können. Wenn die Vierfachbindung erhalten bleibt, könnten die difunktionellen Silylamidoliganden jeweils wie in [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] verbrückend entlang der Mo≡Mo-Bindung koordinieren. Es ist allerdings auch eine chelatisierende Koordination an ein Molybdänatom und eine Mischung einer Verbrückung und einer chelatisierenden Koordination denkbar.<sup>[56]</sup> Es besteht die Frage, wie sich weniger voluminöse Gruppen als -Dipp auf den Koordinationsmodus des Liganden auswirken. Außerdem ist es denkbar, dass sich einkernige Molybdänkomplexe bilden, die entweder anionischer Natur sind oder neutral geladen mit Hilfsliganden entstehen.

Im Fall von neutralen Molybdän(III)-silylamidokomplexen sind Produkte des Typs [Mo<sub>2</sub>{R<sub>2</sub>Si(NR')<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] zu erwarten, in denen sich zweikernige Verbindungen mit einer Mo≡Mo-Dreifachbindung bilden. Die Koordination der Silylamidoliganden sollte analog zu den Liganden in [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>[50]</sup> erfolgen indem die Molybdänatome μ<sub>2</sub>-verbrückend koordiniert werden. Es ist auch denkbar, dass Liganden mit weniger voluminösen Amidogruppen lediglich ein Molybdänatom chelatisieren und keine Verbrückung eintritt.

In Abbildung 5 ist eine Häufigkeitsverteilung von Molybdänverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen im Bereich von 200 bis 290 pm aus der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21) angegeben. Es ist zu erkennen, dass es eine Vielzahl von Molybdänverbindungen in diesem Ausschnittsbereich gibt. Dieser Ausschnitt lässt sich weiter in Bereiche von Verbindungen mit Mo≡Mo-Vierfach-, Mo≡Mo-Dreifach-, Mo=Mo-Doppel-

und Mo-Mo-Einfachbindungen unterteilen. Im Bereich von ca. 206 bis 217 pm handelt es sich laut COTTON<sup>[57]</sup> um Metall-Metall-Vierfachbindungen, im Bereich von ca. 215 bis 235 pm handelt es sich um Dreifachbindungen.<sup>[54]</sup> Oberhalb von 235 pm gibt es einen Bereich, zu dem Molybdänverbindungen mit Metall-Metall-Doppel und -Einfachbindungen gehören. Diese Bereiche lassen sich allerdings nicht voneinander separieren und beinhalten die meisten bekannten mehrkernigen Molybdänkomplexe.

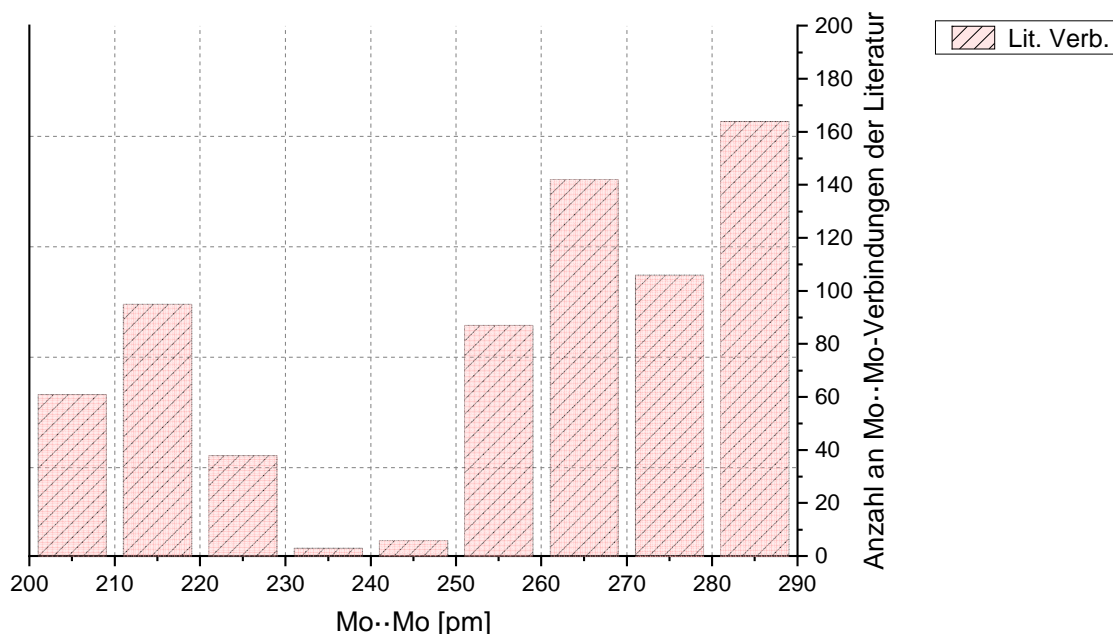


Abbildung 5: Übersicht über die Anzahl an Molybdänverbindungen aus der Literatur mit Mo-Mo-Bindungen im Bereich von 200 – 290 pm aus der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21). Das verwendete Strukturelemente ist  $\text{Mo}_2(\text{L})_4$  (L = OR, SR,  $\text{NR}_2$  mit R = C, Si).

Untersuchungen von BRAUNER zeigen, dass bei Reaktionen von Molybdän(IV)-chlorid mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid zum einkernigen Molybdän(IV)-Komplex  $[\text{MoCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  führen. Strukturell verhält sich diese Verbindung analog zu den bereits erwähnten einkernigen Zinn-, Blei-, Titan- und Zirkoniumkomplexen.<sup>[58]</sup> Das vierte Chloridion kann vermutlich nicht durch den zu großen sterischen Anspruch der  $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ -Liganden ausgetauscht werden.

In der Literatur ist beschrieben, dass der Molybdän(II)-komplex  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  ausgehend von  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  mit Natriumamalgam hergestellt wurde (Schema 1).<sup>[50]</sup> Daraus resultiert die Frage, ob Molybdän(II)-silylamide aus Molybdän(II)-chlorid überhaupt zugänglich sind, da Molybdän(II)-chlorid bereits als sechskerniger Komplex in der Zusammensetzung  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  vorliegt und ob dieses  $\text{Mo}_6$ -Strukturmotiv mit der oktaedrischen Anordnung der Molybdänatome in den daraus hergestellten

Molybdänsilylamiden erhalten bleibt. Eine weitere Möglichkeit ist Herstellung von Molybdän(II)-silylamiden aus Molybdän(II)-carboxylaten. In der Literatur sind Reaktionen von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinaten mit Molybdän(II)-acetat beschrieben, in denen jeweils nur zwei Acetatliganden vom Molybdän(II)-acetat substituiert werden können. In den Komplexen *cis*- und *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[56]</sup> und *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OPh}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[55]</sup> bleibt die Mo<sub>2</sub>-Einheit mit einer Metall-Metall-Vierfachbindung erhalten. Beim *cis*-Isomer koordinieren die Amidinatliganden lediglich an ein Metallatom. Es gilt zu untersuchen, ob Silylamidoliganden während der Synthese in der Lage sind alle Acetatliganden aus dem Komplex zu entfernen oder ob Acetatliganden analog zu den Molybdänamidinatkomplexen im Produkt verbleiben.

Ein weiterer Aspekt ist die Frage, wie sich Thioetherdonorgruppen in 2-Position der Amidogruppen der Silylamidoliganden auf die Koordination in den Molybdänkomplexen auswirkt. Vermutlich wird die Schwefelgruppe die Koordinationsstellen eines Molybdänatoms besetzen, sodass auch hier die Frage gestellt werden kann, ob es sich bei den Produkten um einkernige oder um mehrkernige Verbindungen handeln wird und welche Einflüsse verschiedene Thioethergruppen auf die Koordination ausüben. Möglicherweise beeinflusst die zusätzliche Thioetherfunktionalisierung an den Amidogruppen die Reaktion von Molybdän(II)-acetat mit den Silylamidoliganden, sodass alle Acetatliganden aus dem resultierenden Komplex entfernt werden.

Basierend auf thioetherfunktionalisierten Silylamiden lassen sich Überlegungen anstellen, ob es Aminosilane gibt, die Donorgruppen in 2-Position der Aminogruppe enthalten, welche sich deprotonieren lassen. Beispiele könnten Thiol- oder Aminogruppen sein. Dann stellt sich die Frage welchen Einfluss diese Gruppen auf die Koordination an verschiedenen Metallen haben. Da Thiolgruppen leichter zu deprotonieren sind als Aminogruppe sind die in Abbildung 6 dargestellten thiolatfunktionalisierte Silylaminoliganden des Typs {R<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> und Silylamidoliganden des Typs {R<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sup>4-</sup> (R = Me, Ph) denkbar. Analoge Amidinatliganden sind bisher nicht bekannt und daher stellt sich zunächst die Frage, wie diese Aminosilane und Silylamide überhaupt hergestellt werden können.

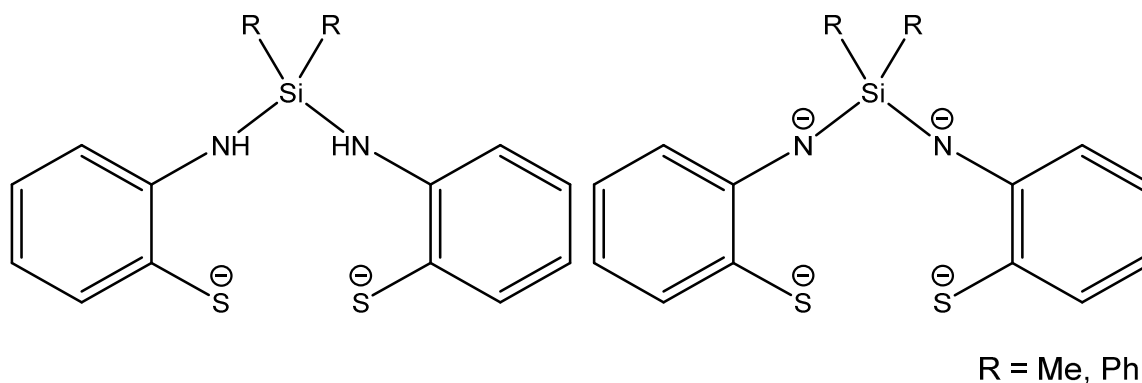
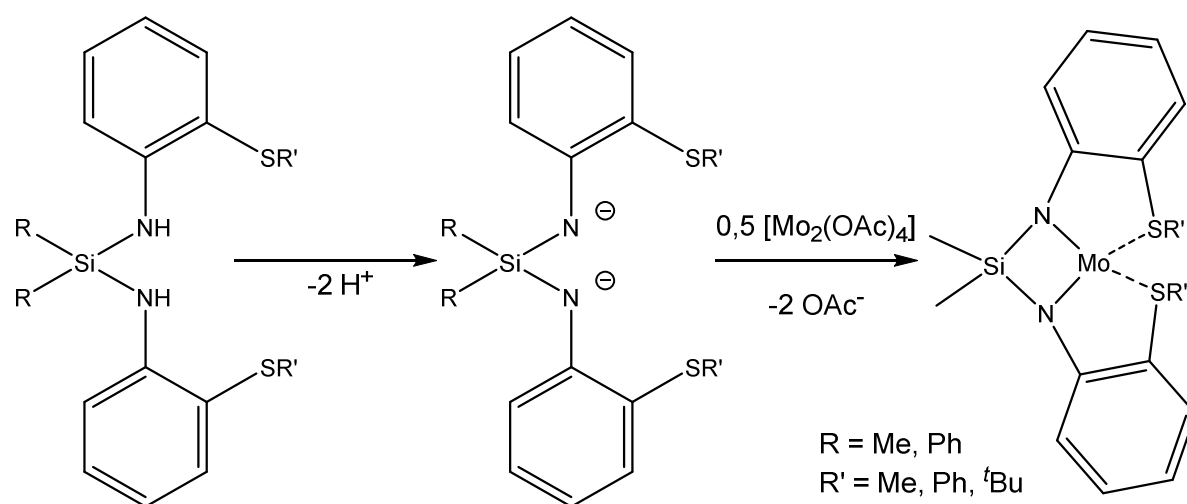


Abbildung 6: Darstellung möglicher neuer thiolatfunktionalisierter Silylamino- und Silylamidoliganden.

Die thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden bieten gegenüber einwertigen Metallen die Möglichkeit ein Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 4 : 1, gegenüber zweiwertigen Metallen ein Verhältnis von 2 : 1, gegenüber dreiwertigen Metallen ein Verhältnis von 4 : 3 und gegenüber vierwertigen Metallen ein Verhältnis von 1 : 1 zu erreichen. Die Koordination der einzelnen Gruppen sollte sich in verschiedenen Metallkomplexen allerdings unterscheiden, da die Metalle unterschiedliche Affinitäten gegenüber der Thiolat- und der Amidogruppe besitzen.

### 1.3 Zielstellung dieser Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit gliedert sich in zwei große Bereiche. Zunächst soll der Einfluss von verschiedenen Silylamidoliganden hinsichtlich der Koordination in Molybdänkomplexen untersucht werden. Dazu wird Molybdän(III)-chlorid mit Lithiumsilylamiden im stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 3 umgesetzt. Weiterhin gilt es zu klären, inwiefern sich Molybdän(II)-chlorid aufgrund der vorgebildeten oktaedrischen Anordnung der Molybdänatome mit Mo-Mo-Bindungen im Kristallgitter eignet, um entsprechende Molybdän(II)-silylamide zu erhalten und ob sich das in der Literatur beschriebene Strukturmotiv<sup>[50]</sup> mit einer Mo<sub>2</sub>-Einheit und  $\mu_2$ -verbrückenden Liganden bestätigt. Der gleiche Aspekt gilt der Untersuchung von Molybdän(II)-acetat als mögliches Edukt mit einer vorgebildeten Mo $\equiv$ Mo-Vierfachbindung. Das Koordinationsverhalten soll zunächst mit difunktionellen und trifunktionellen Silylamiden untersucht werden.



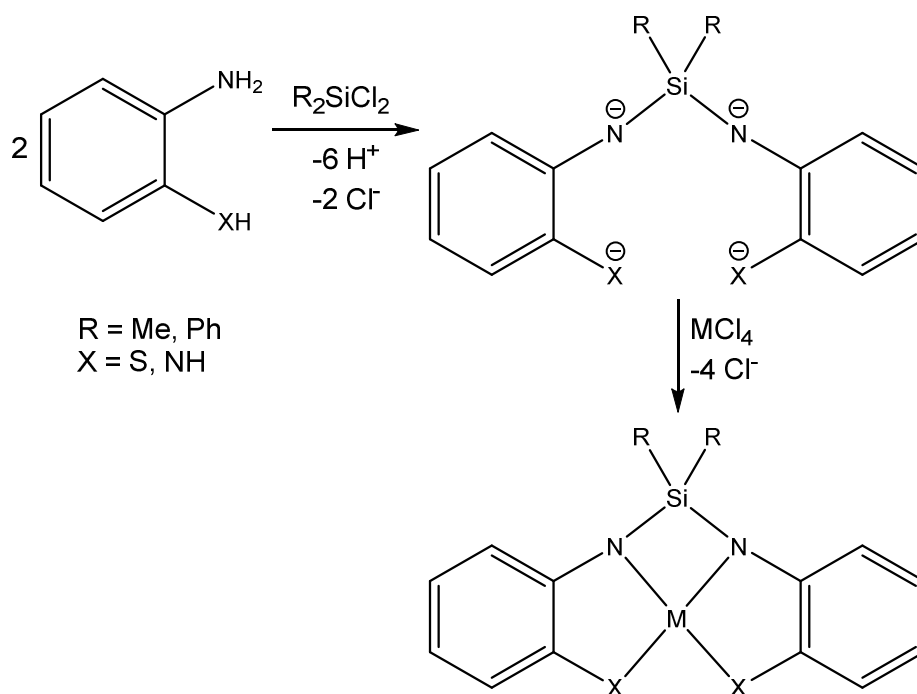
Schema 2: Syntheschema zur Darstellung von Molybdänsilylamiden mit thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden.

Außerdem ist zu untersuchen, welchen Einfluss die Thioetherfunktionalisierung der Silylamidoliganden in Molybdänkomplexen hat. Dazu eignen sich entsprechend Schema 2 Synthesen ausgehend von Molybdän(II)-acetat mit diesen Silylamiden, da möglicherweise vier Acetatliganden abgespalten werden. Daraus könnten einkernige oder zweikernige Komplexe hervorgehen. Die erhaltenen Verbindungen sollen zunächst IR- und NMR-spektroskopisch untersucht und einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse unterzogen werden. Je nach Verbindung bietet sich zusätzlich eine Bestimmung des magnetischen Moments und eine EPR-spektroskopische Analyse an. Weiterhin können Mo $\cdots$ Mo-Mehrfachbindungen mittels der



Raman- und der UV/Vis-Spektroskopie untersucht und das thermische Verhalten der Komplexe mittels einer Differenzthermoanalyse studiert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll untersucht werden, welchen Einfluss die Anwesenheit einer zusätzlichen Thiolatgruppe an der Amidofunktion von Silylamiden auf die Koordination an Metallen hat. Dazu sollen thiolat- und amidofunktionalisierte Silylamidoliganden des Typs  $\{R_2Si(NHC_6H_4-2-S)_2\}^{2-}$  und  $\{R_2Si(NC_6H_4-2-X)_2\}^{4-}$  (mit  $R = Me, Ph$  und  $X = S, NH$ ) hergestellt werden. Zunächst richtet sich der Fokus auf die Synthese dieser Aminosilane und Silylamide indem geklärt werden soll, wie diese Liganden hergestellt werden können und welche Prozesse dabei ablaufen. Weiterhin gilt es zu klären, welcher Koordinationsmodus der Liganden in Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-komplexen vorliegt, da in der Literatur viele Beispiele mit klassischen nichtfunktionalisierten Silylamidoliganden beschrieben sind<sup>[6]</sup> und sich tetraedrische oder oktaedrische Zinn(IV)- bzw. Zirkonium(IV)-komplexe bilden könnten. Es werden ein- oder zweikernige Komplexe erwartet. In Schema 3 ist die Vorgehensweise zur Synthese entsprechender Verbindungen dargestellt. Die erhaltenen Verbindungen sollen IR- und NMR-spektroskopisch untersucht und einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse unterzogen werden.



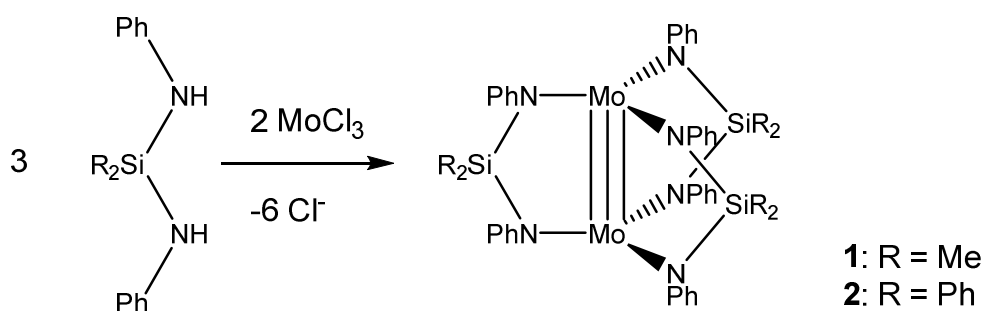
Schema 3: Synthesestrategie zur Herstellung von Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-komplexen mit thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden.

## 2. Ergebnisteil I: Reaktionsverhalten von Molybdänchloriden gegenüber difunktionellen Lithiumsilylamiden

### 2.1 Umsetzungen von Molybdän(III)-chlorid mit $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )

Seit den 60er Jahren ist bekannt, dass sich Elementchloride mit Alkalisilylamiden zur Reaktion bringen lassen. Bei vielen Haupt- und Übergangsmetallen führt diese Reaktion zu den entsprechenden Silylamidokomplexen.<sup>[4,5]</sup> In analoger Weise wird in der Literatur die Synthese des Molybdänsilylamidokomplexes  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  beschrieben.<sup>[50]</sup> Zunächst soll untersucht werden, ob die Substitution der Chloridoliganden mit einem Molybdän(III)-chlorid : Silylamid -Verhältnis von 2 : 3 erreicht werden kann.

Dazu wird Molybdän(III)-chlorid in THF mit difunktionellen Lithiumsilylamiden des Typs  $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) umgesetzt. Bei der Reaktion ist bei der Zugabe der Silane bei Temperaturen um  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine sofortige Verfärbung zu einem dunklen Gelbbraunton zu beobachten (Schema 4). Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von Toluol wird Lithiumchlorid abfiltriert. Wenn das Toluol im Vakuum entfernt wird, fallen die Produkte quantitativ als mäßig luftempfindliche, gelbbraune Feststoffe aus.



Schema 4: Reaktionsgleichung zur Synthese von Molybdän(III)-silylamiden.

Bei Metallen in der Oxidationsstufe +III werden mit difunktionellen Silylamidoliganden wie eingangs erwähnt zweikernige Produkte erwartet. In den erhaltenen Verbindungen  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$  (**1**) und  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3] \cdot 2\text{Tol}$  (**2**) liegt ein Metall : Ligand-Verhältnis von 2 : 3 vor. Anhand von IR-Schwingungsspektren lässt sich verfolgen, dass die

bei den Aminosilanen charakteristische NH-Bande bei ca. 3370 cm<sup>-1</sup> verschwindet und dass sich manche Schwingungsbanden wie die Si-C-Banden bei 918 und 889 cm<sup>-1</sup> oder die Si-N-Banden bei 825 und 790 cm<sup>-1</sup> in **1** gegenüber dem entsprechenden Aminosilan (908, 888, 831, 790 cm<sup>-1</sup>)<sup>[7]</sup> leicht verschieben.

Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind verschiedene Signale im aromatischen Bereich enthalten. In **1** entsprechen sie den Phenylgruppen der Amidofunktion und in **2** zusätzlich denen der silylständigen Phenylgruppen. Außerdem ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** bei 0.70 ppm und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 3.52 ppm ein Signal der SiMe<sub>2</sub>-Gruppe enthalten.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** hat das Signal der SiMe<sub>2</sub>-Gruppe außerdem Satelliten mit einer <sup>2</sup>J<sub>H,Si</sub>-Kopplungen von 6.4 Hz. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum treten beim Signal der SiMe<sub>2</sub>-Gruppe ebenso Satelliten mit <sup>1</sup>J<sub>Si,C</sub>-Kopplungen im Betrag von 59.2 Hz auf. Die selbe Kopplung tritt im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum auf. Diese Kopplungen entsprechen denen des Aminosilans Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub>.<sup>[7]</sup>

Die chemischen Verschiebungen der Signale der Amidogruppe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** und **2** sind gegenüber denen der entsprechenden Aminosilane leicht verschoben (Tabelle 1). Am stärksten tritt dies bei **1** auf, indem die Signale der *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome in Richtung Tieffeld um bis zu 8 ppm verschoben sind. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum befindet sich das Signal von **1** bei 39.2 ppm und von **2** bei 17.1 ppm, was einer deutlichen Tieffeldverschiebung gegenüber den Aminosilanen Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> (-11.2 ppm und -30.1 ppm) entspricht.<sup>[7]</sup>

Tabelle 1: Übersicht charakteristischer NMR-Daten von **1** und **2** im Vergleich zu den entsprechenden Aminosilanen [ppm].

Verb.	<sup>13</sup> C ( <i>i</i> -NPh)	<sup>13</sup> C ( <i>o</i> -NPh)	<sup>13</sup> C ( <i>m</i> -NPh)	<sup>13</sup> C ( <i>p</i> -NPh)	<sup>13</sup> C (SiMe <sub>2</sub> )	<sup>29</sup> Si
<b>1</b> [Mo <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NHPh) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ]	146.59	125.16	128.68	123.00	3.52	39.2
<b>2</b> [Mo <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(NHPh) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ]	145.80	117.40	127.72	119.13		17.1
Me <sub>2</sub> Si(NHPh) <sub>2</sub> <sup>[7]</sup>	146.7	117.2	129.6	119.0	-1.3	-11.2
Ph <sub>2</sub> Si(NHPh) <sub>2</sub>	145.78	117.38	129.12	119.11		-30.1 <sup>[38]</sup>

Von **1** und **2** lassen sich aus einer Toluol/*n*-Heptanlösung der Produkte hellgelbe, fast farblose Einkristalle herstellen. **1** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. **2** kristallisiert mit zwei Toluolmolekülen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . In Abbildung 7 sind die Molekülstrukturen von **1** und **2** im Kristall dargestellt. Die Kristallstrukturen zeigen eine Mo<sub>2</sub>-Einheit, die von drei  $\mu_2\kappa^2$ -(*N,N'*)-Silylamidoliganden überkappend koordiniert wird. Die Stickstoffatome der Liganden sind ekliptisch, also

deckungsgleich, zueinander ausgerichtet und annähernd trigonal-planar in N-Mo-N'-Winkeln von  $116.4(2) - 120.2(2)$  um ein Molybdänatom angeordnet. Die Stickstoffatome bilden  $\{N,N',N''\}$ -Ebenen um die Molybdänatome aus, zwischen denen die Molybdänatome lokalisiert sind und in **1** ca. 26.8 pm und in **2** ca. 25.7 pm davon abstehen.

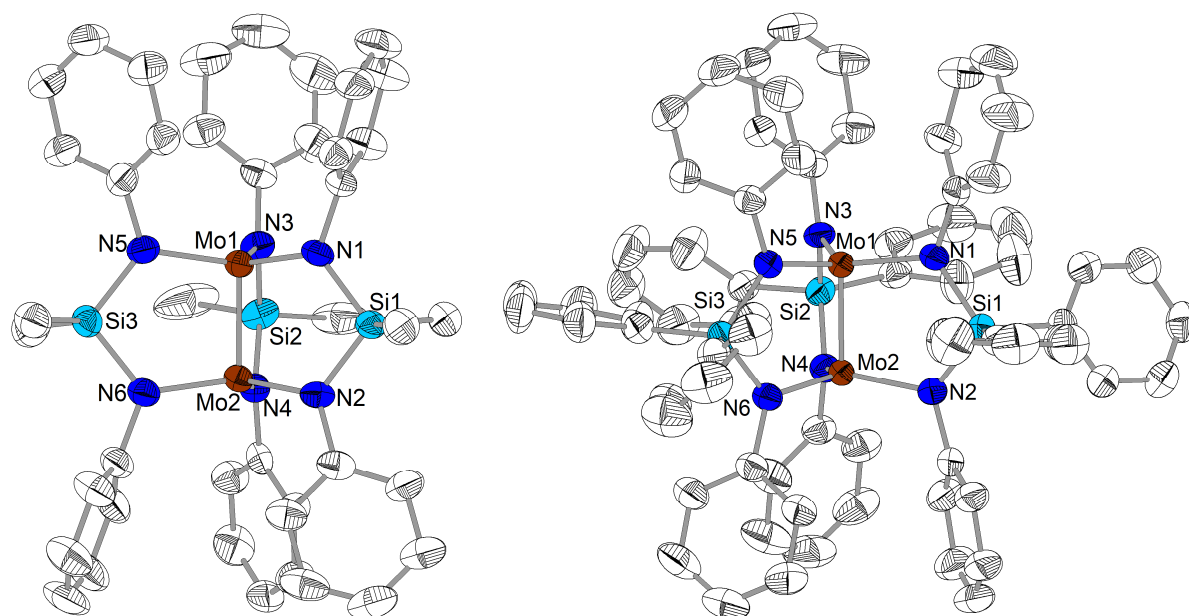


Abbildung 7: Molekülstrukturen von  $[Mo_2\{Me_2Si(NPh)_2\}_3]$  (**1**) (links) und  $[Mo_2\{Ph_2Si(NPh)_2\}_3] \cdot 2Tol$  (**2**) (rechts) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Molybdänatome haben in **1** einen Abstand von 219.63(6) pm und in **2** 219.43(4) pm zueinander. Das entspricht einer typischen  $Mo \equiv Mo$ -Dreifachbindung. Da die Stickstoffatome eines Silylamidoliganden zueinander einen Abstand von ca. 270 pm besitzen, befinden sich die Molybdänatome zwischen den  $\{N,N',N''\}$ -Ebenen.

Die Mo-N-Bindungslängen betragen in **1** 196.7(4) – 199.5(4) und in **2** 197.8(3) – 199.9(3) pm. Die Parameter der  $Mo \equiv Mo$ - und Mo-N-Bindung sind für Molybdän(III)-amide wie  $[Mo_2(NMe_2)_6]^{[59]}$  und  $[Mo_2(NEt_2)_6]^{[58]}$  typisch. Während in diesen Amiden eine gestaffelte Anordnung der Liganden vorliegt, koordinieren die Silylamidoliganden in **1** und **2** ekliptisch an der  $Mo_2$ -Einheit. Der Literatur ist zu entnehmen, dass diese ekliptische Anordnung meist auftritt, wenn voluminöse Liganden verwendet werden. Außerdem ist beschrieben, dass sich in  $Mo_2^{6+}$ -Einheiten meist ein Mo-Mo-X-Winkel (X = Ligand) von  $100 - 105^\circ$  einstellt.<sup>[54]</sup> In **1** und **2** betragen die Mo-Mo-N  $97.2(2) - 98.1(2)^\circ$  und sind bereits geringer als in den meisten Literaturverbindungen. Würde nun noch eine gestaffelte Anordnung wie in  $[Mo_2(NMe_2)_6]^{[59]}$  und  $[Mo_2(NEt_2)_6]^{[58]}$  vorliegen, wäre der Mo-Mo-N-Winkel noch kleiner.

Vergleichbare Werte für den Mo≡Mo-Abstand lassen sich in [Mo<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (221.4 pm),<sup>[59]</sup> [Mo<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (222.8 pm)<sup>[58]</sup> und [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (217.8 pm)<sup>[50]</sup> finden und Beispiele des Mo-N-Abstands sind [Mo<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (198 pm),<sup>[59]</sup> [Mo<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (197.1 pm)<sup>[58]</sup> und [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (197.7 – 198.8 pm).<sup>[50]</sup>

Die Stickstoffatome werden annähernd trigonal-planar von Bindungspartnern umgeben. Das lässt sich beispielsweise an Si-N-Mo-Winkeln von 118.6(2) – 120.8(2)° in **1** ausmachen und entspricht formal einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Stickstoffatoms.<sup>[60]</sup> Vermutlich resultiert daraus ein leicht ionischer Charakter der Mo-N-Bindung. Üblicherweise würde durch das freie Elektronenpaar eine pseudo-tetraedrische Koordination erwartet werden.

Laut theoretischen Rechnungen von COTTON sind an den Mo-N-Bindungen die d<sub>xy</sub> und d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbitale der Molybdänatome beteiligt. Sie bilden π-Bindungen zu den Stickstoffatomen, welche so ausgerichtet sind, dass die π-Donation der Liganden den größten Anteil an der σπ-Bindung ausmacht.<sup>[54]</sup>

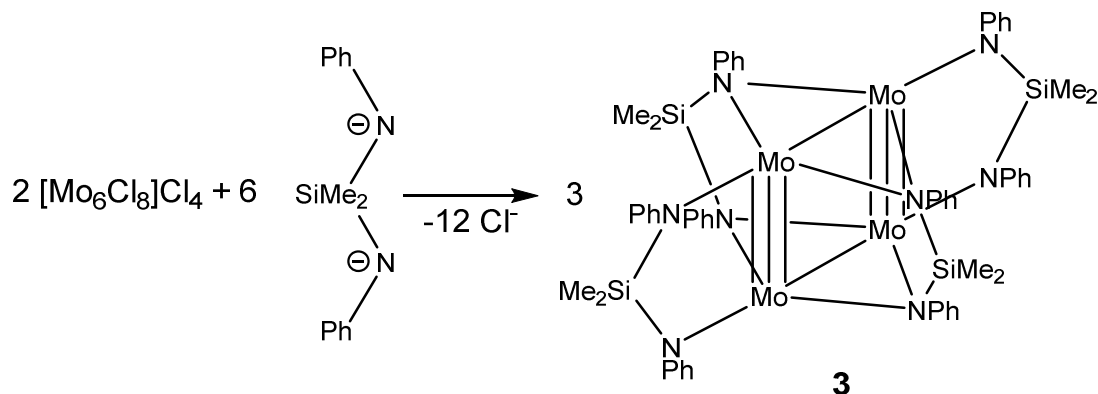
Die Verbindungen **1** und **2** ordnen sich in die Kategorie von Komplexen ein, in denen zwei dreiwertige Metalle von drei difunktionellen Silylamidoliganden koordiniert werden und ein Metall : Silylamidoligand-Verhältnis von 2 : 3 auftritt. Bisher ist [Bi<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] das einzig bekannte Beispiel in dieser Zusammensetzung. Im Gegensatz zu **1** und **2** werden die Bismutatome in dieser Verbindung jeweils durch einen Silylamidoliganden chelatisiert und durch einen μ<sub>2</sub>-Liganden miteinander verbrückt.<sup>[33]</sup>

## 2.2 Umsetzung von Molybdän(II)-chlorid mit Li<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}

Im Gegensatz zur einkernigen Verbindung [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] handelt es sich bei Molybdän(II)-chlorid um den sechskernigen Komplex [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub>, in der die Molybdänatome oktaedrisch zueinander angeordnet sind durch Mo-Mo-Bindungen verbunden sind. Daraus resultiert die Frage, ob diese oktaedrische Anordnung der Molybdänatome in Komplexen mit Silylamidoliganden erhalten bleibt und wie die Koordination der Silylamidoliganden erfolgt. Bei der Umsetzung von Molybdän(II)-chlorid mit Li<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>} wird ein Komplex erwartet, der je nach Sättigung der Koordinationssphäre des Metallatoms einkernig, zweikernig oder größer sein kann.

Werden zu einer Molybdän(II)-chlorid-Suspension in THF difunktionelle Lithiumsilylamide gegeben, verfärbt sich die Lösung bei -78 °C dunkelgelb und bei Raumtemperatur ist kein Feststoff mehr sichtbar. Nach Abdestillieren von THF im Vakuum und Zugabe von Toluol fällt Lithiumchlorid in quantitativer Menge aus. Aus einer Toluol/*n*-Heptanlösung lassen sich

dunkelbraune bis fast schwarze Einkristalle mit der Zusammensetzung  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]\cdot\text{Tol}$  (**3a**) herstellen. Nach mehreren Monaten entstehen neue, dunkelbraune bis schwarze Kristalle, die aus  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (**3**) bestehen. In Schema 5 ist die Reaktionsgleichung zur Herstellung von **3** angegeben.



Schema 5: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (**3**).

Das  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **3** beinhaltet zwei Sätze von Signalen mit gleichen Intensitätsverhältnissen, die den Silylamidoliganden zuzuordnen sind. Einer davon hat im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen, wie der Ligand in **1**. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **3** gibt es, wie in **1**, ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 39.2 ppm. Das deutet auf ähnliche Koordinationseigenschaften eines Silylamidoliganden hin. Ein zweites Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **3** ist dazu tieffeldverschoben mit einer chemischen Verschiebung von -11.2 ppm. Die NMR-Spektren deuten auf chemisch verschiedene Silylamidoliganden hin. In einem  $\text{Mo}_4^{8+}$ -Komplex ist diese Möglichkeit durch zwei endständige und zwei verbrückende Liganden gegeben. In diesem Fall können die Molybdänatome entweder als zwei  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Einheiten mit  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindungen und verbrückenden Silylamidoliganden vorliegen oder mit  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindungen und  $\text{Mo}-\text{Mo}$ -Einfachbindungen zur zweiten Einheit, die zusätzlich durch verbrückende Liganden miteinander verknüpft sind (Abbildung 9).

Tabelle 2: Vergleich von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten von **3** mit **1** [ppm].

	Verb.	$^{13}\text{C}$ ( <i>i</i> -NPh)	$^{13}\text{C}$ ( <i>o</i> -NPh)	$^{13}\text{C}$ ( <i>m</i> -NPh)	$^{13}\text{C}$ ( <i>p</i> -NPh)	$^{29}\text{Si}$
$\mu_2$ -NPh	$\text{Mo}_4^{8+}$ ( <b>3</b> )	146.57	125.14	128.65	122.97	39.2
$\mu_4$ -NPh	$\text{Mo}_4^{8+}$ ( <b>3</b> )	146.19	116.77	129.16	118.55	-11.2
$\mu_2$ -NPh	$\text{Mo}_2^{6+}$ ( <b>1</b> )	146.59	125.16	128.68	123.00	39.2

Verbindung **3** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle sind zwei kristallografisch unabhängige Mo<sub>4</sub>-Einheiten enthalten, die jeweils Inversionssymmetrie besitzen. Sie unterscheiden sich zueinander minimal in ihren Bindungslängen und -winkeln und besitzen eine unterschiedliche Ausrichtung der Phenylgruppen. In Abbildung 8 ist die Molekülstruktur einer Mo<sub>4</sub>-Einheit dargestellt.

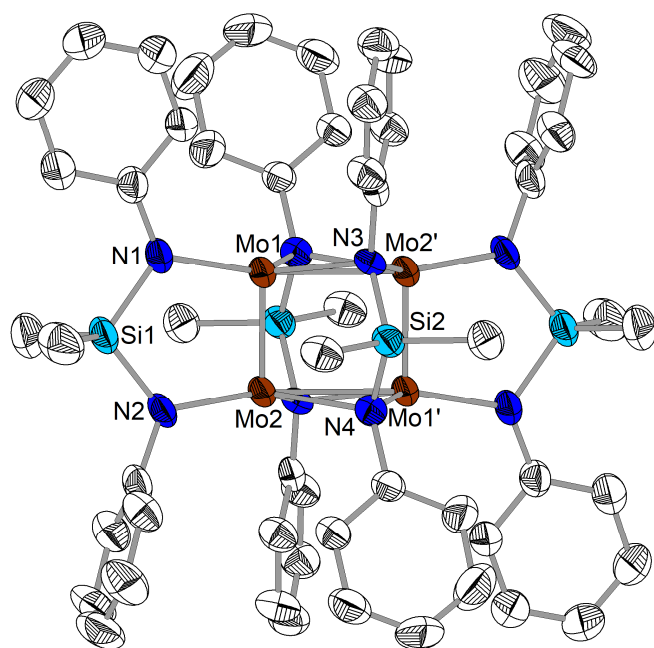


Abbildung 8: Molekülstruktur von [Mo<sub>4</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>4</sub> (**3**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = -x, 1-y, 2-z.

In der Molekülstruktur von **3** sind vier Molybdänatome nahezu rechteckig in einer Ebene angeordnet und von vier Silylamidoliganden koordiniert. Die Mo-Mo'-Mo''-Winkel betragen 88.9(1) und 91.1(1)°. Die Molybdänatome haben einen Mo··Mo-Abstand von 218.08(5) – 218.14(5) pm an den kurzen Kanten des Rechtecks und einen Mo··Mo-Abstand von 279.48(5) – 281.28(5) pm an den langen Kanten zueinander. Das entspricht zwei Mo≡Mo-Dreifach-Bindungen, die aus  $\sigma^2\pi^4$ -Bindungsorbitalen gebildet werden, und zwei Mo-Mo-Einfachbindungen, die aus  $\sigma^2$ -Bindungsorbitalen hervorgehen.<sup>[61]</sup> Zwei der Liganden koordinieren  $\mu_2$ -verbrückend entlang der Dreifachbindungen in der Ebene der Molybdänatome und zwei der Liganden überkappen die Ebene beidseitig  $\mu_4\kappa^4$ -(N,N'). Jedes Stickstoffatom verbrückt dabei eine Mo-Mo-Einfachbindung.

In der Literatur sind mit [Mo<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[62,63]</sup> und [Mo<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>{P(OMe)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub><sup>[64]</sup> lediglich zwei Mo<sub>4</sub><sup>8+</sup>-Systeme bekannt, in denen ein ähnlicher Komplexaufbau vorliegt und die gleichen

Mo··Mo-Abstände vorliegen (Tabelle 3). Verglichen mit **3** wird in diesen beiden Verbindungen die Position des  $\mu_4$ -verbrückenden Silylamidoliganden durch vier Chloroliganden eingenommen. Die Position der  $\mu_2$ -kantenverbrückenden Silylamidoliganden an der Molybdän-Ebene aus **3** wird in beiden Literaturbeispielen durch vier Liganden kompensiert. An jedem Molybdänatom koordiniert jeweils ein terminaler Chloro- und ein Phosphanligand.

Tabelle 3: Vergleich der Mo≡Mo-, Mo-Mo- und Mo-N-Abstände von **3** mit **1** und **2**, sowie Mo<sub>4</sub><sup>8+</sup>-Komplexen aus der Literatur.

	Mo <sub>4</sub> <sup>8+</sup> ( <b>3</b> )	Mo <sub>2</sub> <sup>6+</sup> ( <b>1</b> , <b>2</b> )	[Mo <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>[63]</sup> und [Mo <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> {P(OMe) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>[64]</sup>
<i>d</i> (Mo≡Mo)	218.08(5) – 218.14(5)	219.43(4) – 219.63(6)	221.0 – 222.6
<i>d</i> (Mo-Mo)	279.48(5) – 281.28(5)		287.8 – 289.7
<i>d</i> (Mo-N)	200.6(3) – 204.9(3)	196.7(4) – 199.9(3)	
<i>d</i> (Mo- $\mu_2$ N)	214.4(3) – 217.8(3)		

Die Mo-N-Bindungsabstände der  $\mu_2$ -kantenverbrückenden Silylamidoliganden betragen in **3** 200.6(3) – 204.9(3) pm und decken sich mit denen von **1** und **2** (196.7(4) – 199.9(3) pm). Im Vergleich zum bekannten Molybdän(II)-silylamidokomplex [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] sind die Mo-N-Bindungen in **3** um ca. 5 – 8 pm länger (195.8 – 196.7 pm)<sup>[50]</sup>, was möglicherweise durch die höhere Anzahl an koordinierenden N-Atomen an einem der Molybdänatome in **3** gegenüber [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] begründet werden kann. Die Mo-N-Bindungsabstände der  $\mu_4$ -verbrückenden Liganden sind 213.3(3) – 218.8(4) pm und durch die flächenüberlappende Koordination gegenüber den  $\mu_2$ -Liganden länger. Dieser Bindungsabstand ist unter anderem für  $\mu_2$ -Benzamidinliganden an Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Einheiten typisch. Beispiele aus der Literatur sind die Isomere von [Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (*cis* 218.6 – 220.1 pm, *trans* 215.9 – 216.4 pm).<sup>[56]</sup> Analog zu **1** und **2** werden die Stickstoffatome der  $\mu_2$ -verbrückenden Liganden trigonal-planar koordiniert, was in **3** auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung dieser N-Atome hindeutet. Die Stickstoffatome der  $\mu_4$ -verbrückenden Silylamidoliganden werden verzerrt tetraedisch koordiniert und geben einen Hinweis auf eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung. Die Mo-N-Mo-Winkel betragen bei den  $\mu_4$ -Liganden 80.6(2) – 82.1(1)°, die Mo-N-C-Winkel 107.8(2) – 116.1(3)°, Mo-N-Si 108.2(2) – 117.2(2)° und die Si-N-C-Winkel 119.2(3) – 122.6(3)°.

In der Kristallstruktur von **3** zeigt sich, dass die Mo<sub>4</sub><sup>8+</sup>-Einheit durch die Mo≡Mo-Dreifachbindung strukturell wie eine Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Einheit aufgebaut ist, da die Metall-Metall-Bindungslängen und die Mo-N-Abstände in **1-3** ähnlich sind (Tabelle 3). Die in **3** auftretenden Mo- $\mu_2$ N-Bindungen sind etwas länger, da zwei Molybdänatome überlappend koordiniert werden.



Verglichen mit **3** handelt es sich bei dem bekannten Komplex  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  formal um eine Vorstufe zur Bildung des vierkernigen Komplexes „ $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_4]$ “. COTTON beschreibt diese Reaktion zur Bildung von vierkernigen Verbindungen formal als eine [2+2]-Cycloaddition (Abbildung 9), bei der sich zunächst zwei  $\text{Mo}_2$ -Einheiten bilden, die anschließend interagieren und eine Zwischenstufe mit verbrückenden Liganden bilden. Letztlich kann die [2+2]-Cycloaddition unter Entstehung der Mo-Mo-Einfach- und  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindungen ablaufen.<sup>[54,61,64]</sup>

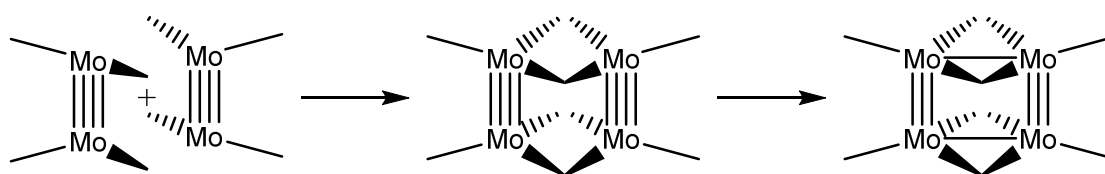


Abbildung 9: Formale [2+2]-Cycloaddition von zwei Molybdän-Molybdän-Vierfachbindungen zur Bildung von vierkernigen Molybdänkomplexen.

In **3** wechselwirken zwei  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Einheiten miteinander. COTTONS theoretischen Berechnungen zufolge ist das energetisch höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) das  $\delta$ -Bindungsbonding-Orbital und das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ist das  $\delta^*$ -Bindungsbonding-Orbital. Diese Orbitale wechselwirken in vierkernigen Molybdänkomplexen und führen jeweils zu positiven und negativen Überlappungen. Dadurch entstehen zwei bindende ( $\delta+\delta$ )- und ( $\delta^*+\delta^*$ )- und zwei antibindende ( $\delta-\delta$ )- und ( $\delta^*-\delta^*$ )- Molekülorbitale.<sup>[61]</sup> In Abbildung 10 ist dieser Zusammenhang schematisch an den beteiligten Molekülorbitale dargestellt.

Der in Abbildung 10 gezeigte Fall **a**) bezieht sich auf Komplexe, wie  $\text{cis}-[\text{Mo}_2(\text{DaniF})_2(\mu\text{-X})_4]$  mit ( $\text{DaniF} = N,N'$ -di-*p*-anisylformamidinat und  $\text{X} = \text{Cl}^{[65]}, \text{Br}^{[61]}, \text{I}^{[66]}$ ), in denen zwei  $[\text{Mo}_2]\cdots[\text{Mo}_2]$ -Einheiten durch Halogenatome verknüpft sind. In **a**) ist die energetische Aufspaltung der bindenden und antibindenden  $\delta$  und  $\delta^*$ -Molekülorbitale klein, sodass die Elektronen formal einem bindenden ( $\delta+\delta$ ) und einem antibindenden ( $\delta-\delta$ )-Molekülorbital (HOMO) zugeordnet werden können. Dadurch entstehen keine Mo-Mo-Einfachbindungen, sondern die Vierfachbindung bleibt bestehen. Das zeigt sich anhand der Bindungsabstände in den Komplexen. Die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Abstände betragen ca. 211.8 pm und die  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Abstände sind mit durchschnittlich 374 pm sehr groß.<sup>[61]</sup>

Koordinieren in vierkernigen Komplexen stärkere  $\pi$ -Donor-Liganden als Halogenide, liegen die bindenden Überlappungen der ( $\delta^*+\delta^*$ )-Orbitale (HOMO) energetisch günstiger als die antibindenden der ( $\delta-\delta$ )-Orbitale (LUMO). Dadurch entstehen zwei  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifach- und zwei Mo-Mo- $\sigma$ -Einfachbindungen. In dem in Abbildung 10 gezeigten Fall **b**) ist dieses Szenario

dargestellt und beschreibt die in der Literatur bekannten Komplexe  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_8(\text{PEt}_3)_4]^{[62,63,61]}$  und  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_8\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]^{[64]}$ . Allerdings würden nach diesem Schema zwei energetisch unterschiedliche Mo-Mo-Einfachbindungen entstehen. Den theoretischen Berechnungen von COTTON zufolge sind die beteiligten Elektronen vom HOMO und vom zweithöchsten besetzten Molekülorbital (HOMO-1) aber über alle vier Molybdänatome delokalisiert, sodass dieser Effekt experimentell nicht nachzuvollziehen ist.<sup>[61]</sup> Diese Betrachtung lässt sich analog auf **3** anwenden. Der Unterschied ist, dass die Literaturverbindungen an jedem Metallatom einen zusätzlichen Liganden tragen.

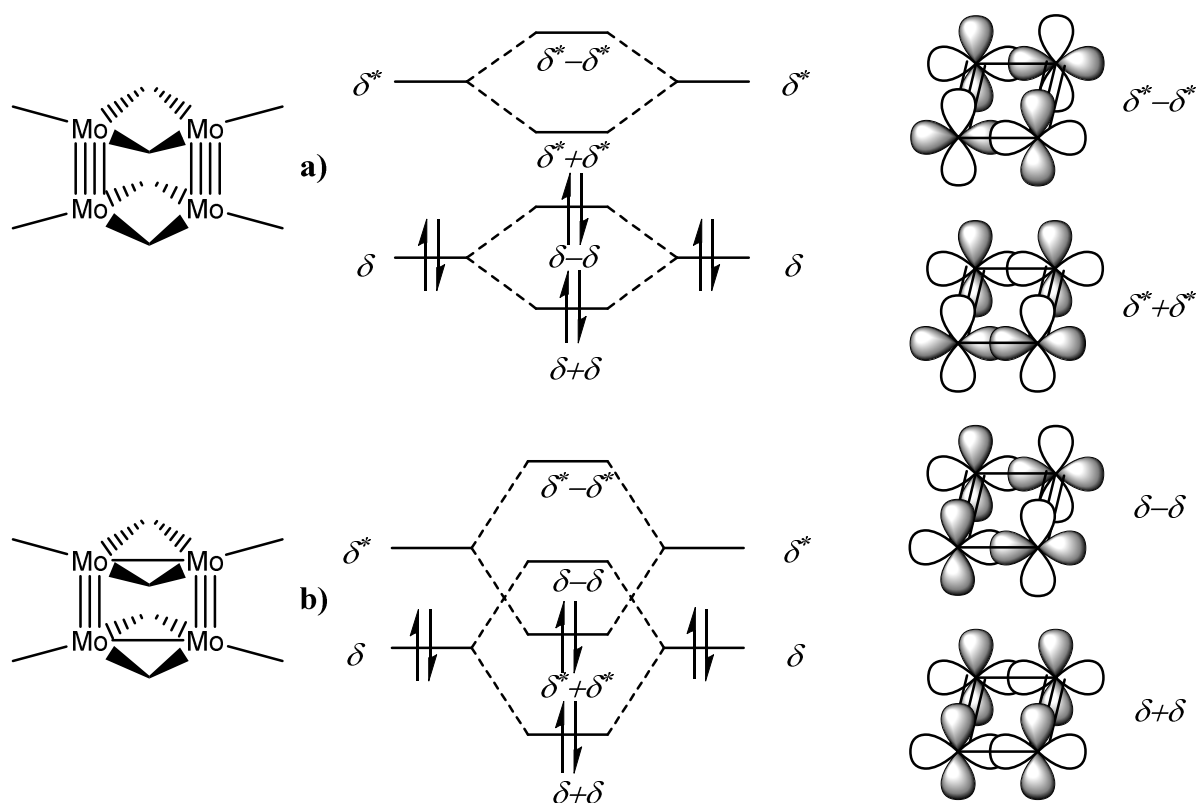


Abbildung 10: Ausschnitt des MO-Diagramms für vierkernige Mo(II)-Komplexe nach Cotton<sup>[61]</sup>. **a)** mit geringer Wechselwirkung der  $\delta$ -Orbitale und ausschließlich  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindungen, **b)** mit stärkerer Wechselwirkung der  $\delta$ -Orbitale unter Bildung von  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifach und  $\text{Mo-Mo}$ -Einfachbindungen, wie in **3**.

Nach dieser Betrachtung wäre es denkbar, dass sich Molybdän(II)-silylamidokomplexe, wie der bekannte Komplex  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[50]}$  die freie Koordinationsstellen besitzen, mit starken  $\pi$ -Akzeptor-Liganden umsetzen lassen, um zu einem ähnlichen vierkernigen Komplex wie **3** zu gelangen.

Eine Reaktion von  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  mit  $\text{Li}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  führt nicht wie erwartet zu einem  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Komplex, sondern zu  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]\cdot\text{Tol}$  (**2**). Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Umsetzung mit  $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  und einer Aufarbeitung in Benzol. Es entsteht nicht der  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Komplex, sondern farbloses  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  (**1a**). Eine mögliche Ursache dafür könnte eine sehr leichte Oxidierbarkeit des vierkernigen Molybdänkomplexes sein, da bereits eine  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung besteht. Als Oxidationsmittel könnten geringste Spuren von Sauerstoff wirken.

Die bisher beschriebenen Komplexen **1** und **2** bestehen aus  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Einheiten und bei **3** handelt es sich um einen  $\text{Mo}_4^{8+}$ -Komplex. In **1-3** treten zwischen den Molybdänatomen Dreifachbindungen auf und in **3** gibt es zusätzlich Mo-Mo-Einfachbindungen. Diese Verbindungen lassen sich hinsichtlich des  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ - zum gemittelten Mo-N-Abstand in einem Diagramm einordnen (Abbildung 11). Bisher ist ersichtlich, dass die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Abstände der Dreifachbindung von **1-3** nahezu gleich sind und die Mo-N-Bindungslängen bei den  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Komplexen nur geringfügig kürzer sind als beim  $\text{Mo}_4^{8+}$ -Komplex. Darüber hinaus gliedern sich **1-3** in die Häufigkeitsverteilung von Verbindungen aus der Literatur als Beispiele für Komplexe mit  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifach- und Mo-Mo-Einfachbindungen ein.

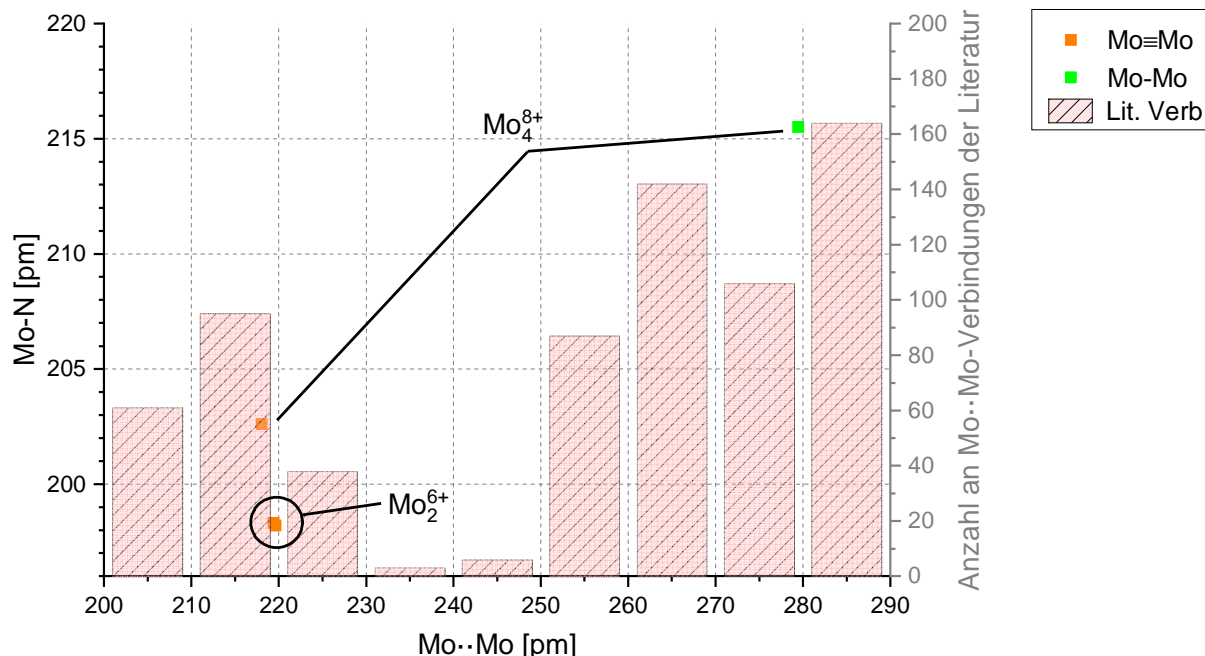


Abbildung 11: Übersicht zur Einordnung von **1-3** hinsichtlich des  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Abstands zum Mo-N-Abstand im Hinblick einer Häufigkeitsverteilung des  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Intervalls von literaturbekannten Komplexen im Bereich von 200 – 290 pm mit dem Fragment  $[\text{Mo}_2\text{L}_4]$  ( $\text{L} = \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}$ ;  $\text{R} = \text{C}, \text{Si}$ ) aus der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21).

Analog zu Molybdän(II)- und Molybdän(III)-chlorid lässt sich auch  $\text{MoO}_2\text{Cl}$  mit Lithiumsilylamiden umsetzen. Aus einkristallstrukturanalytischen Untersuchungen wird deutlich, dass dabei die Verbindungen  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Li}(\text{THF})_{5/3}]_3$   $[\text{Mo}_4\{\text{O}\}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4] \cdot 3\text{THF}$  und  $[\text{Li}_6(\text{THF})_6\text{Cl}_2][\text{Mo}_4\{\text{O}\}_8\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  entstehen können. Die Produkte, auf die allerdings nicht weiter eingegangen wird, bestehen aus anionischen, vierkernigen Molybdänoxokomplexen, die zwei  $\text{Mo}_2^{10+}$ -Einheiten enthalten, welche jeweils chelatisierend von zwei Silylamidoliganden koordiniert werden. Die  $\text{Mo}_2$ -Einheiten werden durch Lithiumionen miteinander verbrückt und es liegt ein Metall : Ligand-Verhältnis von 1 : 1 vor.



### 3. Ergebnisteil II: Reaktionsverhalten von Molybdän(II)-acetat gegenüber di- und trifunktionellen Lithiumsilylamiden

#### 3.1 Koordinationsverhalten von difunktionellen Silylamiden des Typs $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) in Molybdänkomplexen

In Ergebnisteil I wurde festgestellt, dass sich Molybdän(II)-chlorid mit  $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  umsetzen lässt und daraus der vierkernige Komplex  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  entsteht. In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluss die Abgangsgruppe aus „ $\text{MoX}_2$ “ auf das Reaktionsverhalten mit Silylamidoliganden hat. Dazu wird Molybdän(II)-acetat mit verschiedenen Silylamiden des Typs  $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) zur Reaktion gebracht. Weiterhin besteht die Frage, ob die im Molybdän(II)-acetat bestehende  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindung in den Produkten erhalten bleibt. Molybdänamidinatkomplexe lassen sich aus Molybdän(II)-acetat und einem Lithiumamidinat herstellen. Dadurch werden zwei Acetatliganden durch zwei Amidinatliganden unter Erhaltung der  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung substituiert. Daher ist davon auszugehen, dass die Metall-Metall-Vierfachbindung auch bei Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit Lithiumsilylamiden erhalten bleibt.<sup>[55,56]</sup>

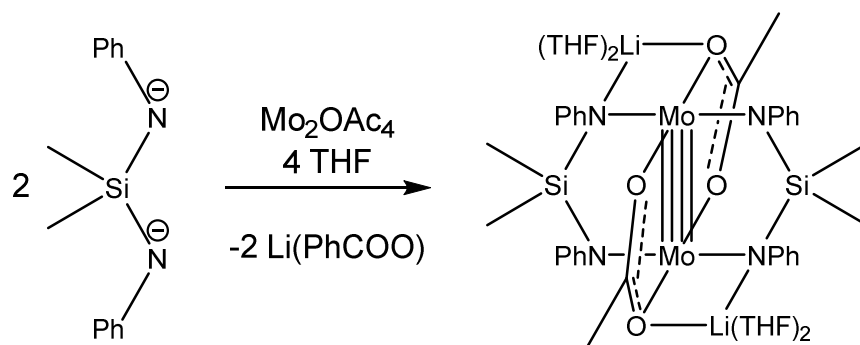
In der Literatur sind einige Beispiele zur Umsetzung von Lithiumamiden mit Metallcarboxylaten wie beispielsweise Lithiumbis(trimethylsilyl)benzamidin mit Molybdän(II)-acetat bekannt. Dabei werden jeweils zwei Acetat- durch Bis(trimethylsilyl)benzamidinliganden ausgetauscht. Eine vollständige Substitution oder Abspaltung von Acetatliganden ist in diesen Beispielen nicht bekannt.<sup>[55,56]</sup> Über das Reaktionsverhalten von Metallcarboxylaten gegenüber Lithiumsilylamiden ist lediglich aus vorangegangenen Arbeiten bekannt, dass sich Kupfer(I)-benzoate problemlos mit Lithiumsilylamiden wie  $\text{Li}_3\{\text{MesSi}(\text{NPh})_3\}$  zu  $[\text{Cu}_9\{\text{MesSi}(\text{NPh})_3\}_2\{\text{PhCOO}\}_3]$  umsetzen lassen.<sup>[67]</sup> Die Reaktion von Lithiumamiden mit Metallcarboxylaten ist bereits länger bekannt.<sup>[55,56][68]</sup>

Unter der Annahme, dass die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindung erhalten bleibt, sind zweikernige Verbindungen zu erwarten, in denen die Acetatliganden vollständig durch  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}^{2-}$ -Liganden ersetzt werden. Dann würden Komplexe, wie  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]^{50}$  oder  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (**3**) resultieren. Falls die Acetatliganden nicht vollständig abgespalten werden können, sind zweikernige, anionische Komplexe mit jeweils zwei Acetat- und zwei Silylamidoliganden des Typs  $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) mit

Lithiumgegenionen, wahrscheinlich. Welche Art von Molybdänsilylamid entsteht, ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Zum einen ist entscheidend, welcher dieser möglichen Komplexe energetisch stabiler ist. Zum anderen kann die thermodynamisch begünstigte Bildung von Lithiumacetat dazu führen, dass alle Acetatliganden aus dem Molybdänkomplex entfernt werden. Mögliche Einflussgrößen sind der Energiegehalt der Mo-O-Bindungen gegenüber der Li-O-Bindung, der sterische Anspruch der Acetatliganden und die Frage welches Ligandenfeld um die Molybdänatome energetisch begünstigt ist.

Wird eine Suspension von Molybdän(II)-acetat in THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem Silylamid des Typs  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) umgesetzt, entsteht sofort eine rote Lösung, die nach vollständiger Zugabe äußerst farbintensiv wird. Je nach verwendetem Silylamid erhält man meist dunkelgelbbraune oder dunkelrote Reaktionslösungen.

Das Silylamid  $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  reagiert mit Molybdän(II)-acetat in THF zu einer intensiv dunkelrot gefärbten Lösung, aus der beim Erwärmen auf Raumtemperatur ein grünlicher Feststoff ausfällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Zugabe von Toluol sowie Filtration entstehen aus der Lösung dunkelrote Kristalle. Bei diesen handelt es sich um *trans*- $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Tol}$  (**4**). Die Reaktionsgleichung zur Synthese von **4** ist in Schema 6 angegeben.



Schema 6: Reaktionsgleichung zur Synthese von *trans*- $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Tol}$  (**4**).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **4** zeigen Signale von THF, Toluol und weitere, die typisch für den Silylamido- und Acetatliganden sind (Tabelle 4). Es lässt sich ein THF : Toluol : Silylamidoligand-Verhältnis von 4 : 1 : 2 ermitteln. Außerdem kann im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 2.10 ppm festgestellt werden, was auf kovalent gebundene Lithiumionen hindeutet. Im IR-Spektrum lassen sich neben allen Schwingungsbanden des Silylamidoliganden zusätzlich die  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  und  $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$  Valenzschwingungsbanden des Acetatliganden bei

1585 cm<sup>-1</sup> und 1427 cm<sup>-1</sup> ermitteln. Die Differenz der Wellenzahlen beider Schwingungsbanden von 158 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für  $\mu_2$ -Carboxylatliganden und deutet auf eine verbrückende Koordination hin.<sup>[69]</sup>

Tabelle 4: Übersicht der NMR-Daten von **4** [ppm].

	<i>i</i> -NPh	<i>o</i> -NPh	<i>m</i> -NPh	<i>p</i> -NPh	SiMe <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO	Li
<sup>1</sup> H		6.83 – 6.79	7.01 – 6.96	6.59 – 6.54	0.35	2.59	
<sup>13</sup> C	149.13	118.27	130.33	119.11	2.21	182.70, 26.65	
<sup>29</sup> Si					-10.7		
<sup>7</sup> Li							2.10

**4** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Toluolmolekül pro Elementarzelle. Dieses Toluolmolekül befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist fehlgeordnet. In der Molekülstruktur von **4** liegt eine Inversionssymmetrie vor. Das Inversionszentrum befindet sich zwischen den Molybdänatomen. Die zwei Molybdänatome werden von zwei Acetat- und zwei Silylamidoliganden verbrückend koordiniert, wobei die Donoratome ekliptisch zueinander angeordnet sind. Jedes Molybdänatom wird quasi quadratisch-planar von den Liganden umgeben. In dieser Ebene stehen die Acetat- und Silylamidoliganden *trans*-ständig zueinander. Dadurch entsteht der zweifach negativ geladene Komplex [Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sup>2-</sup>. Die Ladungen werden durch zwei Lithiumatome ausgeglichen, die jeweils von einem Stickstoffatom eines Silylamido- und von einem Sauerstoffatom eines Acetatliganden sowie zwei THF-Molekülen tetraedrisch koordiniert werden. In Abbildung 12 ist die Molekülstruktur von **4** im Kristall dargestellt.

Der Metall-Metall Abstand beträgt in **4** 208.45(5) pm und ist gegenüber **1-3** um ca. 10 pm kürzer. Das entspricht einer Mo≡Mo-Vierfachbindung bestehend aus einer  $\sigma$ -, zwei  $\pi$ - und einer  $\delta$ -Bindung, welche gegenüber Dreifachbindungen eine zusätzliche Bindungsverkürzung bewirkt. Der Literatur lassen sich ähnliche Molybdän-Molybdän-Abstände für Vierfachbindungen entnehmen (Tabelle 5), z.B. [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (210 pm),<sup>[70]</sup> [Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>4</sub>] (210.0 pm),<sup>[71]</sup> [Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (*cis* 212.4 pm, *trans* 206.9 pm)<sup>[56]</sup> und *trans*-[Mo<sub>2</sub>{O<sub>2</sub>CPh}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (208.3 pm)<sup>[55]</sup>. Lediglich zu [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}] (217.8 pm)<sup>[50]</sup> ist eine Abweichung festzustellen. In dieser Verbindung werden die Molybdänatome von lediglich zwei Silylamidoliganden mit voluminösen Amidogruppen koordiniert, die dazu führen, dass an jedem Molybdänatom zwei Koordinationsstellen unbesetzt bleiben. Möglicherweise bewirken die voluminösen Amidogruppen der Liganden eine Streckung der Mo≡Mo-Bindung durch Ligand-Ligand-Abstoßungen und damit die



Abweichung gegenüber **4**. Verglichen mit  $[\text{Mo}_2\{\text{C}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[72]}$  und  $[\text{Mo}_2\{\text{PhB}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[73]}$  aus der Literatur wäre für  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  eine deutlich kürzere  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung und eine längere  $\text{Mo-N}$ -Bindung erwartet worden.

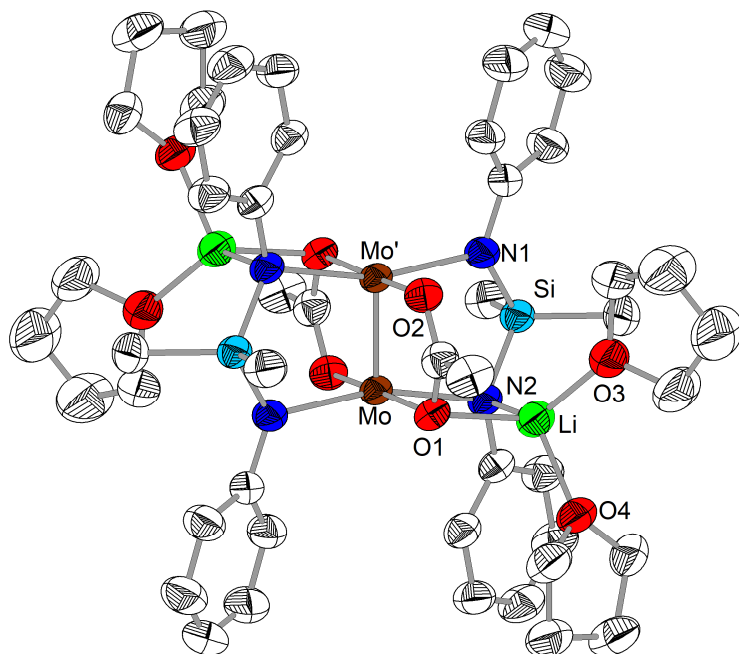


Abbildung 12: Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]\cdot\text{Tol}$  (**4**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator: ' = 1-x, 1-y, 2-z.

Die Mo-O-Abstände betragen 213.8(2) pm und entsprechen denen von typischen  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Komplexen wie  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  (210 pm)<sup>[70]</sup>,  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]$  (210 pm)<sup>[71]</sup>,  $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{PhC}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_3\}_2]$  (*trans* 212 pm, *cis* 211 pm)<sup>[56]</sup> und *trans*- $[\text{Mo}_2\{\text{O}_2\text{CPh}\}_2\{\text{PhC}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_3\}_2]$  (212 pm).<sup>[55]</sup> Die Mo-Mo'-O-Winkel betragen 91.5(1) – 92.1(1)° und der O-Mo-O'-Winkel beträgt 174.4(1)°. Das entspricht typischen Literaturwerten<sup>[56,55]</sup> und zeigt, dass die Sauerstoffatome der beiden Acetatliganden ein Molybdänatom nahezu linear koordinieren. Die Koordination der Silylamidoliganden hingegen kann nicht linear erfolgen, da die Stickstoffatome zueinander mit ca. 270 pm einen größeren Abstand aufweisen als die Sauerstoffatome eines Acetatliganden mit ca. 220 pm. Das zeigt sich am N-Mo-N'-Winkel von 162.9(1)° und an den Mo'-Mo-N-Winkeln von 97.4(1) – 99.6(1)°.

Durch die koordinierenden N- und O-Atome lässt sich eine gemittelte Ebene berechnen, zu der jedes Mo-Atom einen Abstand von ca. 19.4 pm besitzt. Verglichen mit *trans*- $[\text{Mo}_2\{\text{O}_2\text{CPh}\}_2\{\text{PhC}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_3\}_2]$  (ca. 9.5 pm)<sup>[55]</sup> ist dieser Abstand in **4** etwas größer, da der Abstand der N-Atome zueinander bei Silylamidoliganden größer ist als in Amidinaten.

Tabelle 5: Übersicht ausgewählter Bindungslängen von **4** im Vergleich mit Literaturverbindungen [pm].

Verb.	$d(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$	$d(\text{Mo-N})$	$d(\text{Mo-O})$	$d(\text{N-Li})$	$d(\text{O-Li})$
<b>4</b>	208.45(5)	216.1(3) – 219.6(3)	213.8(2)	208.1(7)	210.2(7)
<i>trans</i> -[Mo <sub>2</sub> {O <sub>2</sub> CPh} <sub>2</sub> {PhC(NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sup>[55]</sup>	208.3	215	212		
[Mo <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NDipp) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>[50]</sup>	217.8	196			
[Mo <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] ( <b>1</b> )	219.6	198.2			

Die Mo-N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 216.1(3) – 219.6(3) pm. Auch diese Werte sind für Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexe üblich, wie verschiedene Molybdän(II)-benzamidinate zeigen, z.B. [Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (*trans* 216 pm, *cis* 219 pm)<sup>[56]</sup> *trans*-[Mo<sub>2</sub>{O<sub>2</sub>CPh}<sub>2</sub>{PhC(NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (215 pm)<sup>[55]</sup>. Gegenüber [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (196 pm)<sup>[50]</sup> haben die Mo-N-Abstände in **4** erneut deutliche Abweichungen, was möglicherweise durch die lange Mo≡Mo-Bindung der Literaturverbindung erklärt werden kann.

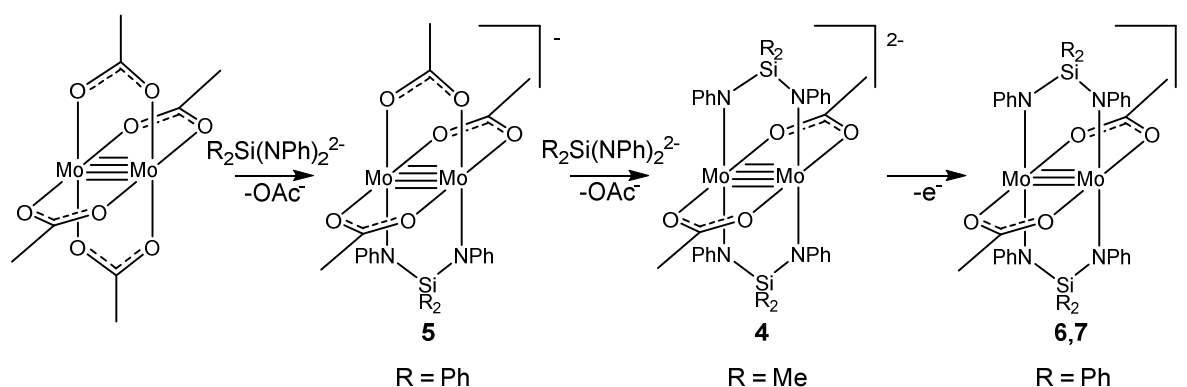
Die Lithiumatome werden durch ein Stickstoffatom der Amidogruppe mit einem Li-N-Bindungsabstand von 208.1(7) pm und durch ein Sauerstoffatom der Acetatliganden mit einem Li-O-Abstand von 210.2(7) pm koordiniert. Diese Li-N-Abstände ähneln bekannten Lithiumsilylamiden, wie [Li<sub>4</sub>{Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (200 – 213 pm),<sup>[27]</sup> [Li<sub>4</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (197 – 216 pm)<sup>[27]</sup> und [Li<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}]{THF}<sub>3</sub>] (204 – 205 pm)<sup>[74]</sup>. Die Li-O-Bindungslängen lassen sich beispielsweise bei [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Ionen in [Li(DME)<sub>3</sub>][CuMe<sub>2</sub>] (210 – 214 pm)<sup>[75]</sup> wiederfinden. Die Koordination der zwei THF-Moleküle vervollständigt die tetraedrische Koordination der Lithiumatome und entspricht dem erwarteten Verhalten.<sup>[7]</sup>

Die an den Lithiumatomen koordinierenden Stickstoffatome N(2) sind tetraedrisch umgeben, was einer sp<sup>3</sup>-Hybridisierung und vorwiegend kovalenten Bindungen entspricht. Die Stickstoffatome N(1), welche lediglich durch drei Koordinationspartner umgeben sind, werden trigonal-planar koordiniert. Das lässt sich am Si-N(1)-C-Winkel von 124.4(2)°, am Si-N(1)-Mo-Winkel von 116.3(2)° und am C-N(1)-Mo-Winkel von 116.7(2)° ausmachen und entspricht einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung und deutet auf eine leicht ionische Mo-N-Bindung hin.

Durch die direkte Koordination des Lithiumatoms in der O/N-Tasche des Molybdänkomplexes entsteht ein heterobimetallischer Komplex. Die geometrische Anordnung der Lithiumatome zu den Silylamido- und Acetatliganden sowie der Mo<sub>2</sub>-Einheit entspricht zwei kantenverknüpften, verzerrten Würfeln, bei denen jeweils eine Ecke fehlt.

Durch eine Reaktion von  $\text{Li}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  mit Molybdän(II)-acetat entsteht intensiv äußerst dunkelrot gefärbte Lösung, die sich durch Luftzutritt sofort gelbbraun verfärbt. Wird die Reaktion in DME als Lösungsmittel durchgeführt, verläuft die Umsetzung bedingt durch die geringere Löslichkeit von Molybdän(II)-acetat langsamer und die intensive Färbung tritt erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur ein. Das Produkt ist in DME schwer löslich und kann vom entstehenden Lithiumacetat durch eine Extraktion mit DME getrennt werden. Aus einer DME/*n*-Heptanlösung kristallisieren zwei Komponenten. Die eine ist hellrot und nur in äußerst geringer Menge vorhanden. Dabei handelt es sich um  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]\cdot\frac{2}{3}\text{DME}$  (**5**), ein Zwischenprodukt der Synthese. Das Hauptprodukt besteht aus dunkelroten Kristallen der Zusammensetzung *trans*- $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**6**). Wird diese Reaktion in THF durchgeführt, so beobachtet man einen ähnlichen Reaktionsverlauf. Allerdings fällt das Produkt aus THF/*n*-Heptan, lediglich in extrem dünnen, verwachsenen Plättchen aus. Durch Zugabe von Lithiumchlorid werden große, dunkelrote Nadeln der Zusammensetzung *trans*- $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**7**) gebildet. Das Produkt ist außerdem nur wenig luftempfindlich und für diverse Analysen sehr viel leichter handhabbar.

Anhand von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]\cdot\frac{2}{3}\text{DME}$  (**5**) kann die Bildung von **4**, **6**, bzw. **7** durch eine schrittweise Substitution von Acetatliganden ausgehend vom Molybdän(II)-acetat beschrieben werden. In Schema 7 ist ein möglicher Verlauf für die Bildung der Produkte **4-7** angegeben.



Schema 7: Reaktionsschema zur Bildung der Produkte **4-7** (R = Me, Ph).

Wird Molybdän(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 umgesetzt, entsteht  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]\cdot\frac{2}{3}\text{DME}$  (**5**). **5** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Die Molekülstruktur von **5** besteht aus einer  $\text{Mo}_2$ -Einheit, die durch drei  $\mu_2$ -Acetat- und einem  $\mu_2$ -Silylamidoliganden verbrückend

koordiniert wird. Die Donoratome eines Liganden stehen ekliptisch zueinander und umgeben jedes Molybdänatom wie in **4** nahezu quadratisch-planar.

Die einfache negative Ladung der Mo<sub>2</sub>-Einheit wird durch ein [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Ion kompensiert. Neben den Mo<sub>2</sub>- und [Li(DME)<sub>3</sub>]-Einheiten enthält die Kristallstruktur noch fehlgeordnete DME-Moleküle, die in der Nähe der  $\bar{3}$ -Achse angeordnet sind und eine Art Kanal in der Kristallstruktur bilden. In Abbildung 13 ist der anionische Teil der Molekülstruktur von **5** im Kristall dargestellt.

In **5** wird ein Abstand der Molybdänatome von 207.44(4) pm beobachtet. Das entspricht einer Mo≡Mo-Vierfachbindung. Der Mo≡Mo-Bindungsabstand ist von vielen Faktoren abhängig. COTTON zufolge können voluminöse Liganden zu einer Abstoßung untereinander und damit zu einer Verlängerung der Mo≡Mo-Bindung führen. Weiterhin kann es in Komplexen des Typs [Mo<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br; L = R<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>) zu einer Verdrehung der Liganden kommen, wodurch die Überlappung der an der  $\delta$ -Bindung beteiligten Orbitale geschwächt wird, was die Metall-Metall-Bindung verlängert.  $\mu_2$ -verbrückende Neutralliganden beeinflussen die Mo≡Mo-Bindung ebenfalls, da sie untereinander zu einer größeren Abstoßung und damit zu einer Verlängerung dieser Bindung führen. Weiterhin können starke  $\pi$ -Donorliganden wie Alkoholate die Metall-Metallbindung verlängern, da sie dem  $\delta^*$ - und  $\pi^*$ -Orbital Elektronendichte hinzufügen können. Letztlich kann die Mo≡Mo-Bindung durch die Wechselwirkung durch axiale Liganden beeinflusst werden.<sup>[57]</sup>

In **5** tritt keine dieser Faktoren in besonderer Weise auf. Daher ist der Bindungsabstand für diesen Komplex typisch und kann in Verbindungsklassen wie Molybdän(II)-carboxylaten, Molybdän(II)-amidinatkomplexen oder dem bisher beschriebenen Molybdän(II)-silylamidokomplex **4** wiedergefunden werden.<sup>[56,70]</sup>

Die Mo-O-Abstände betragen 210.7(2) – 213.3(2) pm und entsprechen ebenfalls denen von Molybdän(II)-carboxylaten<sup>[70]</sup> und **4**. Auffallend ist, dass die zueinander *trans*-ständigen Acetatliganden mit 210.7(2) – 212.3(2) pm eine etwas kürzere Mo-O-Bindung als die *cis*-ständige Acetatgruppe mit 212.7(2) – 213.4(2) pm besitzen. Dieser Ligand mit den minimal längeren Bindungen steht in *trans*-Position zu dem Silylamidoliganden. Möglicherweise ist diese leicht verlängerte Mo-O-Bindung ein *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden.

Die Mo-N-Abstände betragen 212.7(3) – 214.1(2) pm und sind denen von Molybdän(II)-amidinen<sup>[55,56]</sup> und **4** ähnlich. In **5** werden die Stickstoffatome trigonal-planar koordiniert, was auch in dieser Verbindung durch die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung auf einen leicht ionischen Charakter der Mo-N-Bindung hindeutet.

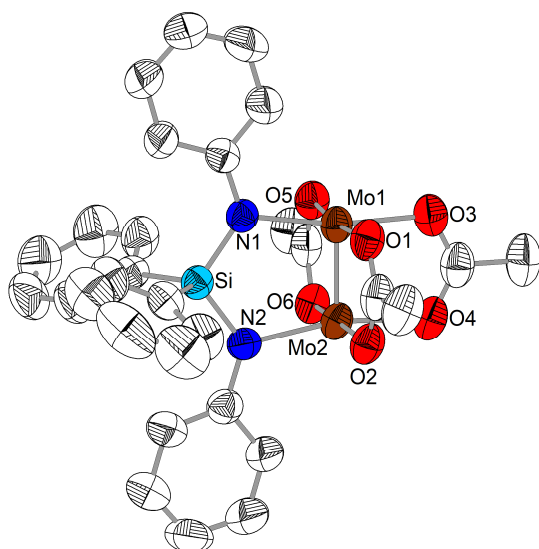


Abbildung 13: Anionischer Teil der Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}] \cdot \frac{2}{3}\text{DME}$  (**5**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Unter Substitution eines weiteren Acetatliganden durch einen Silylamidoliganden an **5** entsteht ein zweifach negativ geladener Molybdänkomplex wie **4**. Da der zum Silylamidoliganden *trans*-ständige Acetatligand durch einen *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden längere Mo-O-Abstände besitzt, scheint die Substitution des *trans*-ständigen Acetatliganden und damit die Bildung von *trans*-ständigen Molybdänsilylamidokomplexen wie **4**, **6** und **7** bevorzugt zu sein. In der Literatur ist beschrieben, dass sich  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Komplexe zu  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexen oxidieren lassen. Beispiele für einen Einelektronenübergang ( $\text{Mo}_2^{4+}/\text{Mo}_2^{5+}$ ) sind  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4]$  ( $\text{t}^i\text{pb}$  = Triisopropylbenzoat) mit  $E_{1/2} = +0.448$  V (vs. Ag/AgCl in Ethanol)<sup>[76]</sup> und  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $E_{1/2} = +0.24$  V (vs. Ag/AgCl in Methanol)<sup>[77]</sup>. COTTON schreibt, dass die Oxidation der Carboxalate mit  $\text{NOPF}_6$  in Dichlormethan unter Entstehung eines schwach koordinierenden  $\text{PF}_6^-$ -Ions und NO gelingt und stellt fest, dass voluminösere Gruppen die  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexe besser stabilisieren können.<sup>[76]</sup>

In den Verbindungen *trans*- $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**6**) und *trans*- $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**7**) liegen die Molybdänatome ebenfalls als  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Einheiten vor. Im Vergleich zu **4** bestehen **6** und **7** anstatt aus  $\text{Me}_2\text{Si}$ - aus voluminöseren  $\text{Ph}_2\text{Si}$ -Gruppen. Das steht im Einklang mit dem von COTTON angegebenen Trend.<sup>[76]</sup>

In der Literatur ist angegeben, dass die  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexe unter oxidierenden Bedingungen erhalten wurden.<sup>[76]</sup> Bei der reproduzierbaren Synthese von **6** und **7** wurde allerdings auf zusätzliche Oxidationsmittel verzichtet und auch der Zutritt von Sauerstoff kann ausgeschlossen werden, da sich diese Verbindungen bei Luftzutritt sofort zersetzen. Bisher ist

nicht geklärt, was diese Oxidation bewirkt. Eine Disproportionierung kann aufgrund einer Ausbeute bei der Synthese von ca. 81 % ausgeschlossen werden. Vermutlich kann eine Acetatgruppe bzw. Lithiumacetat bei dieser Oxidation beitragen, da nicht weiter erwähnte Komplexe mit reduzierten Acetatgruppen beobachtet wurden.<sup>[78]</sup>

Tabelle 6: Übersicht ausgewählter chemischer Verschiebungen der NMR-Spektren von **6** und **7** im Vergleich mit **4**.

Verb.	<sup>13</sup> C( <i>i</i> -NPh)	<sup>13</sup> C( <i>o</i> -NPh)	<sup>13</sup> C( <i>m</i> -NPh)	<sup>13</sup> C( <i>p</i> -NPh)	<sup>29</sup> Si	<sup>7</sup> Li
Mo <sub>2</sub> <sup>5+</sup> ( <b>6</b> , <b>7</b> )	148.68	119.13	130.23	119.76	17.24	2.31
Mo <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ( <b>4</b> )	149.13	118.27	130.33	119.11	-10.7	2.10

Die NMR-Spektren von **6** und **7** sind denen von **4** sehr ähnlich (Tabelle 6). Lediglich die chemische Verschiebung im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ist gegenüber dem Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplex **4** im Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>-Komplex **6** bzw. **7** durch die SiPh<sub>2</sub>-Einheit tieffeldverschoben. Das IR-Spektrum enthält alle zu erwartenden Schwingungsbanden des Silylamidoliganden und zeigt bei 1585 und 1427 cm<sup>-1</sup> ebenfalls Banden, die den antisymmetrischen und symmetrischen  $\tilde{\nu}(\text{C=O})$ -Valenzschwingungen von verbrückend koordinierenden Acetatliganden zugeordnet werden können (Abbildung 14).

Das Raman-Spektrum von **7** weist verschiedene Schwingungsbanden im Bereich von 1600 bis 150 cm<sup>-1</sup> auf (Abbildung 14). Eine Bande liegt bei 1589 cm<sup>-1</sup> und kann als antisymmetrische  $\tilde{\nu}(\text{C=O})$ -Valenzschwingung der Acetatgruppen interpretiert werden. Die symmetrische  $\tilde{\nu}(\text{C=O})$ -Valenzschwingung, welche bei ca. 1430 cm<sup>-1</sup> erwartet wird, ist im Spektrum nicht erkennbar oder nur als sehr schwache Bande im Untergrundrauschen bei ca. 1449 cm<sup>-1</sup> vorhanden. Bei einer Wellenzahl von 419 cm<sup>-1</sup> ist die  $\tilde{\nu}(\text{Mo}\cdots\text{Mo})$ -Schwingungsbande zu ermitteln. Der Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplex [Mo<sub>2</sub>{O<sub>2</sub>CPh}<sub>2</sub>{(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CPh}<sub>2</sub>] (Mo≡Mo 208.3 pm) zeigt ebenso eine  $\tilde{\nu}(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ -Ramanschwingung bei 419 cm<sup>-1</sup>,<sup>[55]</sup> die Verbindung [Mo<sub>2</sub>{(PhN)<sub>2</sub>CPh}<sub>4</sub>] (Mo≡Mo 209.0 pm) hat eine Schwingungsbande bei 410 cm<sup>-1</sup><sup>[79]</sup> und bei [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (Mo≡Mo 210 pm)<sup>[70]</sup> tritt diese Schwingungsbande bei 403 cm<sup>-1</sup><sup>[80]</sup> auf. Aufgrund der Abhängigkeit des Mo $\cdots$ Mo-Bindungsabstands von der Wellenzahl der Mo $\cdots$ Mo-Ramanschwingung kann für **7** ein Bindungsabstand von ca. 211 pm erwartet werden.

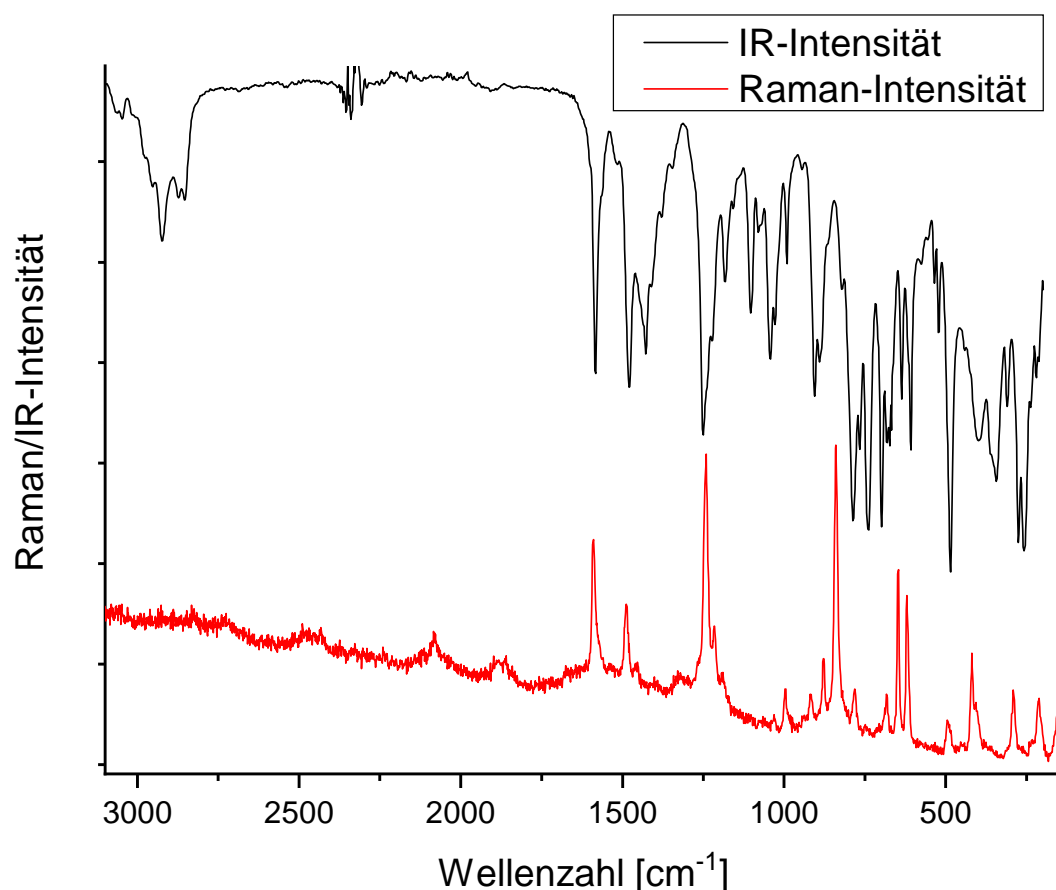


Abbildung 14: Vergleich des IR- und Raman-Schwingungsspektrums von **7**.

**6** und **7** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen  $P2_1/c$  und  $C2/c$ . Die Elementarzelle von **6** enthält zwei kristallografisch unterschiedliche Moleküle. Beide haben im Zentrum der  $\text{Mo}_2$ -Einheiten ein Inversionszentrum und unterscheiden sich durch geringe Differenzen in den Bindungsabständen und in der Lage der Amidophenylgruppe. In **7** besitzt der Komplex kristallografische  $C2$ -Symmetrie. Die zweizählige Achse verläuft durch die Chloratome des  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6]$ -Kations. Da sich die Komplexe lediglich im Gegenion unterscheiden, werden **6** und **7** im Folgenden zusammen diskutiert. In Abbildung 15 sind die Molekülstrukturen dieser Verbindungen dargestellt.

In **6** und **7** bestehen die anionischen Komplexeinheiten aus zwei Molybdänatomen, die durch zwei Acetat- und Silylamidoliganden umgeben werden. Geht man von einer ionischen Betrachtung aus, in der die Acetatliganden einfach negativ und die  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Einheiten zweifach negativ geladen sind, so ergibt sich für die  $\text{Mo}_2$ -Einheit eine Ladung von  $5+$ . Formal besitzt dann jedes Molybdänatom die Oxidationszahl 2,5. In der Literatur sind verschiedene Komplexe mit  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Einheiten bekannt. Beispiele sind  $\text{K}_3[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]$ <sup>[81]</sup>,  $[\text{Mo}_2\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_4][\text{BF}_4]$ <sup>[82]</sup>,  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{PF}_6]$ <sup>[76]</sup> ( $\text{t}^i\text{pb}$  = 2,4,6-Triisopropylbenzoat) und  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{BF}_4]$ <sup>[76]</sup>.

Die Erhöhung der Oxidationszahl macht sich in den Bindungsparametern von **6** und **7** gegenüber  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Komplexen bemerkbar. Durch die Abgabe eines Elektrons kann es sich nicht mehr um eine  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindung handeln, sondern um eine Dreifachbindung mit einem zusätzlichen ungepaarten Elektron. Daraus resultiert ein Bindungsgrad von 3,5.<sup>[54]</sup> Dadurch sollte sich ein Bindungsabstand einstellen, der länger ist als eine typische Vierfachbindung und kürzer als eine Dreifachbindung. In **6** und **7** betragen die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Abstände 211.15(4) bis 211.78(4) pm und sind gegenüber der  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Einheit von **4** um ca. 3 pm größer. Gegenüber anderen  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexen ist diese  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung leicht verkürzt. Beispiele sind  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{PF}_6]$  (213.6 pm)<sup>[76]</sup> ( $\text{t}^i\text{pb}$  = 2,4,6-Triisopropylbenzoat) und  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{BF}_4]$  (214.4 pm)<sup>[76]</sup>. Die Ursache liegt vermutlich an der zusätzlichen axialen Koordination der  $\text{PF}_6^-$ - und  $\text{BF}_4^-$ -Anionen in diesen Komplexen.

Tabelle 7: Übersicht ausgewählter Bindungslängen von **6** und **7** im Vergleich mit **2**, **4** und dem literaturbekannten  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{PF}_6]$ <sup>[76]</sup> [pm].

Verb.	$d(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$	$d(\text{Mo-N})$	$d(\text{Mo-O})$
$\text{Mo}_2^{5+}$ ( <b>6</b> )	211.65(4) – 211.78(4)	206.0(2) – 210.4(2)	212.2(2) – 213.3(2)
$\text{Mo}_2^{5+}$ ( <b>7</b> )	211.15(4)	208.7(2) – 210.2(2)	211.6(2) – 211.9(2)
$\text{Mo}_2^{4+}$ ( <b>4</b> )	208.45(5)	216.1(3) – 219.6(3)	213.8(2) – 216.3(2)
$\text{Mo}_2^{6+}$ ( <b>2</b> )	219.43(4)	197.8(3) – 199.9(3)	
$[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{PF}_6]$ <sup>[76]</sup>	213.6		206.2 – 207.4

In **6** und **7** wird die  $\text{Mo}_2$ -Einheit von zwei Acetat- und zwei Silylamidoliganden umgeben. Die Donoratome koordinieren ein Molybdänatom in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Ebene und stehen pro Ligand ekliptisch zueinander. Die Acetat- und Silylamidoliganden sind darin *trans*-ständig zueinander angeordnet. Aus dieser Ebene stehen die Stickstoffatome der Silylamidoliganden etwas heraus, da der Abstand der Donoratome der Silylamidoliganden gegenüber den Acetatliganden ca. 50 pm größer ist. Zu den gemittelten Ebenen, die durch die koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome geht, hat das angrenzende Molybdänatom in **6** und **7** einen Abstand von 18.2 bzw. 18.4 pm. Die Mo-Atome befinden sich also zwischen zwei  $\{\text{O}, \text{O}', \text{N}, \text{N}'\}$ -Ebenen.



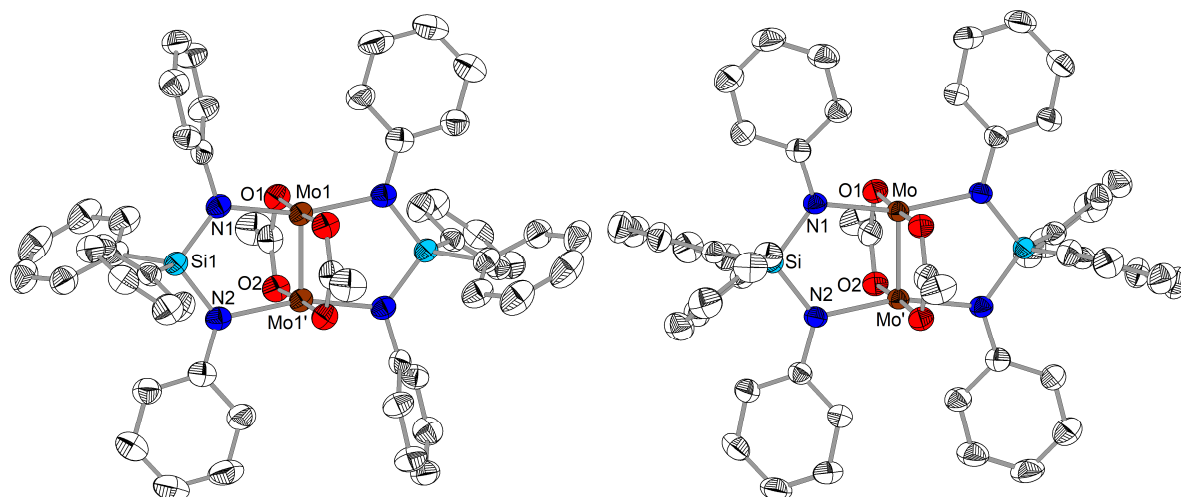


Abbildung 15: Molekülstruktur der Anionen von *trans*-[Li(DME)<sub>3</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) (links, Symmetrieeoperator: ' = 2-x, -y, 1-z) und *trans*-[Li<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>6</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**7**) (rechts, Symmetrieeoperator: ' = -x, 1-y, 1-z) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Mo-N-Abstand beträgt in **6** und **7** 206.0(2) – 210.4(2) pm. Gegenüber Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexen wie **4** und **5** (212.7(3) – 219.6(3) pm) nimmt dieser Bindungsabstand etwas ab. Noch kürzere Mo-N-Bindungen treten in Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Komplexen wie **1** und **2** (196.7(4) – 199.9(3)) auf. Die Ursache liegt vorwiegend im Mo··Mo-Abstand und in den Silylamidoliganden selbst. Die tetraedrische Umgebung am Siliciumatom beschränkt den N-Si-N'-Winkel im Bereich von ca. 100 – 120° (Cambridge Structural Database v. 1.21). Dadurch beträgt der Abstand der Stickstoffatome in den meisten Literaturverbindungen mit μ<sub>2</sub>-Silylamidoliganden zueinander ca. 270 pm. Da die Molybdänatome in den bisher erwähnten Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-, Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>- und Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Komplexen einen Mo··Mo-Abstand von ca. 208 – 220 pm aufweisen und sich die verschiedenen Liganden gleichmäßig um ein Metallatom anordnen, ist der Mo-N-Abstand in zweikernigen Komplexen mit μ<sub>2</sub>-verbrückenden Liganden hauptsächlich vom Metall-Metall-Abstand abhängig. Die Stickstoffatome der Liganden sind erneut trigonal-planar koordiniert, sodass in **6** und **7** ebenfalls eine schwach ionische Mo-N-Bindung angenommen werden kann. Im Vergleich zu bekannten Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>-Komplexen sind die Mo-O-Abstände in **6** und **7** ca. 5 – 6 pm länger. Beispiele sind [Mo<sub>2</sub>{O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (207.5 pm)<sup>[82]</sup>, [Mo<sub>2</sub>(t<sup>i</sup>pb)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (206.6 pm)<sup>[76]</sup> (t<sup>i</sup>pb = 2,4,6-Triisopropylbenzoat) und [Mo<sub>2</sub>(t<sup>i</sup>pb)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (206.8 pm)<sup>[76]</sup>. Der Grund für die kürzere Mo-O-Bindung in den Literaturverbindungen könnte ebenfalls das jeweils axial koordinierende Anion sein. Durch die zusätzliche Koordination wird die elektronische Struktur der Mo<sub>2</sub>-Einheit verändert, was zu einer Verkürzung der Mo-O-Bindungen führen kann.

Während das Lithiumatom in **6** von drei DME-Molekülen koordiniert wird, und damit alle Koordinationsstellen am Li-Atom besetzt sind, wird in **7** eine  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6]$ -Einheit beobachtet. Das Chloratom verbrückt zwei Lithiumatome, deren Koordinationssphären durch sechs THF-Moleküle gesättigt werden. Die Lithiumatome werden linear durch das Chloratom mit einem Li-Cl-Li'-Winkel von  $178.1(3)^\circ$  im Li-Cl-Abstand von 224.9(7) pm koordiniert. Das entspricht einem  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6]^+$ -Kation, welches in zehn Verbindungen in der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21) bekannt ist. Beispiele sind  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Zr}_2\text{cp}_4(\text{PPh})_2]$  (225 pm,  $180^\circ$ )<sup>[83]</sup> und  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Cr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$  (225.0 pm,  $174.2^\circ$ )<sup>[84]</sup> (Tabelle 8).

Tabelle 8: Überblick über die Bindungsparameter des  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6]$ -Kations von **7** im Vergleich mit ausgewählten Literaturverbindungen [pm][°].

Verb.	$d(\text{Li-Cl})$	$d(\text{Li-O})$	$\angle(\text{Li-Cl-Li})$
<b>7</b>	224.9(7)	193.1(7) – 194.9(6)	178.1(3)
$[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Zr}_2\text{cp}_4(\text{PPh})_2]$ <sup>[83]</sup>	225	192 – 194	180
$[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6][\text{Cr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$ <sup>[84]</sup>	225.0	191.0 – 195.0	174.2

Die Ursache der verschiedenen Kationen von **6** und **7** könnte der in der Kristallstruktur zur Verfügung stehende Platz sein. Die durch die großen Anionen entstehenden Räume müssen durch Kationen gefüllt werden. Ist das Volumenverhältnis zwischen Kation und Anion ungünstig, so kann es sein, dass eine Verbindung nicht oder nur mit Hilfsmitteln wie nicht koordinierenden Lösungsmitteln zu kristallisieren ist. In **7** könnten  $[\text{Li}(\text{THF})_4]$ -Kationen verglichen mit  $[\text{Li}(\text{DME})_3]$ -Ionen ebenfalls ein ungünstiges Volumen einnehmen. Die Verwendung von größeren  $[\text{Li}_2\text{Cl}(\text{THF})_6]$ -Kationen führt zur Ausbildung von viel größeren Kristallen als mit  $[\text{Li}(\text{THF})_4]$ -Ionen. Im Vergleich zwischen **6** und **7** ist **7** als Feststoff auch weitaus stabiler gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Während sich bereits **6** bei geringstem Kontakt mit Luft zersetzt, erfolgt bei **7** lediglich eine langsame Zersetzung über eine Dauer von wenigen Tagen.

Die Elektronenkonfiguration für die  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Einheit ist in **6** und **7** formal  $\sigma^2\pi^4\delta^1$ . Demzufolge ist für die Messung der magnetischen Suszeptibilität ein paramagnetisches Verhalten zu erwarten. In Abbildung 16 sind die Abhängigkeit der Magnetisierung und der Verlauf von  $1/\chi_{\text{mol}}$  von **7** von der Temperatur dargestellt. Aus den Messdaten ergibt sich ein magnetisches Moment  $\mu/\mu_B$  von ca. 1.2. Die Spin-Only-Näherung ergibt eine magnetische Suszeptibilität von 1.73, trifft allerdings nur für leichte Übergangemetalle zu. In Molybdänverbindungen wird durch Spin-

Bahn-Kopplungen für den experimentell ermittelten Wert der magnetischen Suszeptibilität meist ein geringerer Betrag gegenüber der Spin-Only-Näherung ermittelt. Beispiele sind  $\text{MoCl}_5$  (1.51)<sup>[85]</sup> und  $\text{Et}_4\text{NMoCl}_6$  (1.55)<sup>[86]</sup>. Die Differenz zu den Messwerten der Literatur lässt sich möglicherweise durch Oxidationsprozesse bei der Probenpräparation erklären.

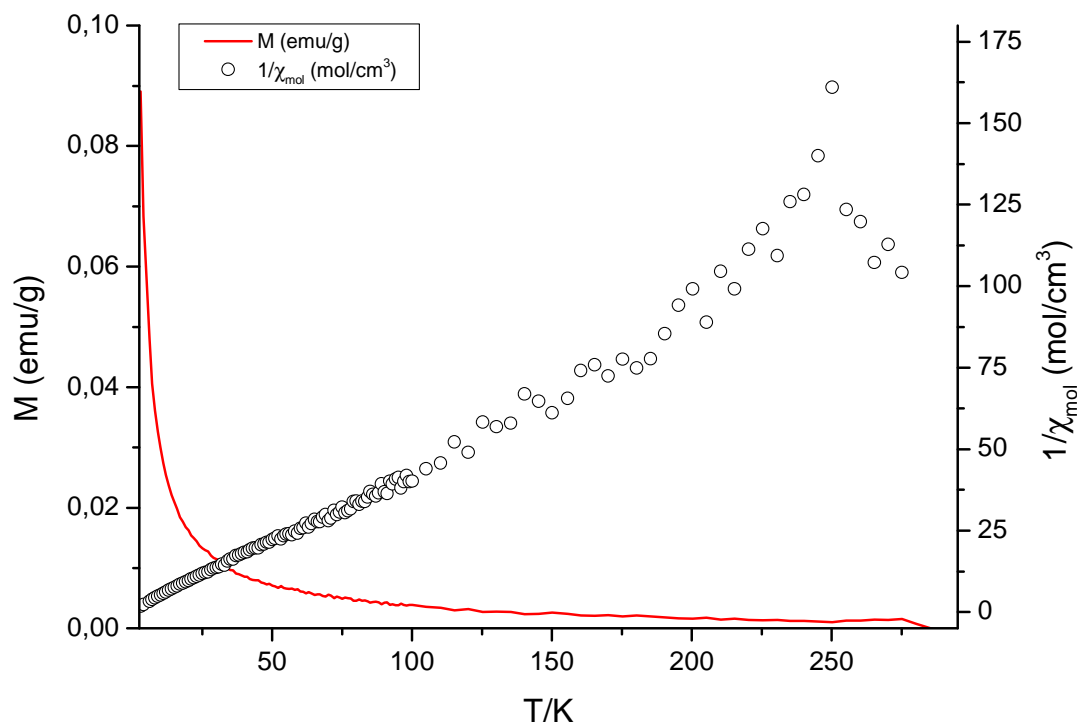


Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (rot) und der magnetischen Suszeptibilität (Punkte) von **7**.

Das paramagnetische Verhalten von **6** und **7** lässt ebenfalls EPR-spektroskopische Untersuchungen zu. In den Molybdänsilylamiden gibt es verschiedene Kerne, die durch Kopplungen mit dem ungepaarten Elektron untersucht werden können. Dazu gehören alle Kerne mit einem Kernspin  $I > 0$ , also  $^1\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{95}\text{Mo}$  und  $^{97}\text{Mo}$ .

Durch ein Experiment zur Bestimmung der Resonanzfrequenz im wechselbaren Magnetfeld lässt sich der Landé-Faktor ( $g_e$ ) berechnen. Dazu wird ein klassisches Elektronen-Spin-Echo-Experiment verwendet und der  $g$ -Wert nach Gleichung 1 berechnet. In Abbildung 17 ist der Resonanzbereich für **6** angegeben.

$$h\nu = g_e \mu_B \vec{B}_z \quad (1)$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $\nu$  = Frequenz,  $g_e$  = Landé-Faktor  
 $\mu_B$  = Bohrsches Magneton,  $\vec{B}_z$  = Magnetfeldstärke in  $z$ -Richtung

In dem Diagramm sind zwei große Signale mit mehreren kleinen Schultern zu erkennen. Aus den großen Signalen ergeben sich die  $g$ -Werte  $g_1 = 1.945$ ,  $g_2 = 1.939$  und  $g_3 = 1.956$ . Diese ermittelten  $g$ -Werte bestätigen das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons. In der Literatur sind verschiedene Verbindungen beschrieben, in denen analoge  $g$ -Werte für  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexe ermittelt wurden. Beispiele sind  $[\text{Mo}_2(\text{t}^i\text{pb})_4][\text{PF}_6]$  ( $g = 1.936$ )<sup>[76]</sup> und  $\{[\text{Mo}_2(\text{DAniF})_3](\mu_4\text{C}_4\text{O}_4)\}(\text{TFPB})_2$  ( $\text{DAniF} = N,N'$ -di(*p*-anisyl)formamidat) ( $\text{TFPB} = [\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ ) ( $g = 1.949$ )<sup>[87]</sup>.

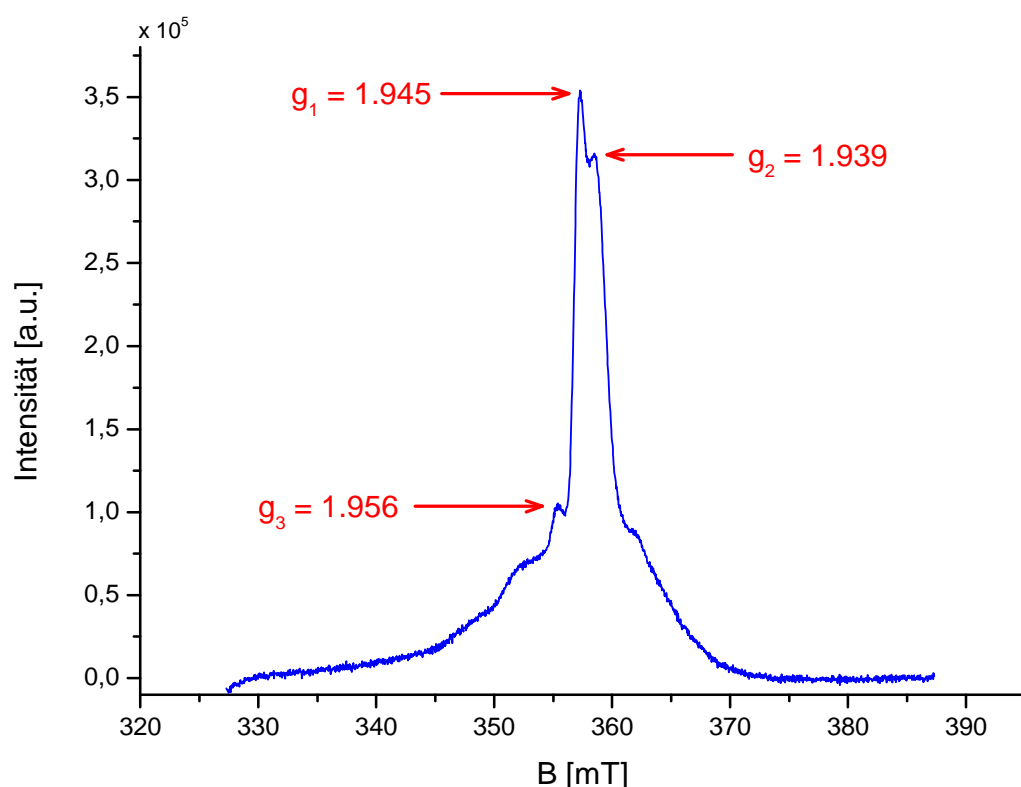


Abbildung 17: Resonanzbereich des Elektronen-Spin-Echo-Experiments von **6** in gefrorenem DME (phasenkoriert,  $\nu_{\text{MW}_1} = 9.751$  GHz,  $\tau = 176$  ns,  $\pi/2 = 16$  ns,  $T = 10.0$  K, Scans = 10).

Durch HYSCORE-Messungen (Hyperfine Sublevel Correlation) lassen sich Hyperfeinkopplungen und Kern-Quadrupol-Kopplungen untersuchen. Sie werden hauptsächlich von  $^{14}\text{N}$ -Einzelquantenübergängen und  $^{14}\text{N}$ -Doppelquantenübergängen, sowie von  $^{14}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen dominiert. Durch Variation der Spin-Entwicklungszeit und des Magnetfeldes lassen sich auch Kopplungen des Elektrons zu Lithiumatomen finden. Es kann ein Triplett und ein Quartett im Intensitätsverhältnis von ca. 1 : 2 : 1 bzw. 1 : 3 : 3 : 1 gefunden werden. Das entspricht einer Kopplung des Elektronenspins zu  $^6\text{Li}$  ( $I = 1$ ) bzw.  $^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ). Die HYSCORE-Spektren lassen sich allerdings nur schlecht auflösen. Einen genaueren Einblick liefern Mims-ENDOR-Spektren (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance).

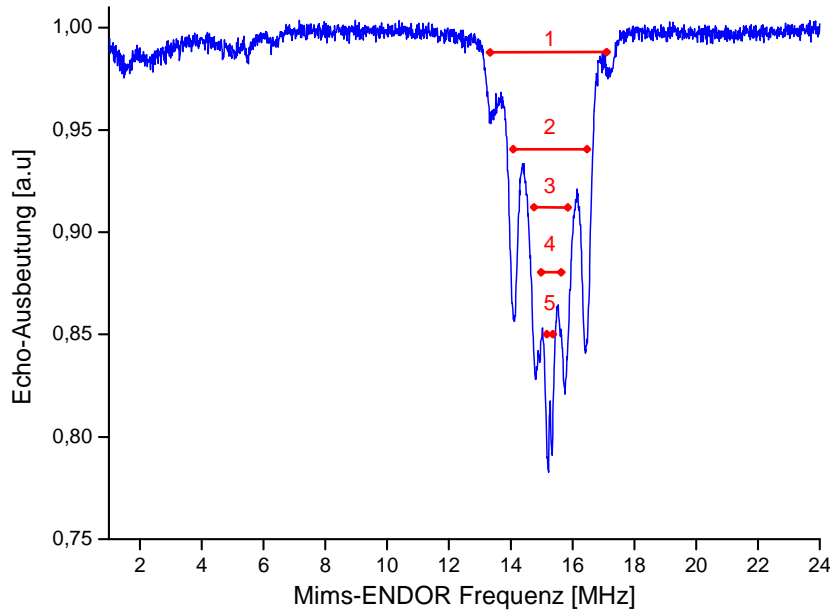


Abbildung 18: Vollständiges Mims-ENDOR-Spektrum von **6** mit eingezeichneten Elektron- $^1\text{H}$ -Kopplungen ( $\tau = 176$  ns,  $T = 10.0$  K,  $F_{\text{ENDOR}} = 0.217$ ,  $t_{\text{RF}} = 32$   $\mu\text{s}$ ). 1 = Artefakt ( $\tau$ ), 2 = 2.326 MHz, 3 = 0.944 MHz, 4 = 0.652 MHz, 5 = 0.124 MHz.

In Abbildung 18 ist das Mims-ENDOR-Spektrum von **6** angegeben. Bei einer Frequenz von 15.247 MHz sind intensive Signale zu erkennen, die durch Kopplungen mit den Wasserstoffatomen benachbarter Organylgruppen entstehen. Aus den ermittelten Kopplungskonstanten lassen sich nach Gleichung 2 Abstände zwischen dem ungepaarten Elektron und koppelnden Atomen berechnen<sup>[88]</sup>. Die ermittelten Wasserstoff-Molybdän-Abstände betragen in einer gefrorenen Lösung 404, 546, 618 und 1074 pm und entsprechen in etwa den Mo-H-Abständen zu angrenzenden Phenyl- und Acetatgruppen, sowie Lösungsmittelmolekülen in der Kristallstruktur von **6**.

$$T_{\perp} = -\frac{\mu_0}{4\pi h} \cdot \frac{g_e \beta_e g_n \beta_n}{d_{H-Mo}^3} \rho_{Mo} \quad \text{bzw.} \quad d_{H-Mo} = \sqrt[3]{-\frac{\mu_0}{4\pi h} \cdot \frac{g_e \beta_e g_n \beta_n}{T_{\perp}} \rho_{Mo}} \quad (2)$$

$\mu_0$  = Induktionskonstante =  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum =  $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js

$g_e$  = Landé-Faktor des freien Elektrons von **6** = 1.945

$\beta_e$  = Elektronenmagneton =  $9.274 \cdot 10^{-24}$  J/T

$g_n$  = Landé-Faktor eines Protons = 5.5857

$\beta_n$  = Kernmagneton =  $5.051 \cdot 10^{-27}$  J/T

$T$  = Kopplungskonstante des dipolaren Anteils der Hyperfeinwechselwirkung

$\rho_{Mo}$  = Spindichte (Punkt-Dipol-Näherung) = 1

Durch Verlängerung der Wartezeit  $\tau$  während der Pulsabfolge auf 300 ns wird der vordere Bereich im Spektrum von 1 bis 8 MHz etwas intensiver. In Abbildung 19 ist das vollständige Spektrum mit einem vergrößerten Ausschnitt dieses Bereichs angegeben. Es ist wieder das Signal der dipolaren Mo-H-Kopplung bei 13 bis 18 MHz zu erkennen und zwischen 5.0 und 6.5 MHz erscheinen drei Signale mit einer Kopplung  $T_{\parallel}$  von 1.17 MHz. Dabei handelt es sich möglicherweise um eine dipolare Kopplung des Elektrons mit  $^7\text{Li}$ -Kernen. In ENDOR-Spektren ergibt sich die Multiplizität eines Signals nach  $n = 2 \cdot I$  ( $n$  = Anzahl der Linien). Daher werden für eine Kopplung des Elektrons mit  $^7\text{Li}$  drei Linien erwartet.

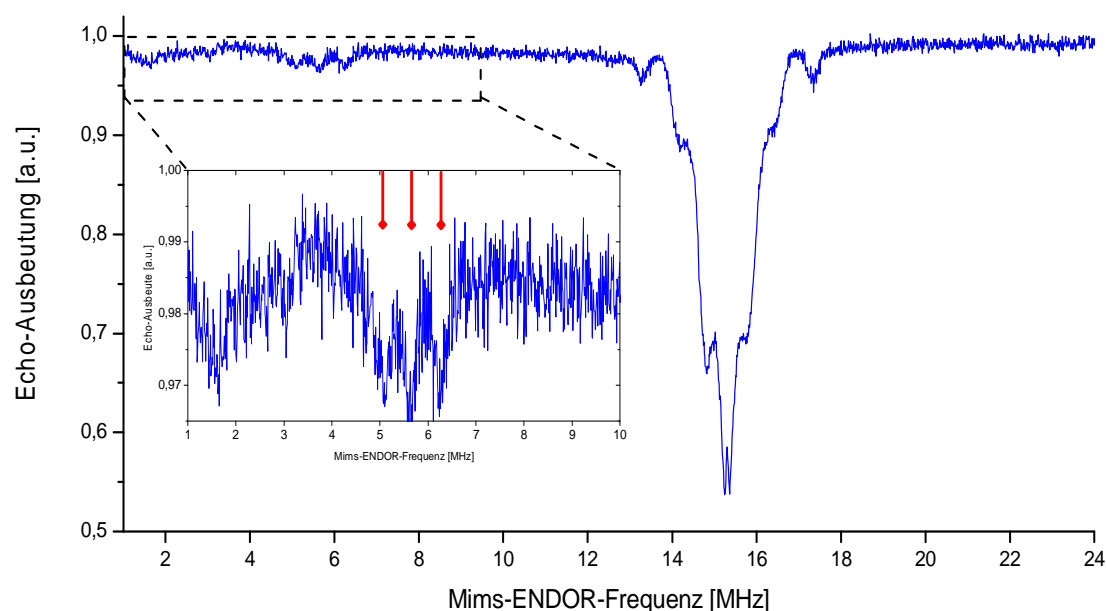


Abbildung 19: Vollständiges Mims-ENDOR-Spektrum von **6** mit  $\tau = 300$  ns und vergrößertem Bereich von 1 bis 10 MHz ( $T = 10.0$  K,  $F_{\text{ENDOR}} = 0.448$ ).

Die Berechnung des Li-Mo-Abstandes nach Gleichung 2 ergibt einen Wert von ca. 370 pm. Das bedeutet, dass sich das Lithiumatom in einer Kugelfläche um das Molybdänatom herum im Abstand von ca. 370 pm befindet. Eine Möglichkeit ist, dass es in der N,O-Koordinationstasche der Silylamido- und Acetatliganden lokalisiert ist. Dann würde sich ein Komplexaufbau ergeben, wie er in der Kristallstruktur von **4** zu finden ist. In Lösung liegt daher eine andere Struktur vor als in der Kristallstruktur von **6**. In Abbildung 20 ist eine schematische Struktur von **6** in Lösung auf Basis der Abstandsbestimmung durch die Hyperfeinwechselwirkungen der EPR-Spektroskopie angegeben.

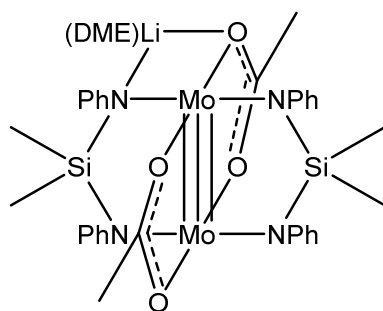


Abbildung 20: Mögliche Strukturformel von **6** in Lösung auf Basis der Li-Mo-Abstandsbestimmung durch die Hyperfeinwechselwirkung der EPR-Spektroskopie.

### 3.2 Koordinationsverhalten von trifunktionellen Silylamiden des Typs $\{\text{RSi}(\text{NPh})_3\}^{3-}$ ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Mes}$ ) in Molybdänkomplexen

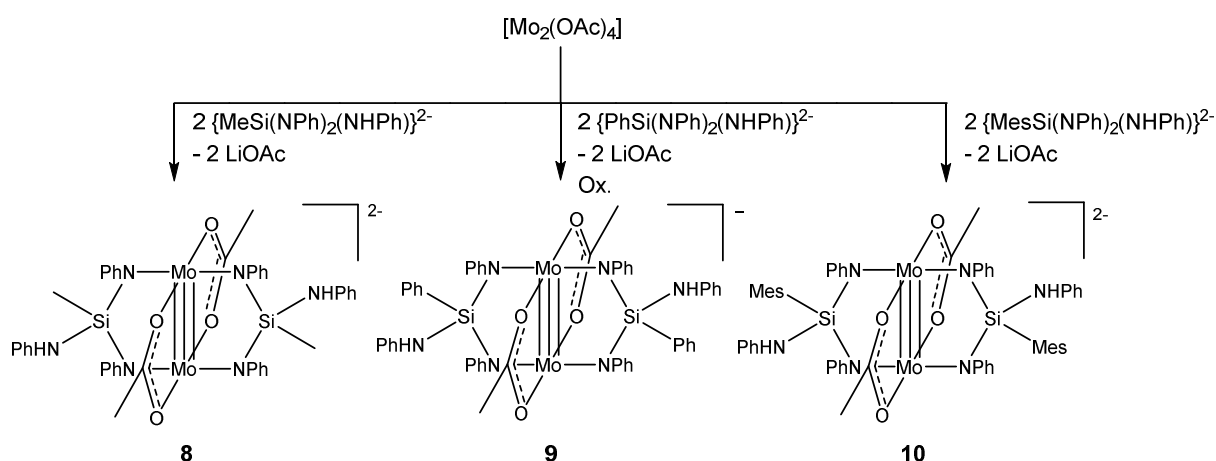
Werden trifunktionelle Silylamide des Typs  $\{\text{RSi}(\text{NPh})_3\}^{3-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Mes}$ ) mit Molybdän(II)-acetat äquimolar umgesetzt, sind Komplexe mit einem Molybdän : Silylamid-Verhältnis von 3 : 2 zu erwarten. In der Literatur sind bisher allerdings keine dreikernigen Molybdän(II)-komplexe beschrieben, sodass sechskernige Komplexe, in denen die Mo-Atome wie im  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  angeordnet sind, wahrscheinlicher sind. Die trifunktionellen Aminosilane lassen sich durch zwei äquivalente *n*-Butyllithium an zwei Aminogruppen deprotonieren. Dadurch entstehen Silylamidoliganden des Typs  $\{\text{RSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPH})\}^{2-}$  mit zwei Amido- und einer Aminogruppe.<sup>[42]</sup> Die Aminogruppe kann dann als zusätzlicher Donor fungieren und mögliche Koordinationsstellen der Metalle absättigen. Im Folgenden soll untersucht werden, wie Molybdänkomplexe mit diesen trifunktionellen Silylamidoliganden aufgebaut sind.

Molybdän(II)-acetat reagiert mit trifunktionellen Lithiumsilylamiden des Typs  $\text{Li}_2\{\text{RSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPH})\}$  unter Abspaltung von Lithiumacetat (Schema 8). Die resultierenden THF-Lösungen sind analog zu denen der difunktionellen Silylamidokomplexe äußerst intensiv dunkelrot gefärbt. Die IR-Schwingungsspektren der Produkte **8-10** zeigen eine schwache NH-Valenzschwingungsbande und den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist auch ein entsprechendes Signal zu entnehmen (Tabelle 9). Das deutet auf eine unvollständige Deprotonierung der drei Aminfunktionen der Aminosilane hin.

Tabelle 9: Vergleich der  $\tilde{\nu}(\text{N-H})$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ] und des NH-Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ppm] von **8-10**.

Verb.	IR $\tilde{\nu}(\text{N-H})$	IR $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C=O})$	IR $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C=O})$	$^1\text{H-NMR}$ (NH)
$\text{Mo}_2^{4+}$ ( <b>8</b> )	3312	1580	1441	5.10
$\text{Mo}_2^{5+}$ ( <b>9</b> )	3365	1585	1428	5.30
$\text{Mo}_2^{4+}$ ( <b>10</b> )	3367	1599	1448	5.17

Trotz eines Überschusses an *n*-Butyllithium und vorhergehender Isolierung der Lithiumsilylamide entstehen stets Produkte, die  $(\text{RSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh}))^{2-}$ -Liganden enthalten. Ein Grund könnte eine intramolekulare H-Abstraktion beispielsweise von  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen oder ein Zutritt von geringen Mengen an Feuchtigkeit sein. In den IR-Spektren treten außerdem Schwingungsbanden auf, die  $\mu_2$ -verbrückenden Acetatliganden zugeordnet werden können (Tabelle 9). Es bilden sich erneut Produkte mit jeweils zwei Acetat- und zwei Silylamidoliganden. In Schema 8 ist eine Übersicht der Synthesen zur Darstellung von **8-10** angegeben.



Schema 8: Reaktionsschema zur Synthese von **8-10**.

Aus THF bzw. DME/*n*-Heptanlösungen lassen sich Einkristalle von **8-10** herstellen. Die Molekülstrukturen zeigen, dass sich die Verbindungen *trans*- $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{MeSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2] \cdot 2\text{DME}$  (**8**), *trans*- $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{PhSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**9**) und *trans*- $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{MesSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2]$  (**10**) in ihrer Struktur und in den Eigenschaften analog zu **6** und **7** aufgebaut sind. **8** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , **9** in  $P\bar{1}$ , und **10** in  $C2/c$ .

In den Verbindungen **8** und **10** liegen die Molybdänatome in der Oxidationsstufe +II vor und Verbindung **9** stellt einen Komplex mit einer formal gebrochenen Oxidationsstufe von +2,5 für



die Molybdänatome dar. Die nicht deprotonierten Aminofunktionen sind an der Koordination unbeteiligt.

In den Kristallstrukturen von **8-10** kristallisiert die NHPPh-Einheit häufig fehlgeordnet. Am stärksten tritt diese Fehlordnung in Verbindung **9** auf und resultiert in einem  $wR_2$ -Gütwert von 20.3 %. In den Abbildungen 21 – 23 sind die anionischen Teile der Molekülstrukturen von **8-10** dargestellt.

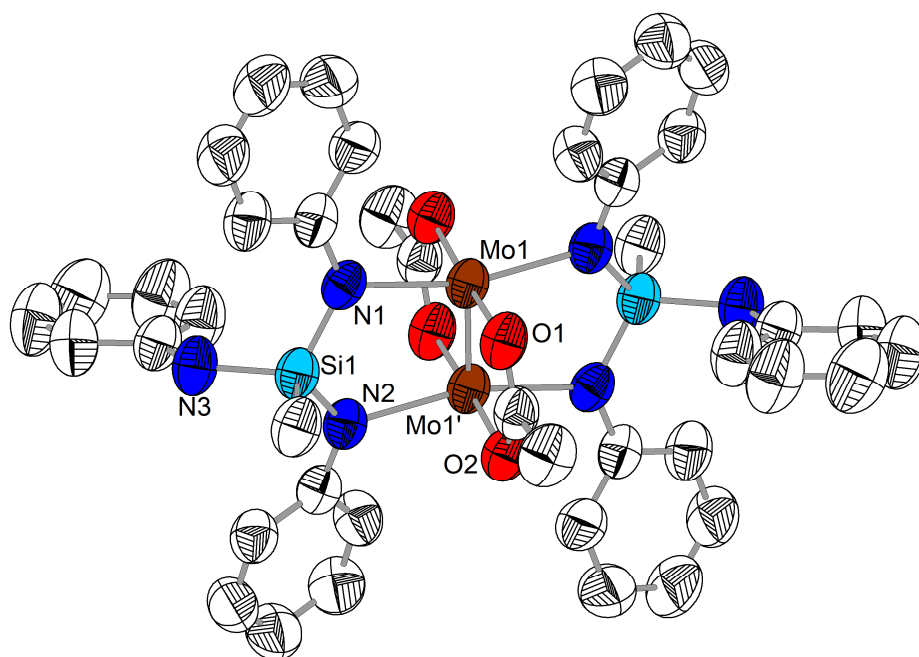


Abbildung 21: Molekülstruktur des *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{MeSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPh)}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions von **8** im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = -x, 2-y, 1-z.

In den Verbindungen **8-10** nimmt das Volumen der Organylgruppe am Silicium von einer Methyl- über einer Phenyl- zu einer Mesitylgruppe zu. Während zwischen den Methyl- und Phenylsilylliganden kaum ein merklicher Unterschied in der Struktur des Anions besteht, führt die voluminösere Mesitylgruppe in **10** zu einer Verdrehung der Amingruppe um ca. 90° gegenüber **8** und **9**. Der Einfluss dieser Organylgruppen auf die Metallkoordination ist in den Kristallstrukturen nicht erkennbar, da die Mo-N-Abstände in allen Verbindungen typische Werte darstellen.

In der Elementarzelle von **8** sind zwei kristallografisch unterschiedliche Moleküle enthalten, die sich im geringen Maße in der Ausrichtung der Phenylgruppen und in den Bindungsabständen unterscheiden. Jedes Molekül ist inversionssymmetrisch aufgebaut. In **10** befindet sich im Zentrum der Mo<sub>2</sub>-Einheit ein Inversionszentrum.

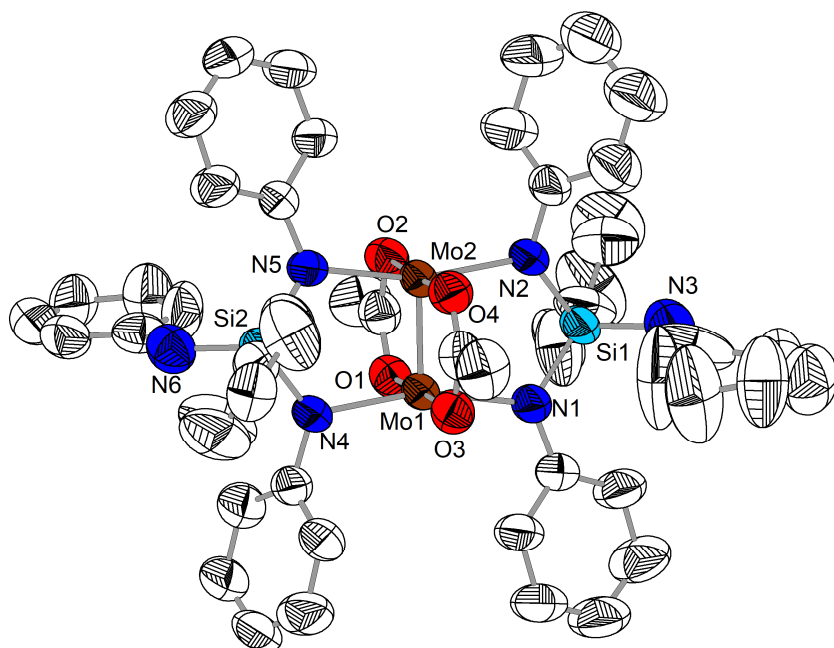


Abbildung 22: Molekülstruktur des *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPh)}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anions von **9** im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindungen **8** und **10** verhalten sich mit Mo-N-Bindungslängen von 216.4(3) – 217.9(4) pm analog zu **4** (216.1 – 219.6 pm). In **9** beträgt der Mo-N-Abstand 205.5(5) – 209.8(5) pm und spiegelt die Werte von **6** und **7** (206.0 – 210.4) wider. Die Mo≡Mo-Abstände liegen in **8** und **10** mit 207.85(9) und 208.68(8) pm ebenfalls im typischen Bereich für Vierfachbindungen, wie beispielsweise Molybdän(II)-acetat (210.0 pm)<sup>[70]</sup> und Verbindung **4** (208.4 pm). In **9** ist dieser Mo≡Mo-Abstand erwartungsgemäß etwas größer, da es sich formal um einen Bindungsgrad von 3,5 handelt. Die Bindungslänge beträgt 211.69(7) pm und gleicht denen der Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>-Komplexe **6** und **7** (211.2 bis 211.8 pm). Die Acetatliganden koordinieren im Mo-O-Abstand von 213.1(3) – 214.5(4) pm an den Mo<sub>2</sub>-Einheiten in **8** und **10** und in **9** mit 210.6(5) – 211.8(5) pm. Auch diese Werte sind mit denen von Literaturverbindungen wie [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (210 pm)<sup>[70]</sup> vergleichbar.

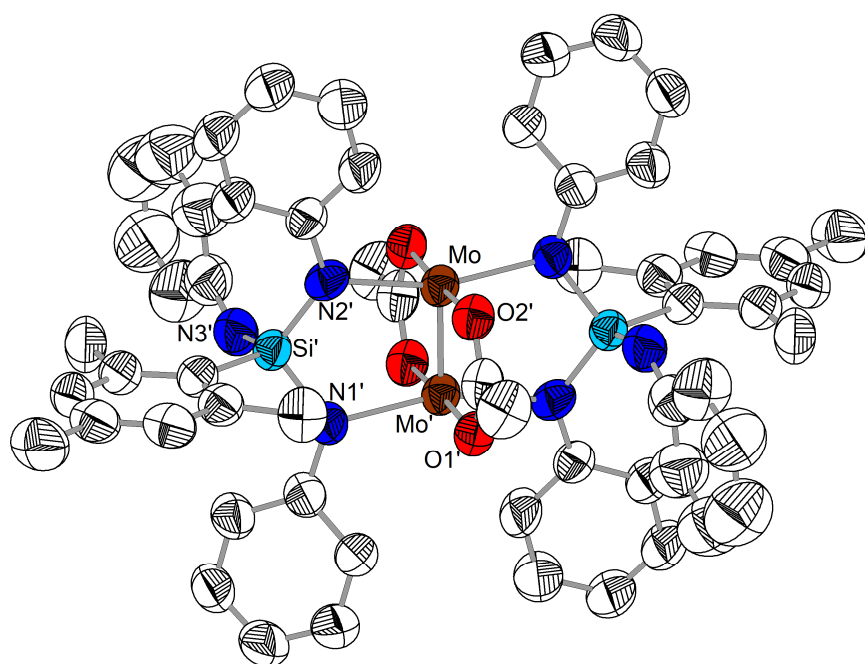


Abbildung 23: Molekülstruktur des *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{MesSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPh)}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions von **10** im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = 1-x, 1-y, 1-z.

Ein Vergleich der Molybdänsilylamide **1-10** zeigt die Abhängigkeit der Bindungsparameter von der Oxidationsstufe der Molybdänatome. Während der Mo··Mo-Abstand mit Zunahme des Bindungsgrades stetig abnimmt, steigt der Mo-N-Abstand an. Das liegt am N-N-Abstand der Silylamidoliganden, der gegenüber den Mo··Mo-Bindungen ca. 50 pm größer ausfällt. Der O-O-Abstand der Acetatliganden hingegen ähnelt den Mo··Mo-Abständen und variiert daher nur unwesentlich mit der Oxidationsstufe der Metalle (Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich von Bindungsparametern verschiedener Molybdänkomplexe [pm].

	Mo <sub>2</sub> <sup>6+</sup> / Mo <sub>4</sub> <sup>8+</sup> ( <b>1-3</b> )	Mo <sub>2</sub> <sup>5+</sup> ( <b>6,7,9</b> )	Mo <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ( <b>4,5,8,10</b> )
<i>d</i> (Mo··Mo)	218.08(5) – 219.63(6)	211.15(4) – 211.78(4)	207.44(4) – 208.62(8)
<i>d</i> (Mo-N)	196.7(4) – 204.9(3)	205.5(5) – 210.4(2)	212.7(3) – 219.6(3)
<i>d</i> (Mo-μ <sub>2</sub> N)	214.4(3) – 217.8(3)		
<i>d</i> (Mo-O)		210.4(5) – 212.8(2)	210.7(2) – 216.3(2)

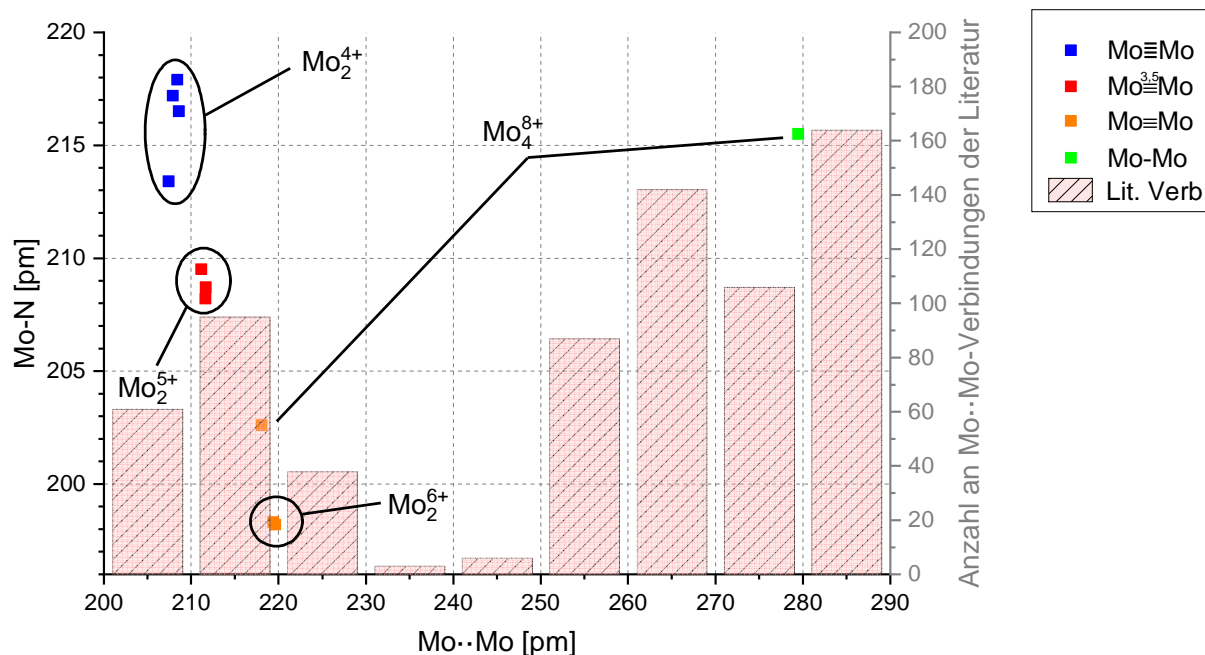


Abbildung 24: Übersicht zur Einordnung von **1-10** hinsichtlich des Mo-Mo-Abstands zum Mo-N-Abstand. Zusätzlich ist ein Histogramm mit einer Häufigkeitsverteilung von Verbindungen mit Mo-Mo-Bindungen im Bereich von 200 – 290 pm mit dem Fragment  $[\text{Mo}_2\text{L}_4]$  (L = OR, SR, NR; R = C, Si) aus der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21) angegeben.

Die Verbindungen **4-10** ordnen sich in das Diagramm zur Übersicht des Mo-Mo-Abstands zum Mo-N-Abstand mit ein und teilen sich in den Bereich von  $\text{Mo}_2^{4+}$ - und  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexen auf. Die Verbindungen **4, 5, 8** und **10** beinhalten  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindungen. Die Mo-N-Bindungen sind bei den  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Komplexen mit 212.7(3) – 219.6(3) pm gegenüber  $\text{Mo}_2^{5+}$ - und  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Komplexen länger. Die  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexe **6, 7** und **9** besitzen gegenüber  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Verbindungen längere  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindungen, was zu kürzeren Mo-N-Abständen führt. Während es in der Literatur bereits viele  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Beispiele mit  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindungen gibt, ist die Anzahl der bekannten  $\text{Mo}_2^{5+}$ -Komplexe sehr klein. **6, 7** und **9** sind Beispiele von Molybdänverbindungen mit der formalen Oxidationsstufe von 2,5 für ein Molybdänatom.<sup>[54]</sup>

### 3.3 Koordinationsverhalten von *ortho*-funktionalisierten Schwefelsilylamiden $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SR}')_2\}^{2-}$ ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ; $\text{R}' = \text{Me, Ph, }^t\text{Bu}$ )

Die bisher beschriebenen Komplexe **4-10** enthalten difunktionelle Silylamidoliganden des Typs  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Mes, NHPH}$ ) und führen zu Molybdänkomplexen der Zusammensetzung  $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{n-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Mes, NHPH}$ ;  $n = 1, 2$ ), in denen Acetatliganden enthalten sind. In der Literatur ist beschrieben, dass Silylamidoliganden mit einer zusätzlichen Donorfunktion in 2-Position der Amidogruppe (Abbildung 25) weitere Koordinationsstellen von Metallen besetzen können. Durch eine zusätzliche Chelatisierung werden möglicherweise stabilere Komplexe gebildet.<sup>[7]</sup> Beispiele sind die von LIEBING beschriebenen Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-komplexe mit thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden  $[\text{Cu}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}]$ ,<sup>[7]</sup>  $[\text{Ag}_4\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2]$ ,  $[\text{Ag}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}]$ ,  $[\text{Au}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}]$   $[\text{Au}_2\{\text{PMe}_3\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}]$ ,<sup>[45]</sup>  $[\text{Ag}_4\{\text{THT}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$ <sup>[46]</sup> und der Silberkomplex  $[\text{Ag}_2\{\text{CH}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}]$ <sup>[89]</sup> mit thioetherfunktionalisierten Amidinatliganden.

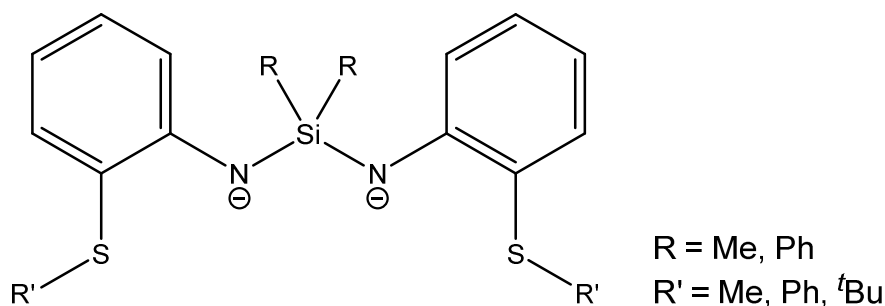


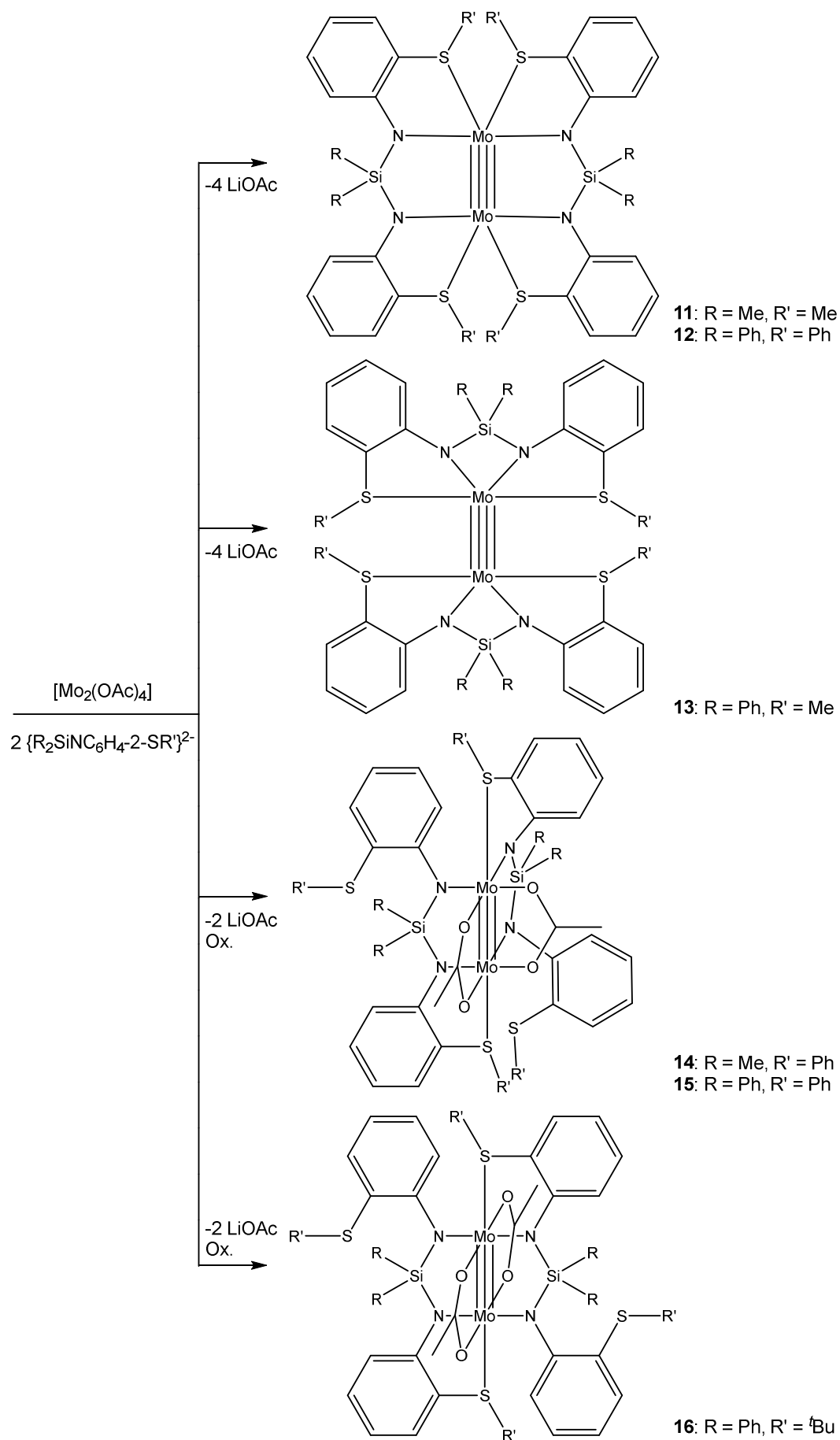
Abbildung 25: Strukturformel von thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden.

Bisher sind in der Literatur keine Molybdänkomplexe mit thioetherfunktionalisierten Amidoliganden beschrieben. Daher stellt sich die Frage, ob die Thioethergruppe in der Synthese von Molybdänkomplexen ausgehend von Molybdän(II)-acetat einen Einfluss hat, oder ob erneut Komplexe des Typs  $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}_2]$  analog zu **4**, **8** und **10** entstehen. Es werden zweikernige Komplexe erwartet, in denen zwei Acetatliganden und zwei Silylamidoliganden an einer  $\text{Mo}_2$ -Einheit koordinieren. Die Schwefeldonorgruppe könnte dann die Molybdänatome zusätzlich chelatisieren. Außerdem sind Komplexe analog zu  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ <sup>[50]</sup> denkbar, in denen die Acetatliganden durch den zusätzlichen Chelateffekt der Donorgruppe vollständig verdrängt werden.

Molybdän(II)-acetat reagiert mit Lithiumsilylamiden des Typs  $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SR}')_2\}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph; R}' = \text{Me, Ph, 'Bu}$ ) unter sofortiger Dunkelgelbfärbung. Die entstehenden Produkte sind meist gut in THF und DME löslich und können vom unlöslichen Lithiumacetat leicht abgetrennt werden. Aus THF/*n*-Heptan- bzw. DME/*n*-Heptan-Lösungen von **11-17** kristallisieren dunkelgelb-braun gefärbte Produkte (Schema 9). Die erhaltenen Verbindungen  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**11**),  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**12**),  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2] \cdot \text{THF}$  (**13**), *cis*- $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$  (**14**), *cis*- $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2] \cdot 4\text{THF}$  (**14a**), *cis*- $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$  (**15**) und *trans*- $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S'Bu})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**16**) sind allesamt zweikernige Komplexe. Obwohl sich die Liganden nur durch den Platzbedarf der oben angesprochenen Gruppen unterscheiden, variiert der strukturelle Aufbau der Verbindungen **11-16** sehr stark.

Die Verbindungen **11-13** werden in einer Ausbeute von ca. 45 – 64 % erhalten. Anhand der Kristallstrukturen dieser Verbindungen wird deutlich, dass die thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}^{2-}$ ,  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}^{2-}$  und  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}^{2-}$  im Gegensatz zu Liganden ohne zusätzliche Funktionalisierung in der Lage sind die Acetatliganden ausgehend vom Molybdän(II)-acetat vollständig abzuspalten. Für verwandte Molybdänbenzamidinatkomplexe ist in der Literatur beschrieben, dass in allen Fällen zwei Carboxylatliganden trotz eines Überschusses von Lithiumbenzamidinat nicht abzuspalten sind.<sup>[55]</sup> Die Koordination der Thiodonorgruppen von thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden scheint zu einer vollständigen Substitution der Acetatliganden ausgehend von Molybdän(II)-acetat zu führen. In den Abbildungen 26 – 28 sind die Molekülstrukturen der aus dieser Reaktion resultierenden Komplexe **11-13** im Kristall dargestellt.

Die Molybdänatome der Komplexe **11-13** befinden sich in der Oxidationsstufe +II und sind durch eine  $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ -Vierfachbindung miteinander verbunden. **11** und **12** besitzen einen analogen zentrosymmetrischen Aufbau. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Dimethyl- bzw. Diphenylsilylgruppe. In allen drei Verbindungen (**11-13**) werden die Molybdänatome von zwei thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden koordiniert.



Schema 9: Reaktionswege zur Synthese von **11-16**.

**11** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und **12** in  $P\bar{1}$ . In **11** und **12** sind die Liganden im  $\mu_2\kappa^4$ -(N,N',S,S')-Modus an die Molybdänatome gebunden. Jedes Molybdänatom wird verzerrt quadratisch-planar durch zwei N- und zwei S-Atome koordiniert. Die N-Atome sind ekliptisch um die Mo<sub>2</sub>-Einheit angeordnet und die Stickstoff- und Schwefelatome sind zueinander *trans*-ständig positioniert. Während die N-Atome mit dem Molybdänatom im N-Mo-N'-Winkel von 162.1(1) – 162.8(2)° zueinander stehen, koordinieren die Schwefelgruppen in einem S-Mo-S'-Winkel von 143.3(1) – 146.0(2)°. Die Molybdänatome befinden sich zwischen zwei {N,N',S,S'}-Ebenen und haben dazu jeweils einen Abstand von ca. 53.0 – 55.6 pm. Der größte Einfluss auf diesen Abstand resultiert aus der {NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S}-Einheit aus der die N- und S-Atome nur wenig ausgelenkt werden können.

Die Mo≡Mo-Abstände betragen in **11** und **12** 210.99(4) und 211.3(1) pm (Tabelle 11). Die Werte decken sich mit denen der bereits erwähnten Komplexen **4**, **8** und **10** sowie für verschiedenste Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexe aus der Literatur.<sup>[55,56,70,71]</sup> Vermutlich hat die Schwefeldonorgruppe lediglich einen geringen Einfluss auf die Mo≡Mo-Bindung. Das entspricht den Erwartungen, da die koordinierenden Atome weder verdreht zueinanderstehen noch starke  $\pi$ -Akzeptoren sind und dadurch die Metall-Metall-Bindung nicht beeinflussen.

Tabelle 11: Übersicht ausgewählter Bindungsabstände in **11-13** [pm].

Verb.	$d(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$	$d(\text{Mo-N})$	$d(\text{Mo-S})$
<b>11</b>	210.99(4)	212.9(2) – 213.0(2)	249.3(1) – 249.6(1)
<b>12</b>	211.3(2)	213.1(5) – 213.8(5)	251.3(2) – 252.2(2)
<b>13</b>	218.62(4)	208.3(3) – 209.6(3)	249.2(1) – 251.6(1)

Die Mo-N-Bindungsabstände sind mit 212.9(2) und 213.0(2) pm in **11** und mit 213.1(5) – 213.8(5) pm in **12** nahezu identisch und stellen typische Bindungslängen für Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexe mit Amidoliganden dar. Die Mo-S-Bindungslängen betragen in **11** 249.3(1) – 249.6(1) pm und in **12** 251.3(2) – 252.2(2) pm. Diese Werte sind in Molybdän(II)-Verbindungen mit Schwefeldonorliganden üblich und deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien mit 401 pm.<sup>[90]</sup> Beispiele dafür sind [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (249.9 – 254.1 pm),<sup>[91]</sup> [Mo<sub>2</sub>(PhPC(S)NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (243.9 – 246.6 pm)<sup>[92]</sup> und [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (252.2 – 253.2 pm).<sup>[93]</sup>

Die N-Atome werden in **11** und **12** wahrscheinlich verzerrt trigonal-planar koordiniert, da die Summe der Innenwinkel der N-Atome eher auf diesen Koordinationstyp als auf eine pseudo-tetraedrische Koordination hindeutet. Die Si-N-Mo-Winkel betragen 111.8(1) – 114.3(2)°, die Si-N-C-Winkel 124.3(4) – 127.0(2)° und die C-N-Mo-Winkel 116.7(3) – 118.3(4)°. Daher kann eine leicht ionische Mo-N-Bindung angenommen werden.



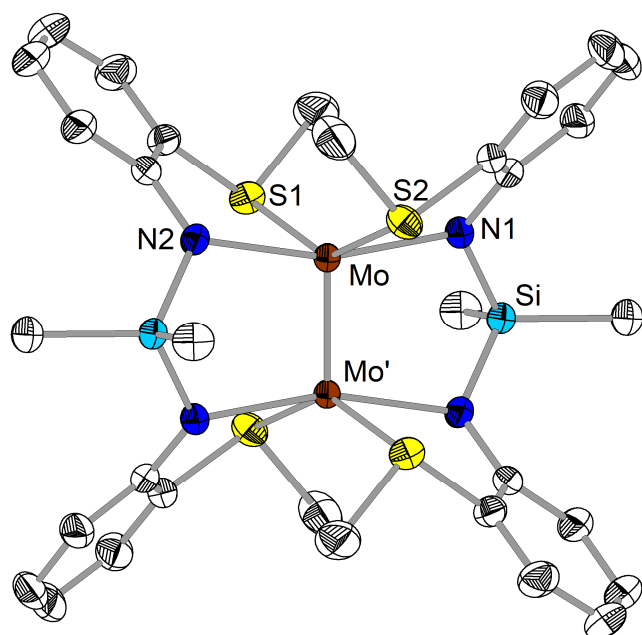


Abbildung 26: Molekülstruktur von  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2]\cdot 2\text{THF}$  (**11**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator: ' = 2-x, -y, -z.

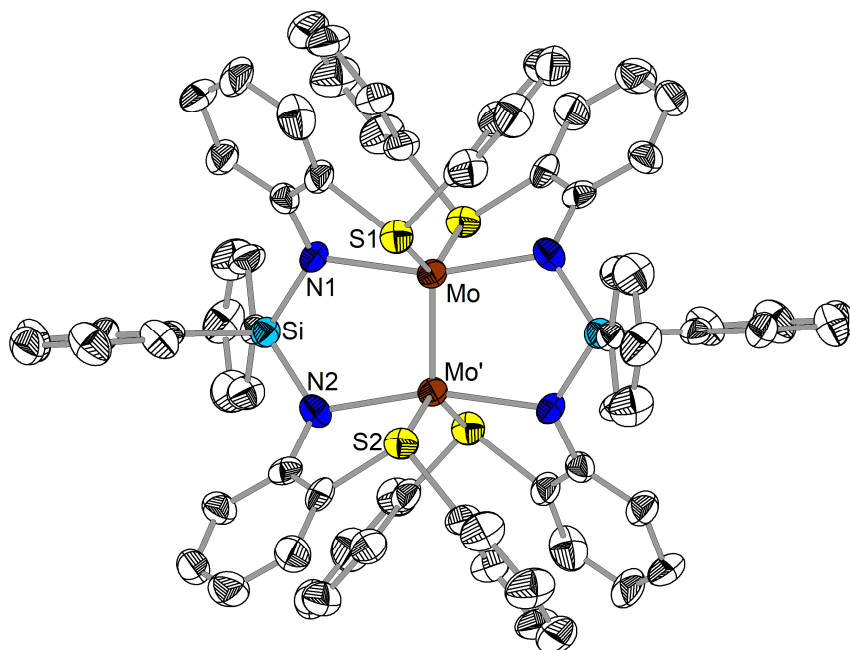


Abbildung 27: Molekülstruktur von  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]\cdot 2\text{THF}$  (**12**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator: ' = 1-x, 1-y, 1-z.

Verbindung **13** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und ist im strukturellen Aufbau völlig verschieden zu **11** und **12** (Abbildung 28). Im Gegensatz zu **11** und **12** haben die Silylamidoliganden keine verbrückende Funktion, sondern chelatisieren jeweils lediglich ein

Molybdänatom  $\mu\kappa^4$ -( $N,N',S,S'$ ). Das Fehlen der verbrückenden  $\text{SiN}_2$ -Einheit hat zur Folge, dass die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung mit 218.62(4) pm deutlich länger ausfällt. In Molybdän(II)-komplexen mit verbrückenden Liganden werden üblicherweise Vierfachbindungen im Bereich von 206 – 217 pm beobachtet. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, hängt der Molybdän-Molybdän-Abstand von vielen Faktoren ab. In **13** kommt die besonders lange Metall-Metallbindung durch den besonderen  $\kappa^4$ -chelatisierenden Koordinationsmodus der Liganden zustande. Vermutlich ist die Ursache dieser Streckung der  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung eine Liganden-Ligand-Abstoßung.<sup>[57]</sup> Beispielverbindungen aus der Literatur in denen ein ähnlicher Koordinationsmodus vorliegt sind  $[\text{Mo}_2(\text{tmtaa})_2]$  (217.5 pm) (tmtaa = Dianion von 7,16-Dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[*b,i*][1,4,8,11]-tetraazacyclotetradecin)<sup>[94]</sup> und  $[\text{Mo}_2(\text{tpp})_2]$  (223.9 pm) (tpp = Dianion von Tetraphenylporphyrin).<sup>[95]</sup>

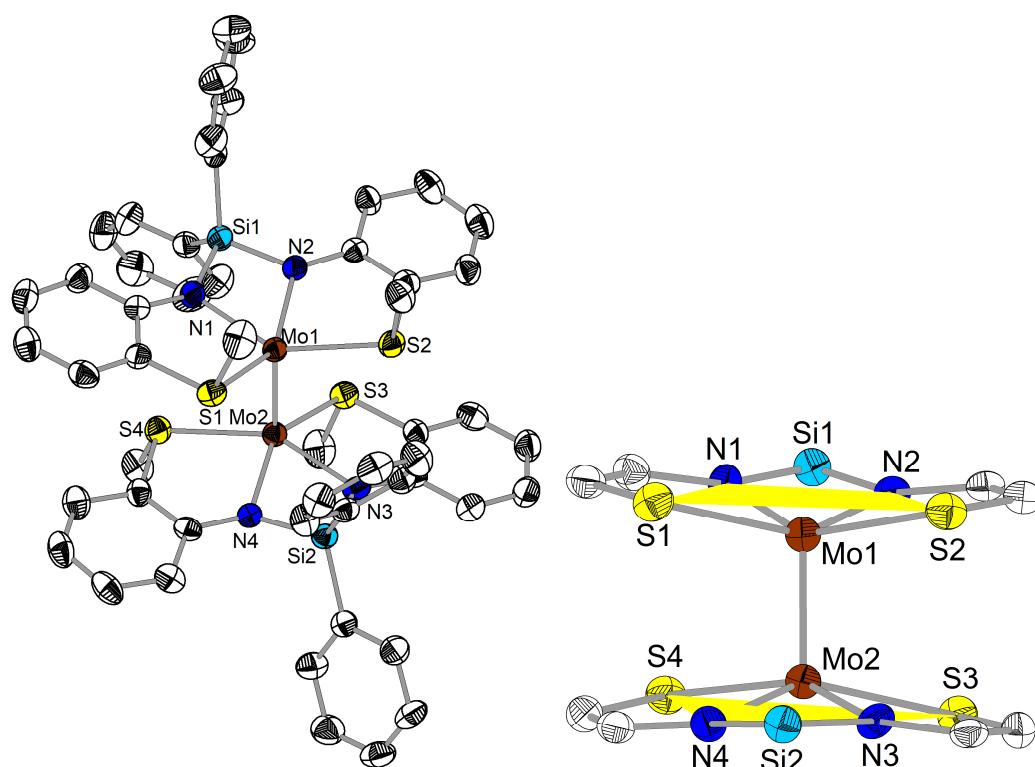


Abbildung 28: Molekülstruktur von  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2]\cdot\text{THF}$  (**13**) im Kristall (links) und Darstellung der flächenüberkappten Molybdänatome (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Stickstoff- und Schwefelatome eines Silylamidoliganden sind in **13** nahezu koplanar angeordnet. Der Abstand des Molybdänatoms von der mittleren Ausgleichsebene durch die N- und S-Atome beträgt 46.2 – 52.6 pm (Abbildung 28). Diese Werte lassen sich auch in den ähnlich aufgebauten Verbindungen  $[\text{Mo}_2(\text{tmtaa})_2]$  (51 pm)<sup>[94]</sup> und  $[\text{Mo}_2(\text{tpp})_2]$  (46 pm)<sup>[95]</sup>

wiederfinden. Obwohl sich der Koordinationsmodus der Liganden in **13** im Vergleich mit **11** und **12** unterscheidet, sind deren Bindungsparameter sehr ähnlich (Tabelle 11). Die Mo-N-Bindungslängen betragen 208.3(3) – 210.0(3) pm und sind wahrscheinlich aufgrund der speziellen Koordinationsart etwas kürzer als in **11** und **12**. Die Mo-S-Bindungen sind mit 249.2(1) – 251.5(1) pm nahezu gleich.

Die Stickstoffatome haben in **13** eine verzerrt trigonal-planare Umgebung. Die Mo-N-Si- und die N-Si-N'-Winkel sind aufgrund der  $\kappa^4$ -chelatisierenden Koordination der Silylamidoliganden mit 95.9(2) – 97.9(2)° bzw. 91.6(2) – 91.7(2)° stark verzerrt. Die C-N-Mo- und C-N-Si-Winkel mit 122.7(2) – 125.2(2)° bzw. 137.2(2) – 139.6(2)° weichen vom Idealwinkel der trigonal-planaren Koordination von 120° ebenfalls ab. Die Ursache dafür liegt im starren Ligandengerüst, da eine SiN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Einheit als vierzähliger Ligand wirkt. Durch die kleineren N-Si-N'-Winkel werden die C-Si-N-Winkel mit 111.8(2) – 116.3(2)° vergrößert.

In den Verbindungen **14-16** liegen die Molybdänatome in der Oxidationsstufe +III vor. Analog zu **6** und **7** findet also ausgehend von Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexen eine Redoxreaktion statt. In **14-16** wird für die Oxidation der Mo<sub>2</sub>-Einheit eine reduktive Spaltung einer Schwefel-Kohlenstoffbindung vermutet. Dies wird in der Diskussion zu Verbindung **17-19** genauer beschrieben. Eine Oxidation durch Sauerstoff kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da die Verbindungen reproduzierbar unter Sauerstoffausschluss in Ausbeute von ca. 73 – 87 % erhalten werden können.

Im Vergleich zu **6**, **7** und **9** mit Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>-Einheiten werden in **14-16** beide Molybdänatome oxidiert, wodurch eine  $\sigma^2\pi^4$ -Elektronenkonfiguration vorliegt. Das führt analog zu den Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Verbindungen **1** und **2** zu diamagnetischen Komplexen. Anhand von Verbindung **12** und **15** lässt sich zeigen, dass diese Oxidation langsam abläuft und zunächst die acetatfreie Verbindung **12** kristallisiert. Nach einigen Tagen ändert sich die Farbe der Lösung von dunkelgelbbraun zu dunkelrot und die acetathaltige und oxidierte Verbindung **15** wird erhalten.

In UV-Vis-Spektren von **13** ist unter Zutritt von Sauerstoff lediglich ein Verschwinden einer schwachen Bande bei einer Wellenlänge von 388 nm zu beobachten. In Abbildung 29 ist ein möglicher, schematischer Mechanismus zur Bildung der Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Komplexe **14-16** angegeben. Einen Hinweis auf die Bestätigung dieses Mechanismus liefern die Verbindungen **14** und **15** durch die *cis*-Anordnung der Liganden. Wenn die Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Einheiten direkt während der Reaktion des Lithiumsilylamids mit Molybdän(II)-acetat entstehen, müssten durch den *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden auf die *trans*-ständigen Acetatliganden stets *trans*-Komplexe gebildet werden. Da es sich bei **14** und **15** um *cis*-Komplexe handelt, ist von einer nachträglichen

Acetatanlagerung auszugehen. Wie Verbindung **16** zeigt, können sich die Acetatliganden allerdings auch wieder *trans*-ständig anordnen.

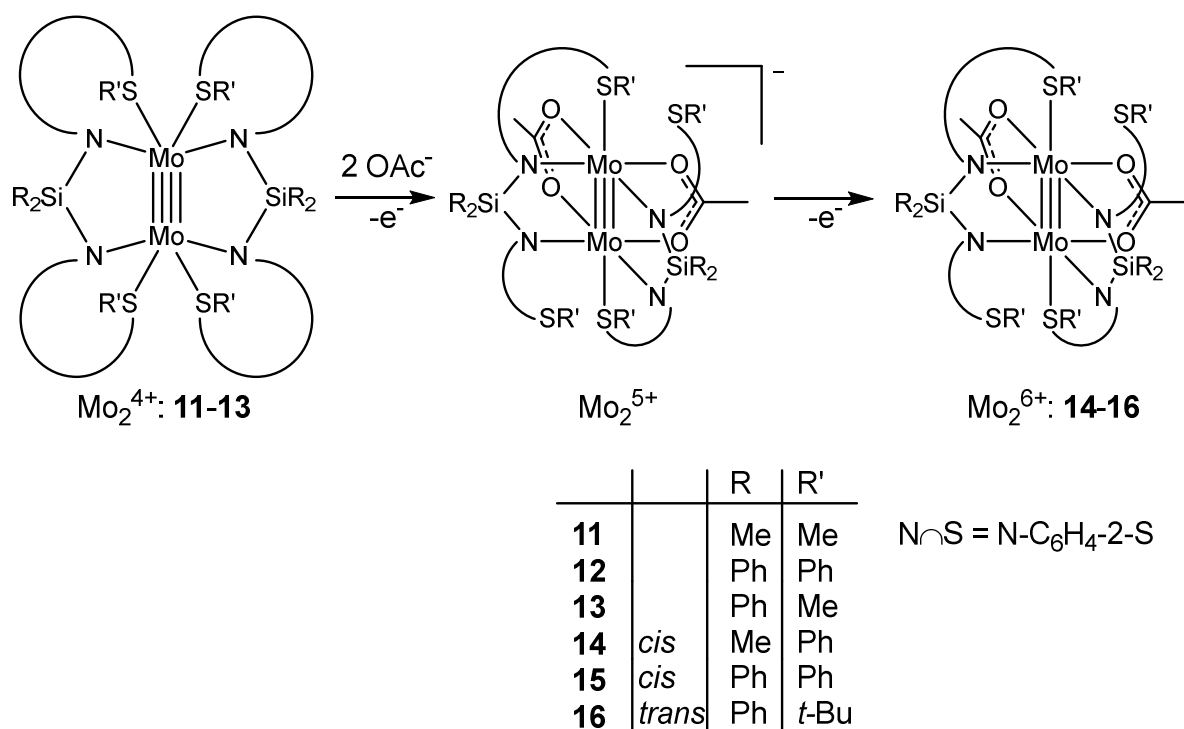


Abbildung 29: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung der Komplexe **14-16**.

Die Verbindungen **14** und **15** kristallisieren in den Raumgruppen  $P\bar{1}$  und  $C2/c$ . In der Kristallstruktur von **14-16** sind jeweils zwei Molybdänatome enthalten. Im Zentrum von **15** befindet sich ein Inversionszentrum. Die Molybdänatome werden in **14-16** von je zwei Silylamido- und zwei Acetatliganden verbrückend koordiniert. Während die Silylamidoliganden in den bereits beschriebenen Komplexen **4-10**  $\mu_2\kappa^2-(N,N')$  an die  $\text{Mo}_2$ -Einheit koordinieren, tritt in **14-16** durch die zusätzliche Schwefelfunktionalisierung eine ekliptische  $\mu_2\kappa^3-(N,N',S)$ -Koordination auf. Daher wird jedes Molybdänatom quadratisch-pyramidal, bzw. wenn das zweite Molybdänatom mit betrachtet wird, oktaedrisch koordiniert. In der äquatorialen Ebene tritt die Koordination durch die Stickstoff- und Sauerstoffatome auf und in der axialen Position koordiniert ein Schwefelatom eines Silylamidoliganden. Die zweite Schwefeldonorgruppe eines Liganden ist nicht an der Koordination beteiligt. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen tritt in **14** und **15** eine *cis*-Anordnung der Liganden zueinander auf (Abbildung 30 und 31). In **16** sind die Liganden zueinander *trans*-ständig (Abbildung 32). Die *cis*-Anordnung der Silylamido- und Acetatliganden führt in Kombination mit der axialen Schwefelkoordination zu einem Stereozentrum an den Molybdänatomen.

Dadurch entstehen zwei Diastereomere, die in der Kristallstruktur in zentrosymmetrischen Raumgruppen als  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomere im racemischen Gemisch vorliegen. Möglicherweise wird die Ausbildung der *cis*-Isomerie und damit auch der stereogenen Zentren in **16** durch die voluminöseren <sup>t</sup>Bu-Gruppen verhindert.

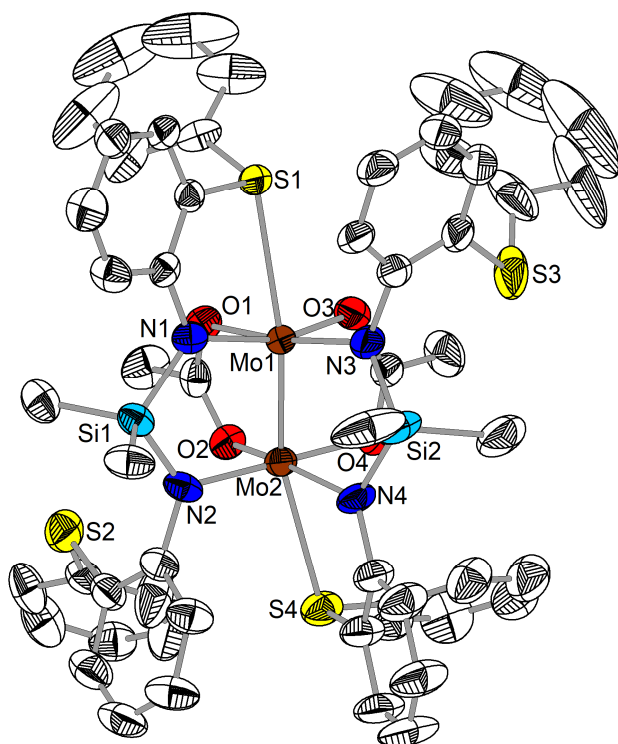


Abbildung 30: Molekülstruktur des  $\Delta$ -Isomers von *cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**14**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In **14-16** stehen die Molybdänatome im Abstand von 219.85(5) – 221.14(5) pm zueinander. Das entspricht einer typischen Mo≡Mo-Dreifachbindung. Vergleichende Beispiele sind **1**, **2**, **3**, [Mo<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>[59]</sup> und [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>[50]</sup>. Die axiale Koordination der Schwefeldonorgruppe scheint daher keinen großen Einfluss auf die Metall-Metall-Dreifachbindung zu haben. In **14** und **15** beträgt der Mo-N-Abstand 197.1(4) – 204.5(4) pm. Wie bereits dargelegt ist dieser Abstand von der Mo··Mo-Bindung abhängig und nimmt im  $\mu_2$ -Koordinationsmodus der Liganden bei einem größeren Metall-Metall-Abstand ab.

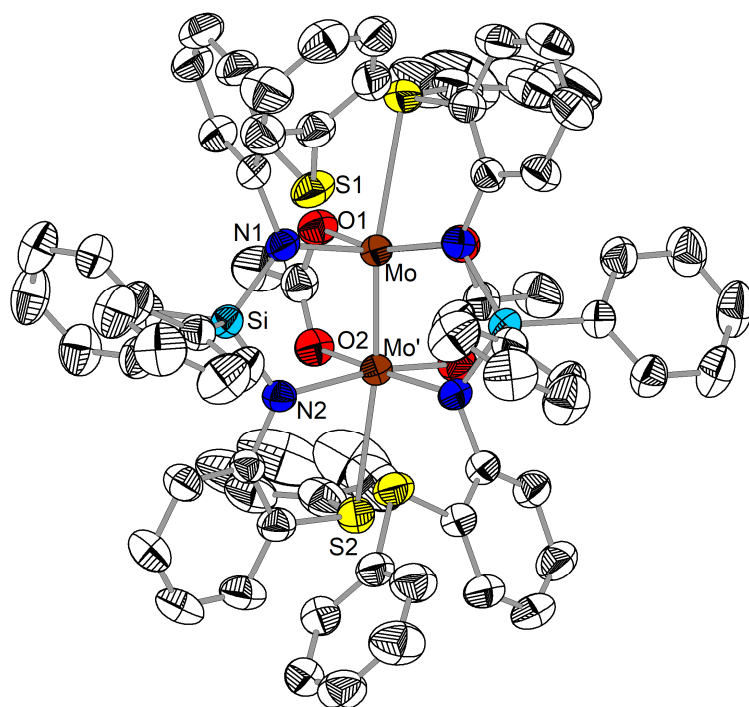


Abbildung 31: Molekülstruktur des  $\Lambda$ -Isomers von  $cis\text{-[Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$  (**15**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = 1-x, y, 1/2-z.

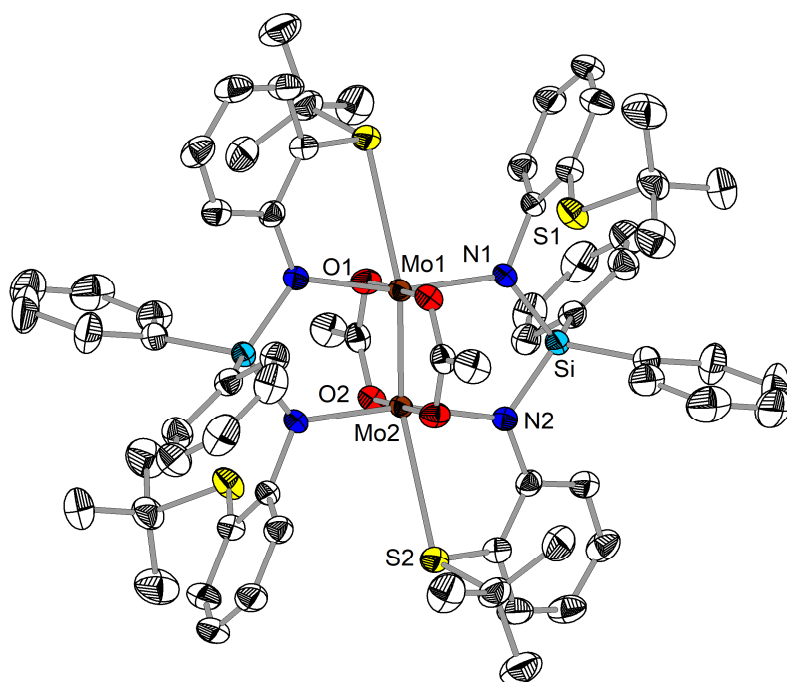


Abbildung 32: Molekülstruktur von  $trans\text{-[Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S'Bu})_2\}_2\cdot 2\text{THF}$  (**16**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es fällt auf, dass ausgehend von einem Silylamidoliganden jeweils eine Mo-N-Bindung kürzer ist, als die andere. Im *trans*-Komplex **16** sind die Mo-N-Bindungen mit 200.7(2) und 207.7(2) pm im Vergleich zu den *cis*-Komplexen **14** und **15** etwas länger (Tabelle 12). Dieser Effekt zeigt sich beispielsweise in schwacher Form auch in *cis*- und *trans*-[Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(DAniF)<sub>2</sub>]<sup>[96]</sup> (DAniF = *N,N'*-di-*p*-anisylformamidinat). Die längeren Mo-N-Bindungsabstände treten an der Amidogruppe mit der axial am Molybdänatom koordinierenden Schwefelgruppe auf. Die Amidogruppe, an der die Schwefelgruppe nicht an einer Koordination beteiligt ist, bindet in allen Verbindungen im kürzeren Mo-N-Abstand. Im Vergleich mit anderen Mo<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Komplexen, wie **1**, **2**, [Mo<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>[59]</sup> und [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>[50]</sup> (alle ca. 197 – 200 pm) sind die Mo-N-Bindungen insgesamt durch die zusätzliche axial koordinierende Schwefelgruppe etwas länger.

Die Mo-S-Koordination tritt leicht verzerrt im Mo'-Mo-S-Winkel von 163.7(1) – 168.2(1)° auf. Die Ursache liegt in der starren N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SR-Gruppe, welche sich für einen theoretisch optimalen Mo'-Mo-S-Winkel von 180° nicht ausreichend verdrehen kann. Der Mo-S-Bindungsabstand beträgt in **14** und **15** 283.4(1) und 284.9(1) pm und in **16** 295.4(1) pm. Auch diese Werte sind deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Molybdän und Schwefel (401 pm),<sup>[90]</sup> sodass von einer koordinativen Bindung ausgegangen werden kann. Vergleichen mit den Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexen **11-13** sind die Mo-S-Bindungen ca. 30 – 45 pm länger. Allerdings tritt die Schwefelkoordination in **14-16** in axialer und nicht in äquatorialer Position ein. Die Literaturverbindung *trans*-[Mo<sub>2</sub>(NP-tz)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (294.2 pm) (NP-tz = 2-(thiophene-2-yl)-[1,8]-naphthyridine)<sup>[97]</sup> mit entsprechendem Schwefeldonor hat einen ähnlichen Mo-S-Abstand wie **14-16**.

Tabelle 12: Übersicht ausgewählter Bindungslängen von **14-16** im Vergleich mit **1** und **4** [pm].

	<i>d</i> (Mo≡Mo)	<i>d</i> (Mo-N)	<i>d</i> (Mo-O)	<i>d</i> (Mo-S)
<b>14</b>	219.85(5)	197.1(4) – 204.5(4)	213.0(3) – 220.3(3)	283.4(2) – 285.2(2)
<b>15</b>	221.14(5)	197.4(2) – 203.8(2)	213.6(2) – 219.3(2)	284.9(1)
<b>16</b>	220.55(4)	200.7(2) – 207.7(2)	212.3(2) – 212.8(2)	295.4(1)
<b>1</b> (Mo <sub>2</sub> <sup>6+</sup> )	219.63(6)	196.7(4) – 199.5(4)		
<b>4</b> (Mo <sub>2</sub> <sup>4+</sup> )	208.45(5)	216.1(3) – 219.6(3)	213.8(2)	

Die Mo-O-Bindungsabstände betragen in **14-16** 212.3(2) – 219.9(3) pm und sind gegenüber Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Einheiten, wie in **4**, **5**, [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]<sup>[70]</sup> und [Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>4</sub>]<sup>[71]</sup>, um ca. 3-8 pm länger. Während diese Mo-O-Bindungen in **16** mit 212.3(2) – 212.8(2) pm den gleichen Abstand haben, zeigt sich in **14** und **15** auch hier eine kurze und eine lange Bindung (Tabelle 12). Das deutet auf einen ausgeprägten *trans*-Einfluss hin. Die kürzere Mo-O-Bindung tritt in *trans*-

Stellung zur Amidogruppe mit der längeren Mo-N-Bindung und der zusätzlich koordinierenden Schwefelgruppe auf (Abbildung 33). In der bekannten Verbindung *cis*- und *trans*-[Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(DAniF)<sub>2</sub>] ohne axialen Donorgruppen tritt dieser Effekt lediglich in schwacher Form auf.<sup>[96]</sup> Möglicherweise beeinträchtigt die axiale, chelatisierende Koordination der Schwefelatome die Mo-N-Bindung, sodass der *trans*-Einfluss in **14** und **15** stärker auftritt. Die Stickstoffatome werden in **14-16** trigonal-planar koordiniert, was auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung und damit eine schwach ionische Mo-N-Bindung hindeutet.

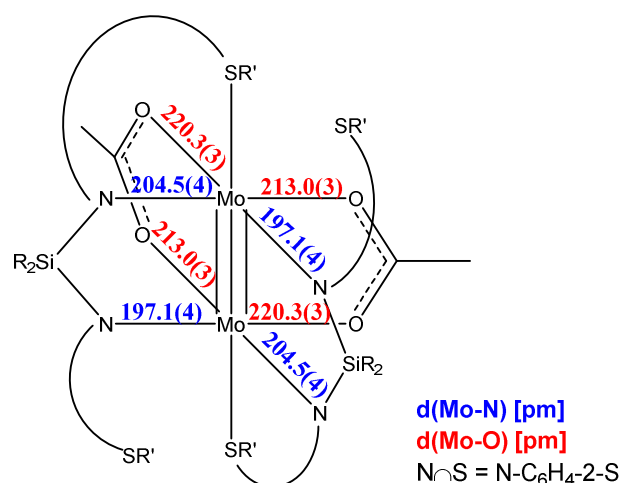


Abbildung 33: Übersicht von ausgewählten Bindungsabständen in **14**.

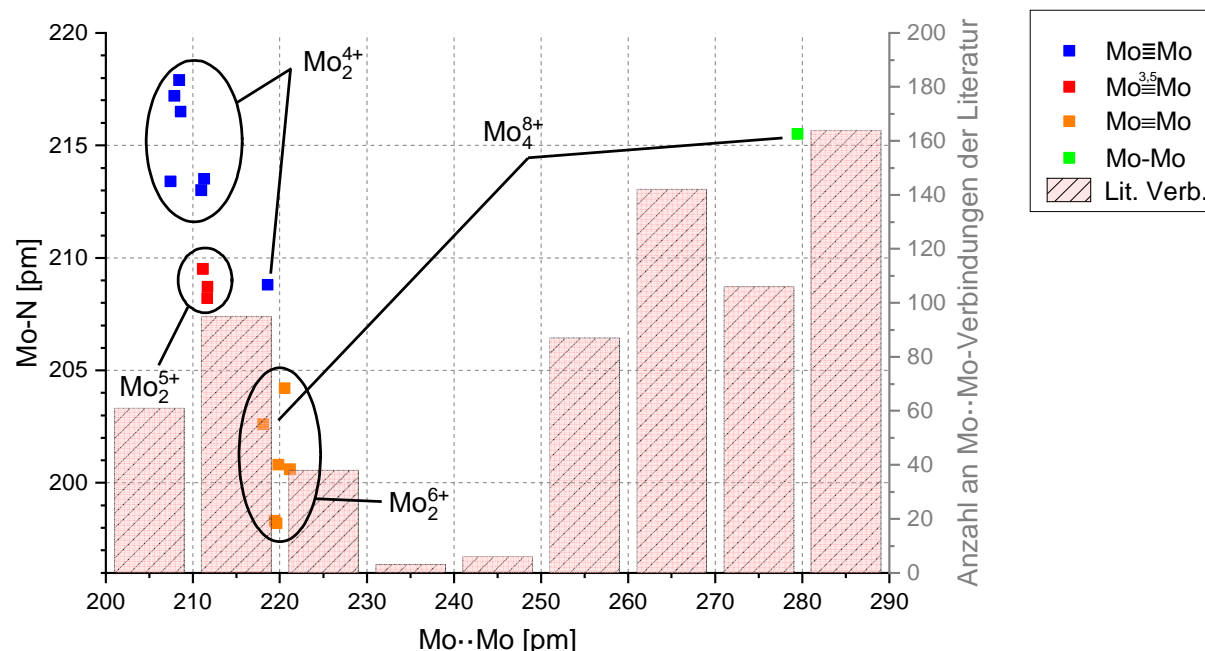


Abbildung 34: Übersicht der Mo··Mo-Abstände zur Mo-N-Bindungslänge von Verbindung **1-16** zu einer Häufigkeitsverteilung der Mo··Mo-Abstände in der Literatur im Bereich von 200 – 290 pm mit dem Fragment [Mo<sub>2</sub>L<sub>4</sub>] (L = OR, SR, NR; R = C, Si) aus der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21).



Die Verbindungen **11-16** gliedern sich als  $\text{Mo}_2^{4+}$  und  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Komplexe in die Übersicht der  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ - zu den  $\text{Mo-N}$ -Bindungsabständen mit ein (Abbildung 34). Es zeigt sich deutlich die Abhängigkeit des  $\text{Mo-N}$ -Abstandes vom  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Abstand, welcher zwischen  $\text{Mo}_2^{4+}$ - und  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Komplexen abnimmt. Die Thiolatfunktionalisierungen der Silylamidoliganden in **11-16** bewirken gegenüber nicht funktionalisierten Liganden nur geringe Auswirkungen auf die  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$  und die  $\text{Mo-N}$ -Abstände.

Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit dem  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden zeigen, dass sich nicht nur Verbindung **14** bildet, sondern nach mehreren Tagen auch in kleinen Mengen ein Nebenprodukt entstehen kann. Dabei handelt es sich um *cis*- $[\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2\{\text{SPh}\}]\cdot 3\text{THF}$  (**17**). Diese Verbindung entsteht durch einen Schwefel-Kohlenstoff-Bindungsbruch des  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden am Amidophenylring. In Abbildung 35 sind die möglichen Bruchstellen schematisch dargestellt. In der Literatur lassen sich ähnliche C-S-Spaltungen häufig in Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Natrium,<sup>[98]</sup> Hydrazin<sup>[99]</sup> oder Methanol<sup>[100]</sup> verwirklichen. Während der Synthese von **14-16** wird eine  $\text{Mo}_2^{4+}$ - zu einer  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Einheit oxidiert. Die abgegebenen Elektronen werden möglicherweise vom Schwefelatom aufgenommen und dadurch ein Schwefel-Kohlenstoff-Bindungsbruch eingeleitet. Dadurch entsteht eine Thiolatgruppe und ein Radikal, welches während der Synthese von **17** in noch ungeklärter Weise weiter abreagiert.

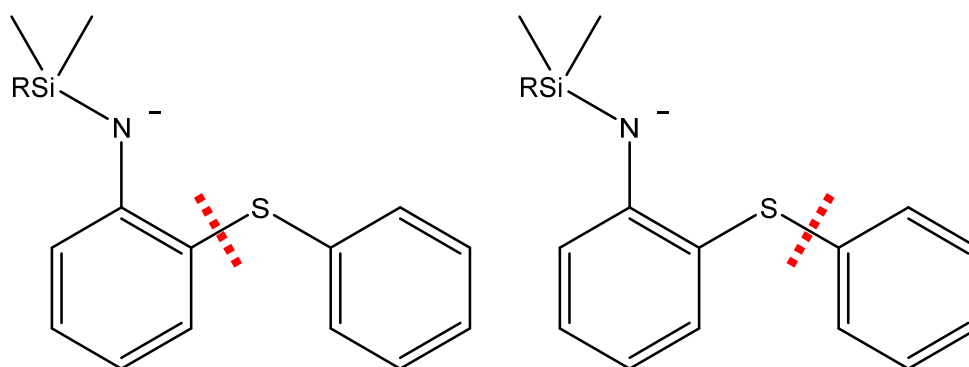


Abbildung 35: Möglichkeiten des Bindungsbruchs am  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden.

In **17** werden die beiden Molybdänatome analog zu **14** und **15** von zwei *cis*-ständigen Silylamidoliganden verbrückend koordiniert. Einer dieser Liganden wirkt zusätzlich chelatisierend, da beide Schwefelgruppen die Molybdänatome jeweils axial koordinieren (Abbildung 36). Insgesamt ergibt sich für diesen Liganden eine  $\mu_2\kappa^4\text{-(N,N',S,S')}$ -Koordination. Der zweite Silylamidoligand koordiniert lediglich  $\mu_2\kappa^2\text{-(N,N')}$ -verbrückend. Weiterhin ist in

dem Komplex ein verbrückender Acetat- und ein verbrückender Phenylthiolatligand aus vorhergehender C-S-Spaltungsreaktion enthalten. In Abbildung 37 ist die Molekülstruktur von **17** im Kristall dargestellt.

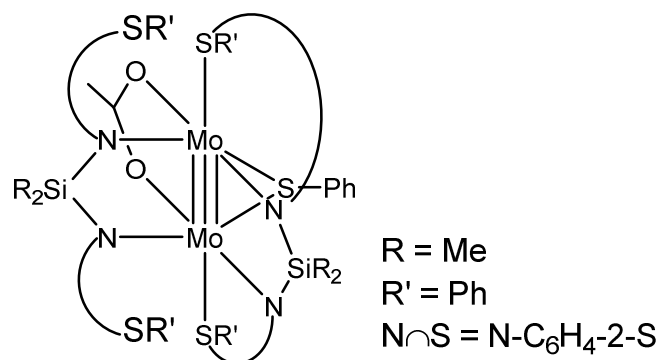


Abbildung 36: Strukturformel von **17**.

**17** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die Spiegelebene verläuft durch die Siliciumatome, durch ein Schwefelatom und durch das Zentrum der  $\text{Mo}_2$ -Einheit. Die Molybdänatome befinden sich in der Oxidationsstufe +III und weisen einen  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindungsabstand von 218.9(1) pm auf. Das entspricht einer Dreifachbindung und gleicht den Verbindungen **1-3** und **14-16**. Die Molybdänatome werden von zwei Silylamidoliganden im Mo-N-Abstand von 198.4(4) – 201.1(4) pm verbrückt, wobei die Amidogruppen mit den kürzeren Bindungsabständen zusätzlich axial mit den Schwefelgruppen koordinieren (Tabelle 13). Diese Mo-S(1)-Koordination hat eine Bindungslänge von 284.5(2) pm und tritt analog zu **14-16** im Mo'-Mo-S-Winkel von 167.0(1)° auf. Die Mo-O-Abstände des Acetatliganden sind mit 215.9(3) etwa 3 pm länger als in **14-16**. Wie schon in **14** und **15** zeigt sich in **17** der *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden mit koordinierender Schwefelgruppe auf den dazu *trans*-ständigen Acetatliganden. Dadurch werden die Mo-O-Bindungen etwas gestreckt, sodass im Vergleich zu **16** eine Verlängerung dieser Bindung um ca. 3-4 pm eintritt.

Die Phenylthiolatgruppe bindet im Mo-S(3)-Abstand von 258.2(3) pm an den Molybdänatomen. Daran ist ein klarer Unterschied zur ungeladenen Schwefeldonorgruppe erkennbar. Im Literaturvergleich ist dieser Mo-S(3)-Abstand ca. 8 – 18 pm länger als in vergleichbaren Verbindungen, wie  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{SPh})_2(\text{Me}_2\text{Si}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)_2(\text{CMe}_2)\})]$  (241 bis 245 pm)<sup>[101]</sup> und  $[\text{NEt}_4][\text{Mo}_2\text{O}_2\{\text{OMe}\}\{\mu\text{-S-4-Tol}\}_4\{\text{S-4-Tol}\}_2]$  (245 – 250 pm).<sup>[102]</sup> Möglicherweise führt der *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden in **17** zu einer Verlängerung des Mo-S-Abstands. Wie in **14-16** werden die Stickstoffatome trigonal-planar koordiniert.

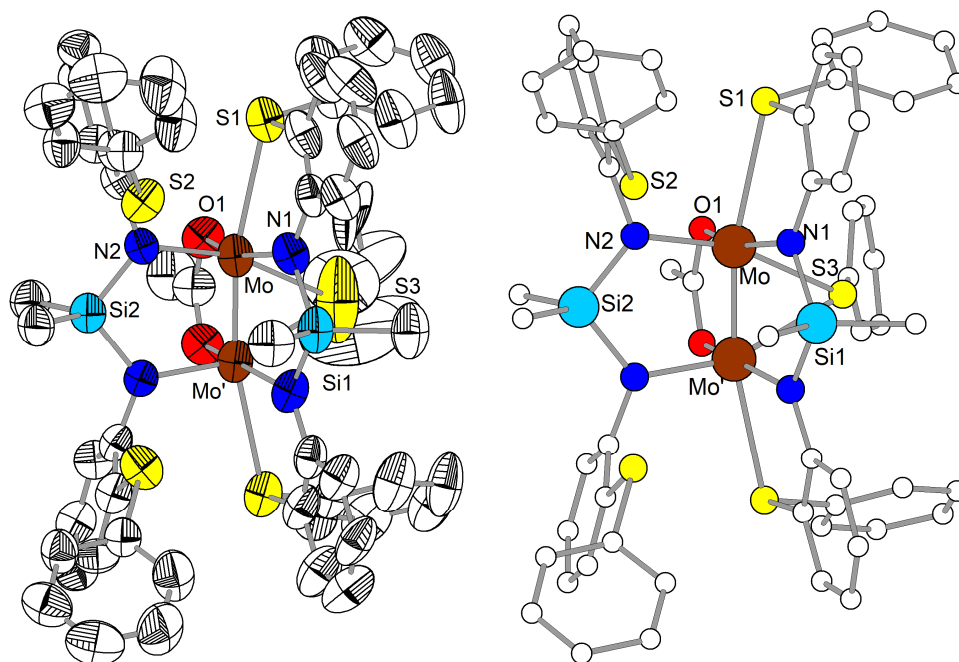
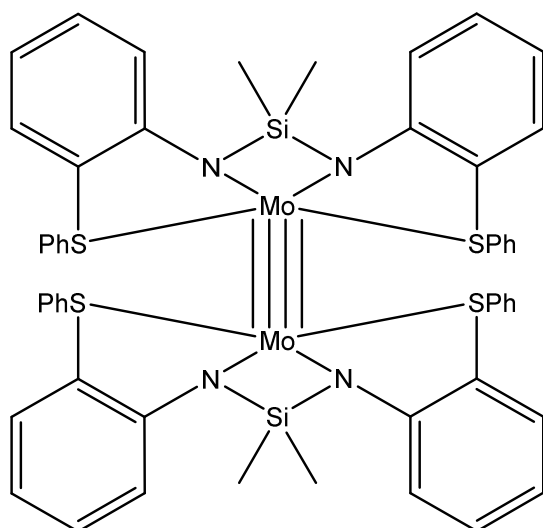


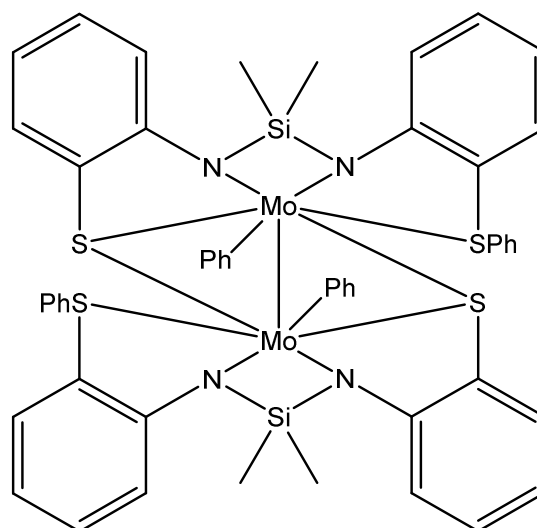
Abbildung 37: Molekülstruktur von *cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>}{SPh}].3THF (**17**) im Kristall in ellipsoidaler Darstellung (links) und im Kugel-Stab-Modell (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die SPh-Gruppe ist um die Spiegelebene fehlgeordnet. Symmetrieeoperator: ' = x, 3/2-y, z.

Wird eine Reaktionslösung zur Synthese von **14** über mehrere Monate aufbewahrt, kann ein weiteres in hellroten Kristallen anfallendes Produkt gewonnen werden. Dabei handelt es sich um den zweikernigen Komplex [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)}<sub>2</sub>{Ph}<sub>2</sub>].2THF (**18**). Zur Synthese von **18** wird wie bei der Synthese von **17** eine C-S-Bindung gespalten. Jedoch tritt die Bindungsspaltung in diesem Fall zwischen dem Schwefelatom und der Phenylgruppe auf (Abbildung 35).

In **18** liegen die Molybdänatome in der Oxidationsstufe +IV vor. Jedes Molybdänatom wird  $\mu_2\kappa^5$ -(N,N',S,S') von einem Silylamidoliganden des Typs {Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)}<sup>3-</sup> sowie einer Phenylgruppe koordiniert (Abbildung 39). Die Bildung von **18** kann formal als eine oxidative Addition einer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S-Ph-Gruppe an die Mo<sub>2</sub>-Einheit verstanden werden. Das Edukt dazu wäre [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. In den NMR-Spektren ist lediglich ein Signalsatz des Liganden zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass in Lösung die Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Verbindung vorliegt. Durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen lässt sich möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen dem Mo<sub>2</sub><sup>4+</sup>- und dem Mo<sub>2</sub><sup>8+</sup>-Komplex beobachten.



Lösung



**18**  
Festkörper

Abbildung 38: Strukturformel von **18** im Festkörper (rechts) und mögliche Strukturformel der Spezies in Lösung (links).

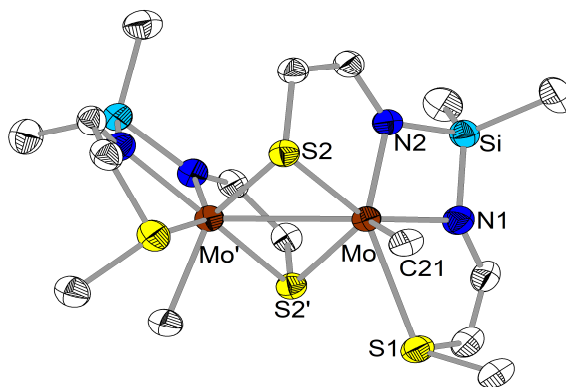
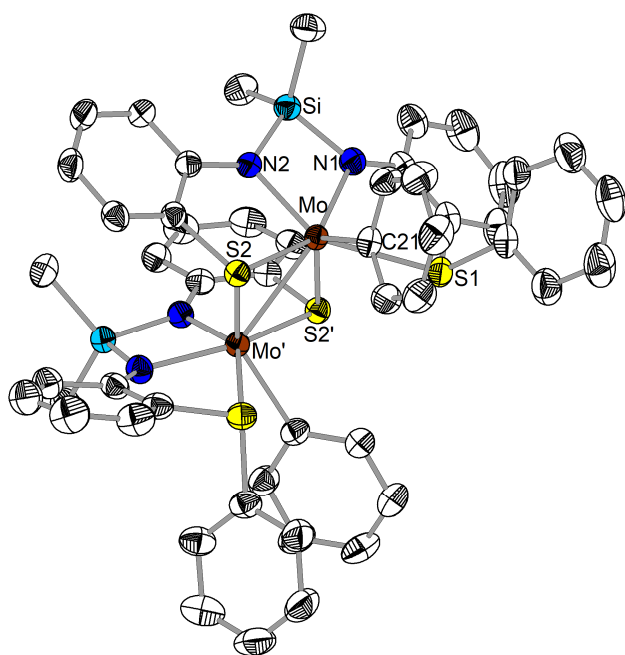


Abbildung 39: Molekülstruktur von  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}_2(\text{Ph})_2] \cdot 2\text{THF}$  (**18**) im Kristall (links). Zur Übersichtlichkeit ist eine weitere Darstellung (rechts) angegeben, in der lediglich die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen dargestellt sind. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator:  $' = 1-x, y, 3/2-z$ .

In der Literatur sind ähnliche C-S-Bindungsspaltungen für Thiophene und Thiophenderivate an Molybdänkomplexen in niedrigen Oxidationsstufen beschrieben. Komplexe, die diese Spaltung durchführen, sind  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ ,<sup>[103]</sup>  $[\text{MoH}_2(\text{PMe}_3)_5]$ <sup>[104]</sup> und  $[\text{MoH}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}]$ .<sup>[105]</sup>

Dabei werden Molybdänkomplexe mit Thiolatliganden gebildet, die aus dieser C-S-Spaltung hervorgehen. Beispiele der entstehenden Molybdänthiolate sind  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4(\kappa^2\text{-SC}_4\text{H}_4)]^{[104]}$  und  $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\}\{\kappa^2\text{-SC}_4\text{H}_4\}]^{[105]}$

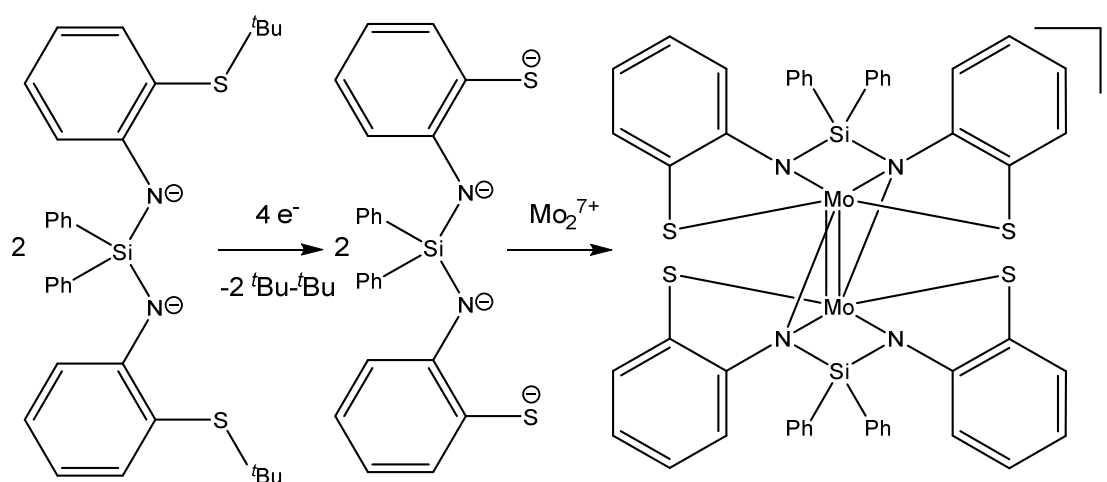
Verbindung **18** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit zwei THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molybdänatome werden durch zwei  $\mu_2\kappa^5\text{-(N,N',S^2,S')}$   $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}^3\text{-}$ Liganden verbrückt. Während die Phenylthioethergruppen jeweils an je ein Molybdänatom koordinieren, verbrücken die Thiolatgruppen beide Molybdänatome. Wie bereits in **17** beobachtet, ist die Mo-S(2)-Thiolatbindung mit 241.21(5) – 243.55(5) pm sehr viel kürzer als die Mo-S(1)-Bindung der Phenylthiogruppe mit 269.04(5) pm. Diese Bindungsparameter decken sich mit denen von **17** und verschiedenen Literaturverbindungen, wie  $[\text{MoO}_2\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}]$  (Mo- $\mu_2\text{S}$ : 239.3 – 241.1 pm und Mo- $\mu\text{S}$ : 268.4 – 269.0 pm)<sup>[106]</sup> und  $[\text{MoO}_2\{\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-SC}_2(\text{Me})\text{H}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}]$  (Mo- $\mu_2\text{S}$ : 240.9 – 241.4 pm und Mo- $\mu\text{S}$ : 266.3 – 269.3 pm).<sup>[107]</sup> Durch die verbrückende Koordination der Thiolatgruppen werden die Molybdänatome in räumliche Nähe gebracht. Der Mo-Mo-Abstand beträgt 271.68(3) pm und deutet auf eine Einfachbindung hin.<sup>[54]</sup> Dadurch wird jedes Molybdänatom von sieben Bindungspartnern umgeben, was in verbrückenden Komplexen nicht selten ist. Beispielverbindungen mit Mo-Mo-Einfachbindungen und verbrückenden Liganden sind  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu_2\text{-SEt})_2(\text{EtSC}_2\text{H}_4\text{SEt})_2]$  (268.2 pm),<sup>[108]</sup>  $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-SMe})_2(\text{Cl})_3(\text{OH})(\text{cp})_2]$  (272.6 pm),<sup>[109]</sup>  $[\text{Mo}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_5]$  (274.6 pm),<sup>[110]</sup>  $[\text{Mo}_2(\text{Cl})_3(\mu_2\text{-Cl}_3)(\text{PET}_3)_3]$  (275.3 pm)<sup>[111]</sup> und  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_4(\mu_2\text{-OPh})_2]$  (280.1 pm).<sup>[112]</sup>

Gegenüber den bereits diskutierten  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Verbindungen nimmt der Mo-N-Abstand in **18** etwas zu (Tabelle 13). Die Mo-N-Bindungslängen betragen 201.0(2) und 210.2(2) pm, wobei die längere Bindung an der Amidogruppe auftritt, an der die Thioethergruppe zusätzlich am Metallatom koordiniert. Allerdings chelatisiert in **18** eine  $\text{SiN}_2$ -Einheit lediglich ein Molybdänatom. Verbindungen, wie  $[\text{MoCl}_2(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-N'Bu-5-Me})_2]$  (200.9 pm)<sup>[113]</sup>,  $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_6]$  (211.9 – 213.2 pm)<sup>[114]</sup> und  $[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4]$  (191.7 – 193.5 pm)<sup>[115]</sup>, zeigen, dass die Bindungsabstände in einem typischen Bereich liegen. Das gilt auch für den Mo-C-Abstand der koordinierenden Phenylgruppe. Mit 216.6(2) pm ist er im Vergleich zu anderen Molybdänorganylen, wie  $[\text{Mo}(o\text{-Tol})_4]$  (208.6 pm)<sup>[116]</sup>,  $[\text{Mo}(\text{Mes})_4]$  (209.7 – 211.6)<sup>[117]</sup> und  $[\text{Mo}(\text{nor})_4]$  (207 – 211 pm) (nor = 1-norbornyl)<sup>[118]</sup> nur geringfügig größer. Die Stickstoffatome werden verzerrt trigonal-planar mit Si-N-Mo-Winkeln von 98.4(1) – 101.3(1)° koordiniert.

Tabelle 13: Übersicht ausgewählter Bindungslängen von **17-19** [pm].

	Mo <sub>2</sub> <sup>6+</sup> ( <b>17</b> )	Mo <sub>2</sub> <sup>8+</sup> ( <b>18</b> )	Mo <sub>2</sub> <sup>7+</sup> ( <b>19</b> )
<i>d</i> (Mo··Mo)	218.9(1)	271.68(3)	253.8(1)
<i>d</i> (Mo-N)	198.4(4) – 201.1(4)	200.8(2) – 210.2(2)	198.1(9) – 199.0(8)
<i>d</i> (Mo-μ <sub>2</sub> N)			207.9(8) – 217.0(7)
<i>d</i> (Mo-O)	215.9(3)		
<i>d</i> (Mo-S)	258.2(3)	241.2(1) – 243.6(1)	231.3(3) – 244.0(3)
<i>d</i> (Mo-SR)	284.5(2)	269.0(1)	
<i>d</i> (Mo-C)		216.7(2)	

Bei der Synthese von Verbindung **16** entsteht außerdem in sehr geringen Mengen der Komplex [Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]·2THF (**19**). Im Gegensatz zu **16** und **18** löst sich **19** nur sehr schwer in Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Aceton. Der Komplex ist nur wenig luftempfindlich und lässt sich beispielsweise durch Zugabe von Aceton zur Reaktionslösung von **18** ausfällen. Dieser Komplex entsteht ebenfalls durch eine C-S-Bindungsspaltung. Interessanterweise werden alle *tert*-Butylgruppen von den Liganden abgetrennt und es entsteht der thiolatfunktionalisierte Silylamidoligand {Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sup>4-</sup> und vermutlich 2,2,3,3-Tetramethylbutan. Formal gesehen nimmt jedes Schwefelatom ein Elektron auf, sodass ein 'Bu'-Radikal und der thiolatfunktionalisierte Silylamidoligand entsteht. Zwei 'Bu'-Radikale rekombinieren dann zu 2,2,3,3-Tetramethylbutan. Die insgesamt acht negativen Ladungen der Liganden werden von zwei Mo- und einem Li-Atom kompensiert. Daraus resultiert eine Mo<sub>2</sub><sup>7+</sup>-Einheit, mit Molybdänatomen in der formalen Oxidationsstufe von +3,5. In Schema 10 ist ein möglicher Reaktionsverlauf zur Synthese von **19** angegeben.



Schema 10: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Synthese von **19**.

**19** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P3_1$ . Die Molybdänatome werden durch je zwei Stickstoffatome von zwei Silylamidoliganden miteinander verbrückt, sodass jeder Ligand  $\mu_2\kappa^5-(N^2,N',S,S')$  chelatisierend koordiniert (Abbildung 40). Der Abstand zwischen den Molybdänatomen beträgt 253.8(1) pm, was auf eine Mo=Mo-Doppelbindung hindeutet. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass es sich lediglich um eine Mo-Mo-Einfachbindung handelt, da es einige dreikernige Molybdänkomplexe gibt, die ähnliche Bindungsparameter besitzen, es in ihnen aber nicht genügend Elektronen für Mo=Mo-Doppelbindungen gibt. Beispiele für Mo-Mo-Einfachbindungen mit ähnlichen Metall-Metallabständen sind  $\text{ZnMo}_3\text{O}_8$  (252.4 pm)<sup>[119]</sup> und das  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ -Anion (248.6 pm).<sup>[120]</sup> Es gibt allerdings auch diverse Verbindungen, in denen bei ähnlichen Bindungslängen eine Mo=Mo-Doppelbindung angenommen wird, z.B.  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2]$  (251.1 pm),<sup>[121]</sup>  $[\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]$  (252.3 pm)<sup>[122]</sup> und  $\text{MoO}_2$  (251.1 pm).<sup>[123]</sup>

Das Problem der Bindungsordnung wurde bereits von CHISHOLM diskutiert. Er kam zum Schluss, dass in dem Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]$  eine Mo=Mo-Doppelbindung vorliegt, da die Molybdänatome zweifach durch die Liganden verbrückt werden und sich der Komplex in dieser Weise exakter beschreiben lässt.<sup>[122]</sup> Bei Betrachtung der 18-Elektronen-Regel, die streng genommen lediglich für leichte Übergangsmetalle angewendet werden kann, führt eine Mo=Mo-Doppelbindung in  $[\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]$  zu 14 Valenzelektronen für ein Molybdänatom. Diese Konfiguration sollte stabiler sein als die Mo-Mo-Einfachbindung mit 13 Valenzelektronen für ein Molybdänatom. CHISHOLM beschreibt die Doppelbindung als ein Ergebnis einer  $d_{xz}$ - $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ - $d_{yz}$ -Überlappung als HOMO. Daraus würde eine  $\sigma$ - und eine  $\delta$ -Bindung resultieren, die dafür sorgt, dass die Doppelbindung gegenüber einer üblichen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung recht lang ist, da  $\delta$ -Anteile einer Bindung weniger stark wechselwirken als  $\pi$ -Anteile.<sup>[54][122]</sup> Die Anordnung der Liganden in **19** ist im Vergleich mit  $[\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ <sup>[122]</sup> analog. Die Mo=Mo-Bindung ist praktisch gleich lang, was ebenfalls auf eine  $\sigma$ - und eine  $\delta$ -Bindung hindeutet. Weiterhin ergibt sich für die  $\text{Mo}_2^{7+}$ -Einheit in **19** je nach betrachtetem Molybdänatom ebenfalls eine Valenzelektronenzahl von 13 bzw. 14 bei einer Mo-Mo-Einfachbindung und 14 bzw. 15 bei einer Mo=Mo-Doppelbindung. Daher ist in **19** ebenfalls von einer Mo=Mo-Doppelbindung auszugehen. Das ungepaarte Elektron wird zwischen beiden Molybdänatomen delokalisiert vorliegen. Genauere Erkenntnisse könnten EPR-spektroskopische Untersuchungen liefern.

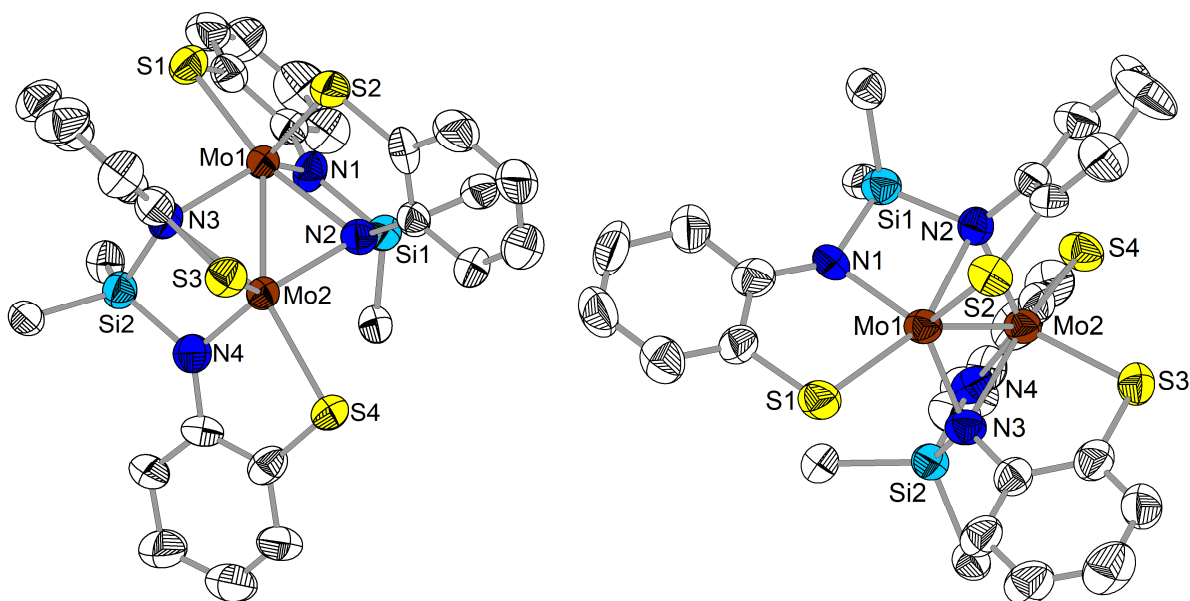


Abbildung 40: Molekülstruktur des anionischen Komplextails von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-S})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**19**) im Kristall aus zwei Blickwinkeln. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden lediglich die *ipso*-Atome der  $\text{Ph}_2\text{Si}$ -Gruppen dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ebenfalls ausgeblendet und die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In **19** haben die Mo-N-Bindungslängen eine große Streuung. Während Mo(1)-N(1) und Mo(2)-N(4) mit 199.0(8) und 198.1(9) pm sehr kurz sind, weisen die verbrückenden Stickstoffatome N(2) und N(3) jeweils eine längere und eine kürzere Bindung zu den Metallatomen auf. Dabei sind die Mo(1)-N(3) und die Mo(2)-N(2)-Bindungslängen mit 208.2(8) und 207.9(8) pm nahezu gleich groß und die Mo(1)-N(2) und Mo(2)-N(3)-Abstände mit 215.7(7) und 217.0(7) pm deutlich länger. Das gleicht der Beobachtung von CHISHOLM an der Verbindung  $[\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]^{[122]}$  und ist ein Indiz dafür, dass die Bindungsverhältnisse in **19** analog zu verstehen sind. Im Vergleich zur Mo(IV)-Verbindung (**18**) sind die Mo-N-Abstände im gleichen Wertebereich und gegenüber Mo(III)-Verbindungen (**14-16**) verhalten sich diese Bindungsabstände ebenfalls ähnlich. Da es sich in **19** um eine formale Oxidationsstufe von 3,5 handelt, entspricht das den Erwartungen.

Die Mo-S-Bindungen zeigen ebenfalls zwei verschiedene Bindungslängen. Die Thiolatgruppe der  $\mu_1$ -koordinierenden Amidogruppe zeigt einen Mo(1)-S(1) und Mo(2)-S(3)-Bindungsabstand von 231.3(3) und 232.0(3) pm. Die Thiolatgruppen der  $\mu_2$ -verbrückenden Amidogruppen koordinieren im Mo(1)-S(2) und Mo(2)-S(4)-Abstand von 244.0(3) und 243.6(2) pm und sind ca. 11 pm länger. Gegenüber literaturbekannten Verbindungen bewegen sich diese Mo-S-Abstände im zu erwartenden Bereich, da es diverse Komplexe gibt, die



ähnliche Mo-S-Bindungslängen aufweisen. Beispiele sind  $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{'BuS})_4(\text{HNMe}_2)_2]$  (232.3 pm),<sup>[124]</sup>  $[\text{Mo}_2(\text{S' Bu})_2(\text{NMe}_2)_4]$  (236.3 pm)<sup>[125]</sup> und  $[\text{Mo}_2(\text{SMes})_6]$  (232.5 pm).<sup>[126]</sup>

Die Stickstoffatome N(1) und N(4) werden verzerrt trigonal-planar koordiniert, was auf eine schwach ionische Mo-N-Bindung hindeutet. N(2) und N(3) werden von vier Atomen koordiniert und sind leicht verzerrt tetraedisch koordiniert, was auf kovalente Bindungen hinweist.

Die Bindungen der Liganden zu den Molybdänatomen Mo(1) und Mo(2) unterscheiden sich in der Kristallstruktur nicht. Daher kann angenommen werden, dass die Position des ungepaarten Elektrons an beiden Metallatomen delokalisiert ist. Es wäre auch eine radikalische Betrachtung einer Molybdän-Schwefel-Bindung denkbar. Dann würden beide Molybdänatome die Oxidationsstufe +III erhalten und es müsste ein radikalischer, thiolatfunktionalisierter Silylamidoligand des Typs  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{3\cdot-}$  formuliert werden. Dagegen sprechen allerdings die Mo-N-Abstände, welche in diesem Falle deutlich geringer sein sollten. Genauere Erkenntnisse können möglicherweise EPR-spektroskopische Untersuchungen liefern.

Bei den Verbindungen **17** bis **19** handelt es sich um  $\text{Mo}_2^{6+}$ -,  $\text{Mo}_2^{7+}$ - und  $\text{Mo}_2^{8+}$ -Komplexe. Das zeigt sich unter anderem am Bindungsgrad zwischen den Metallatomen, der zwischen einer  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifach- und einer  $\text{Mo-Mo}$ -Einfachbindung liegt (Tabelle 13). Zwischen der  $\text{Mo}_2^{6+}$ - und der  $\text{Mo}_2^{7+}$ -Einheit zeigt sich in den Mo-N-Bindungslängen kein Unterschied. Allerdings koordinieren die Stickstoffatome in **19** nicht verbrückend entlang der  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Bindung wie in **17**, sondern lediglich an einem Molybdänatom. Die Thiolatgruppe in **17** hat einen deutlich größeren Bindungsabstand zu den Mo-Atomen als in **18** und **19**. Möglicherweise ist dies auch ein Resultat des *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden auf die Mo-S-Bindung.

In die Übersicht des  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Abstands zum Mo-N-Abstand gliedert sich die  $\text{Mo}_2^{6+}$ -Verbindung **17** in den bereits vorhandenen Bereich ein (Abbildung 41). In **18** liegt eine  $\text{Mo-Mo}$ -Einfachbindung mit  $\mu$ -chelatisierenden Liganden vor. Den gleichen Koordinationstyp hat die  $\text{SiN}_2$ -Einheit in **19**, was zu ähnlichen Mo-N-Abständen führt. Die  $\text{Mo}=\text{Mo}$ -Doppelbindung ist im Gegensatz zur  $\text{Mo-Mo}$ -Einfachbindung kürzer. Es zeigt sich, dass die meisten bekannten Literaturverbindungen  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Abstände in diesem Bereich von Einfach- und Doppelbindungen besitzen.

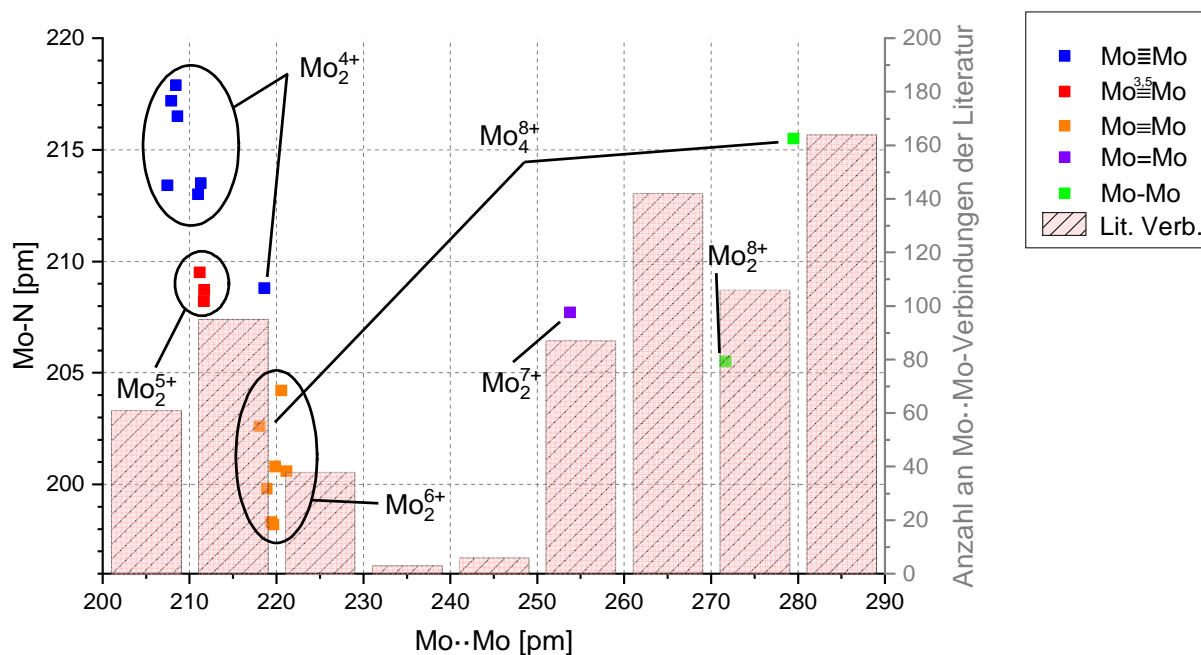


Abbildung 41. Übersicht von Mo-N- zu Mo··Mo-Abständen von Verbindung **1-19** zu einer Häufigkeitsverteilung von Literaturverbindungen zum Mo··Mo-Abstand im Bereich von 200 – 290 pm aus der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database v. 1.21).

Die Verbindungen **17-19** zeigen ein vielfältiges Koordinationsverhalten von Silylamidoliganden in Molybdänkomplexen. Durch Oxidationsprozesse, wie der formalen oxidativen Addition einer Gruppe, kommt es zur Erhöhung der Oxidationsstufe der Molybdänatome, was zu einer C-S-Bindungsspaltung mit interessanten neuen Liganden führen kann. In Kapitel 4 wird die Synthese der thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden aus den bisher geschilderten Spaltungsreaktionen beschrieben und auf die Koordinationseigenschaften dieser Liganden in Zinn- und Zirkoniumkomplexen eingegangen.



## 4. Ergebnisteil III: Synthese und Charakterisierung von thiolatfunktionalisierten Aminosilanen und Silylamiden des Typs $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{2-}$ und $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-X})_2\}^{4-}$ (R = Me, Ph; X = S, NH)

### 4.1 Untersuchungen zu Schutzgruppen an 2-Mercaptoanilin

Vorhergehende Arbeiten von LIEBING zeigen, dass es an Kupfer(I)-silylamiden mit Liganden, die Thioetherdonorgruppen enthalten, zu Kohlenstoff-Schwefel-Bindungsbrüchen kommen kann. Eine Beispielverbindung ist  $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  mit  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})\}^{3-}$ -Liganden<sup>[7]</sup> Ein ähnliches Verhalten liegt in den im Ergebnisteil II diskutierten Molybdänsilylamiden **17**, **18** und **19** vor, für deren Synthese ebenfalls eine C-S-Bindungsspaltung erforderlich ist. Die dabei entstehenden Liganden haben die Zusammensetzung  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}^{3-}$  und  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$  (Abbildung 42). Daraus resultiert die Frage, wie diese Liganden gezielt hergestellt werden können und welche Eigenschaften Metallkomplexe mit diesen Liganden haben. Von besonderem Interesse ist der Koordinationsmodus der thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden an Metallzentren. Wie eingangs erwähnt könnten einkernige oder mehrkernige Komplexe entstehen. Außerdem stellt sich die Frage, ob sich durch die thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden alle Chloratome eines Metall(IV)-chlorids substituieren lassen.

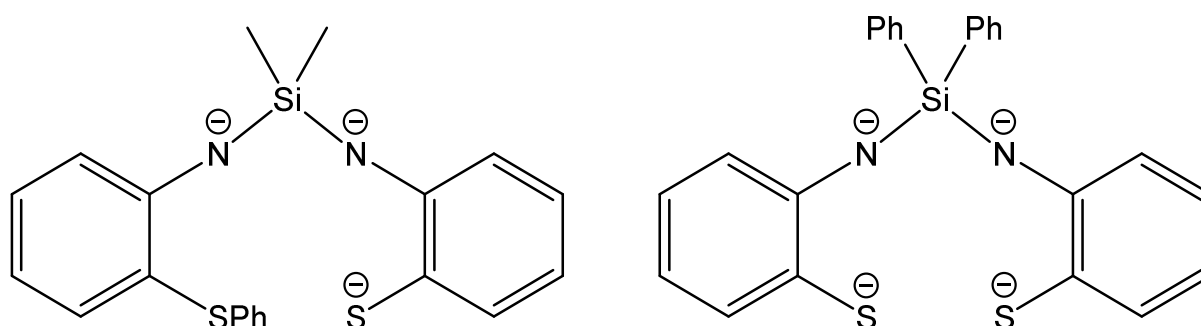
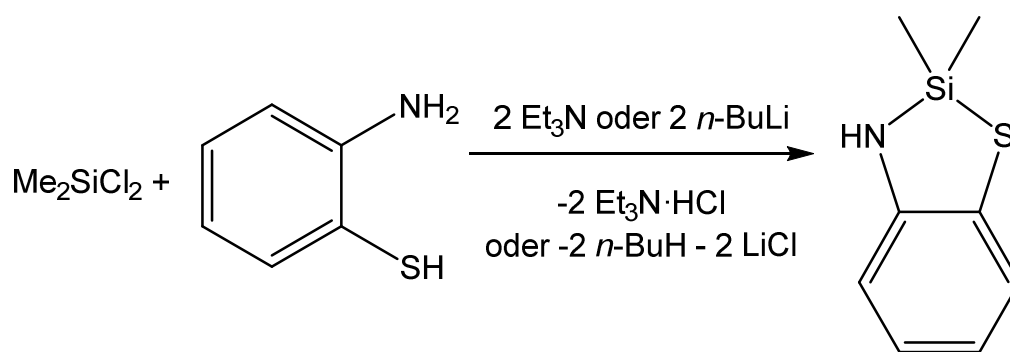


Abbildung 42: Strukturformel der thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}^{3-}$  und  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$ .

Die Synthese von Aminosilanen des Typs  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SH})_2$  lässt sich allerdings nicht trivial nach Standardmethoden mit einem Dichlorsilan und 2-Mercaptoanilin durchzuführen, da die Reaktion in allen Varianten stets nach Schema 11 abläuft und ein cyclisches Aminothiosilan gebildet wird. Es spielt keine Rolle, ob ein Reaktionsweg mit  $\text{Li}_2\{\text{HNC}_6\text{H}_4\text{-S}\}$  gewählt wird, oder ob eine Hilfsbase wie Triethylamin zur Synthese verwendet wird. Auch ein Überschuss der Aminkomponente führt nicht zur Bildung von difunktionellen Aminosilanen des Typs  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SH})_2$ . Das liegt vorrangig daran, dass die Thiolgruppe zunächst mit dem Chlorsilan zu einem Thiosilan reagiert. Außerdem führt die Si-S-Bindung mit einer Bindungsenthalpie von 617 kJ/mol ( $\text{SiS}_2$ )<sup>[127]</sup> gegenüber einer Si-N-Bindung mit einer Bindungsenthalpie von 427 kJ/mol ( $\text{SiN}$ )<sup>[128]</sup> ebenfalls zu einem stabilen Produkt. Die Entstehung eines Fünfringes begünstigt den Ringschluss zusätzlich durch eine sehr geringe Ringspannung.

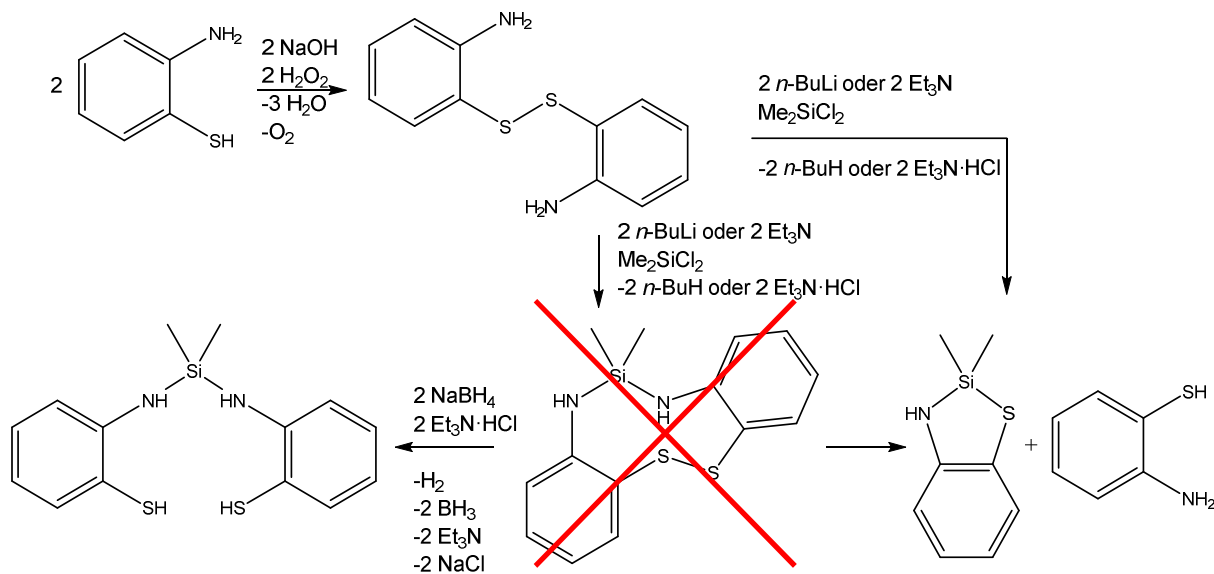


Schema 11: Möglicher Reaktionsweg zur Synthese von cyclischen Silanen.

In Analogie zu den Thioetheranilinderivaten ist es vorstellbar, dass sich die Thiolfunktion durch eine Schutzgruppe besetzt werden kann, welche später wieder entfernt wird. Thiole werden häufig zu Disulfiden umgesetzt, da diese Knüpfung der Schwefel-Schwefel-Bindung unter moderaten Bedingungen abläuft.<sup>[129]</sup> Für 2-Mercaptoanilin genügt eine Reaktion mit Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid.<sup>[130]</sup> Das Disulfid kann später mit Natriumborhydrid und saurer Aufarbeitung wieder zum Thiol überführt werden.<sup>[131]</sup> In Schema 12 ist eine mögliche Synthesestrategie angegeben.

Während der Silylierung des Disulfids mit Triethylamin als Hilfsbase entsteht allerdings wieder das bereits erwähnte cyclische Silan und 2-Mercaptoanilin kann abdestilliert werden. Auch die Syntheseroute mit *n*-Butyllithium liefert diese Produkte. Allerdings scheitert die Reaktion bereits an der Deprotonierung des Disulfids, da die Schwefelbrücken ebenfalls mit *n*-Butyllithium zu 2-(*n*-Butylthio)anilin und  $\text{Li}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})$  gespalten werden können.<sup>[132]</sup> In Schema 12 ist der Reaktionsweg des Disulfids mit Dimethyldichlorsilan dargestellt. In der

Literatur ist außerdem ein Reaktionsweg zwischen Lithiumamiden mit Disulfiden angegeben, bei dem eine R-S-NHR'-Einheit und R-SLi (R = Ph; R' = *n*Bu) gebildet wird.<sup>[133]</sup>

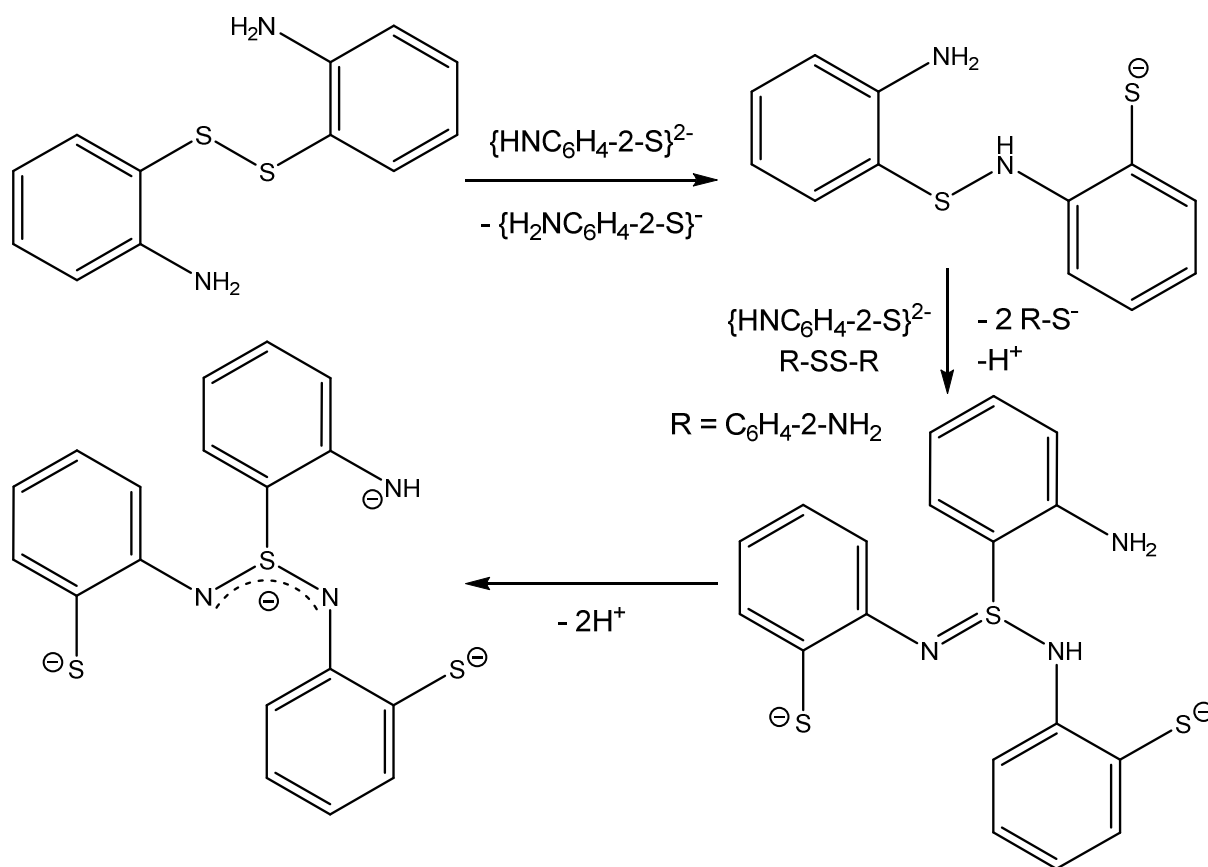


Schema 12: Synthesestrategie zur Synthese von thiolfunktionalisierten Aminosilanen.

Umsetzung des Disulfids von 2-Mercaptoanilin mit *n*-Butyllithium führt zu einer dunkelroten Lösung aus der sich aus THF/*n*-Heptan hellrote Kristalle gewinnen lassen. Dabei handelt es sich um [Li<sub>16</sub>{THF}<sub>12</sub>{NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>·4THF (**20**). Der sechzehn-kernige Lithiumkomplex entsteht durch verschiedene Umlagerungen des deprotonierten Disulfids. Die Lithiumatome werden durch vier Liganden der Zusammensetzung {HNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sup>4-</sup> koordiniert (Schema 13). Jeder Ligand enthält eine Diimidosulfinat- bzw. Sulfinamidinat-Einheit bestehend aus einem R-S-(NR')<sub>2</sub>-Fragment. Diese Gruppe ist einfach negativ geladen. Die Ladung ist in der SN<sub>2</sub>-Einheit delokalisiert. Die Gruppe R am Schwefelatom ist eine Phenylamidoeinheit mit einem einfach negativ geladenen Stickstoffatom. Die Organylgruppen R' an den Stickstoffatomen sind Phenylthiolateinheiten mit jeweils einer negativen Ladung an den Schwefelatomen. Daraus ergibt sich für den Liganden eine vierfach negative Gesamtladung.

In der Literatur ist beschrieben, dass die Disulfide mit Lithiumamiden zu Sulfenamiden und einem Lithiumthiolat reagieren.<sup>[133,134]</sup> Die Reaktion eines Sulfenamids des Typs (R-S-NHR') mit einem weiteren Amid zu {R-S-(NR')<sub>2</sub>}<sup>-</sup>-Einheiten wird als oxidative Iminierung bezeichnet.<sup>[133]</sup> Dabei reagiert das Sulfenamid mit einem weiteren Lithiumamid in einer nucleophilen Addition unter Abgabe von zwei Elektronen zu dem Sulfinamidinatliganden {NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sup>4-</sup>. Die Elektronen können von einem Disulfid unter Bildung eines

Thiolats aufgenommen werden. Durch Deprotonierung durch *n*-Butyllithium entsteht dann dieser Ligand (Schema 13).



Schema 13: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Synthese von  $\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S(NC}_6\text{H}_4\text{-2-S)}\}^{4-}$ -Liganden.

Die Verbindung **20** kristallisiert in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit vier nicht koordinierenden THF-Molekülen. Die Molekülstruktur enthält sechzehn Lithiumatome und vier  $\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S(NC}_6\text{H}_4\text{-2-S)}\}^{4-}$ -Liganden. Das Molekül enthält eine pseudo-vierzählige Drehsymmetrieachse, die durch ein leicht verzerrtes Li<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Heterocuban im Zentrum der Verbindung verläuft. Die Schwefelatome des Heterocubans sind Thiolatgruppen vom tetraanionischen Ligand (Abbildung 43). An vier Seitenflächen des zentralen Heterocubans grenzen weitere Li<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Heterocubaneinheiten an, von denen zwei Lithiumatome durch eine weitere verbrückende Thiolatgruppe koordiniert werden. Die Thiolatgruppe koordiniert ein weiteres Lithiumatom, welches zusätzlich von drei THF-Molekülen abgesättigt wird. Die Stickstoffatome des Li<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Heterocubans sind Teil der Sulfinamidinateinheit der Liganden. An den Kanten des zentralen Heterocubans schließt sich ein weiteres Li<sub>3</sub>SN<sub>3</sub>-Heterocuban an, in dem die Sulfinamidinateinheit und eine Amidogruppe enthalten sind. In Abbildung 44 ist die Molekülstruktur von **20** im Kristall dargestellt.

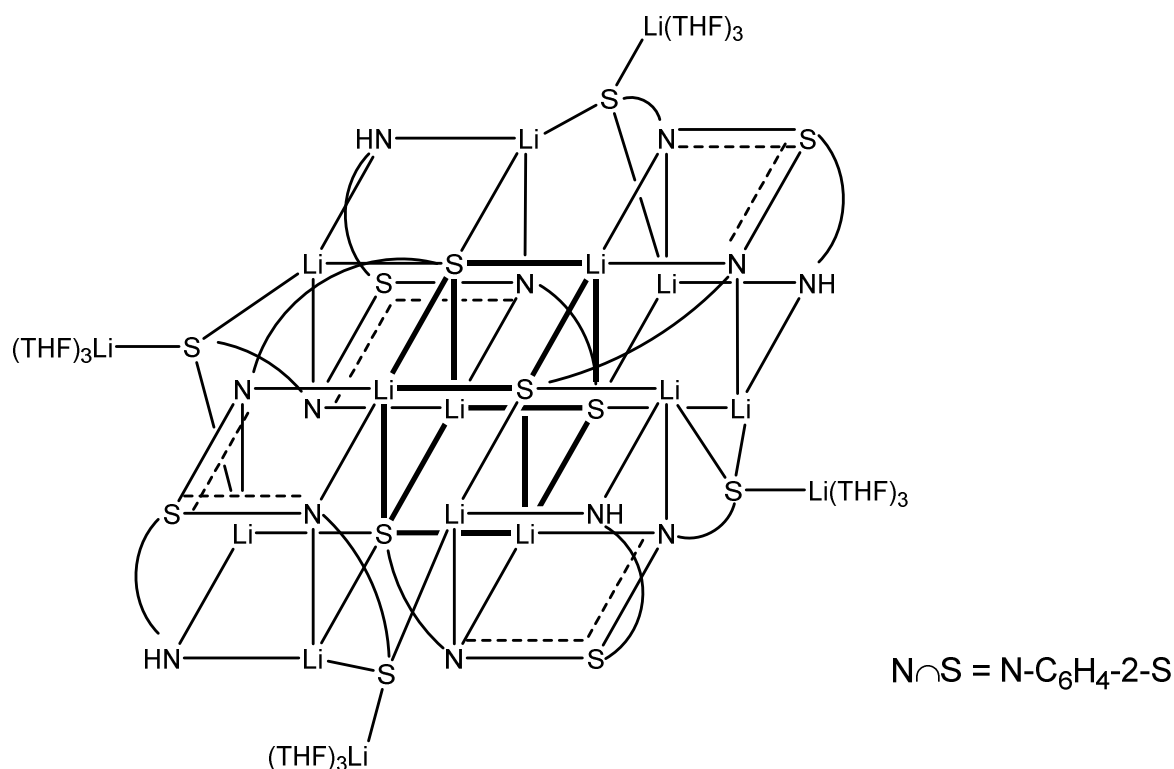


Abbildung 43: Strukturformel von  $[\text{Li}_{16}\{\text{THF}\}_{12}\{\text{NHC}_6\text{H}_4-2-\text{S}(\text{NC}_6\text{H}_4-2-\text{S})_2\}_4]\cdot 4\text{THF}$  (**20**).

Die vier zentralen Lithiumatome sind in **20** quadratisch-pyramidal von koordinierenden Atomen umgeben. Alle anderen Lithiumatome werden tetraedrisch koordiniert. Die Li-S-Abstände betragen in der zentralen  $\text{Li}_4\text{S}_4$ -Einheit 242(2) – 270(2) pm. Jedes Lithiumatom hat dabei eine lange, eine mittlere und eine kurze Li-S-Bindung von 265(2) – 270(2), 253(2) – 255(2) und 242(2) – 247(2) pm. Vermutlich lässt die geometrische Anordnung der Thiolatgruppen in den Liganden lediglich diese verzerrte Heterocubanstruktur zu. Das Gleiche zeigt sich an der Koordination der zentralen Schwefelatome zu den äußeren Lithiumatomen. Auch dort gibt es mit 254(2) – 259(2) und 265(2) – 270(2) pm jeweils eine etwas kürzere und eine längere Li-S-Bindung. Die nach außen gerichteten Thiolatgruppen koordinieren jeweils an drei Lithiumatomen im Li-S-Abstand von 236(2) – 241(2) pm. Die zentralen Lithiumatome werden von zwei Stickstoffatomen und einer Sulfinamidinatgruppe mit Li-N-Abständen von 202(2) – 230(2) pm koordiniert. Auch in dieser Li-N-Koordination gibt es jeweils eine kurze und eine längere Bindung mit 202(2) – 206(2) und 222(2) – 230(2) pm. Die Sulfinamidinatgruppe koordiniert außerdem an jeweils zwei weitere Lithiumatome im Abstand von 196(2) – 200(2) und 206(2) – 214(2) pm. Der Li-N-Abstand zur Amidogruppe beträgt 196(2) – 205(2) pm. Zusätzlich kann eine bindende Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen der Amidinatgruppe und einem zentralen Lithiumatom vermutet werden. Die Li-S-Abstände betragen 277(2) – 281(2) pm. Allerdings sind die Schwefelatome pseudo-



tetraedrisch umgeben, sodass das freie Elektronenpaar an einer Lithiumkoordination unbeteiligt ist.

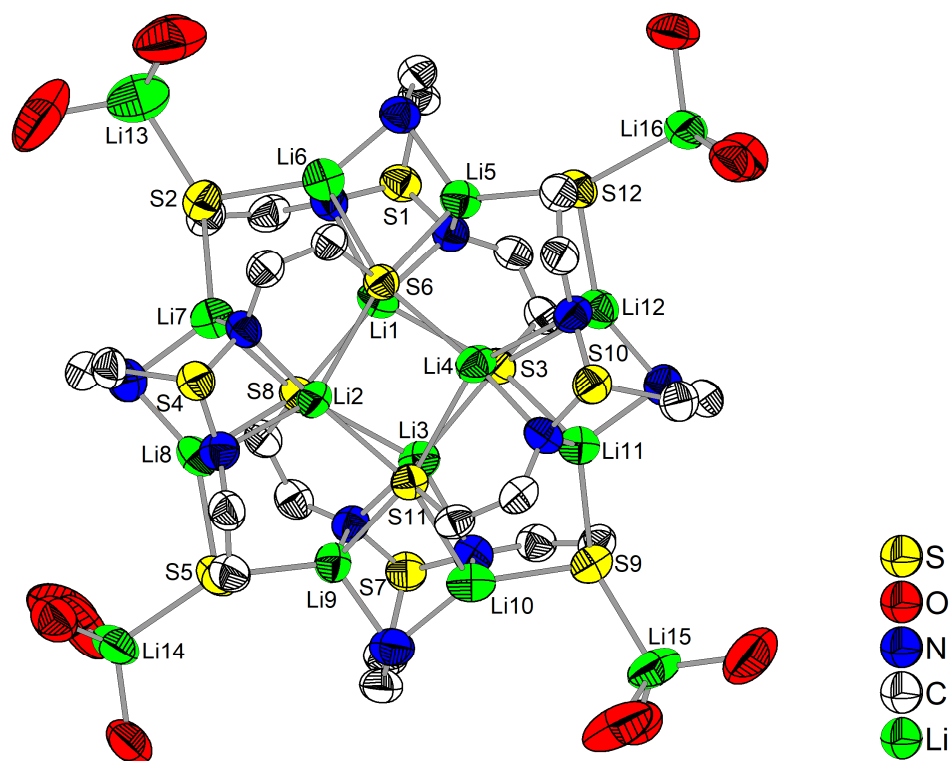
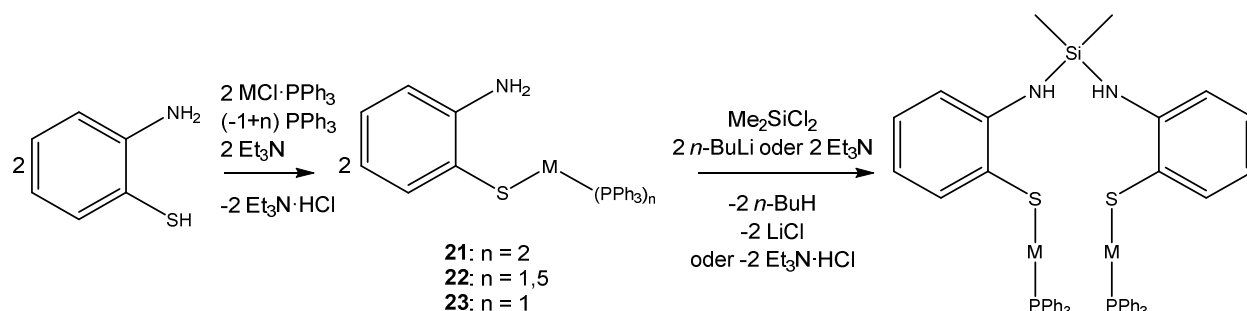


Abbildung 44: Molekülstruktur von  $[\text{Li}_{16}\{\text{THF}\}_{12}\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_4]\cdot 4\text{THF}$  (**20**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet und von den  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen wurden lediglich die S- und N-gebundenen Atome dargestellt. Die THF-Moleküle um O3 und O5 wurden gesplittet verfeinert und es ist jeweils nur eine Splitlage angegeben. Die koordinierenden THF-Moleküle sind lediglich mit dem koordinierenden Sauerstoffatom dargestellt. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Insgesamt ergibt sich für einen  $\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$ -Liganden ein  $\mu_9\kappa^{14}(N^2, N'^2, N''^2, S^5, S'^3)$ -Koordinationsmodus. In der Literatur sind einige Komplexe mit Diimidosulfonatliganden bekannt, in denen allerdings keine zusätzlichen funktionellen Gruppen vorliegen. In diesen Verbindungen resultieren meist einkernige Komplexe, in denen die  $\text{RS}(\text{NR}')_2$ -Gruppe chelatisierend am Metallatom koordiniert. Beispiele sind  $[\text{MCl}\{\text{PhS}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{GeSe}$ ),<sup>[135]</sup>  $[\text{Li}\{\text{Tmeda}\}\{(\text{SC}_8\text{H}_5)\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]$ ,<sup>[136]</sup>  $[\text{Fe}\{(\text{SC}_8\text{H}_5)\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ <sup>[136]</sup> und  $[\text{Lu}\{\text{THF}\}\{\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2\{\text{PhS}(\text{NDipp})_2\}]$ .<sup>[137]</sup> Zweikernige Komplexe mit diesen Sulfinamidinatliganden sind  $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{PhS}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  ( $\text{M} = \text{SnS}, \text{SnSe}$ )<sup>[135]</sup> und  $[\text{Cu}_2\{(\text{SC}_8\text{H}_5)\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ .<sup>[136]</sup> Die in **20** ermittelten Bindungsabstände sind typisch für Li-S- und Li-N-Bindungen von Lithiumthiolaten und -amiden, die sowohl geladen sind als auch

koordinativ wirken. Die Li-S-Abstände sind innerhalb des Van-der-Waals-Radius von 362 pm<sup>[138]</sup> und lassen sich an den Beispielen [Li(THF)<sub>3</sub>{2,4,6-SC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}] (244.9 – 245.9 pm),<sup>[139]</sup> [Li<sub>2</sub>(Tmeda)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SPh)<sub>2</sub>] (255.5 pm)<sup>[140]</sup> und [Li<sub>2</sub>(Tmeda)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> (271.2 pm)<sup>[141]</sup> nachvollziehen. Die Li-N-Bindungslängen sind ebenfalls innerhalb des Van-der-Waals-Radius von 326 pm.<sup>[138]</sup> Beispiels sind [Li(Tmeda)<sub>3</sub>{2,4,6-NHC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}] (189.5 pm),<sup>[142]</sup> [Li{N(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>}]<sub>∞</sub> (193.4 – 195.7 pm)<sup>[143]</sup> und [Li{Tmeda}{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (189.3 – 209.5 pm).<sup>[144]</sup>

Eine andere Schutzgruppe für Thiole ist *tert*-Butylgruppe. Das entspricht den bekannten Aminosilanen Me<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub><sup>[145]</sup> und Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub><sup>[146]</sup>, mit denen bereits einige Metallkomplexe (z.B. **16**) untersucht wurden. Die <sup>t</sup>Bu-Gruppe ließe sich mit Aluminiumchlorid wieder abspalten.<sup>[147]</sup> Eine alternative wäre es Metallatome wie Kupfer und Zinn zuvor an der Schwefelposition zu koordinieren und anschließend eine Silylierung der Aminogruppe vorzunehmen. Die Reaktionsschritte sind in Schema 14 angegeben und könnten beispielsweise mit Triphenylphosphankupfer(I)-chlorid durchgeführt werden.



Schema 14: Synthesestrategie zur Koordination der Thiolatgruppe an Metallatome und anschließender Silylierung.

Das Produkt aus der Umsetzung von 2-Mercaptoanilin mit Triethylamin als Hilfsbase und Triphenylphosphankupfer(I)-chlorid kristallisiert in allen gängigen Lösungsmitteln. Überraschenderweise unterscheiden sich die erhaltenen Produkte aus THF, Toluol und Benzol in ihrem Phosphangehalt. Aus THF kristallisiert der zweikernige Kupferkomplex [Cu<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**21**) mit einem Kupfer : Phosphan-Verhältnis von 1 : 2. Aus Toluol kristallisiert ebenfalls ein zweikerniger Kupferkomplex [Cu<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·2Tol (**22**) mit einem Verhältnis von 1 : 1,5 und aus Benzol kristallisiert der vierkernige Kupferkomplex [Cu<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**23**) im Verhältnis von 1 : 1. Die jeweils farblosen Kristalle lassen sich aus THF/*n*-Heptan, Toluol und Benzol erhalten. Aus THF entstehen Kristalle, die meroedrisch verzwilligt sind.

Verbindung **21** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $I4_1$ . Die zweizählige Achse verläuft durch die Schwefelatome der Thiolatliganden. Die Aminophenylengruppen werden dadurch auf sich selbst gespiegelt, sodass diese statistisch im Kristall angeordnet sind. Das Zwillingsgesetz lautet  $(1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, 0\ 0\ -1)$  und bildet die kristallografische  $c$ -Achse invertiert auf sich selbst ab. Jede Domäne hat einen Anteil von 50%. In den Abbildungen 45 – 47 sind die Molekülstrukturen von **21-23** im Kristall dargestellt.

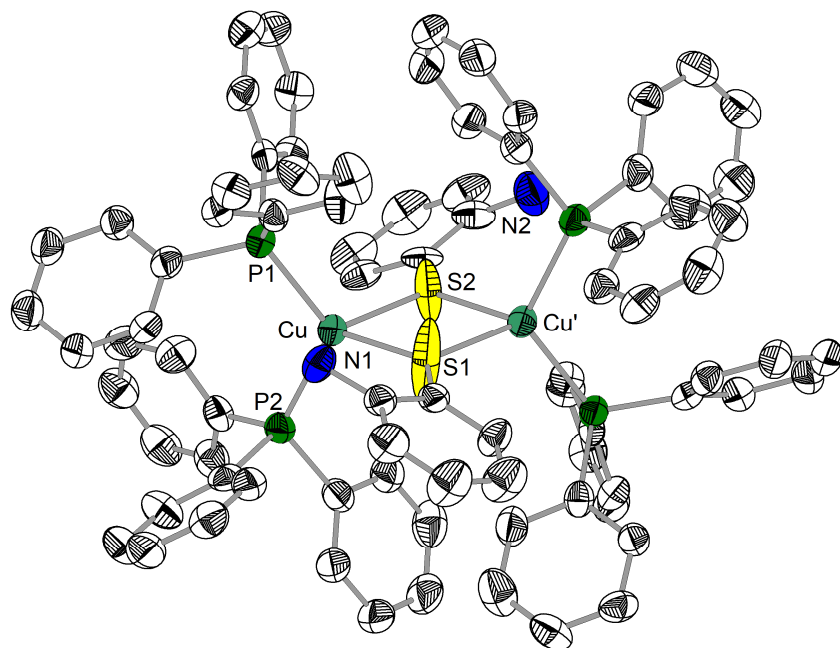


Abbildung 45: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$  (**21**) im Kristall. Die Aminophenylengruppe ist um eine zweizählige Achse herum fehlgeordnet und lediglich in einer Splitlage dargestellt. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' =  $-x, 1-y, z$ .

Tabelle 14: Übersicht ausgewählter Bindungsparameter von **21-23** [pm].

	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
$d(\text{Cu}-\mu_2\text{S})$	236.8(4) – 237.3(3)	232.6(1) – 242.6(1)	239.2(2)
$d(\text{Cu}-\mu_3\text{S})$			230.9(2) – 250.7(2)
$d(\text{Cu}-\text{P})$	230.5(2) – 232.5(2)	219.2(1) – 232.9(1)	221.9(2) – 224.6(2)

Die Verbindungen **22** und **23** kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In allen Komplexen werden die Kupferatome verbrückend von Thiolatgruppen koordiniert und die Aminogruppen tragen nicht zur Koordination bei. In **21** besteht die Elementarzelle aus zwei kristallografisch verschiedenen Molekülen, die sich in geringer Weise in den Bindungsparametern unterscheiden. In **23** befindet sich ein Inversionszentrum im Zentrum eines  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Vierrings.

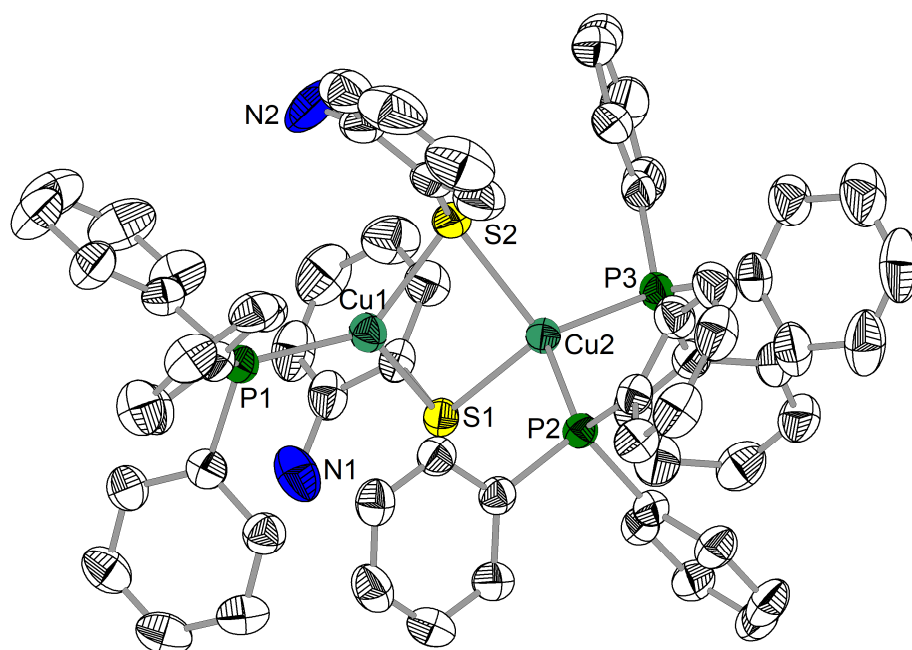


Abbildung 46: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{Tol}$  (**22**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In **21** betragen Cu-S-Bindungsabstände 236.8(4) – 237.3(3) pm. In **22** sind sie mit 224.6(1) – 242.6(1) pm und in **23** mit 227.4(1) – 250.7(1) pm jeweils zu einem Kupferatom hin kürzer und zu einem zweiten etwas länger (Tabelle 14). In **23** koordinieren zwei Thiolatgruppen  $\mu_3\kappa^3$  an drei Kupferatome. Die Kupfer- und Schwefelatome bilden dort geometrisch gesehen die Form eines verzerrten, aufgeklappten Würfels. Weiterhin werden die Kupferatome von ein oder zwei Triphenylphosphangruppen koordiniert und dadurch die Koordinationszahlen drei und vier erreicht. Die Cu-P-Bindungslängen betragen in **21** 230.5(2) – 232.5(2) pm, in **22** 219.2(1) – 232.9(1) pm und in **23** 221.9(1) – 224.6(1) pm (Tabelle 14). Diese Struktur motive und Bindungsparameter sind nichts Ungewöhnliches und lassen sich an verschiedenen Kupfer(I)-thiolatkomplexen mit Phosphanliganden wiederfinden. Beispiele sind  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4(\text{SPh})_2]$ ,<sup>[148]</sup>  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{SOCPh})_2]$ <sup>[149]</sup> und  $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_4(\text{SPh})_4]$ .<sup>[150]</sup>

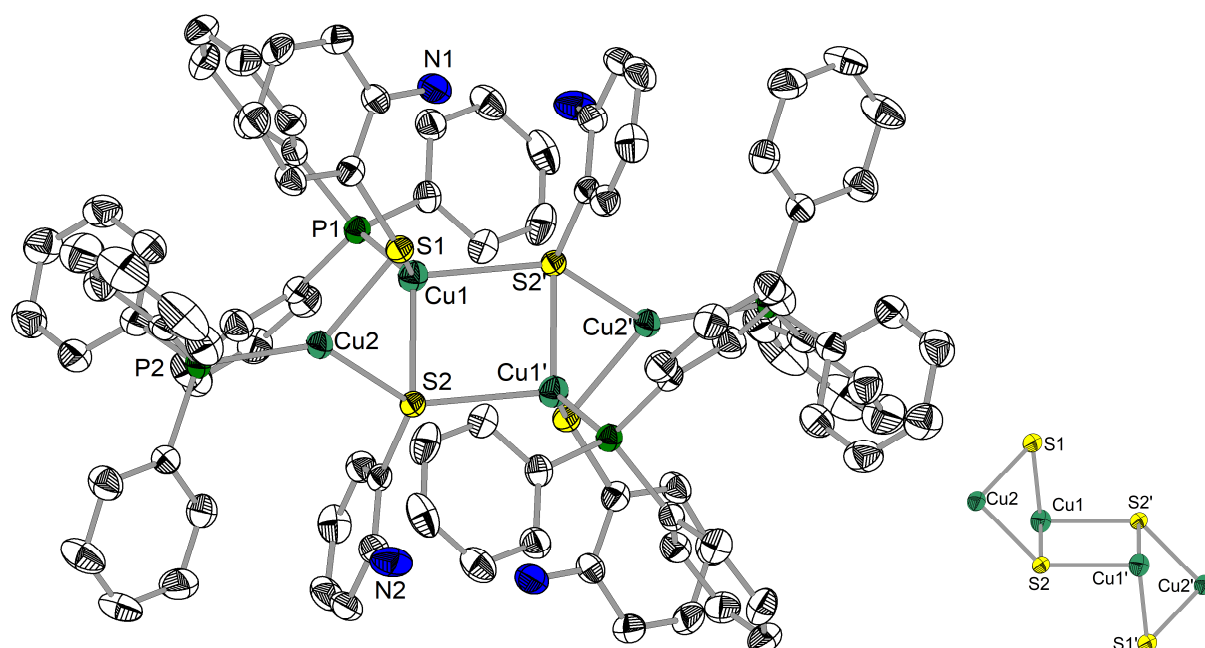
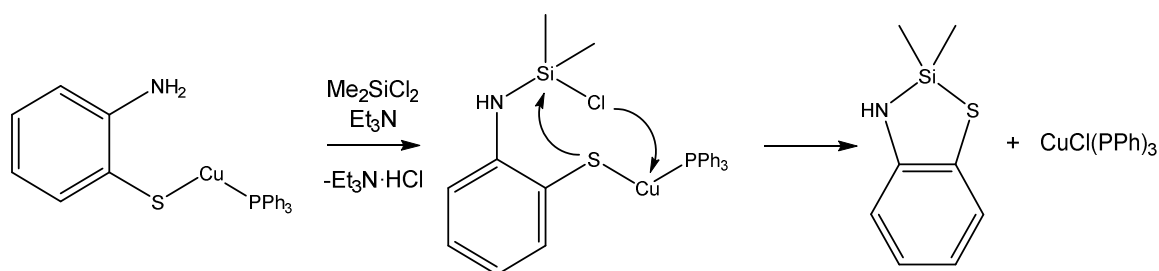


Abbildung 47: Molekülstruktur von [Cu<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**23**) im Kristall (links) und Ausschnitt des verzerrten, aufgeklappten Würfels (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator: ' = 1-x, 2-y, 1-z.

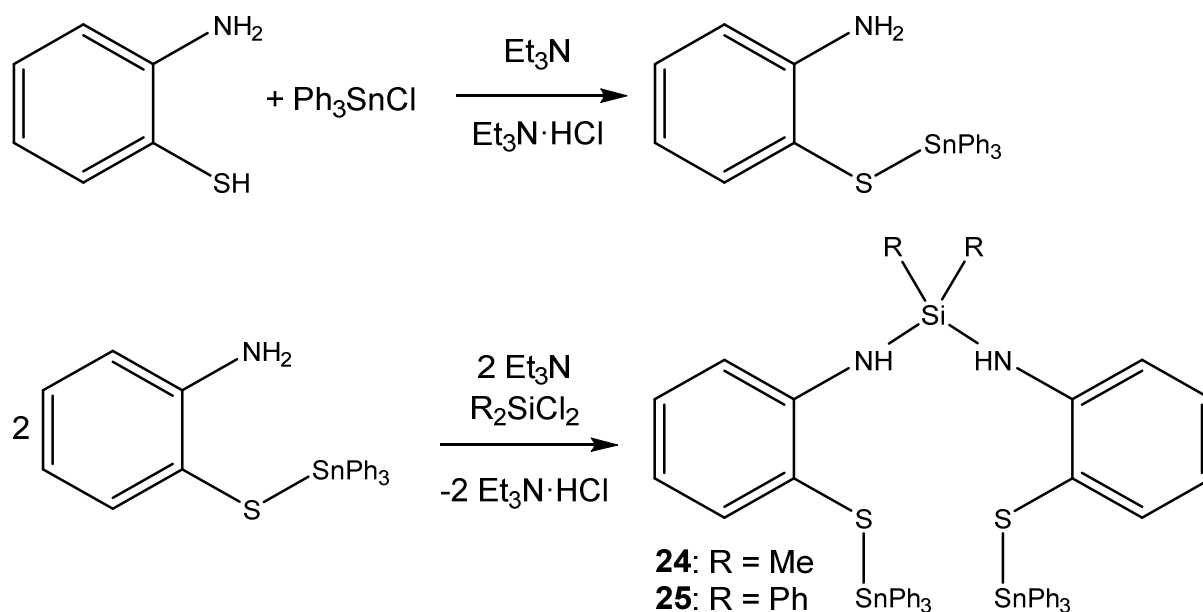
Die in Schema 14 dargestellte Silylierungsreaktion der Kupferthiolate verläuft nicht wie erwartet. Mechanistisch gesehen reagiert eine Aminogruppe mit einem Dichlorsilan nahezu quantitativ unter der Substitution einer Chlorfunktion. Der Austausch des zweiten Chloridions wird sterisch scheinbar so stark gehindert, dass er nicht abläuft. Während der Umkristallisation des Produktes in Toluol reagiert das Zwischenprodukt unter Abspaltung von CuCl(PPh<sub>3</sub>) und Bildung des cyclischen Aminothiosilans nach Schema 15.



Schema 15: Reaktionsmechanismus der Silylierung eines kupferfunktionalisierten Amins mit einem Dichlorsilan und Triethylamin.

Analog kann 2-(Triphenylzinnthio)anilin mit einem Dichlorsilan mit Triethylamin als Hilfsbase zur Reaktion gebracht werden. Die Aminosilane Me<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**24**) und Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Tol (**25**) lassen sich in quantitativer Ausbeute gemäß Schema 16

herstellen. Eine Deprotonierungsreaktion von 2-(Triphenylzinntio)anilin mit *n*-Butyllithium führt nicht zum entsprechenden Lithiumamid, sondern zu einer Spaltung der Zinn-Schwefel-Bindung, gefolgt von einer Umlagerung. In den resultierenden NMR-Spektren lassen sich die Signale Tetraphenylzinn zuordnen.



Schema 16: Syntheseroute zur Darstellung der Triphenylzinntio-funktionalisierten Aminosilanen **24** und **25**.

Verbindung **24** und **25** fallen als farblose Kristalle aus einer Toluol/Et<sub>2</sub>O-Lösung aus und sind zueinander analog aufgebaut. Sie kristallisieren in den Raumgruppen  $P\bar{1}$  und  $Cc$ . In den Kristallen von **25** liegt eine zweite Domäne mit einem Anteil von 17,1 % und dem Zwillingsgesetz  $(-1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, 0\ 0\ -1)$  vor. In der zweiten Domäne ist die kristallografische *a*- und *c*-Achse invertiert. Die Kristallstrukturen von **24** und **25** sind in Abbildung 48 und 49 dargestellt.

In **24** und **25** werden die Zinnatome tetraedrisch koordiniert. Neben den drei Phenylgruppen bindet an die Zinnatome jeweils eine 2-thiolatfunktionalisierte Anilingruppe über das Schwefelatom im Sn-S-Abstand von 241.7(1) – 243.4(1) pm. Die Stickstoffatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, also auch sp<sup>3</sup>-hybridisiert, und binden kovalent an einem Siliciumatom mit einem Si-N-Bindungsabstand von 170.7(5) – 173.2(2) pm. Bei **24** und **25** handelt es sich um Aminosilane. Daher trägt jedes Stickstoffatom ein Wasserstoffatom, welches eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zu den Schwefelatomen im N-S-Abstand von ca. 303 pm ausbildet. **24** und **25** verhalten sich strukturell analog zu den von LIEBING untersuchten

2-(Organylthio)anilinderivaten des Typs  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-SR})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ).<sup>[7]</sup> In **24** und **25** bindet die  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppe analog zur Organylgruppe in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-SR})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ).<sup>[7]</sup>

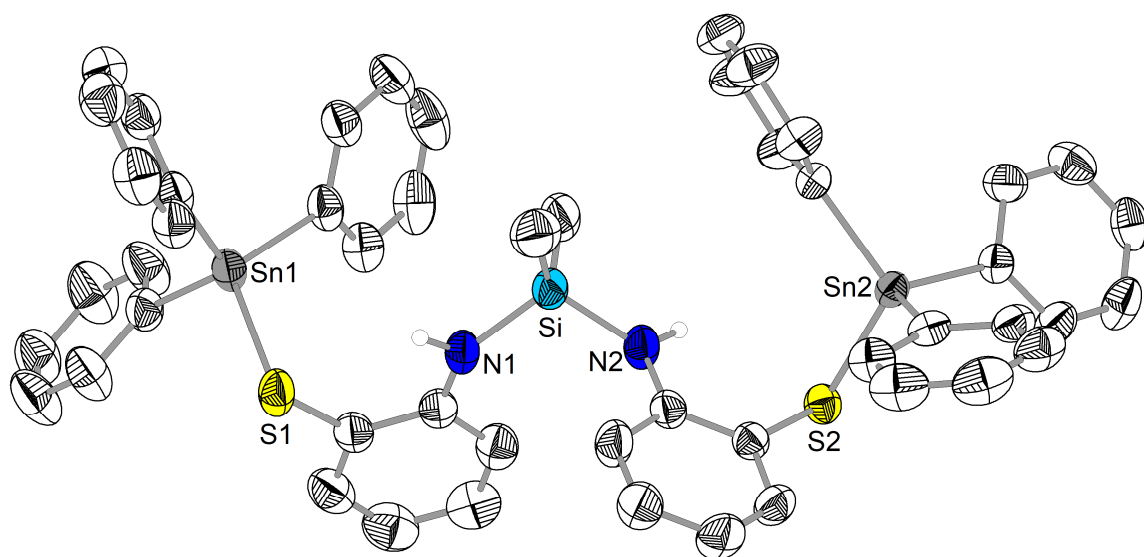


Abbildung 48: Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSnPh}_3)_2$  (**24**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

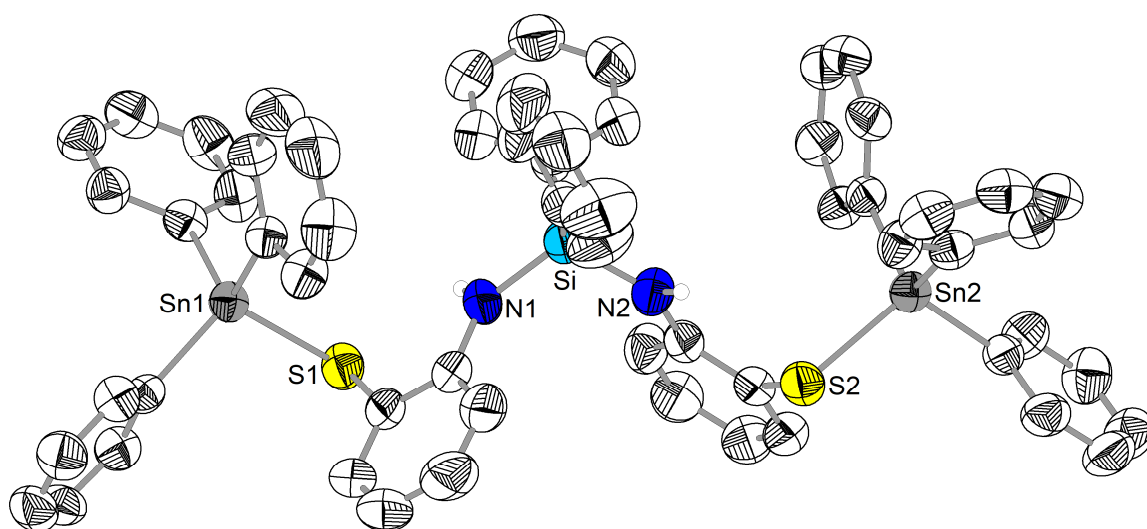
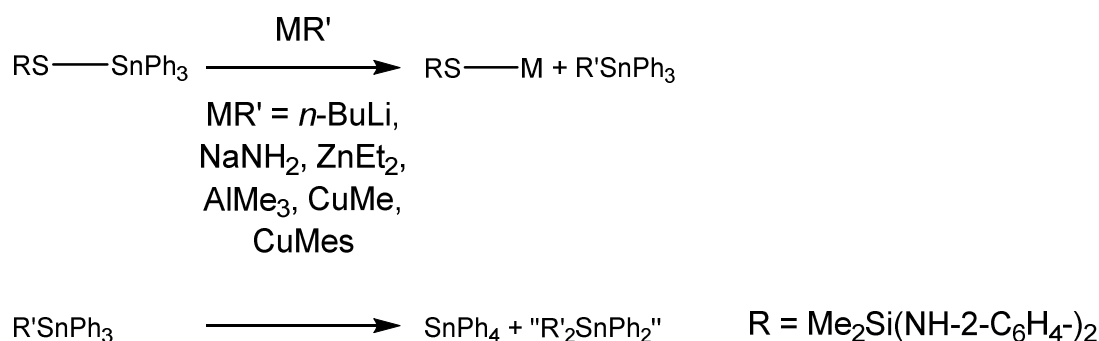


Abbildung 49: Molekülstruktur von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSnPh}_3)_2 \cdot \text{Tol}$  (**25**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vom chemischen Aspekt gibt es allerdings große Unterschiede. Während sich die Aminosilane des Typs  $R_2Si(NHC_6H_4-2-SR')_2$  ( $R = Me, Ph$ ;  $R' = Me, Ph, 'Bu$ ) problemlos deprotonieren lassen,<sup>[7,146]</sup> verläuft diese Reaktion in **24** und **25** anders. Mit Lithiumorganylen lassen sich die Zinn-Schwefel-Bindungen spalten und es entsteht ein Lithiumthiolat sowie  $Ph_3Sn''Bu$ , was sich nach Schema 17 zu  $SnPh_4$  umlagern kann.<sup>[151]</sup>



Schema 17: Reaktionsgleichung zur S-Sn-Bindungsspaltung an **24** und **25** durch verschiedene Metallorganyle und Natriumamid.

Reaktionen mit Natriumamid, Diethylzink, Trimethylaluminium, Kupfer(I)-methyl und Kupfer(I)-mesityl zeigen ebenfalls dieses Reaktionsverhalten. Im Falle von Kupfermesityl konnten sogar Einkristalle von  $Ph_3SnMes$  untersucht werden, die diesen Reaktionsverlauf bestätigen. Es ist zu erwähnen, dass in diesen Reaktionen nicht das cyclische Amino-thiosilan aus Schema 14 nachgewiesen wurde. Daher scheint eine Thiolatfunktion an der Aminogruppe des thiolatfunktionalisierten Aminosilans die Bildung des cyclischen Amino-thiosilans zu verhindern.

Es ist nun denkbar, dass eine Hydrolyse die Aminosilane des Typs  $R_2Si(NHC_6H_4-2-SH)_2$  erzeugt. Allerdings ist festzuhalten, dass sich dieses thioolfunktionalisierte Aminosilan zu 2-Mercaptoanilin und dem cyclischen Amino-thiosilan zersetzt. Eine neue Methode zur Synthese von  $\{R_2Si(NC_6H_4-2-S)_2\}^{4-}$ -Liganden kann die gezielte Herstellung der thiolatfunktionalisierten Aminosilanen und Silylamide des Typs  $Li_2\{R_2Si(NHC_6H_4-2-S)_2\}$  und  $Li_4\{R_2Si(NC_6H_4-2-S)_2\}$  sein.



## 4.2 Strukturelle Untersuchung von cyclischen Aminosilanen des Typs $R_2Si(NHC_6H_4-2-X)$ ( $R = Me, Ph$ ; $X = S, NH$ )

Unter cyclischen Verbindungen sind Fünf- und Sechsringe besonders stabil, da sie eine äußerst geringe Ringspannung besitzen.<sup>[152]</sup> Das trifft auch auf die cyclischen Silane des Typs  $R_2Si(NHC_6H_4-2-X)$  ( $R = Me, Ph$ ;  $X = S, NH$ ) zu. Zusätzlich haben die Si-N- und Si-S-Bindungen eine hohe Bindungsenthalpie,<sup>[127,128]</sup> was eine bevorzugte Bildung dieser Verbindung gegenüber difunktionellen Derivaten erklärt. Die Synthese der cyclischen Silane ist seit den 1960er Jahren bekannt und verläuft nach Schema 16 in siedendem Toluol in quantitativer Ausbeute.<sup>[153]</sup>

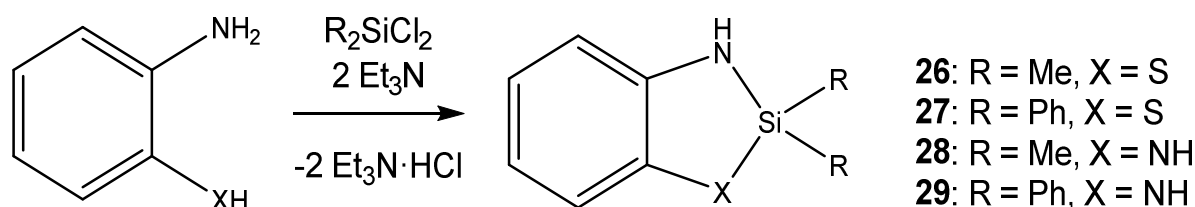


Abbildung 50: Synthesemethode zur Herstellung cyclischer Aminosilane nach WIEBER.<sup>[153]</sup>

Die cyclischen Silane sind gegenüber Luft recht stabil und zeigen in den IR- und NMR-Spektren alle erwartenden Schwingungsbanden und Signale. Im  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum befindet sich das Signal von  $Me_2Si(NHC_6H_4-2-S)$  (**26**) bei 27.8 ppm und von  $Ph_2Si(NHC_6H_4-2-S)$  (**27**) bei 7.2 ppm. Die  $^{29}Si$ -NMR-Signale der analogen *o*-Phenylendiaminderivate  $Me_2Si(NHC_6H_4-2-NH) \cdot \frac{1}{4}Tol$  (**28**) und  $Ph_2Si(NHC_6H_4-2-NH)$  (**29**) befinden sich bei 9.2 bzw. -12.4 ppm (Tabelle 15). Die Änderung der chemischen Verschiebung des  $^{29}Si$ -Signals zwischen den Thioamino- und den Diaminoderivaten beträgt ca. 20 ppm in Richtung von höherem Feld, da sich die elektronische Struktur am Siliciumkern durch das Schwefel- bzw. Stickstoffatom unterscheidet.

Tabelle 15: Übersicht von ausgewählten NMR-Daten von **26-29** [ppm].

	$^1H$ (NH)	$^{13}C$ (1-C)	$^{13}C$ (2-C)	$^{13}C$ (3-C)	$^{13}C$ (4-C)	$^{13}C$ (5-C)	$^{13}C$ (6-C)	$^{29}Si$
<b>26</b>	2.89	124.31	146.63	112.28	124.84	118.31	127.92	27.8
<b>27</b>	3.49	123.81	146.14	112.81	125.20	118.90	127.50	7.2
<b>28</b>	2.83	138.60	110.38	117.57				9.2
<b>29</b>	3.23	138.09	110.85	118.07				-12.4

Obwohl die Verbindungen **26-29** seit den 60er Jahren bekannt sind, wurden sie bisher noch nicht mittels einer Einkristallstrukturanalyse untersucht. **26** kristallisiert aus einer sehr konzentrierten Toluol/*n*-Hexan-Lösung bei -25°C in farblosen, dünnen, stäbchenförmigen Kristallen in der Raumgruppe *P3c*. Diese Verbindung fällt lösungsmittelfrei mit drei Molekülen, die nicht durch eine Symmetrieoperation ineinander überführt werden können, pro Elementarzelle aus. Die stäbchenförmigen Kristalle sind verzwilligt. Das Zwillingsgesetz lautet (-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 1). Dadurch werden die kristallografische *a*- und *b*-Achse in der zweiten Domäne invertiert. Der Anteil der Wachstumsrichtungen ist 76,4 : 23,6 %. Die analoge Verbindung **27** kristallisiert aus Toluol in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit zwei kristallografisch unterschiedlichen Molekülen in der Elementarzelle. Sie unterscheiden sich durch die Ausrichtung der Phenylgruppen der SiPh<sub>2</sub>-Einheit zueinander. In Abbildung 51 sind die Molekülstrukturen von **26** und **27** im Kristall dargestellt.

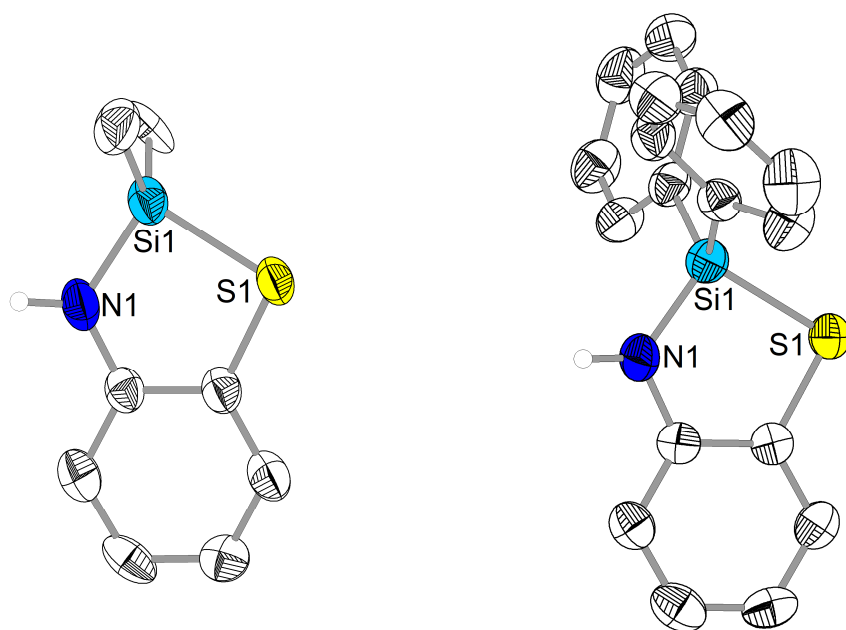


Abbildung 51: Molekülstruktur von Me<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S) (**26**) (links) und Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NH) (**27**) (rechts) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Dimethylsilanderivat des *o*-Phenylendiamins **28** kristallisiert aus Toluol/*n*-Hexan in farblosen Kristallen in der Raumgruppe *I4<sub>1</sub>/a*. Auf der vierzähligen Achse befindet sich ein fehlgeordnetes Toluolmolekül. Daraus ergibt sich eine kristallografische Zusammensetzung zwischen dem Silan und Toluol von 4 : 1. Das analoge Diphenylsilanderivat **29** fällt aus einer Toluollösung in farblosen Kristallen aus und liegt mit zwei verschiedenen Molekülen in der

Elementarzelle in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  vor. Sie unterscheiden sich in der Ausrichtung der siliciumständigen Phenylringe zur Amidogruppe. In Abbildung 52 sind die Molekülstrukturen von **28** und **29** dargestellt.

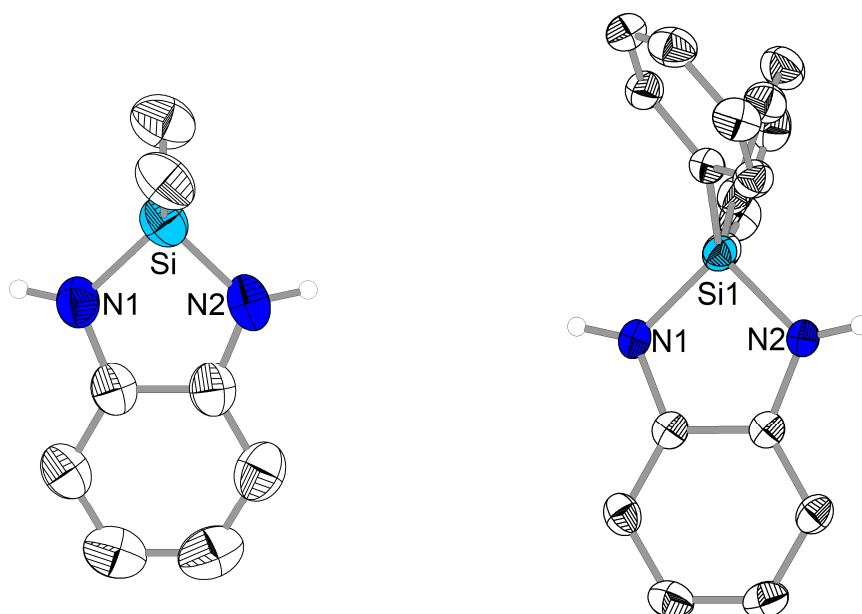


Abbildung 52: Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH}) \cdot \frac{1}{4}\text{Tol}$  (**28**) (links) und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})$  (**29**) (rechts) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diese cyclischen Aminosilane zeigen ähnliche strukturelle Parameter wie die acyclischen Derivate  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ <sup>[154]</sup> und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2$ .<sup>[7]</sup> In **26-29** wird jedes Siliciumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert und die Si-N-Bindungsabstände betragen 170.7(2) – 175(1) pm (Tabelle 16). Das entspricht typischen Si-N-Bindungen in Aminosilanen, wie in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ ,<sup>[154]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2$ ,<sup>[7]</sup> **24** und **25**.

Tabelle 16: Übersicht von ausgewählten Bindungsparametern von **26-29** [pm], [°].

	$d(\text{Si-N})$	$d(\text{Si-S})$	$\angle(\text{N-Si-X})$ (X = N, S)
<b>26</b>	174(1) – 175(1)	216.3(4) – 217.6(4)	92.3(3) – 93.5(3)
<b>27</b>	170.7(2) – 171.2(3)	215.2(2) – 216.0(1)	93.9(1) – 94.1(1)
<b>28</b>	172.6(2) – 173.5(2)		90.3(1)
<b>29</b>	172.1(2) – 172.9(2)		90.8(1) – 91.0(1)

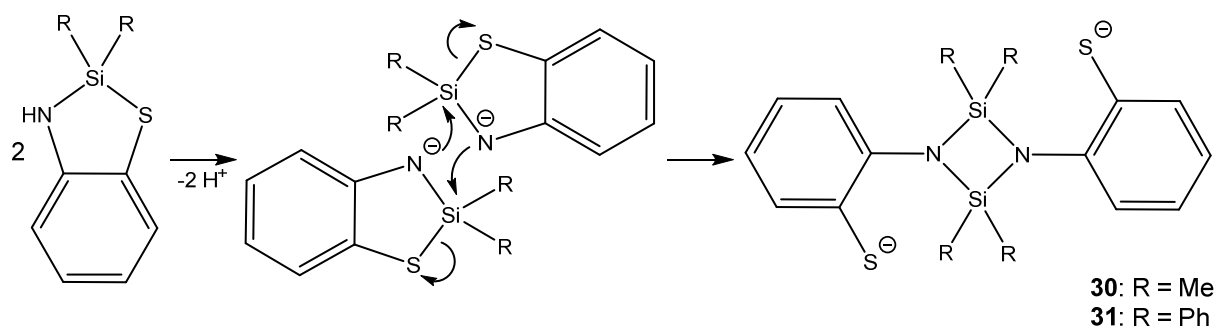
Die Si-S-Bindungslängen betragen in **26** 216.3(4) – 217.6(4) pm sowie in **27** 215.2(2) – 216.0(1) pm. Ähnliche Werte lassen sich in anderen bekannten Verbindungen wie  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-SC}_6\text{H}_4\text{S})$  (215.2 – 215.4 pm),<sup>[155]</sup>  $\text{Si}(\text{2-SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$  (213.0 – 213.8 pm),<sup>[155]</sup>  $\text{Si}(\text{SPh})_4$  (212.3 – 212.9 pm)<sup>[156]</sup> und  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SPh})$  (215.6 pm)<sup>[157]</sup> finden. Die N-Si-S- und N-Si-N-Winkel

betragen in den Verbindungen **26** und **27** ca.  $93^\circ$  und in **28** und **29** ca.  $91^\circ$  (Tabelle 16). Dieser fast rechte Winkel resultiert aus dem fünfgliedrigen Ring mit den größten Bindungsabständen am Siliciumatom und lässt sich ebenfalls in den cyclischen Silanen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-S})^{[155]}$  und  $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2^{[155]}$  wiederfinden. Der Si-S-C-Winkel beträgt in **26** und **27**  $92.8(1) - 94.1(3)^\circ$ . Die Si-N-C-Winkel von **26** und **27** betragen  $118.6(7) - 120.4(7)^\circ$ , woraus nicht auf eine trigonal-planare oder verzerrt tetraedrische Koordination des N-Atoms geschlossen werden kann. In **28** und **29** betragen die Si-N-Winkel  $112.3(1) - 112.7(2)^\circ$  und entsprechen einer tetraedrischen Umgebung der Stickstoffatome. Die  $\text{SiNXC}_2$ -Fünfringe ( $\text{X} = \text{S}, \text{N}$ ) in **26-29** sind erwartungsgemäß nicht ganz planar, da es sich nicht um aromatische Systeme handelt. Die Siliciumatome stehen in **26-29** um jeweils ca. 18.8, 5.4, 16.6 und 7.7 pm von der aromatischen Ebene der Phenylamidogruppe ab.

In der Literatur sind die Anionen von **26-29** bisher nicht beschrieben. Die Deprotonierung von **26-29** lässt sich problemlos mit *n*-Butyllithium durchführen. Die Amide sind allesamt höchst luft- und hydrolyseempfindlich und in Lösung leicht gelblich gefärbt. Bei Luftzutritt bilden sich bei den Amidinen von **28** und **29** zunächst grüne, dann blaue, später violette und rote und letztendlich orangefarbene Lösungen.

Ausgehend von **26** und **27** können aus den Reaktionslösungen der Deprotonierung Produkte erhalten werden, die die Zusammensetzung  $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**30**) und  $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Ph}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**31**) besitzen. In beiden Fällen werden die Lithiumatome von jeweils einer Thiolatgruppe und drei THF-Molekülen koordiniert. Die Thiolatgruppen sind ein Teil der Amidogruppen, die an zwei Siliciumatomen gebunden sind. Daraus ergibt sich eine  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Einheit, die in der Literatur als Cyclodisilazan bezeichnet wird. Bisher sind Cyclodisilazane lediglich von Amidinen ohne zusätzlicher Donorgruppe wie  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})\}_2^{[2]}$  oder mit Ether- oder Thioetherfunktionalisierung wie  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-X})\}_2$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SMe}, \text{SPh}$ )<sup>[7]</sup> bekannt. Sie entstehen üblicherweise durch Kondensation zweier difunktioneller Aminosilane unter Aminabspaltung oder durch Deprotonierung von difunktionellen Aminosilanen und Umsetzung mit einem Dichlorsilan.<sup>[2]</sup>

Die Bildung von **26** und **27** könnte so erfolgen, dass das cyclische Aminosilan zunächst deprotoniert wird. Anschließend können die Amidogruppen zweier Silylamide nucleophil an Siliciumatomen unter Knüpfung von zwei Si-N-Bindungen angreifen. Dadurch spalten sich die Si-S-Bindungen und die Thiolatgruppen entstehen. In Schema 18 ist dieser mögliche Reaktionsmechanismus angegeben.



Schema 18: Reaktionsmechanismus zur Bildung der thiolatfunktionalisierten Cyclodisilazane **30** und **31**.

Die erhaltenen Produkte  $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**30**) und  $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Ph}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**31**) zeigen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum alle zu erwartenden Signale. Die chemische Verschiebung von **30** und **31** im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist gegenüber den Aminothiosilanen zu höheren Feldern verschoben und befindet sich in **30** bei -14.0 und in **31** bei -37.3 ppm. Das IR-Schwingungsspektrum zeigt für **30** zwei breite Schwingungsbanden bei 939 und 900  $\text{cm}^{-1}$ , welche den Si-N-Schwingungen zugeordnet werden können. Diese Banden sind für **31** zu etwas niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und befinden sich bei 900 und 861  $\text{cm}^{-1}$ . Der Vergleich mit literaturbekannten Derivaten zeigt, dass die Thiolatgruppen keinen Effekt auf die Lage der Si-N-Schwingungsbande ausübt. Daher kann vermutet werden, dass die  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Einheit analog zu bekannten Cyclodisilazanen wie  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})\}_2$  aufgebaut ist.<sup>[2]</sup>

**30** und **31** lassen sich aus THF als farblose Kristallen erhalten. Sie kristallisieren in den Raumgruppen  $P2_1/n$  und  $Pbca$  und sind analog zueinander aufgebaut. In den Molekülstrukturen liegt eine kristallografische Inversionssymmetrie vor. Das Inversionszentrum befindet sich im Zentrum eines  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Vierrings. Die Thiolatgruppen koordinieren an jeweils einem Lithiumatom, das zusätzlich von drei THF-Molekülen umgeben ist. In den Abbildungen 53 und 54 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **30** und **31** im Kristall dargestellt.

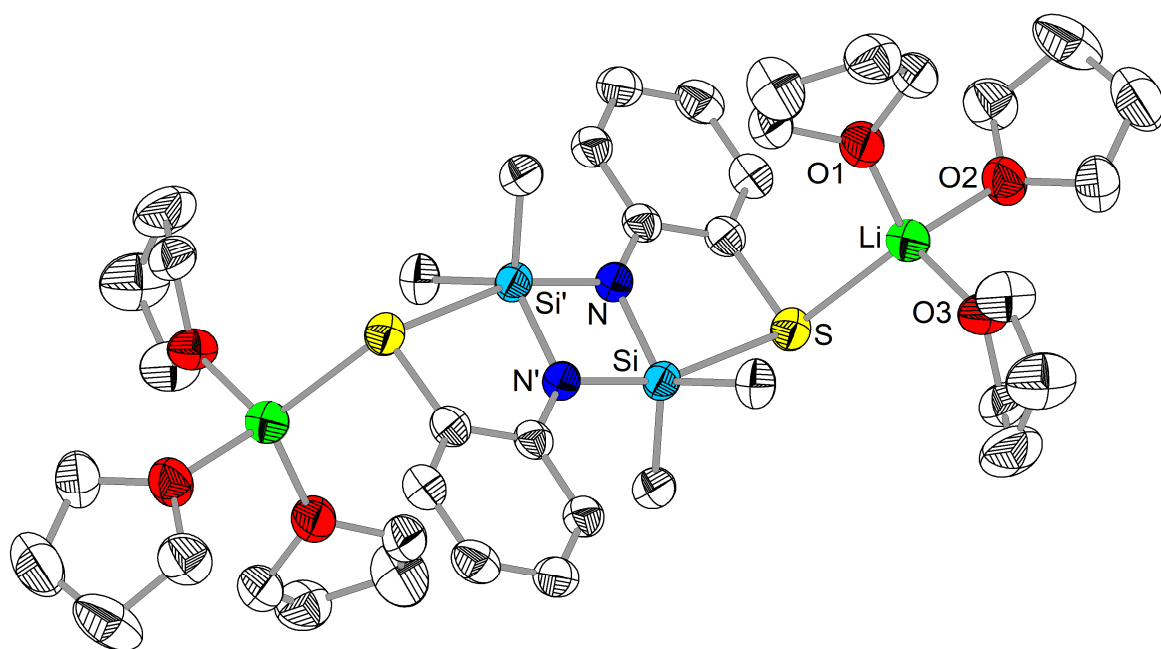


Abbildung 53: Molekülstruktur von  $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**30**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = 1-x, 1-y, -z.

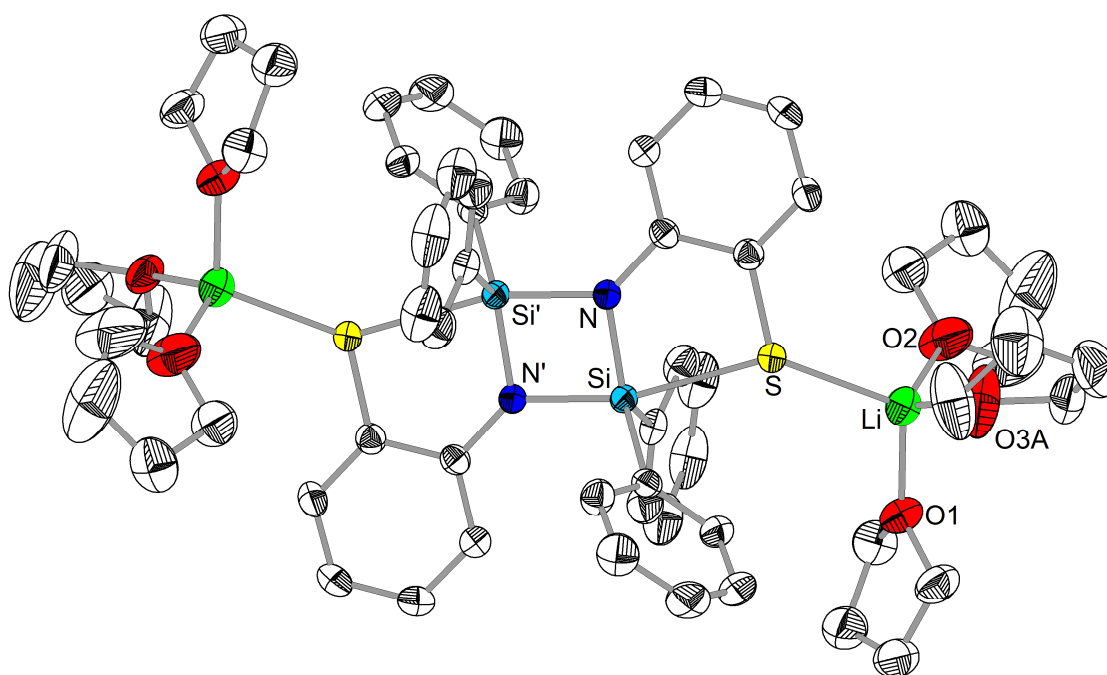


Abbildung 54: Molekülstruktur von  $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Ph}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**31**) im Kristall. Vom THF-Molekül um O3 ist jeweils eine Splitlage dargestellt. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = 1-x, 1-y, 1-z.

In den Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringen werden jeweils zwei kürzere und zwei längere Si-N-Abstände beobachtet. In **30** betragen sie 174.4(2) und 181.2(2) pm und in **31** 175.2(2) und 182.2(2) pm (Tabelle 17). In literaturbekannten Cyclodisilazanen sind die Si-N-Abstände mit ca. 174 – 175 pm nahezu identisch. Beispiele sind (Me<sub>2</sub>SiNPh)<sub>2</sub>,<sup>[158]</sup> (Me<sub>2</sub>SiNDipp)<sub>2</sub>,<sup>[159]</sup> (Me<sub>2</sub>SiNMes)<sub>2</sub>,<sup>[160]</sup> und (Me<sub>2</sub>SiN-*o*-Tol)<sub>2</sub>.<sup>[161]</sup> Die Ursache für die unterschiedlichen Si-N-Bindungen ist in **30** und **31** eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Si- und dem S-Atom der Thiolatgruppe. Der Si-S-Abstand beträgt in **30** 273.6(1) pm und in **31** 255.3(1) pm. Da die Summe der Van-der-Waals-Radien von Silicium und Schwefel 390 pm<sup>[138]</sup> beträgt, deutet der Si-S-Abstand in **30** und **31** auf eine koordinative Bindung hin. Dadurch wird jedes Siliciumatom leicht verzerrt trigonalbipyramidal koordiniert. Der N'-Si-S-Winkel beträgt in **30** und **31** 161.5(1) – 161.8(1)°. Der axiale Si-N'-Abstand ist verglichen mit dem äquatorialen Si-N-Abstand aufgrund der Koordination des Schwefelatoms gestreckt. In literaturbekannten, zentrosymmetrischen Cyclodisilazanen stehen die SiMe<sub>2</sub>-Gruppen nahezu deckungsgleich zueinander. Wird senkrecht zur Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Einheit eine Ebene definiert, die durch die Siliciumatome verläuft, liegen die Methylgruppen von symmetrischen, zentrosymmetrischen Cyclodisilazanen in dieser Ebene. **30** und **31** sind zwar auch zentrosymmetrisch, jedoch enthalten sie asymmetrische Amidogruppen. Die SiMe<sub>2</sub>- und SiPh<sub>2</sub>-Gruppen sind durch die Schwefelkoordination stark verdreht. Der Verdrehungswinkel der SiC<sub>2</sub>-Gruppen zur orthogonalen Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ebene, die durch die Siliciumatome verläuft, beträgt in **30** ca. 24.8° und in **31** ca. 27.2°. Diese Verdrehung zeigt sich in **30** auch zwischen den N-Si-C-Winkeln mit 121.5(1) – 123.2(1)° und den N'-Si-C-Winkeln mit 103.4(1) – 104.2(1)°. In **31** fällt diese Verdrehung der N-Si-C-Winkel mit 115.7(1) – 129.5(1)° und der N'-Si-C-Winkel von 102.2(1) – 103.3(1)° sogar etwas stärker aus. Ohne eine Verdrehung der Gruppen wäre eine tetraedrische Anordnung der C- und N-Atome erwartet worden. In den Literaturverbindungen HSi(Cl)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub> (313.3 pm),<sup>[162]</sup> HSi(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-CH<sub>2</sub>SMe) (259.5 pm),<sup>[162]</sup> [{2,6-(MeSCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}SiMe<sub>2</sub>] (247 pm),<sup>[163]</sup> {Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SMe)}<sub>2</sub> (304.5 pm)<sup>[7]</sup> und {Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)}<sub>2</sub> (308.1 pm)<sup>[7]</sup> lassen sich ähnlich lange Si-S-Bindungen finden.

Tabelle 17: Übersicht ausgewählter Bindungslängen von **30** und **31** im Vergleich mit Literaturverbindungen [pm].

	<i>d</i> (Si-N)	<i>d</i> (Si-N')	<i>d</i> (Si-S)	<i>d</i> (Li-S)
<b>30</b>	174.4(2)	181.2(2)	273.6(1)	244.1(4)
<b>31</b>	175.2(2)	182.2(2)	255.3(1)	243.9(3)
{Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-SMe)} <sub>2</sub> <sup>[7]</sup>	174.6	178.3	304.5	
{Me <sub>2</sub> Si(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-SPh)} <sub>2</sub> <sup>[7]</sup>	174.6	177.9	308.1	

Die Stickstoffatome sind in **30** und **31** verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Si-N-Si'-Winkel betragen  $98.0(1) - 98.8(1)^\circ$ . Die N-Si-N-Winkel sind mit  $81.2(1) - 82.0(1)^\circ$  kleiner und decken sich mit denen von bekannten Cyclodisilazanen.<sup>[7]</sup>

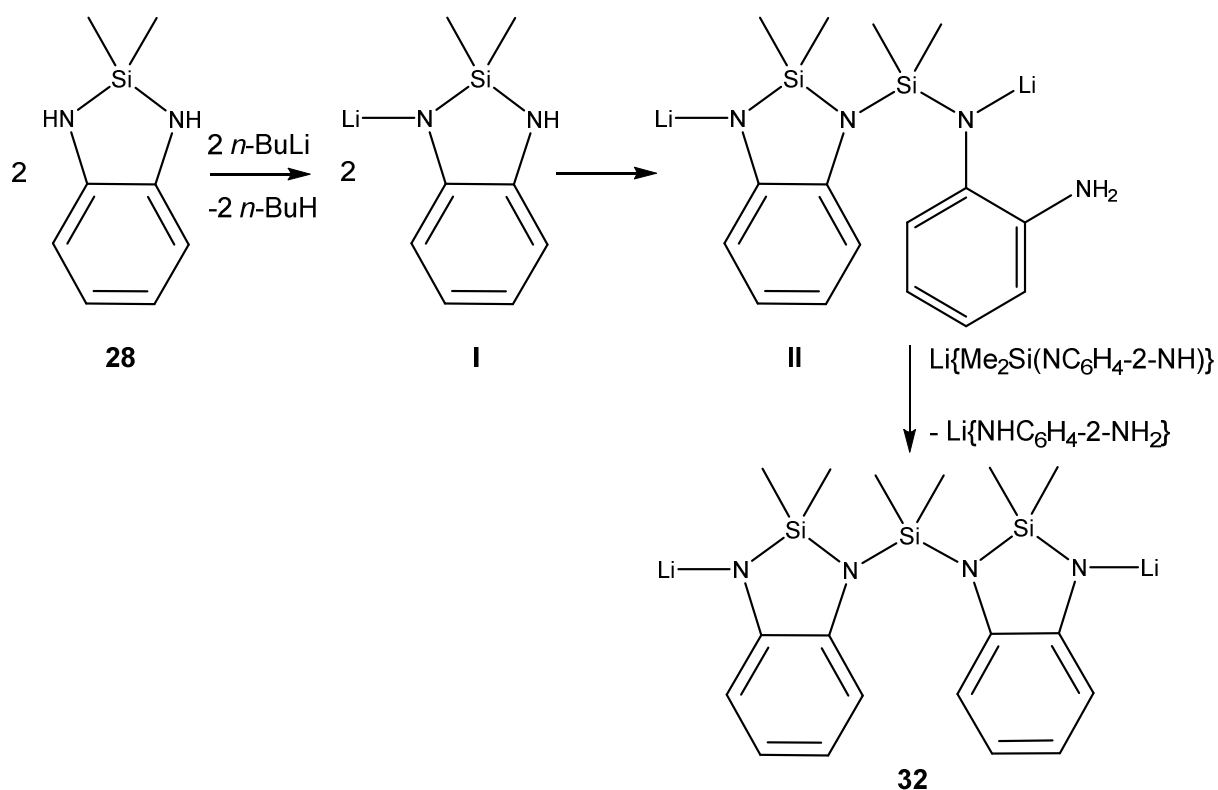
Die negativen Ladungen der Schwefelatome werden von Lithiumatomen kompensiert. Sie werden tetraedrisch vom Schwefelatom der Thiolatgruppe und von drei THF-Molekülen koordiniert. Der Li-S-Abstand beträgt in **30** 244.1(4) pm und in **31** 243.9(3) pm (Tabelle 17). Diese Li-S-Abstände lassen sich in den meisten Lithiumthiolaten wiederfinden. Beispiele sind  $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{Cu}(\text{Me})(\text{SPh})]$  (243.1 pm),<sup>[164]</sup>  $[\text{Li}_2(\text{Tmeda})_2\{2,4,6\text{-}(i\text{Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{S}\}_2]$  (242.9 und 246.3 pm)<sup>[165]</sup> und  $[\text{Li}_3(\text{THF})_3\{2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{S}\}_3]$  (233.7 – 238.5 pm).<sup>[165]</sup> Die Li-O-Abstände entsprechen mit ca. 192 -197 pm typischen Koordinationen von Lösungsmitteln.<sup>[37]</sup>

Die Reaktion der *o*-Phenylendiaminderivate **28** und **29** mit *n*-Butyllithium führt zu hochreaktiven Spezies, die sich unter Luft sofort zersetzen. Aus einer THF-Lösung lassen sich farblose Kristalle gewinnen, bei denen es sich um  $[\text{Li}_2(\text{THF})_3\{(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-N})_2\text{SiMe}_2\}_2]$  (**32**) handelt. Möglicherweise entsteht diese Verbindung durch eine Kondensationsreaktion, bei der  $\text{Li}\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH}_2\}$  abgespalten wird. Reaktionen von *o*-Phenylendiamin mit *n*-Butyllithium zeigen, dass es sich bei den reaktiven Spezies um Lithiumderivate des *o*-Phenylendiamins handelt. Ein möglicher Reaktionsverlauf ist in Schema 19 angegeben.

Entsprechend dem Mechanismus wird **28** zunächst zu **I** deprotoniert. Zwei Moleküle von **I** reagieren anschließend unter Deprotonierung einer Aminogruppe zu **II**. **II** kann letztlich mit einem weiteren Molekül von **I** unter Abspaltung von Lithium(2-aminophenyl)amid und Bildung von **32** reagieren.

**32** kristallisiert in farblosen Kristallen in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Qualität dieser Kristallstruktur gibt allerdings lediglich einen grundlegenden Einblick darüber, wie diese Verbindung aufgebaut ist (Abbildung 55). An den negativ geladenen Stickstoffatomen koordinieren jeweils zwei Lithiumatome, von denen eins durch ein THF-Molekül und eines von zwei THF-Molekülen abgesättigt wird. Die Lithiumatome verknüpfen zwei Silyleinheiten und sorgen für die Bildung eines kettenförmigen Koordinationspolymers.





Schema 19: Möglicher Reaktionsablauf zur Synthese von **32**.

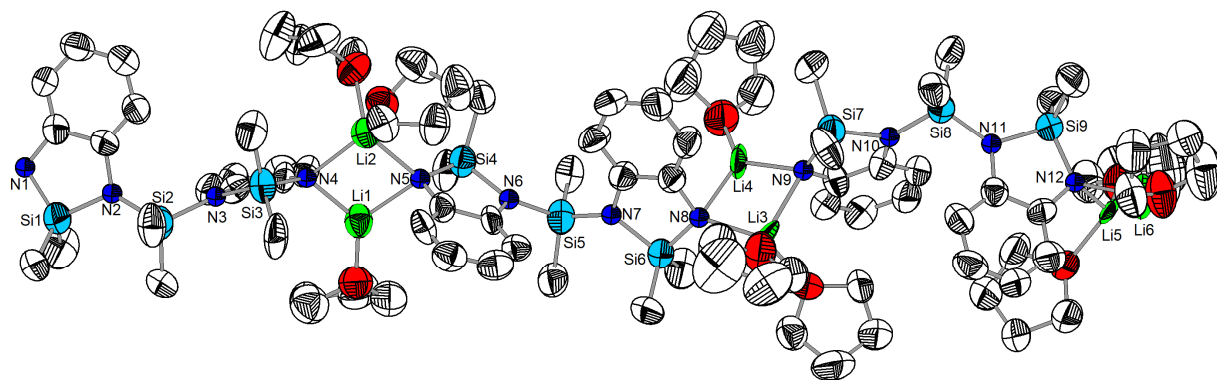


Abbildung 55: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{Li}_2(\text{THF})_3\{(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-N})_2\text{SiMe}_2\}_2]$  (**32**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Deprotonierung von **28** lässt sich ebenfalls in chelatisierenden Ethern wie DME durchführen. Aus dieser Reaktionslösung fällt ein Produkt aus und nach Filtration scheiden sich langsam farblose Kristalle ab. Bei dem Produkt handelt es sich um die einfach deprotonierte Form von **28**, bei der die Lithiumatome vollständig von DME koordiniert werden. Die Berechnung der Kristallstruktur gestaltet sich allerdings als äußerst komplex, da es sich um eine

mehrfach verzwilligte Kristallisationsform handelt. Es ist festzuhalten, dass sich gegenüber **32** kein Lithium(2-aminophenyl)amid abscheidet und sich durch den chelatisierenden Effekt der DME-Moleküle keine Koordinationspolymere bilden. Die Zugabe von THF erzeugt wieder **32**.

Die Deprotonierung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})$  (**29**) in THF führt zu einem leicht löslichen Produkt. Wird dieses sehr stark eingeeengt und für wenig Luftzufuhr gesorgt, fällt  $[\text{Li}_2\{\text{THF}\}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Pda})\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (Pda = Anion des Phenazolindiamins) in farblosen Kristallen (Abbildung 56) aus. Dabei handelt es sich um ein Cyclodisilazanderivat des Phenazolindiamins. Dieses Amin wird üblicherweise enzymkatalysiert unter oxidativen Bedingungen hergestellt.<sup>[166]</sup> Daher könnte die Deprotonierung und Oxidation von **29** über die Bildung des Cyclodisilazans und anschließender Hydrolyse eine einfache, alternative Synthesemöglichkeit des Amins darstellen.

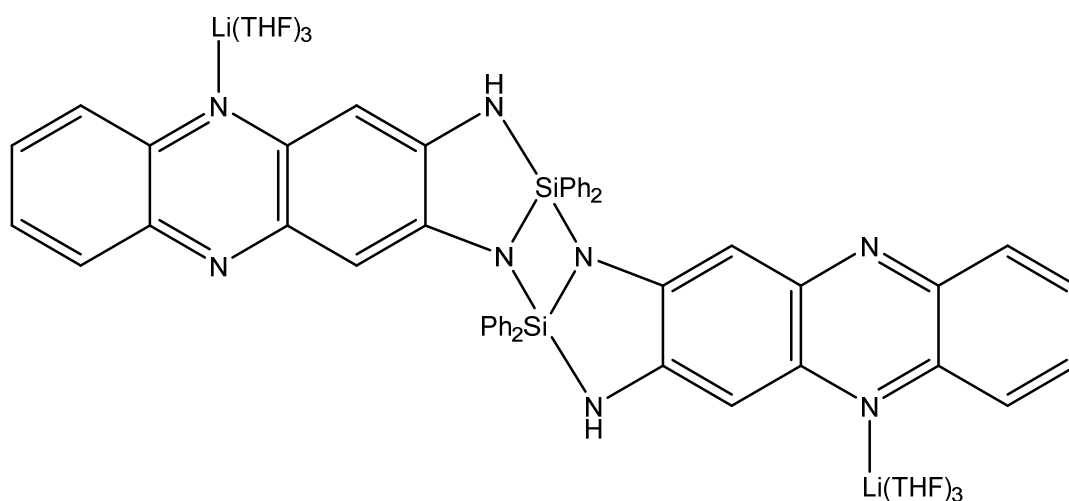
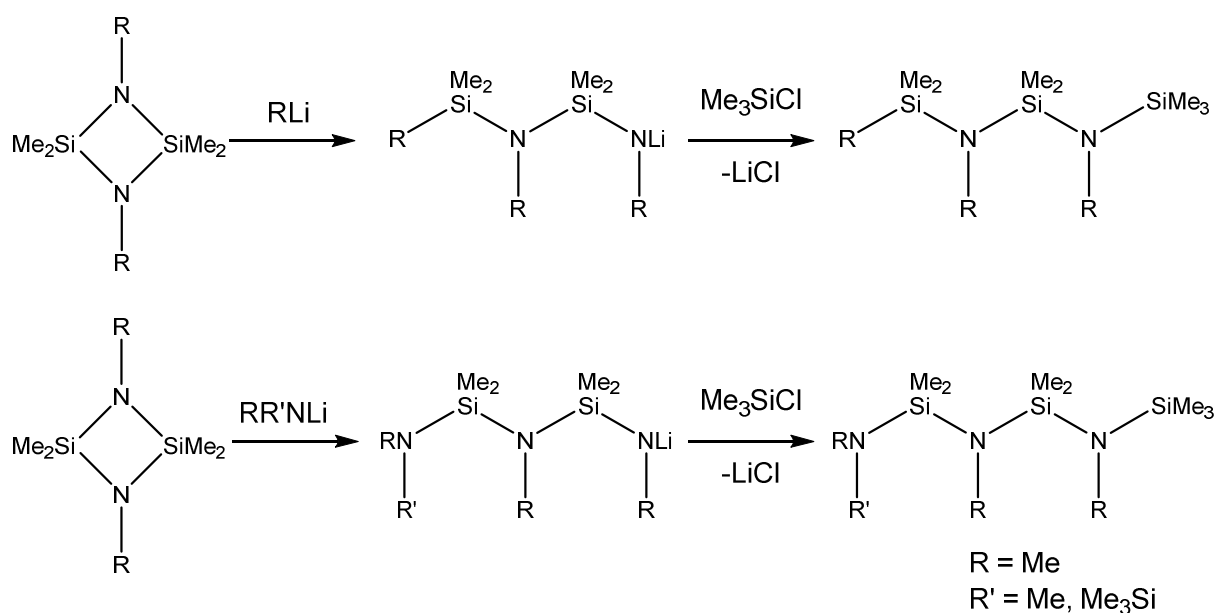


Abbildung 56: Strukturformel von  $[\text{Li}_2\{\text{THF}\}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Pda})\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (Pda = Anion des Phenazolindiamins).

### 4.3 Synthese und Struktur von thiolatfunktionalisierten Aminosilanen und Silylamiden des Typs $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{2-}$ und $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-X})_2\}^{4-}$ ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ; $\text{X} = \text{S, NH}$ )

Die in Kapitel 4.2 erwähnten funktionalisierten Cyclodisilazane **30** und **31** sind nicht nur mögliche Liganden zur Komplexierung von Metallionen, sondern zeigen noch weitere Reaktionsmöglichkeiten, die in diesem Abschnitt thematisiert werden.

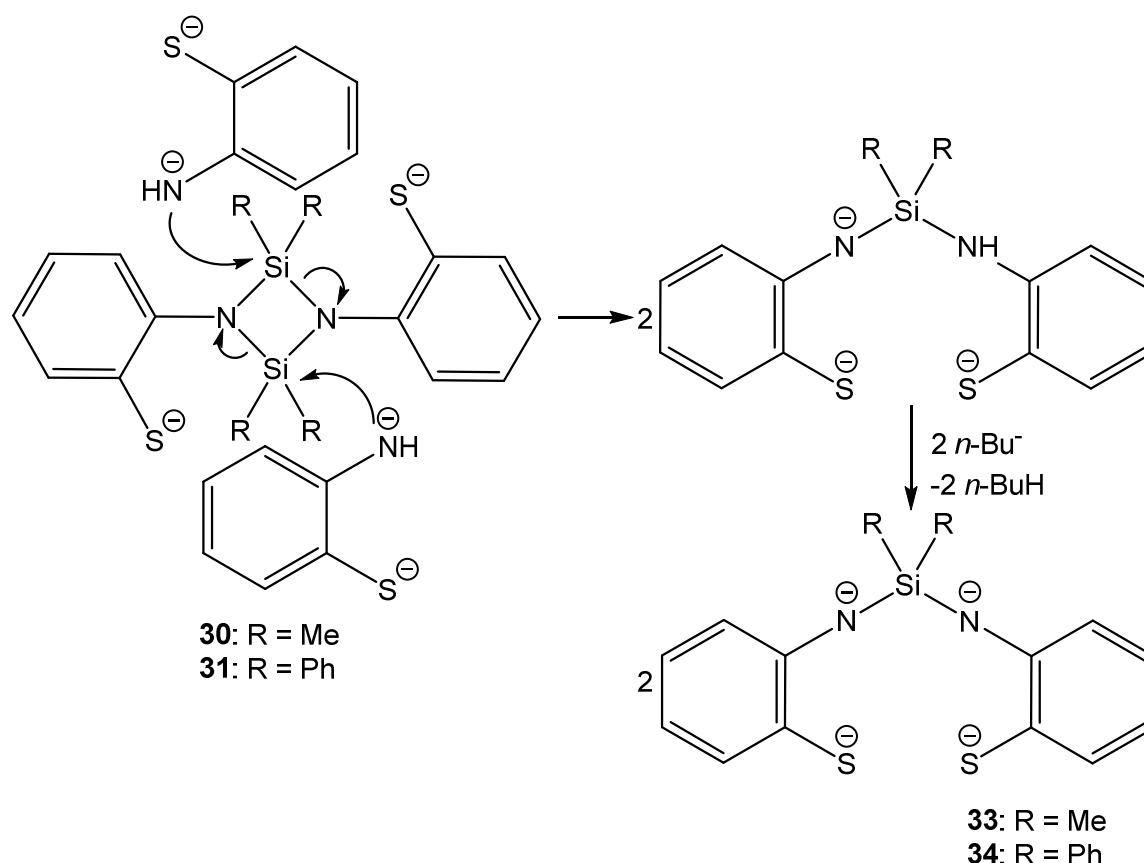
In der Literatur sind Reaktionen beschrieben, in denen Cyclodisilazane des Typs  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})\}_2$  mit starken Nucleophilen wie Lithiumorganylen oder Lithiumamiden des Typs  $\text{Li}\{\text{NMe}_2\}$  oder  $\text{Li}\{\text{Me}_3\text{Si}(\text{NMe})\}$  gespalten werden und durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan kettenförmige Silylamide entstehen.<sup>[167]</sup> In Schema 20 sind diese Reaktionen dargestellt.



Schema 20: Reaktionsschema zur Spaltung von Cyclodisilazanen nach SEYFERTH<sup>[167]</sup>.

Die Umsetzung der Cyclodisilazane **30** und **31** mit Lithiumamiden des Typs  $\text{Li}_2\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}\}$  führt analog zur Literatur zu einer Spaltung des  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Vierringes. Bei dieser Reaktion entstehen thiolatfunktionalisierte difunktionelle Aminosilane des Typs  $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}$  mit  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ -Liganden und Silylamide des Typs  $\text{Li}_4\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}$  mit  $\text{L}^{4-}$ -Liganden ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ). In der Literatur ist diese Spaltung bisher nicht beschrieben und entspricht vom Typ her einer Amidolyse, also einer Spaltung eines Moleküls durch Amide. Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Schema 21 dargestellt.

Nach dem in Schema 21 angegebenen Mechanismus zur Synthese von thiolatfunktionalisierten Silylamiden wird das Cyclodisilazanfragment zunächst durch einen nucleophilen Angriff eines Amids gespalten. Unter der Bildung einer neuen Si-N-Bindung, wird eine Si-N'-Bindung gebrochen. Unter weiterer Deprotonierung entstehen thiolatfunktionalisierte difunktionelle Silylamide, also tetraanionische Liganden.

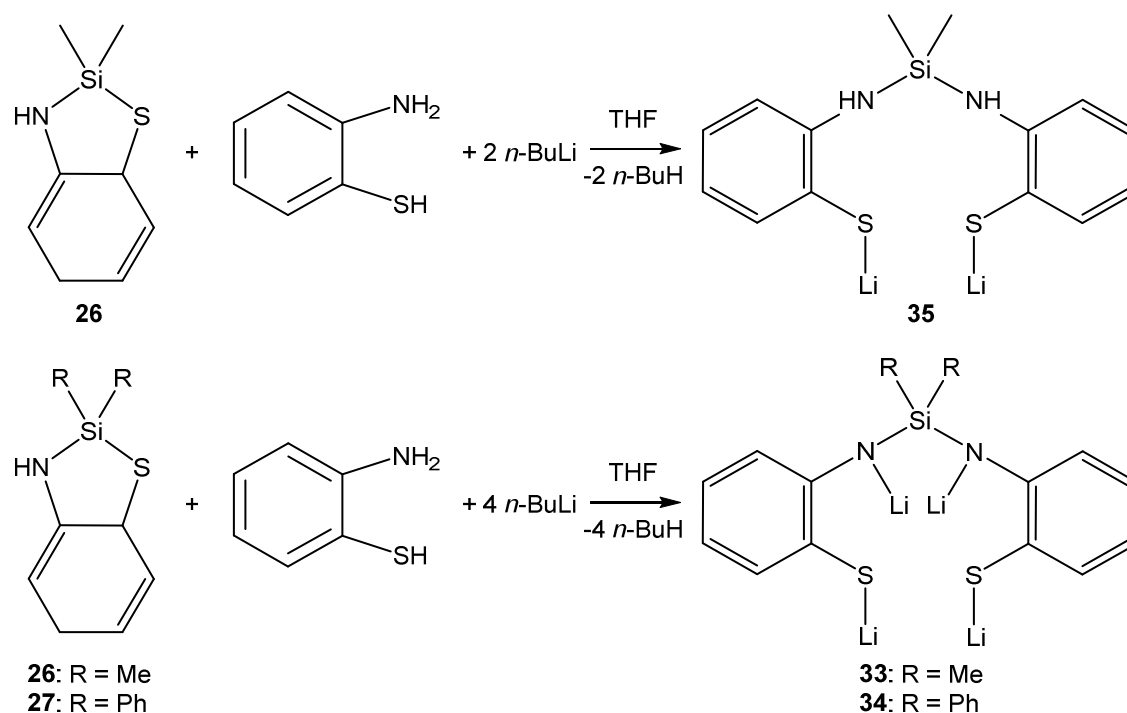


Schema 21: Reaktionsmechanismus zur Synthese von tetraanionischen Liganden.

Auf diese Weise lassen sich  $[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**33**) und  $[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**34**) herstellen. Die Synthese lässt sich sowohl aus den Cyclodisilazan **30** und **31** als auch schrittweise aus Mercaptoanilin, *n*-Butyllithium und dem Chlorsilan durchführen. Zunächst entsteht bei dieser Reaktion das cyclisches Aminosilan **26** bzw. **27**, welches deprotoniert wird und sich zum Cyclodisilazan umlagert. Anschließend reagiert das Cyclodisilazan nach dem in Schema 21 angegebenen Mechanismus weiter. Dabei entsteht allerdings das Problem der Trennung von Lithiumchlorid und dem Produkt, was sich durch eine Umkristallisation in  $\text{Et}_2\text{O}$  bewerkstelligen lässt.

Einfacher ist es das cyclische Aminosilan **26** bzw. **27** mit 2-Mercaptoanilin zu versetzen und *n*-Butyllithium hinzuzutropfen (Schema 22). Nach ca. vier Stunden Rühren bei

Raumtemperatur wird eine klare, gelbe Lösung erhalten, aus der **33** und **34** als gelbe, sehr luft- und hydrolyseempfindliche Feststoffe in quantitativer Ausbeute gewonnen werden können. Zwischenzeitlich fällt ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus, bei dem es sich nach NMR- und IR-spektroskopischen, sowie synthetischen Untersuchungen um das thiolatfunktionalisierte Aminosilan  $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]\cdot\text{THF}$  (**35**) handelt.



Schema 22: Syntheseverfahren zur Herstellung von neuartigen thiolatfunktionalisierten Aminosilanen und Silylamiden.

**33** und **34** sind in Ethern wie  $\text{Et}_2\text{O}$ , DME und THF äußerst gut löslich und kristallisieren beim Abkondensieren des Lösungsmittels erst aus stark übersättigten Lösungen. Die Synthese von Einkristallen von **33** gelingt durch einen Zusatz von Schliffett (Kurt Obermeier GmbH & Co. KG, KORASILON-Paste, hochviskos) als Hilfsligand aus einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan-Lösung. Schliffett ist üblicherweise ein Kettenpolymer bestehend aus  $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten, die sich in Kombination mit **33** zu  $\{\text{Me}_2\text{SiO}_2\}^{2-}$ -Ionen zersetzen und als Hilfsligand fungieren können. Bei den farblosen Kristallen handelt es sich um den zwölkernigen Lithiumkomplex  $[\text{Li}_{12}\{\text{THF}\}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}_2]\cdot\frac{1}{2}\text{THF}\cdot\text{Hep}$  (**33a**).

Verbindung **33a** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  als zwölkerniger Lithiumkomplex mit zwei  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$ - und zwei  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}^{2-}$ -Liganden. In den Abbildungen 57 – 59 ist zu erkennen, dass tetraanionische Ligand an sechs bzw. sieben Lithiumatomen koordiniert. Zwei dieser Lithiumatome verbrücken die Thiolatgruppen miteinander. Im Zentrum des

Moleküls befinden sich die zwei  $\text{Me}_2\text{SiO}_2^{2-}$ -Liganden, die beide Komplextteile miteinander verbrücken und jeweils an sechs Lithiumatomen koordinieren.

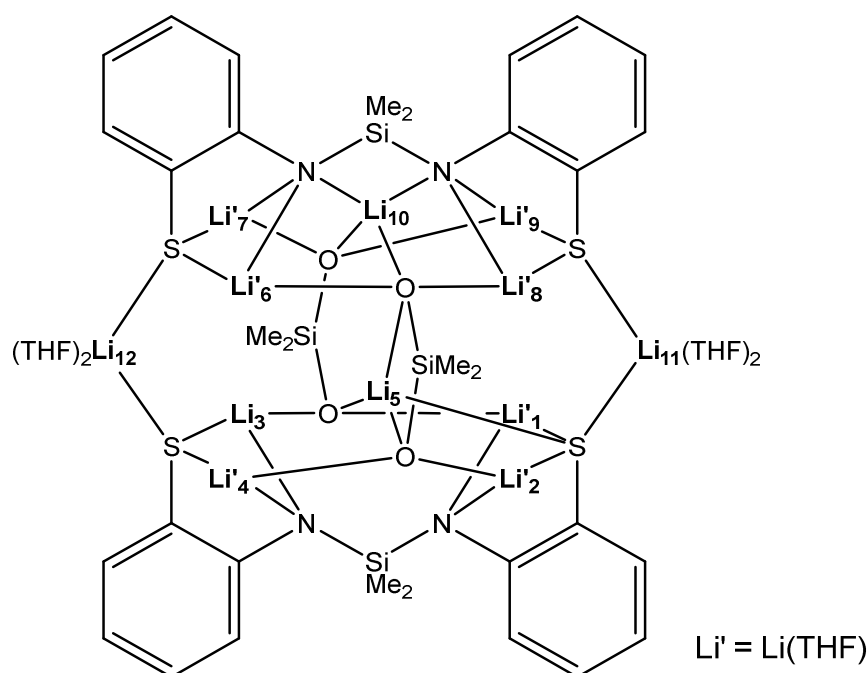


Abbildung 57: Strukturformel von  $[\text{Li}_{12}\{\text{THF}\}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{THF} \cdot \text{Hep}$  (**33a**) mit nummerierten Li-Atomen.

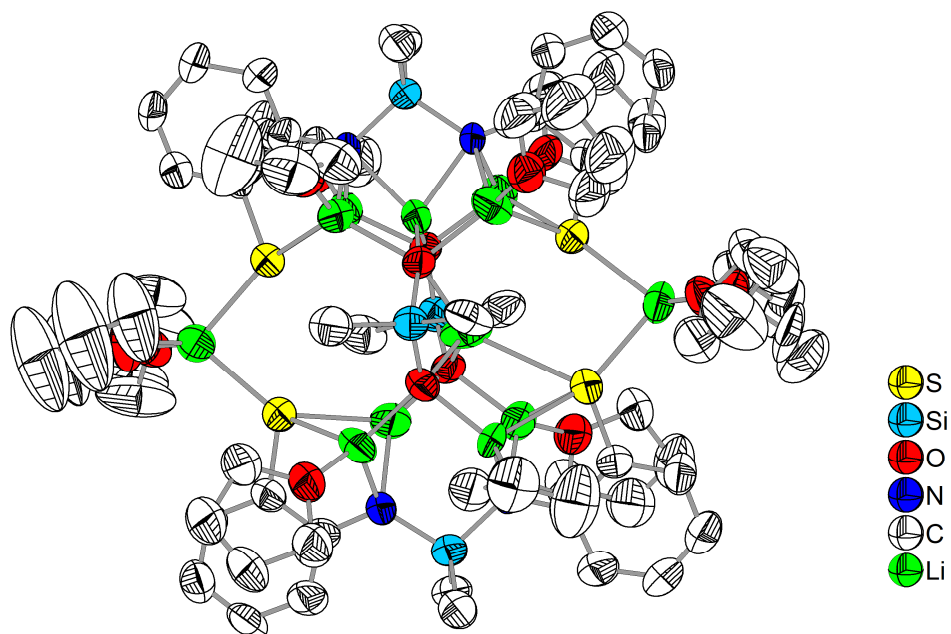


Abbildung 58: Molekülstruktur von  $[\text{Li}_{12}\{\text{THF}\}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{THF} \cdot \text{Hep}$  (**33a**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Lithiumatome werden meist durch vier Koordinationspartner tetraedrisch abgesättigt. Ausgenommen Li(3), welches lediglich trigonal-planar koordiniert und nicht zusätzlich durch ein Lösungsmittelmolekül koordiniert wird, und Li(5), das sich zentral in dem Komplex befindet und an dem verschiedene Bindungspartnern koordinieren. Li(5) steht aus der Me<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>-Ebene heraus und wird von drei Sauerstoffatomen im Abstand von 184(2) – 228(2) pm koordiniert. Außerdem tritt eine schwache Li(5)-S(1)-Koordination im Abstand von 288(2) pm auf, was einer verzerrt tetraedrischen Koordination entspricht.

Die Lithiumatome Li(11) und Li(12) verbrücken die Silylamidoliganden miteinander und werden von zwei Schwefelatomen im Li-S-Abstand von 238(1) – 243(1) pm koordiniert. Die Koordinationssphäre dieser Lithiumatome wird durch je zwei THF-Moleküle abgesättigt. Die Lithiumatome Li(1-4) sowie Li(6-9) werden von den Stickstoff- und Schwefelatomen der Silylamidoliganden und von den Sauerstoffatomen der Siloxanliganden koordiniert und bis auf Li(3) werden diese Lithiumatome von einem THF-Molekül abgesättigt. Die Li-N-Abstände betragen ausgehend von N(1) und N(2) 204(2) – 209(2) pm und ausgehend von N(3) und N(4) 214(1) – 223(2) pm. An N(3) und N(4) ist ein weiteres Lithiumatom im Zentrum einer N,N',O,O'-Koordinationstasche lokalisiert. Die N-Li(10)-Abstände betragen 209(1) und 210(1) pm.

Die Siloxanliganden koordinieren die zehn Lithiumatomen Li(1-10). Die Li-O-Abstände zu den Lithiumatomen Li(1-4) und Li(6-10) betragen 183(1) bis 204(1) pm. Insgesamt handelt es sich bei den Bindungsabständen um typische Werte, die sich in den meisten literaturbekannten Verbindungen wiederfinden lassen. Referenzbeispiele aus dieser Arbeit sind **4**, **30** und **31**.

Die Cyclodisilazane **30** und **31** können möglicherweise auch durch andere Lithiumamide wie Li{NHPh} oder Li{NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh} gespalten werden. Daraus würden asymmetrische Silylamide wie {Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)(NPh)}<sup>3-</sup> oder {Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)}<sup>3-</sup> hervorgehen.

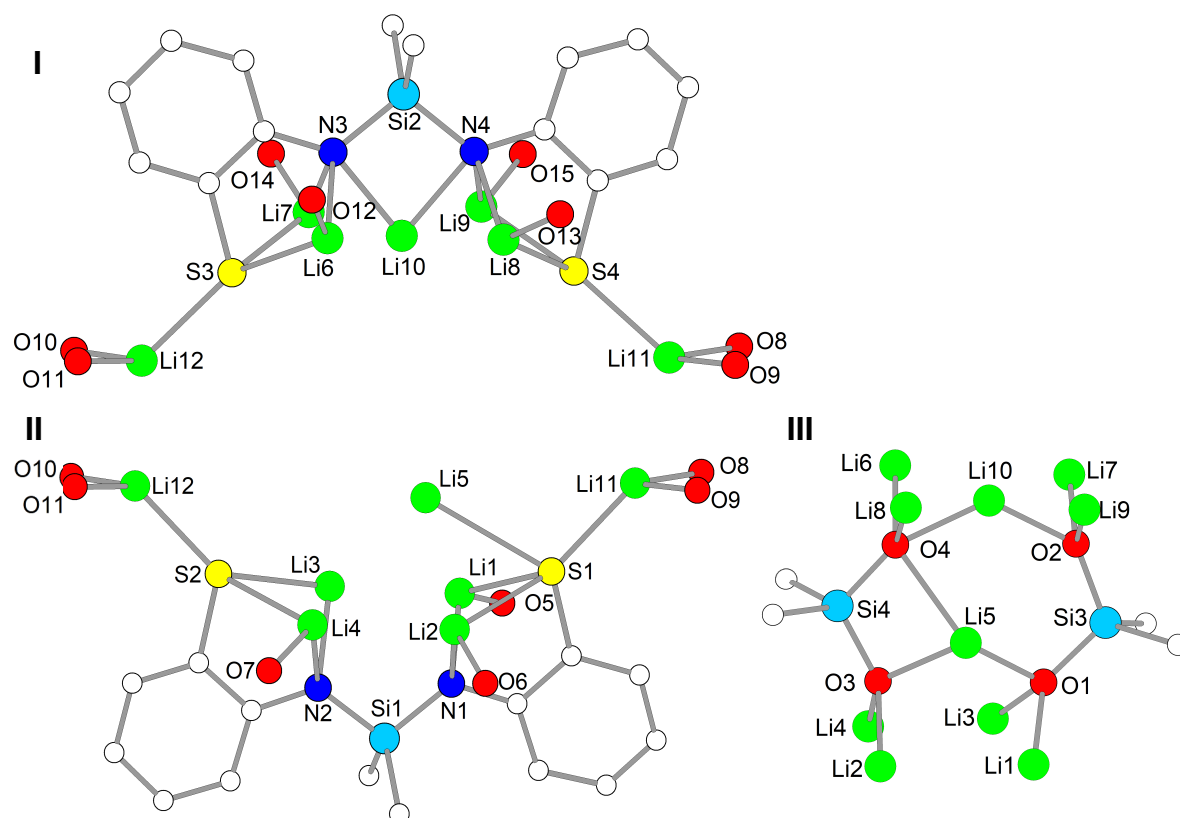
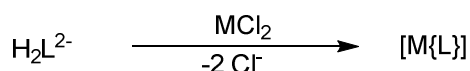
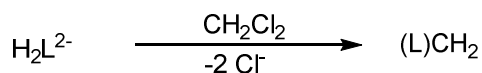


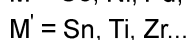
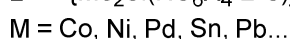
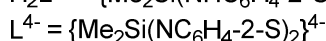
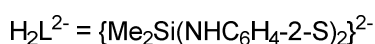
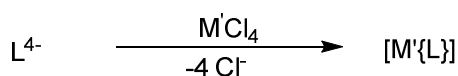
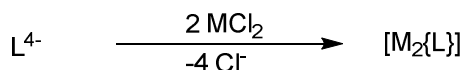
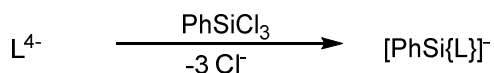
Abbildung 59: Koordination der Liganden in Ausschnitten der Kristallstruktur von  $[\text{Li}_{12}\{\text{THF}\}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{THF} \cdot \text{Hep}$  (**33a**). **I** =  $\mu_7$ -Silylamidoligand, **II** =  $\mu_6$ -Silylamidoligand, **III** = Silanolligand. Zur Steigerung der Übersichtlichkeit sind von den THF-Molekülen jeweils nur die Sauerstoffatome angegeben, die Wasserstoffatome ausgeblendet und alle Atome sind im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Während die thiolatfunktionalisierten Silylamide **33** und **34** ( $\text{L}^{4-}$ ) Umsetzung mit Metallhalogeniden wie Kupfer(I)-chlorid, Palladium(II)-chlorid, Titan(IV)-chlorid und Phenyltrichlorsilan ermöglichen, bietet **35** ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) zusätzlich Möglichkeiten zur Umsetzung mit Halogenkohlenwasserstoffen. Der Literatur ist zu entnehmen, dass Alkalithiolate mit Dichlororganen wie Methylchlorid und 1,2-Dichlorethan zur Reaktion gebracht werden können. Dabei entstehen methylen- bzw. ethylenverbrückte Thioether.<sup>[168]</sup> Diese Reaktion lässt sich mit **35** ebenfalls durchführen. Die Produkte sind wahrscheinlich makrocyclische Ringsysteme mit zehn bzw. elf Gliedern. Schema 23 zeigt zusammengefasst ein mögliches Syntheschema ausgehend von **33-35**.





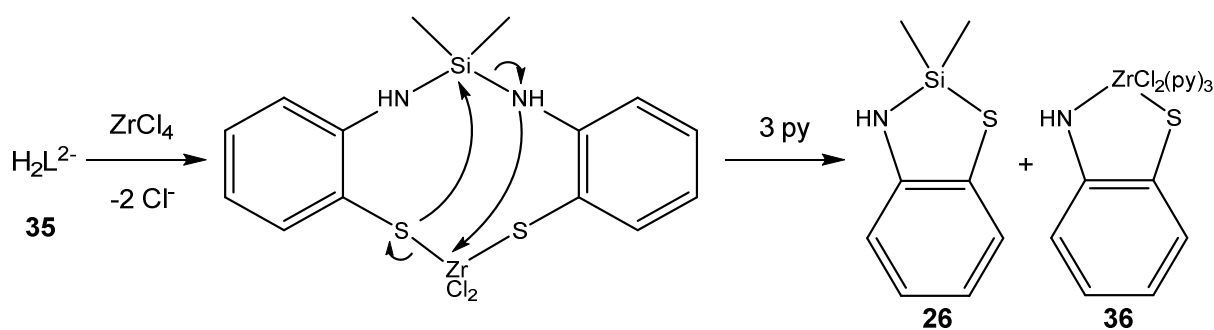
**35**



**33, 34**

Schema 23: Potentielle Reaktionsmöglichkeiten der thiolatfunktionalisierten Aminosilane und Silylamide **33-35**. Es sind Synthesen von makrocyclischen Aminosilanen und Umsetzungen mit Elementchloriden möglich.

Das thiolatfunktionalisierte Aminosilan  $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}] \cdot \text{THF}$  (**35**) ist ein in THF schwer löslicher, farbloser Feststoff, von dem bisher keine Kristallstruktur ermittelt werden konnte. In orientierenden Experimenten wurde deshalb untersucht, ob sich die Lithiumionen durch eine Trimethylsilylgruppe substituieren lässt. Es zeigt sich, dass nicht wie erwartet  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSiMe}_3)_2$ , sondern das cyclische Aminosilan **26** und  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSiMe}_3)$  gebildet wird. Eine Reaktion von **35** mit Dimethyldichlorsilan lässt ebenfalls das cyclischen Aminosilan **26** entstehen. Analog verhält sich die Reaktion von **35** mit Zirkonium(IV)-chlorid in THF (Schema 24). Nach Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorids fallen aus einer Pyridin/*n*-Heptanlösung gelborangefarbene Kristalle aus. Aus einkristallstrukturanalytischen Daten geht hervor, dass es sich dabei um das Zirkoniumderivat des 2-Mercaptoanilins  $[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{Py})_3]$  (**36**) handelt. Auch in dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt das cyclischen Aminosilan **26**.



Schema 24: Zersetzungsreaktion von Metallkomplexen mit  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ -Liganden.

Verbindung **36** kristallisiert in orangefelben Kristallen in der Raumgruppe *Pnma*. In dieser Verbindung wird ein Zirkoniumatom pentagonal-bipyramidal koordiniert. Die äquatorialen Positionen sind von einem  $\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}\}^{2-}$ -Liganden und von drei Pyridinmolekülen besetzt. Axial wird das Zirkoniumatom von zwei Chloridoliganden koordiniert. Die Molekülstruktur ist spiegelsymmetrisch aufgebaut. In der äquatorialen Ebene befindet sich eine Spiegelebene. In Abbildung 60 ist die Molekülstruktur von **36** dargestellt.

Die axialen Koordinationsstellen werden in **36** von zwei Chloridoliganden im Abstand von 248.1(1) pm koordiniert. Der Cl-Zr-Cl-Winkel beträgt  $167.4(1)^\circ$ . Die Chloratome sind in die Richtung des Pyridinliganden um N(3) verschoben. Die Zr-N-Bindung zu N(3) ist mit 255.0(3) pm im Vergleich zu den N(2) und N(4) mit 238.5(3) – 246.2(3) pm auch etwas länger. Der Amidothiolatoligand koordiniert über die Amidogruppe im Zr-N(1)-Abstand von 210.1(3) pm und mit der Thiolatgruppe im Zr-S-Abstand von 255.7(1) pm. Diese Zr-N-, Zr-S- und Zr-Cl-Bindungsabstände sind für bekannte Zirkoniumamide wie  $[\text{Zr}\{1,2\text{-(Me}_3\text{SiN)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$  (Zr-N: 207.2 – 207.5),<sup>[169]</sup> für Zirkoniumthiolate wie  $[(\text{Me}_3)_4\text{N}]_2[\text{Zr}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  (Zr-S: 253.7 – 255.4)<sup>[170]</sup> und für Zirkoniumchloridokomplexe wie  $[\text{ZrCl}_3(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{Py})_2]$  (Zr-Cl<sub>äq</sub>: 244.9 – 250.9, Zr-Py<sub>ax</sub>: 237.4 – 239.3)<sup>[171]</sup> typisch.

Reaktionen von **35** mit Methylenchlorid und 1,2-Dichlorethan führen zu den makrocyclischen Aminosilanen  $\text{Me}_2\text{Si}\{(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}_2\}$  (**37**) und  $\text{Me}_2\text{Si}\{(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4\}$  (**38**), die als ölige Produkte entstehen (Abbildung 61). Diese Produkte lassen sich allerdings auch auf klassischem Wege aus dem verbrückten Thioanilin mit Dimethyldichlorsilan herstellen. Dazu wird in großer Verdünnung das Amin und das Chlorsilan, jeweils gelöst in Toluol, in eine siedende Lösung einer Hilfsbase wie Triethylamin oder der Hünig-Base (Diisopropylethylamin) hinzuge tropft. In Ausbeuten von ca. 60 % entsteht dann ein makrocyclisches Aminosilan. Im Vergleich dazu zeigt die neue Synthesemöglichkeit ausgehend von **35** ein deutlich einfacheres Verfahren mit einer ähnlichen Ausbeute zur Herstellung dieser Liganden (Schema 23).

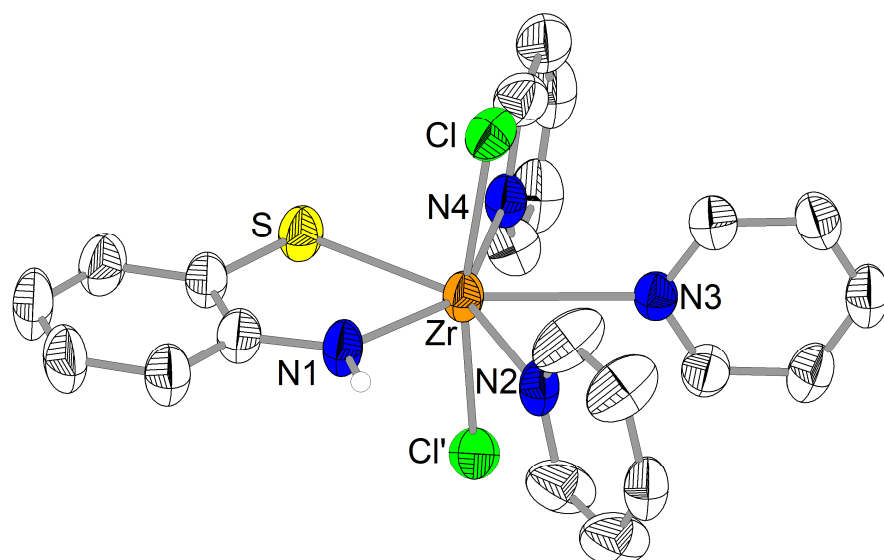


Abbildung 60: Molekülstruktur von  $[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{Py})_3]$  (**36**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator:  $' = x, \frac{1}{2}-y, z$ .

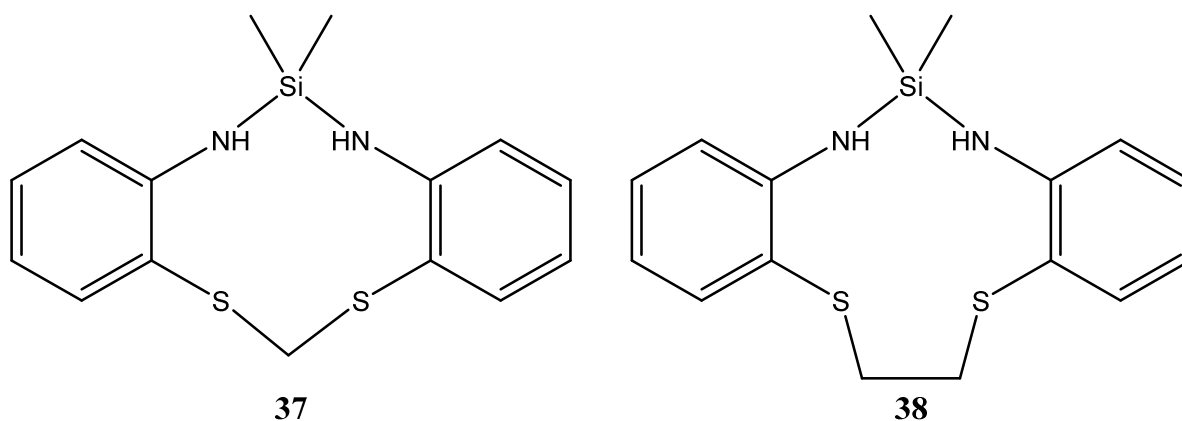


Abbildung 61: Strukturformeln der makrocyclischen Aminosilane **37** und **38**.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **37** und **38** enthalten alle Signale, die auf die in Abbildung 61 angegebenen Strukturformeln hindeuten. Beispielsweise beträgt die chemische Verschiebung von **37** und **38** im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum -10.1 und -10.2 ppm. Die chemische Verschiebung beider Verbindungen ist nahezu identisch, da die chemische Umgebung der Siliciumatome gleich ist. Verglichen mit  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$  (-11.2 ppm) und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2$  (-10.0 ppm)<sup>[7]</sup> entsprechen die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen in **37** und **38** difunktionellen Aminosilanen. Da das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **38** nur ein Signal bei 35.55 ppm enthält, das der Ethylengruppe zugeordnet werden kann, sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen chemisch und magnetisch zueinander äquivalent. Daher ist von einem symmetrischen Aminosilan

auszugehen. Die IR-Spektren von **37** und **38** enthalten alle zu erwartenden Schwingungsbanden.

Aufgrund der cyclischen Anordnung der Donorgruppen sollten die Aminosilane **37** und **38** ein ähnliches Komplexierungsverhalten wie Kronenether, z.B. Dibenzo-12-Krone-4 besitzen.<sup>[172]</sup>

Die entsprechenden Silylamide von **37** und **38** bieten die Möglichkeit als anionische Liganden annähernd ähnlich zu fungieren. Dabei kann möglicherweise ein Komplexierungsverhalten ähnlich zu Porphyrinen beobachtet werden.

Durch eine Reaktion von  $[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**33**) mit Phenyltrichlorsilan wird der  $\text{L}^4$ -Ligand lediglich an drei Positionen substituiert. Dadurch wird ein Komplex gebildet, in dem das Phenylsilan theoretisch an zwei S- und einem N- oder an einem S- und an zwei N-Atomen koordinieren kann. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass es sich um die Verbindung  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{PhSi}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**39**) handelt (Abbildung 62).

Die chemischen Verschiebungen des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums von -10.3 und -65.0 ppm resultieren aus zwei chemisch verschiedenen Siliciumatomen. Beim Signal der chemischen Verschiebung von -10.3 ppm handelt es sich um die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppe, da diese chemische Verschiebung auch im  $^{29}\text{Si}$ (INEPT)-Spektrum auftritt (INEPT = Intensitätsverstärkte Kernspektren durch Polarisationstransfer). Das Signal bei -65.0 ppm lässt auf ein fünffach koordiniertes Siliciumatom schließen. Das deutet darauf hin, dass beide Stickstoff- und beide Schwefelatome des Silylamidoliganden an der Koordination beteiligt sind. Ähnliche  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen lassen sich in Verbindungen  $(\text{BonCH}_2)\text{Si}(\text{Me})(\text{F})_2$  (-51.3 ppm),  $[(\text{BonCH}_2)_2\text{SiF}]\text{OTf}$  (-56.5 ppm) und  $[\{(\text{BonCH}_2)_2\text{Si}\}_2\text{O}](\text{OTf})_2$  (-64.5; -65.0 ppm) ( $\text{BonCH}_2$  = C,O-chelatisierend-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo-1,3-oxazin-3-ylmethyl) mit fünffach koordinierten Siliciumatomen finden (Tabelle 18).<sup>[173]</sup>

Tabelle 18: Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von **39** mit Literaturverbindungen, die fünffach koordinierte Siliciumatome enthalten [ppm].

	$^{29}\text{Si}$ -NMR
<b>39</b>	-65.0
$(\text{BonCH}_2)\text{Si}(\text{Me})(\text{F})_2$	-51.3
$[(\text{BonCH}_2)_2\text{SiF}]\text{OTf}$	-56.5
$[\{(\text{BonCH}_2)_2\text{Si}\}_2\text{O}](\text{OTf})_2$	-64.5, -65.0

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **39** wird deutlich, dass die Methylgruppen des Silylliganden magnetisch nicht identisch sind. Dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei verschiedene Signale bei 0.46 und 0.24 ppm und dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 3.35 und 2.23 ppm zu

entnehmen. Die Phenylengruppe hat im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lediglich einen Satz an Signalen, was darauf schließen lässt, dass diese Gruppen zueinander chemisch und magnetisch äquivalent sind. Vermutlich sind die Methylgruppen so angeordnet, dass eine  $\text{CH}_3$ -Einheit zur SiPh-Gruppe hin eine von dieser Gruppe weg gerichtet ist. Dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, dass die SiPh-Gruppe zum Silylamidoliganden im Verhältnis von 1 : 1 vorliegt. Außerdem ist zu entnehmen, dass THF im Komplex im THF : Ligand-Verhältnis von 2 : 1 vorliegt. Das Lösungsmittelverhältnis ist allerdings nicht aussagekräftig, da das Produkt im Vakuum getrocknet wurde und dadurch das THF möglicherweise zum Teil ausgetrieben wurde. Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebung beträgt 1.57 ppm. Im Vergleich mit **4-10** (1.97 – 2.31 ppm), in denen die Lithiumatome ebenfalls von Lösungsmitteln solvatisiert sind, ist diese Verschiebung nur geringfügig hochfeldverschoben. Daher kann angenommen werden, dass das Lithiumatom in **39** ebenfalls von THF-Molekülen koordiniert wird. Möglicherweise handelt es sich um  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Einheiten. Das IR-Schwingungsspektrum von **39** ähnelt dem des Lithiumsilylamids **33** ( $\text{L}^4$ ) und zeigt vorwiegend breite Banden, die von aromatischen C=C- und C-H-Schwingungen dominiert werden. Im IR-Spektrum von **39** sind verglichen mit dem von **33** alle Schwingungsbanden enthalten. Außerdem treten in **39** zusätzlich die aromatischen Schwingungen der SiPh<sub>2</sub>-Gruppe auf. Daraus ist zu schließen, dass die Grundstruktur des Liganden in **39** erhalten bleibt. Die Si-C-, Si-N- und Si-S-Schwingungsbanden erscheinen nur andeutungsweise als Schultern mit geringer Intensität, sodass eine aussagekräftige Diskussion zu den Bindungsverhältnissen aus dem IR-Spektrum nicht möglich ist. Eine Kombination des IR-Schwingungsspektrums und des NMR-Spektrums lässt einen möglichen Strukturvorschlag von Verbindung **39** zu, welcher in Abbildung 62 dargestellt ist.

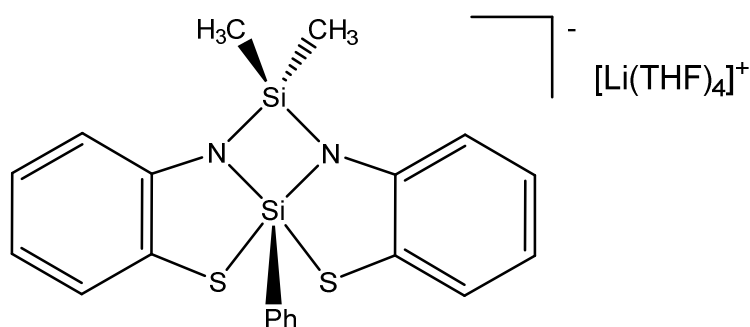
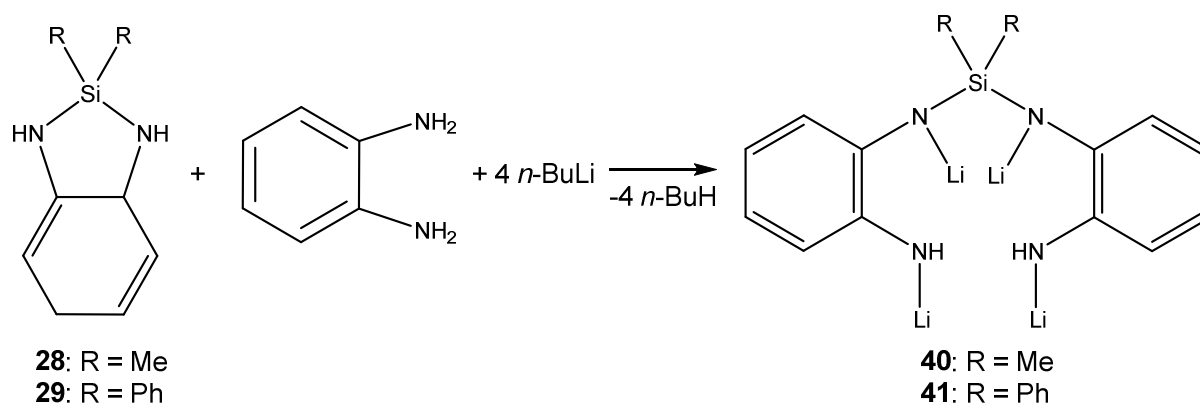


Abbildung 62: Strukturvorschlag von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{PhSi}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**39**).

Während die thiolatfunktionalisierten Silylamide **33** und **34** sehr leicht löslich in Ethern sind, zeigt sich bei der analogen Umsetzung der *o*-Phenylendiaminsilanderivate  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})$  (**28**) und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})$  (**29**) mit deprotoniertem *o*-

Phenylendiamin unter Zugabe von *n*-Butyllithium ein anderes Verhalten. Bei der Umsetzung von **28** und **29** in THF bildet sich ein farbloser, bzw. gelber Niederschlag, bei dem es sich um die amidofunktionalisierten Silylamide mit der Zusammensetzung  $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-NH})_2\}]\cdot\text{THF}$  (**40**) und  $[\text{Li}_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-NH})_2\}]\cdot\text{THF}$  (**41**) handelt. Die ablaufende Gesamtreaktion ist in Schema 25 dargestellt.



Schema 25: Darstellung des Syntheseverfahrens von amidofunktionalisierten Silylamiden.

Wie bereits in Kapitel 4.2 angedeutet, reagieren die Anionen von **28** und **29** mit geringsten Spuren von Feuchtigkeit und Luft. Diese Reaktivität steigert sich noch einmal enorm durch die Umlagerung zu **40** und **41**. Diese Verbindungen reagieren mit kleinsten Mengen Luft unter starker Hitzeentwicklung. Daher ist beim Arbeiten mit diesen Substanzen besondere Vorsicht geboten. Pulverförmige Proben der Substanzen entzünden sich bei Luftkontakt sofort, sodass die Lagerung ausschließlich unter permanenter Schutzgasatmosphäre erfolgen sollte. Beim Arbeiten in einer Glovebox muss ebenso auf ein sauberes Arbeiten geachtet werden, da sich **40** und **41** innerhalb kürzester Zeit beim Belüften der Reinigungsutensilien entzünden.

Diese hohe Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit und Luft ist in den Amidogruppen begründet. Durch eine Hydrolyse reagiert das Lithiumamid zurück zum Amin, was einer Säure-Base-Reaktion entspricht und eine große Hitzeentwicklung nach sich zieht. Eine Reaktion mit Sauerstoff könnte über einen radikalischen Zersetzungsweg ablaufen.

Die äußerst geringe Löslichkeit von **40** und **41** in THF macht die Aufnahme von NMR-Spektren unmöglich und die Verwendung von stärker koordinierenden Lösungsmitteln führt dazu, dass sich die Komplexe zersetzen. Als Beispiel kann Pyridin angebracht werden. **40** und **41** lösen sich problemlos in Pyridin und beim Kristallisieren fallen gelbe Kristalle aus. Dabei handelt es sich bei beiden Verbindungen um  $[\text{Li}_4(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-NH})_2(\text{Py})_4]$  (**42**). Diese Verbindung zeigt, dass durch stark koordinierende Liganden eine *o*-Phenylendiamideinheit vom Siliciumgerüst

entfernt werden kann. Die Zersetzungsprodukte sind gut in Pyridin löslich und durch Kristallisation zu trennen.

Von **40** und **41** konnte mittels einer Nujolverreibung in KBr-Platten ein IR-Schwingungsspektrum aufgenommen werden. Darin zeigt sich, dass diese Verbindungen im Vergleich zu den schwefelanalogen Verbindungen **33** und **34** ein ähnliches Schwingungsspektrum besitzen. In Abbildung 63 sind die IR-Spektren der thiolat- und amidofunktionalisierten Silylamide vergleichend dargestellt.

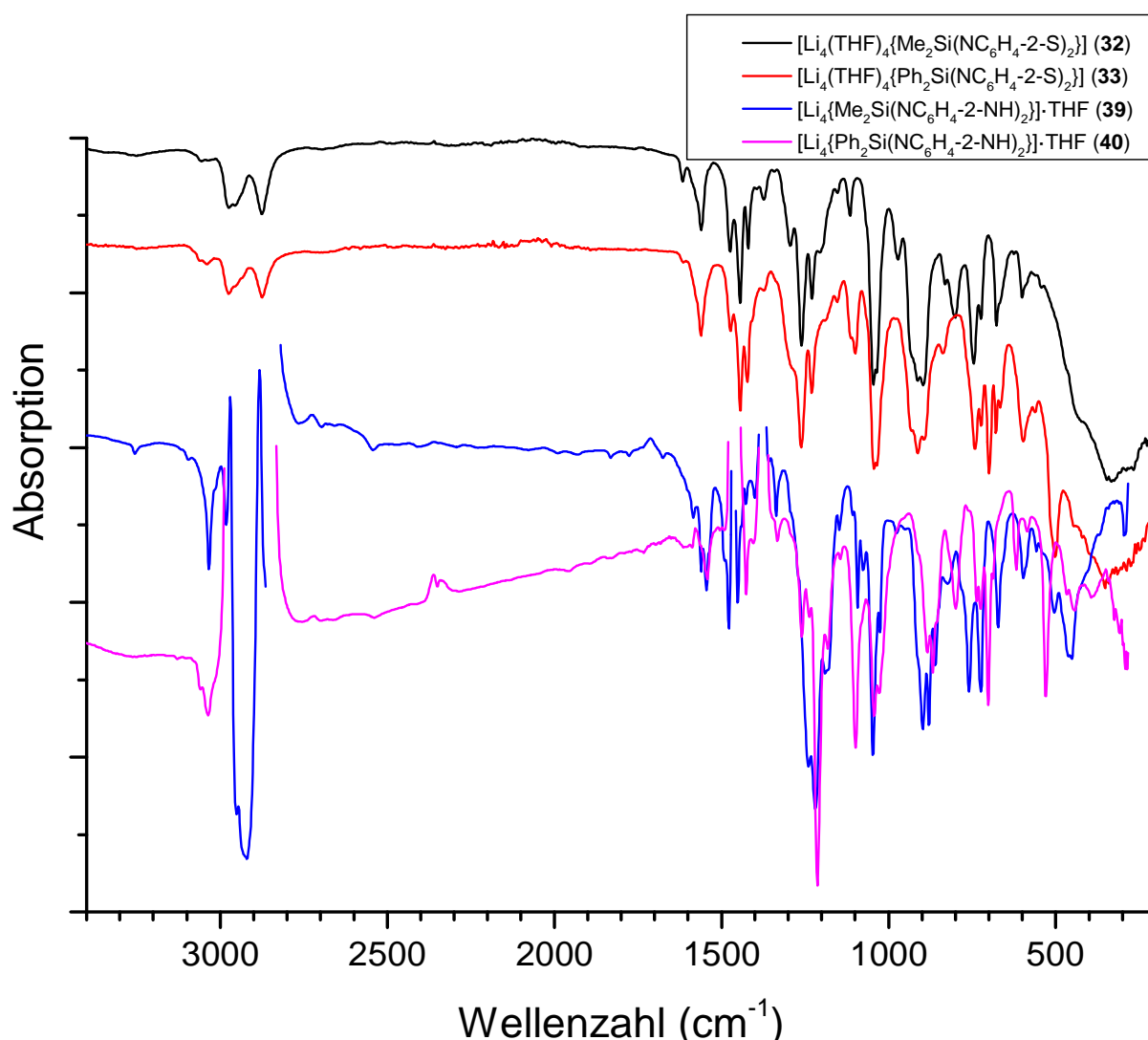


Abbildung 63: Vergleich der IR-Schwingungsspektren von **33** und **34** sowie **40** und **41**. Die Spektren von **40** und **41** wurden in Paraffinöl in KBr-Platten gemessen und die Paraffinschwingungen im Wellenzahlbereich von 2985 – 2820, 1475 – 1445 und 1380 – 1360 cm<sup>-1</sup> ausgeblendet.

In Abbildung 63 ist zunächst zu erkennen, dass sich die thiolatfunktionalisierten Silylamide **33** und **34**, sowie die amidofunktionalisierten Silylamide **40** und **41** in ihren IR-Schwingungsspektren zueinander sehr ähnlich sind. Der Unterschied zwischen beiden Paaren

liegt jeweils in den Silylgruppen, welche methy- und phenylsubstituiert sind. Daraus resultieren zusätzliche Aromatenschwingungen im IR-Spektrum.

Im Vergleich der Spektren untereinander fällt auf, dass **40** im Vergleich zu **33** bei  $3034\text{ cm}^{-1}$  eine Schwingungsbande besitzt, bei der es sich um die NH-Valenzschwingung handelt. Bei einer Wellenzahl von  $1559$  und  $1545\text{ cm}^{-1}$  sind ebenfalls zwei Schwingungsbanden zu erkennen, die in **33** bei  $1564\text{ cm}^{-1}$  als verbreiterte Bande mit angedeuteter Schulter auftritt. Ein ähnliches Muster ergibt sich im Vergleich der Schwingungsbanden bei  $1242$ ,  $1219$ ,  $1190$ , einer Schulter bei  $1182$  und einer sehr schwachen Bande bei  $1148\text{ cm}^{-1}$  in **40**. Das selbe Bandenmuster tritt in **33** mit einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen von  $1297$ ,  $1267$ ,  $1232$ ,  $1198$  und  $1156\text{ cm}^{-1}$  auf. Schwache Banden von **40** bei  $1092$  und  $1027\text{ cm}^{-1}$  deuten auf Si-C-Valenzschwingungen hin und bei  $898$  und  $878\text{ cm}^{-1}$  erscheinen zwei relativ starke Banden, bei denen es sich um die Si-N-Valenzschwingung handelt. In **33** tritt an dieser Stelle lediglich eine breite Bande mit mehreren darunter befindlichen Schwingungen auf. Das Schwingungsspektrum von **41** verhält sich ähnlich analog zu **34**, wie **40** zu **33**.

Alles in allem deutet das IR-Spektrum von **40** und **41** auf eine ähnliche Molekülstruktur der Lithiumsilylamide verglichen mit **33** und **34** hin. Aus  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist zu entnehmen, dass sich THF im Komplex befindet und das Intensitätsverhältnis lässt auf ein THF pro Molekül schließen. Genauere Aufschlüsse zur Struktur von **40** und **41** können möglicherweise systematische Untersuchungen zur Umsetzung mit verschiedenen Metallchloriden wie Titan(IV)-, Zirkonium(IV)- oder Zinn(IV)-chlorid liefern.

$[\text{Li}_4(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})_2(\text{Py})_4]$  (**42**) kristallisiert aus einer Pyridin/*n*-Heptanlösung in stäbchenförmigen, gelben Kristallen in der Raumgruppe  $C2/c$ . Es handelt sich um das zweifach deprotonierte *o*-Phenylendiamin, welches als vierkerniger Lithiumkomplex mit einer Gleitspiegelsymmetrie vorliegt. Jedes Lithiumatom wird durch ein Pyridinmolekül abgesättigt und dadurch von vier Stickstoffatomen tetraedrisch koordiniert. Die Lithiumatome und die Stickstoffatome des *o*-Phenylendiamids bilden ein verzerrtes Heterocuban aus. In Abbildung 64 ist die Molekülstruktur von **42** im Kristall angegeben.



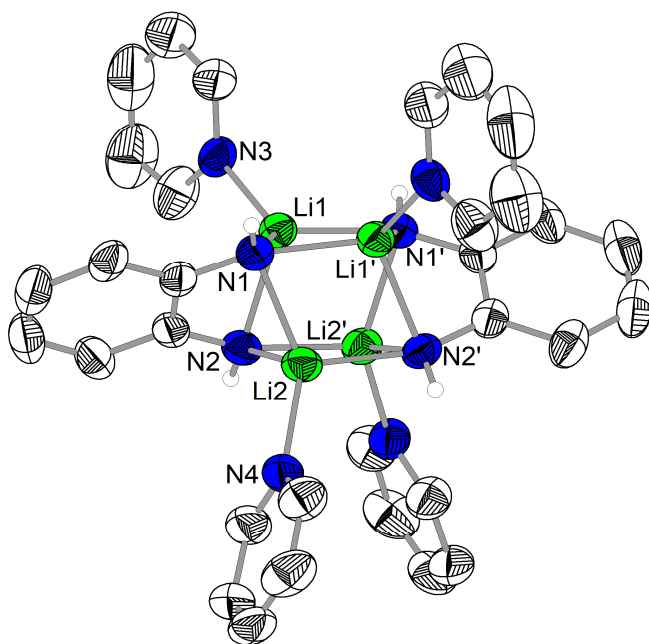


Abbildung 64: Molekülstruktur von  $[\text{Li}_4(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})_2(\text{Py})_4]$  (**42**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperator:  $' = 1-x, y, 1/2-z$ .

In diesem relativ einfachen Lithiumamid ist die Koordination der Stickstoffatome sehr interessant. Jedes Stickstoffatom koordiniert an drei Lithiumatome und ist an einem Kohlenstoffatom des Phenylenrings und an ein Proton gebunden. Somit ist **42** eine Verbindung, in der die Stickstoffatome verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert werden. In der äquatorialen Ebene sind die N-Atome von zwei Lithium- und einem Wasserstoffatom umgeben und in der axialen Ebene von einem Lithium und einem Kohlenstoffatom. Das Wasserstoffatom liegt mit dem Phenylenring in einer Ebene, was auf eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des N-Atoms hindeutet.<sup>[60,174]</sup> Die fünffache Stickstoffkoordination tritt in Verbindungen auf, in denen die Koordinationssphären der Metallatome nicht ausreichend gesättigt ist. Meist wird dieser Koordinationstyp der N-Atome in Komplexen mit Alkalimetallen beobachtet. Beispiele aus der Literatur sind  $[\text{Li}_6(\text{NHPh})_6(\text{THF})_8]$ ,<sup>[175]</sup>  $[\{\text{Na}(\text{NH}^t\text{Bu})\}_3 \cdot \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}]_\infty$ <sup>[174]</sup> und  $[\{\text{Li}(\text{NHCH}_2\text{Ph})\}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{Ph}]_\infty$ .<sup>[176]</sup>

Die Li-N-Bindungslängen liegen mit 204.2(4) – 211.0(4) pm im Erwartungsbereich und decken sich mit den meisten bekannten Verbindungen. Beispiele aus dieser Arbeit sind **4**, **30**, **31** und **33a**. Die Bindung der Lithiumatome zu den Pyridinmolekülen hat eine Länge von 201.5(4) – 202.6(4) pm und entspricht einer typischen Li-Py-Bindung.<sup>[177]</sup>

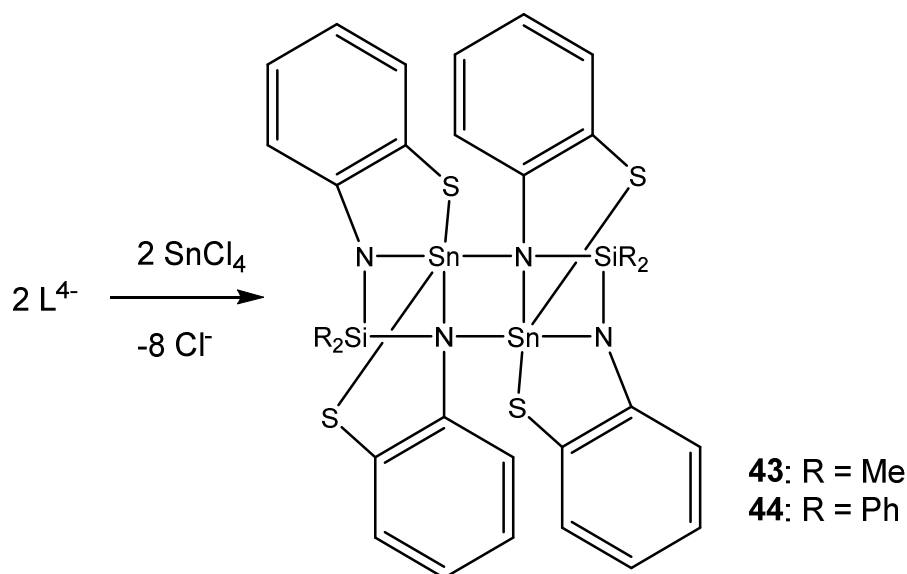
#### 4.4 Umsetzungen von thiolatfunktionalisierten Silylamiden mit Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-chlorid

Silylamide des Typs  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$  können, wie in Kapitel 3.3 gezeigt, Komplexe mit Molybdänionen bilden. Die thiolatfunktionalisierten Silylamide **33** und **34**, sowie die amidofunktionalisierten Silylamide **40** und **41** lassen sich mit weiteren Metallchloriden und -carboxylaten zur Reaktion bringen. Dabei gilt das Interesse dem Koordinationsverhalten dieser Liganden. Es stellt sich die Frage, ob sich alle Lithiumatome durch andere Metalle substituieren lassen und welches Metall : Ligand-Verhältnis sich einstellen lässt.

Umsetzungen von **33** und **34** mit Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(I)-benzoat führen zu einem schwer löslichen gelben Feststoff, bei dem es sich vermutlich um den Kupferkomplex „ $[\text{Cu}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$ “ handelt. Die Struktur dieses Komplexes wird zukünftig untersucht. Ähnlich schwerlösliche Produkte liefern Umsetzungen von Molybdänchloriden und Molybdän(II)-acetat mit diesen Liganden. Reaktionen der stickstofffunktionalisierten Silylamide mit Metallchloriden ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Sn}$ ) führen zur Bildung von Lithiumchlorid und hinterlassen ebenfalls meist ölige oder schwer lösliche Rückstände.

Bei der Umsetzung von **33** bzw. **34** mit Zinn(IV)-chlorid entsteht in einer Ausbeute von ca. 90 % Lithiumchlorid (Schema 26). Das Produkt ist ein gelber Feststoff, der wenig luft- und hydrolyseempfindlich ist und sich nur mäßig in Toluol löst. Aus einer Toluol/*n*-Heptanlösung fallen gelbe Kristalle aus. Dabei handelt es sich um  $[\text{Sn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2]$  (**43**) bzw.  $[\text{Sn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**44**). Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum treten für **43** und **44** Singulets bei einer chemischen Verschiebung von -83.0 und -89.3 ppm auf. Gegenüber der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Sn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  (-154.0 ppm)<sup>[178]</sup> sind die Signale in **43** und **44** durch die Thiolatgruppe in Richtung tieferem Feld verschoben.

Die Ähnlichkeit beider Verbindungen zeigt sich auch im IR-Schwingungsspektrum. Die Intensität der charakteristischen Banden von **43** und **44** sind nahezu identisch. Im IR-Spektrum von **44** sind im Vergleich zu **43** zusätzlich noch die Phenylschwingungen der  $\text{SiPh}_2$ -Gruppe enthalten.



Schema 26: Reaktionsgleichung zur Synthese von **43** und **44**.

Verbindung **43** kristallisiert in verzwilligten Kristallen in der Raumgruppe  $Pna2_1$  im orthorhombischen Kristallsystem mit zwei kristallografisch unterschiedlichen Molekülen in der Elementarzelle. Sie unterscheiden sich durch geringfügige Abweichungen in den Bindungsparametern. Das Zwillingsgesetz lautet  $(-1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, 0\ 0\ -1)$  und beschreibt die zweite Domäne um  $180^\circ$  um die kristallografische  $b$ -Achse gedreht im Anteil von ca. 5%. In Abbildung 65 ist die Molekülstruktur von **43** dargestellt. **44** kristallisiert zusammen mit zwei THF-Molekülen in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Molekülstruktur liegt eine Zentrosymmetrie vor. Das Inversionszentrum befindet sich im Zentrum des  $\text{Sn}_2\text{N}_2$ -Rings (Abbildung 66).

Die Komplexe **43** und **44** sind zueinander analog aufgebaut und unterscheiden sich lediglich in den Resten der Silylgruppe. Diese Komplexe bestehen aus zwei Zinnatomen, die von zwei thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden koordiniert werden. Daraus resultiert ein Metall : Ligand-Verhältnis von 1 : 1. Jeder Silylamidoligand koordiniert  $\mu_2\kappa^5-(N^2,N',S,S')$  an die Zinnatome. Eine Amidofunktion koordiniert an beide Metallatome, sodass als zentrale Einheit ein  $\text{Sn}_2\text{N}_2$ -Vierring entsteht. Die Dimerisierung zweier Einheiten führt zur Absättigung der Koordinationssphäre der Zinnatome. Jedes Sn-Atom wird verzerrt trigonal-pyramidal koordiniert.

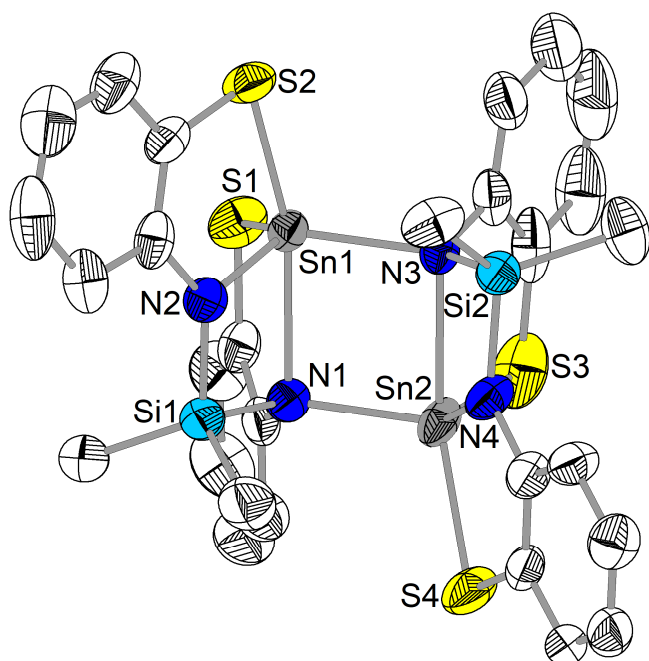


Abbildung 65: Molekülstruktur von  $[\text{Sn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2]$  (**43**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

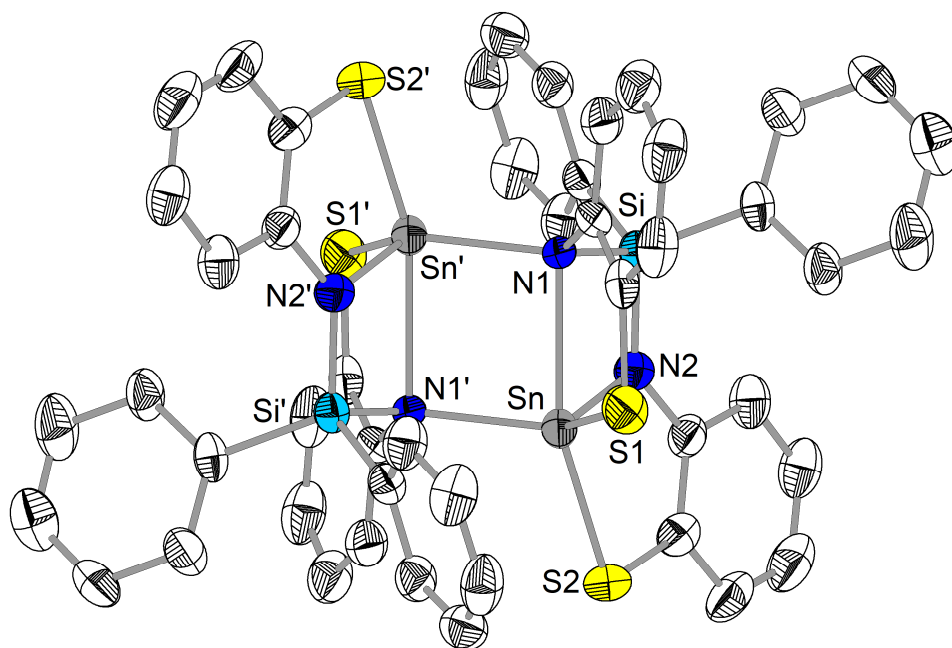


Abbildung 66: Molekülstruktur von  $[\text{Sn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**44**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = 1-x, 1-y, 1-z.

Gegenüber der Sn(1)-N(1)-Bindung in **43** mit einer Länge von 238.8(4) pm ist die Sn(1)-N(3)-Bindung mit Länge von 210.9(4) pm deutlich kürzer und die Sn(1)-N(2)-Bindung ist mit 202.7(5) pm nochmals kürzer. In **44** zeigt sich mit einem Sn-N(1)-Bindungsabstand von

246.7(7), Sn-N(1') von 213.7(6) und Sn-N(2) von 203.9(7) pm ein sehr ähnliches Bild (Tabelle 19). Die längeren Bindungen entstehen durch eine  $\mu_2$ -Verbrückung eines Stickstoffatoms und die längste Bindung befindet sich in axialer Position des Zinnatoms. Die kürzeste Sn-N-Bindung tritt in äquatorialer Position zu einem nicht verbrückenden Stickstoffatom auf. Im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen befinden sich die Sn-N-Bindungen allesamt im üblichen Rahmen für diesen Koordinationstyp. Beispiele sind  $[\text{Sn}^{\text{IV}}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  (202.8 – 203.9 pm)<sup>[23]</sup> sowie  $[\text{Sn}^{\text{II}}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}-2\text{-py})_2\}]$  (214.9 – 218.0 pm) (py = Pyridyl)<sup>[179]</sup> mit einer Koordinationszahl von vier und  $[\text{Sn}_2^{\text{II}}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  (210.1 – 238.9 pm)<sup>[24]</sup> mit einer Koordinationszahl von drei. In **43** und **44** erinnert das Koordinationsverhalten der Liganden etwas an die „Leiterstrukturen“ der Zinn(II)-silylamide bzw. an  $[\text{Sn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ <sup>[24]</sup>. Der Unterschied zum strukturellen Aufbau von **43** und **44** liegt an den Thiolatgruppen der Liganden, die zusätzlich an die Zinnatome koordinieren. Die Sn-S-Abstände weisen ebenfalls leichte Differenzen auf. Die äquatoriale Sn(1)-S(1)-Bindung ist in **43** mit 238.4(2) bzw. Sn-S(1) mit 238.9(3) pm in **44** minimal kürzer als die axiale Sn(1)-S(2)-Bindung mit 240.4(2) pm in **43** bzw. Sn-S(2) mit 241.1(3) pm in **44**. Der Vergleich mit Referenzverbindungen zeigt, dass die in **43** und **44** vorherrschenden Sn-S-Abstände im Erwartungsbereich liegen. Beispiele sind die Zinnthiolate **24** und **25** mit 241.7(1) – 243.4(1) pm und  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{SPh})_2$  (241.0 pm).<sup>[180]</sup>

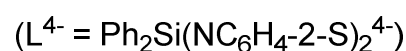
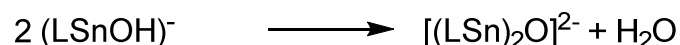
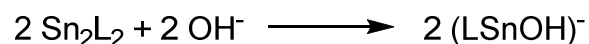
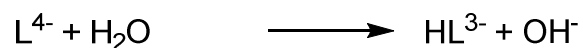
Tabelle 19: Übersicht ausgewählter Bindungsparameter von **43-45** [pm].

	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>
$d(\text{Sn-N})$	202.5(5) – 202.7(5)	203.9(7)	209.3(2) – 211.0(2)
$d(\text{Sn-}\mu_2\text{N})$	210.0(4) – 239.6(5)	213.7(6) – 246.7(7)	218.7(2)
$d(\text{Sn-S})$	238.4(2) – 241.3(2)	238.9(3) – 241.1(3)	242.3(1) – 245.5(1)
$d(\text{Sn-O})$			198.7(2) – 199.3(2)

Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide zeigt sich an den Bindungswinkeln. An den axialen Positionen wäre ein 180°-Winkel zu erwarten. In **44** und **45** werden jedoch 157.8(2) und 155.9(2)° gefunden. Weiterhin koordinieren die äquatorialen Donoratome an dem Zinnatom nicht in einer Ebene, sondern das Zinnatom steht ca. 43 pm aus der {S(1)-N(1)-S(2)}-Ebene in **43** heraus. In **44** beträgt dieser Abstand ca. 45 pm. Die  $\mu_2$ -koordinierenden Stickstoffatome sind in **43** und **44** tetraedrisch koordiniert, was auf eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung hindeutet. Die nicht verbrückenden N-Atome hingegen besitzen verzerrt trigonal-planare Umgebung, was einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung entspricht.

Die Verbindungen **43** und **44** sind als kristallisierter Feststoff nur wenig luftempfindlich, reagieren aber in Lösung mit geringen Spuren von Wasser. Vermutlich wird zunächst ein

Silylamidoligand protoniert. Das entstandene Hydroxidion kann anschließend mit **43** reagieren und in einer Kondensationsreaktion wird eine weitere Sn-O-Bindung erzeugt (Schema 27). Formal gesehen handelt es sich dabei um eine Addition von Lithiumoxid, bei der die Nebenprodukte als leicht lösliche Komponenten in Lösung bleiben.



Schema 27: Mechanismus zur Synthese der oxidverbrückten Zinnverbindung **45**.

Auf diese Weise kann  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\text{O}\{\text{Li}(\text{THF})_2\}]\cdot 2\text{THF}$  (**45**) aus einer mit Feuchtigkeit versetzten Toluol/*n*-Heptanlösung von **44** erhalten werden (Abbildung 67). **45** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als gelber kristalliner Feststoff. In Abbildung 68 ist die Molekülstruktur des Anions von **45** im Kristall dargestellt.

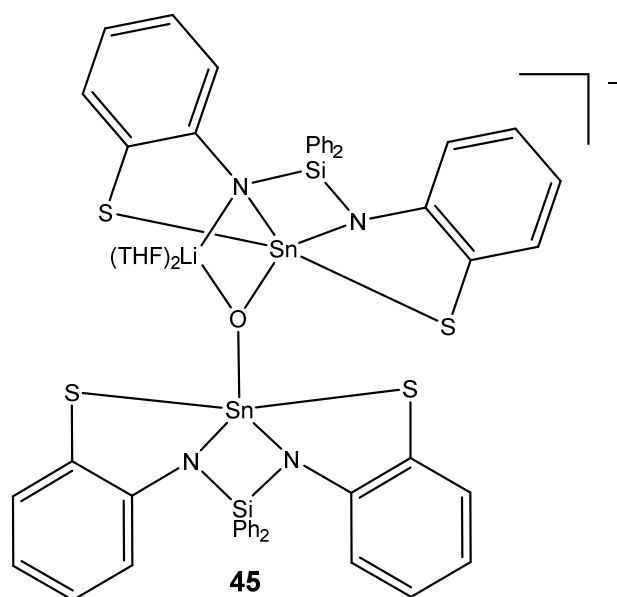


Abbildung 67: Strukturformel von **45** im Kristall.

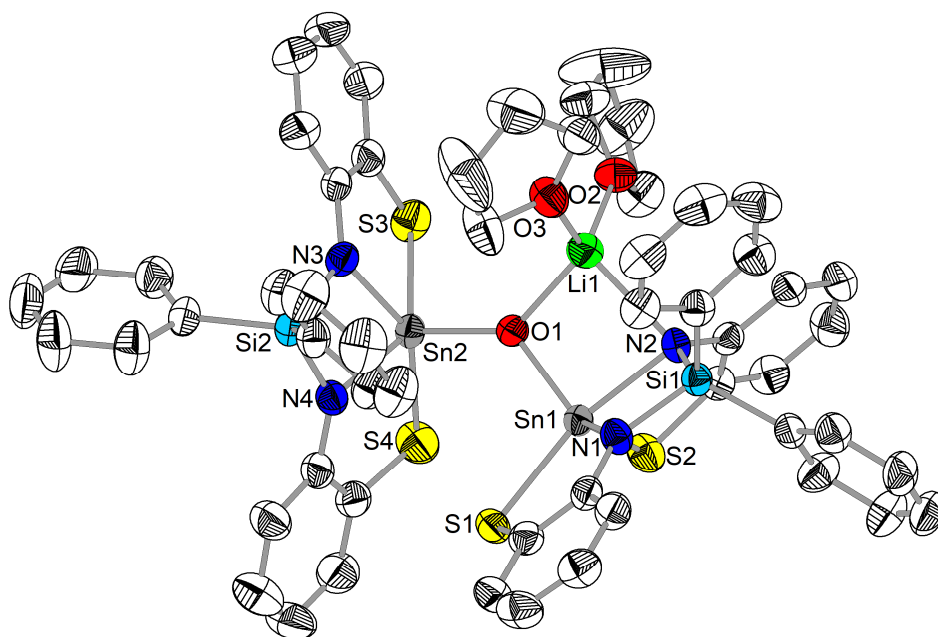


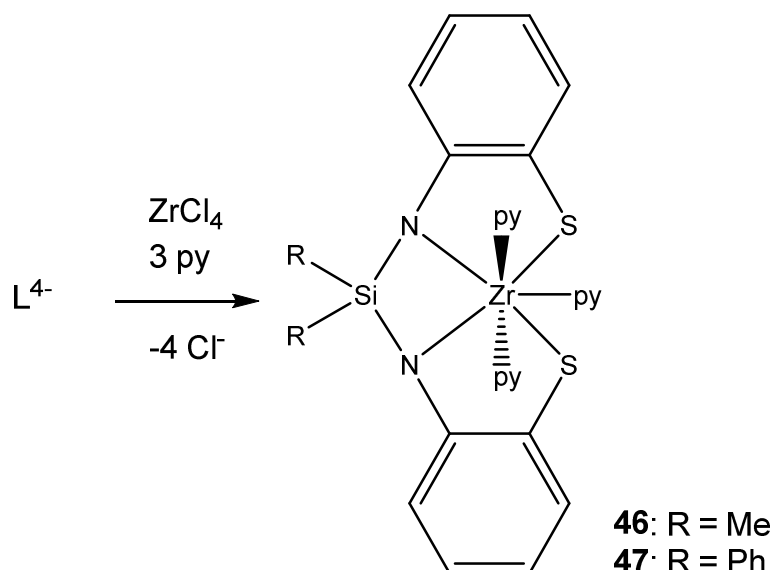
Abbildung 68: Molekülstruktur des anionischen Komplextails von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-S})_2\}_2\text{O}\{\text{Li}(\text{THF})_2\}]\cdot 2\text{THF}$  (**45**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei Verbindung **45** handelt es sich um einen zweikernigen Zinnkomplex, in dem jedes Zinnatom von einem thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden  $\kappa^4\text{-(N,N',S,S')}$  annähernd quadratisch-planar koordiniert wird. Beide Zinnatome werden durch ein Sauerstoffatom miteinander verbrückt, sodass insgesamt eine leicht verzerrt quadratisch-pyramidaler Koordinationsmodus vorliegt. Am verbrückenden Sauerstoffatomen und an einem Stickstoffatom eines Silylamidoliganden koordiniert ein Lithiumatom, welches zusätzlich durch zwei THF-Moleküle abgesättigt wird. Die negative Ladung des Komplexes wird durch ein  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Gegenion kompensiert.

Die Bindungsabstände der Sn-N- und Sn-S-Bindungen entsprechen denen von **43** und **44** (Tabelle 19). Die Sn(1)-N(1)-Bindung ist mit 209.4(2) pm etwas kürzer als die Sn(1)-N(2)-Bindung mit 218.7(2) pm, da N(2) zusätzlich an ein Lithiumatom koordiniert. Die Sn(2)-N-Abstände betragen 209.3(2) und 211.0(2) pm und entsprechen damit den Erwartungen. Die Sn-S-Abstände sind mit 242.3(1) – 245.5(1) pm denen von **43** und **44** nahezu gleich. Die Sn-O-Bindungslängen betragen 198.7(2) – 199.3(2) pm und liegt ebenfalls im typischen Bereich für sauerstoffverbrückte Zinnverbindungen. Literaturbeispiele sind  $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2\{2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\}_4\text{O}]$  (197.1 pm)<sup>[181]</sup> und  $[\text{Sn}_2(\text{Cl})_2\{2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\}_4\text{O}]$  (196.1 pm).<sup>[182]</sup> Die Koordination von O(1) am Lithiumatom erfolgt im Li-O-Abstand von 195.7(6) pm und an N(2) in einer schwächeren Koordination im Abstand von 232.0(6) pm. Die

Stickstoffatome werden in **45** verzerrt pseudo-tetraedrisch bzw. N(2) wird verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Die Verbindungen **43-45** sind Beispiele für Hauptgruppenmetallkomplexe mit den neuen Silylamidoliganden. Als Beispiele für einen Nebengruppenmetallkomplex lassen sich die thiolatfunktionalisierten Silylamide **33** und **34** mit Zirkonium(IV)-chlorid in THF umsetzen. Dabei färbt sich die Reaktionslösung sofort orangegelb. Nach der Abtrennung von Lithiumchlorid fällt allerdings lediglich ein orangefarbenes Pulver an, das sehr luft- und hydrolyseempfindlich reagiert. Aus einer Pyridin/*n*-Heptanlösung der Produkte entstehen orangefarbene Kristalle. Dabei handelt es sich um  $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}\{\text{Py}\}_3]$  (**46**) und  $[\text{Zr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}\{\text{Py}\}_3]\cdot\text{Py}$  (**47**).



Schema 28: Reaktionsgleichung zur Synthese von **46** und **47**.

Die Synthese von **46** und **47** läuft nach Schema 28 in einer Ausbeute von ca. 90% ab. Die Produkte lösen sich leicht in Toluol, THF und Pyridin und sind in Alkanen nur schwer löslich. **46** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und **47** im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Fdd2$  mit einem nicht koordinierenden Pyridinmolekül im Kristall. Die Molekülstruktur von **47** ist drehsymmetrisch aufgebaut. Die 2-zählige Achse verläuft durch das Silicium- und das Zirkoniumatom und durch das äquatoriale Pyridinmolekül. Beide Verbindungen **46** und **47** sind analog zueinander und unterscheiden sich lediglich in den Substituenten der Silylgruppe. In Abbildung 69 und 70 sind die Molekülstrukturen beider Verbindungen im Kristall dargestellt.



Die Verbindungen **46** und **47** sind einkernige Komplexe mit einem Metall : Silylamidoligand-verhältnis von 1 : 1. Das Zirkoniumatom wird durch den thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden annähernd quadratisch-planar  $\kappa^4-(N,N',S,S')$  koordiniert. Diese Koordination allein tritt in Zr(IV)-Komplexen jedoch nicht auf und daher müssen die freien Koordinationsstellen durch zusätzliche Liganden besetzt werden. Eine Möglichkeit wäre die Dimerisierung, wie in den Zinnkomplexen **43** und **44**. Eine andere Variante ist die Besetzung durch stark koordinierende Lösungsmittel. In **46** und **47** wird das durch drei Pyridinmoleküle verwirklicht, sodass jedes Metallatom siebenfach koordiniert wird. Als Koordinationspolyeder bildet sich wie in  $[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{Py})_3]$  (**36**) eine pentagonale Bipyramide aus. Die Koordinationszahl sieben ist für Zirkoniumkomplexe nicht selten und tritt beispielsweise in **36**, in  $[\text{ZrCl}\{\kappa^2\text{-Me}_3\text{SiNC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\text{NPh}\}_3]^{[183]}$  oder  $[\text{ZrCl}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,2-(C(Ph)NH)}_2\}_3]^{[184]}$  auf. Die koordinierenden Atome verteilen sich in **46** und **47** regelmäßig um das Zirkoniumatom. Die äquatorialen N-Zr-N-Winkel betragen in beiden Verbindungen zwischen 69.1(2) und 74.4(2)° bei einem Idealwert von 72°. Die axialen und äquatorialen Liganden stehen im rechten Winkel zueinander und die axialen Pyridinmoleküle sind nahezu linear angeordnet.

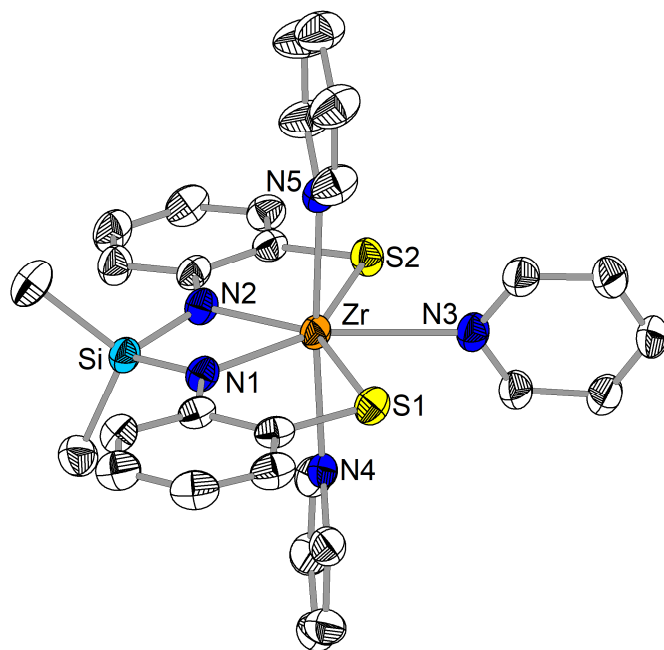


Abbildung 69: Molekülstruktur von  $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}\{\text{Py}\}_3]$  (**46**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

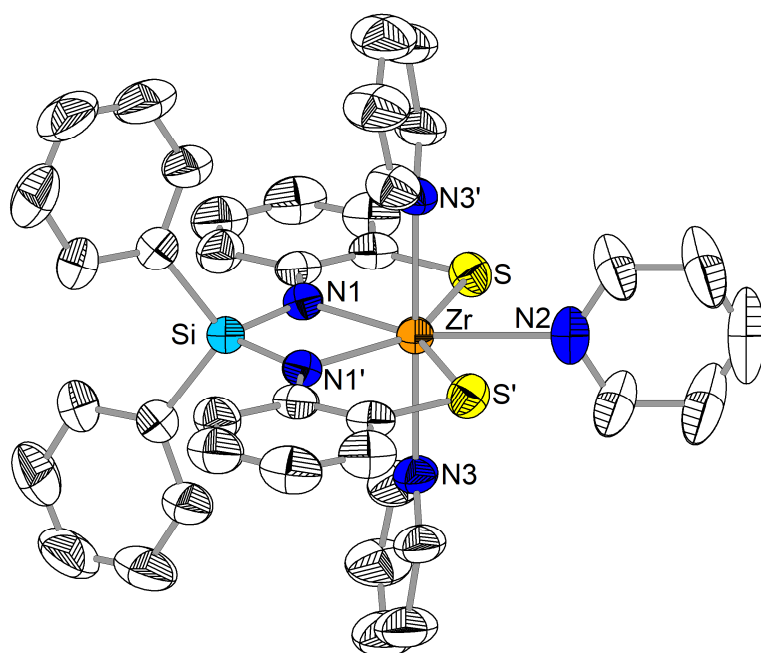


Abbildung 70: Molekülstruktur von  $[\text{Zr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}\{\text{Py}\}_3]\cdot\text{Py}$  (**47**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperator: ' = 1-x, 1-y, z.

Im Vergleich der Bindungsparameter von **46** und **47** ist festzustellen, dass in den Komplexen fast identische Koordinationseigenschaften vorliegen (Tabelle 20). Die Zr-N-Bindung zur Amidogruppe hat in **46** und **47** eine Länge von 214.2(2) – 214.7(2) pm, was sich mit Verbindungen der Literatur wie  $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\}_2]$  (205.1 – 205.4 pm, Koordinationszahl vier),<sup>[26]</sup>  $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^o\text{Xyl})_2\}(\text{NHMe}_2)]$  (215.8 – 215.9 pm, Koordinationszahl fünf) ( $^o\text{Xyl}$  = *o*-Xylyl bzw. 1,2-Dimethylphenyl)<sup>[185]</sup>  $[\text{Zr}(\text{NMe})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\}]$  (210.3 – 211.7 pm, Koordinationszahl sechs)<sup>[43]</sup> und **36** deckt.

Tabelle 20: Übersicht ausgewählter Bindungsparameter von **46** und **47** [pm].

	<b>46</b>	<b>47</b>
$d(\text{Zr-N})$	214.2(2) – 214.7(2)	214.6(4)
$d(\text{Zr-S})$	260.1(1) – 260.7(1)	260.1(2)
$d(\text{Zr-N}(\text{Py})_{\text{äq}})$	243.2(2)	242.4(8)
$d(\text{Zr-N}(\text{Py})_{\text{ax}})$	238.0(3) – 239.1(2)	238.6(4)

Die Zr-S-Bindungsabstände betragen in **46** und **47** 260.1(1) – 260.7(1) pm und spiegeln die Werte von bekannten Zirkoniumthiolatkomplexe wider. Beispiele sind  $[\text{Zr}(\text{S-2-py})_4]\cdot\text{THF}$  (256.8 – 263.1 pm) (py = pyridyl)<sup>[186]</sup> und  $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\{(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{-2,6-C}_5\text{H}_3\text{N}\}]$  (255.3 – 257.2 pm).<sup>[187]</sup> Die axialen Pyridinmoleküle koordinieren im Zr-N-Abstand von 238.0(3) – 239.1(2) pm und das Äquatoriale im Abstand von 242.4(8) – 243.2(2) pm, was dem üblichen

Abstand von Zirkonium(IV)-ionen zu Pyridin entspricht.<sup>[188]</sup> Die Stickstoffatome sind in **46** und **47** trigonal-planar, also  $sp^2$  hybridisiert, was auf eine schwach ionische Zr-N-Bindung hindeutet.

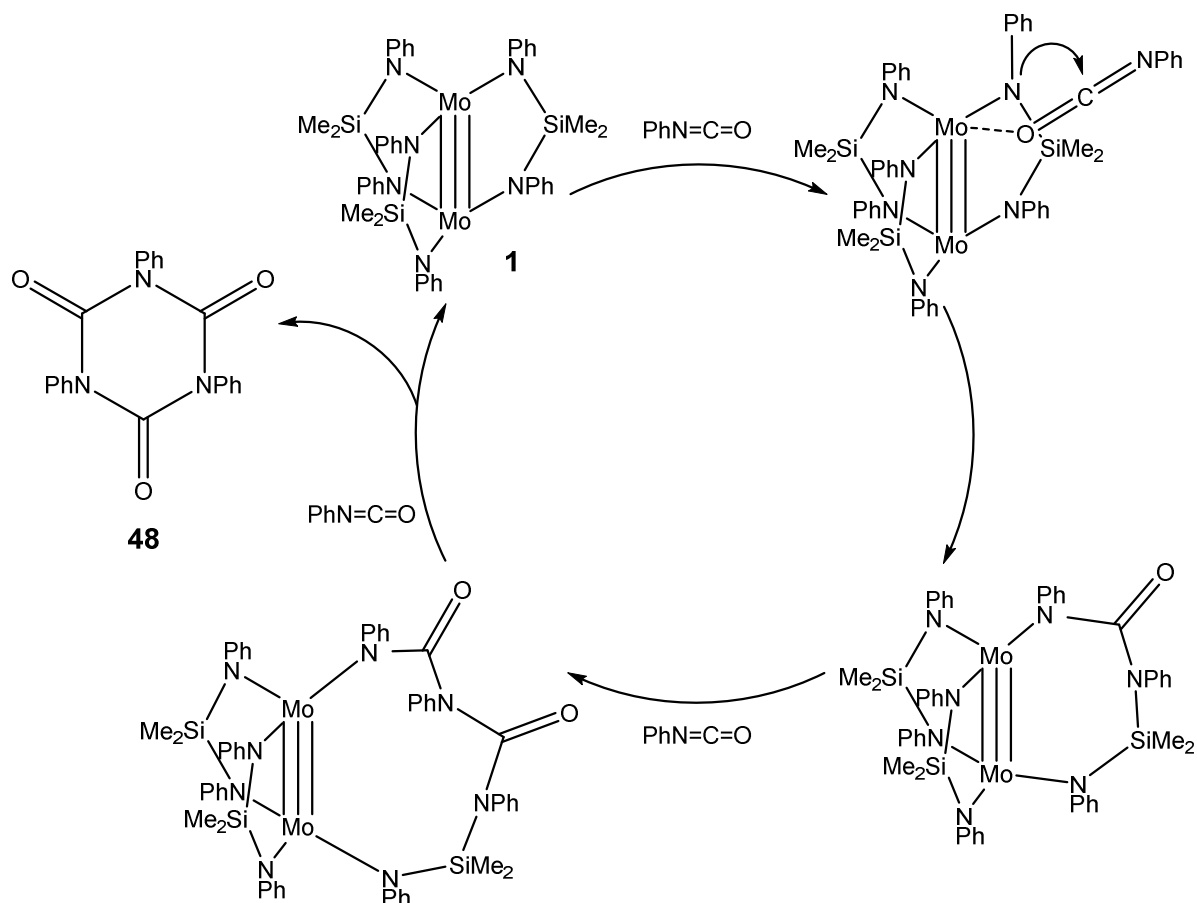
Im Vergleich mit bekannten Metallkomplexen mit einer Donorfunktion in 2-Position der Amidogruppe fällt auf, dass die thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden in allen Komplexen mindestens  $\mu\kappa^4-(N,N',S,S')$  koordinieren. In **43** und **44** sind  $\mu_2\kappa^5-(N^2,N',S,S')$  Koordinationen zu beobachten und im Lithiumkomplex **33a** sogar  $\mu_6\kappa^{10}-(N^2,N^2,S^3,S^3)$  und  $\mu_7\kappa^{12}-(N^3,N^3,S^3,S^3)$ . Die Komplexe mit thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden **14-17** zeigen, dass eine Koordination aller Donorgruppen nicht zwingend eintreten muss. Das wird auch in Untersuchungen von Silylamidoliganden mit Derivaten des Ethylendiamins z.B. am Komplex  $[\text{Cu}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\}_3]^{[44]}$  beobachtet. Es fällt auf, dass die Komplexe **19** und **43-47** mit thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden sehr viel schwerer löslich sind, als die Verbindungen mit Thioethern und tertiären Aminen und im Falle des Molybdänkomplexes **19** auch sehr viel stabiler gegenüber Zersetzung durch Feuchtigkeit.

## 5. Ergebnisteil IV: Untersuchung der katalytischen Aktivität von Molybdänsilylamiden gegenüber Isocyanaten

In der Literatur ist beschrieben, dass  $[\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6]$  und  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen unter  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht werden können. Dabei insertiert Kohlendioxid in die Mo-N-Bindung und bildet ein Carbamat. Diese Reaktion läuft reversibel ab und  $\text{CO}_2$  kann bei höheren Temperaturen wieder aus dem Komplex entfernt werden.<sup>[189]</sup> Außerdem sind Aminosilane, wie  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHEt})_2$ , ebenso in der Lage  $\text{CO}_2$  in die Si-N-Bindung zu insertieren. Durch weitere Reaktionen können Polysiloxane und funktionalisierte Harnstoffe entstehen.<sup>[190]</sup> Isocyanate, wie Phenylisocyanat, insertieren analog zum  $\text{CO}_2$  in die Si-N-Bindung und bilden Silylharnstoffe des Typs  $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{NR}$ .<sup>[191]</sup> Untersuchungen an Lanthanidsilylamiden zeigen, dass die Insertion von Phenylisocyanat in die Komplexe nicht auf der Stufe der Silylharnstoffe stehen bleiben muss, sondern, dass eine Cyclotrimerisationsreaktion des Phenylisocyanats einsetzen kann. Dies wird unter anderem für Komplexe des Typs  $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}\{\text{THF}\}]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ ) beschrieben.<sup>[192,193]</sup>

In einem Versuch wurde  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$  (**1**) analog mit Phenylisocyanat umgesetzt. Es zeigt sich, dass diese Verbindung die Cyclotrimerisation von Phenylisocyanat ebenso katalysiert. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eines eingeeengten Reaktionsproduktes ist nach wie vor das Signal von intaktem Katalysator ( $^{29}\text{Si}$ -NMR  $\delta = 39.2\text{ ppm}$ ) zu finden und im  $^1\text{H}$ -, bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind zusätzlich die Signale des Phenylisocyanat-Trimers erkennbar. Diese Reaktion läuft in THF quantitativ ab und in Toluol fällt das Produkt während der Reaktion einkristallin als  $\{(\text{Ph})\text{NC}(\text{O})\}_3\cdot\text{Tol}$  (**48**) mit einer Ausbeute von 81 % aus. Zur Reaktion in Toluol wurden lediglich 0.13 mol% Katalysator verwendet, was auf eine sehr hohe katalytische Aktivität und eine sehr hohe Beständigkeit von **1** hindeutet.

Unter der Annahme, dass sich die Phenylisocyanatmoleküle in eine Mo-N-Bindung insertieren, ist in Schema 29 ein Mechanismus der Trimerisationsreaktion an **1** nach WANG<sup>[193]</sup> angeführt. Möglicherweise insertieren die Phenylisocyanatmoleküle allerdings auch in die Mo-N-Bindungen beider Molybdänatome zu einem oder zu verschiedenen Silylamidoliganden, sodass andere Intermediate entstehen. Dies ließe sich durch theoretische Rechnungen genauer untersuchen.



Schema 29: Möglicher Katalysezyklus zur Bildung vom Phenylisocyanat-Trimer (**48**) an **1**.

In einer „Blindprobe“ von Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> mit Phenylisocyanat in THF zeigt sich, dass das Aminosilan allein nicht in der Lage dazu ist, die Cyclotimerisation zu katalysieren. Bisherige Untersuchungen an difunktionellen Aminosilanen beschreiben stets die zweifache Insertion von PhNCO-Molekülen in Si-N-Bindungen.<sup>[194]</sup>

Entgegen der Erwartungen findet an Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> nicht nur eine Insertion des Phenylisocyanats in die Si-N-Bindung statt, sondern durch zusätzliche Umlagerung entsteht ein sechsgliedriger Ring, bestehend aus einer -Si-N-C-N-C-O- Einheit. Durch Abgabe von Anilin, welches mit überschüssigem Phenylisocyanat zu 1,3-Diphenylharnstoff reagiert,<sup>[195]</sup> und einer Reaktion mit zwei Phenylisocyanat-Monomeren bildet sich die Verbindung Me<sub>2</sub>Si{N(Ph)C(O)N(Ph)C(NPh)O} (**49**) (Schema 30). **49** besteht aus einer Siloxangruppe, einem Silylharnstoff-, und einem Carbamidinfragment. In Abbildung 71 ist die Molekülstruktur von **49** im Kristall und die Strukturformel der Verbindung dargestellt.

**49** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei kristallografisch unterschiedlichen Molekülen in der Elementarzelle, die sich etwas in der Ausrichtung der Phenylgruppen unterscheiden. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 21 angegeben und entsprechen typischen Abständen. Die Bildung von **49** lässt sich durch verschiedene Umlagerungsreaktionen erklären. In Schema 30 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus aufgeführt.

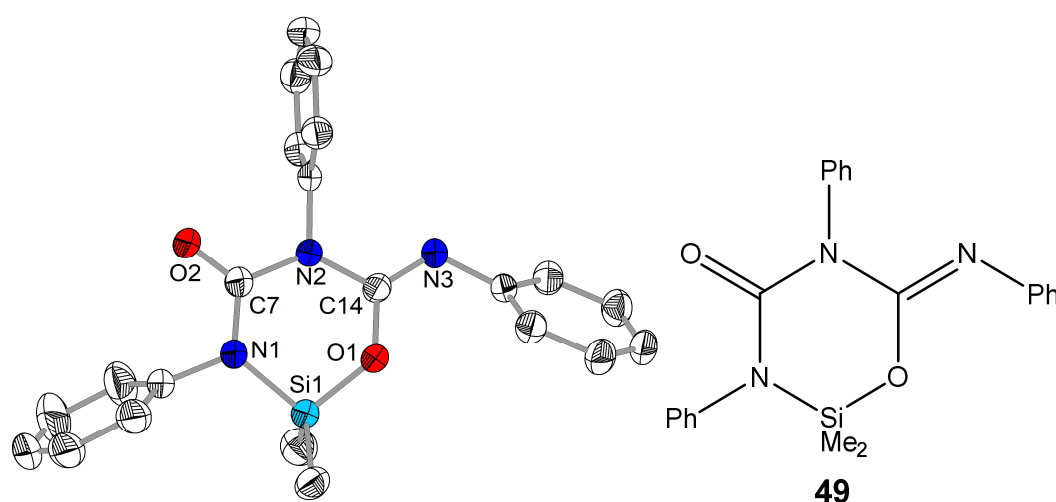
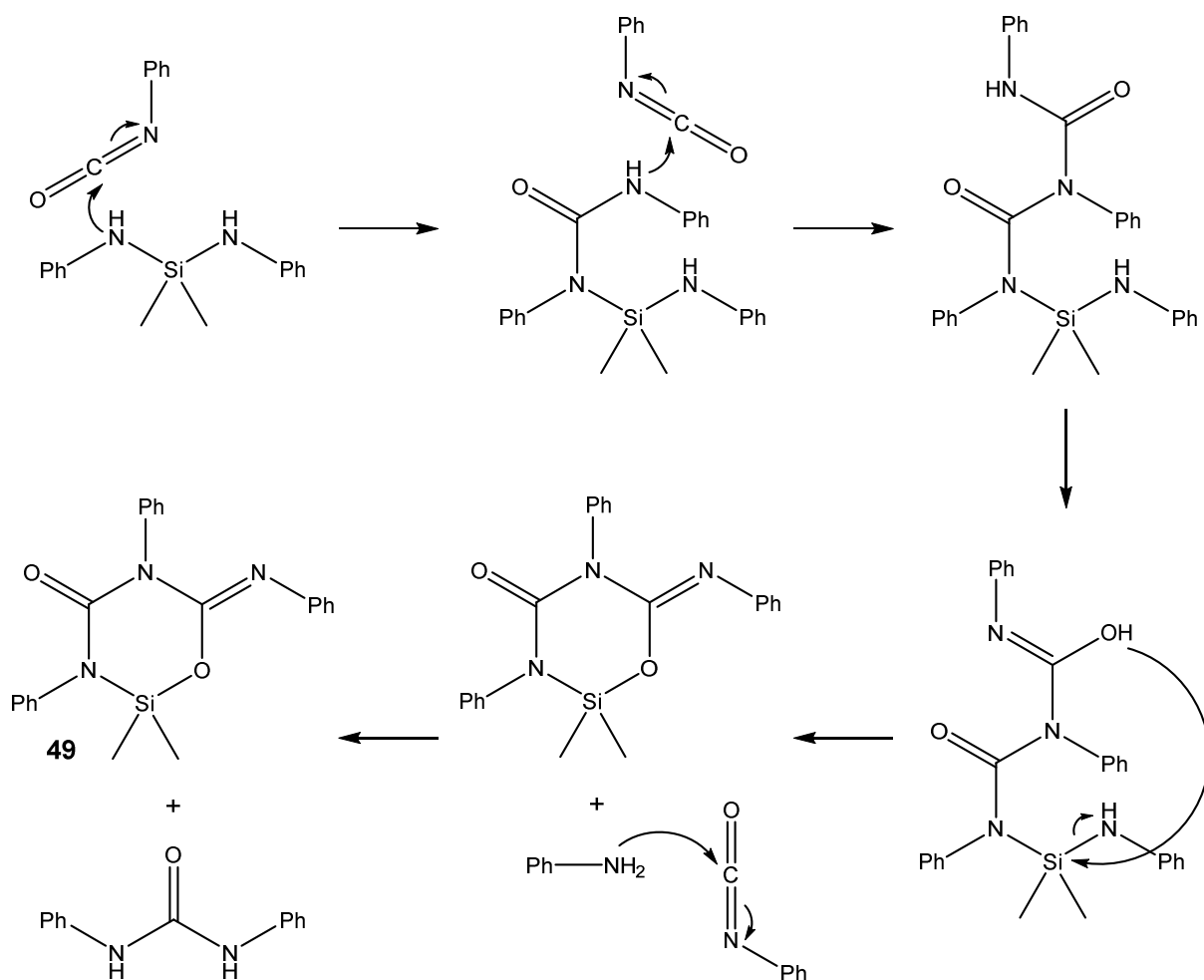


Abbildung 71: Molekülstruktur (links) und Strukturformel (rechts) von  $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{NPh})\text{O}\}$  (**49**) im Kristall. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 21: Übersicht ausgewählter Bindungsabstände von **49** [pm].

Bindungsabstand		Bindungsabstand	
Si(1)-O(1)	165.1(1)	N(2)-C(7)	141.3(2)
O(1)-C(14)	134.1(2)	C(7)=O(2)	120.9(2)
C(14)=N(3)	125.6(2)	C(7)-N(1)	136.8(2)
C(14)-N(2)	141.2(2)	N(1)-Si(1)	174.5(2)

Demzufolge greift das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms des Aminosilans an das Carbonylkohlenstoffatom des Phenylisocyanats an. Nach Protonentransfer zum endständigen Stickstoffatom entsteht ein Silylharnstoff, von dem das freie Elektronenpaar erneut mit einem Harnstoffmolekül reagieren kann. Dieses Intermediat besitzt eine Amid-Imidsäure-Tautomerie. In der Enolform kann das Sauerstoffatom nucleophil am Siliciumatom unter Bildung von **49** und Austritt von Anilin angreifen. Das entstehende Anilin reagiert letztlich mit einem Phenylisocyanatmolekül zu  $N,N'$ -Diphenylharnstoff. In der Summe reagiert  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$  mit Phenylisocyanat im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 3 zu **49** und  $N,N'$ -Diphenylharnstoff.



Schema 30: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **49** aus  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$  und  $\text{PhNCO}$ .

In der Literatur werden verschiedene Systeme genannt, in denen Metallnitride durch thermolytische Zersetzung von Metallsilylamiden entstehen können.<sup>[196]</sup> Für Molybdänsilylamide wurde dies an **1** durch eine Differenz-Thermoanalyse im Stickstoffstrom untersucht (Abbildung 72 und Tabelle 22). Zu Beginn der Temperaturerhöhung auf ca. 180 °C tritt ein Massenverlust von 11,50 % auf, was dem Verlust von etwa einem Anilinmolekül entspricht (10,2 % th.). Das Proton könnte aus Feuchtigkeit kommen, die während der Probenpräparation aufgenommen wurde oder durch H-Abstraktion von Methylgruppen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf etwa 340 °C gibt es einen Massenverlust von 24,45 %, direkt gefolgt einer erneuten Zersetzungsstufe mit einer Massenabgabe von 23,58 % im Temperaturbereich bis 500 °C. Diese Zersetzungsstufen zusammen entsprechen rechnerisch der Abgabe von  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})\}_3$  oder 1,5  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})\}_2$  (49,04 % th.). Der Rückstand könnte an dieser Stufe aus „ $[\text{Mo}_2(\text{NPh})_2]$ “ bestehen. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis etwa 950 °C verringert sich die Masse langsam um 12,63 %. Nach dem Erhitzen auf 1100 °C bleiben 26,62 % der eingewogenen Menge übrig. Gemäß einer Röntgenpulverdiffraktion des

Rückstandes handelt es sich dabei um Molybdäncarbid und der Graphitnitratmodifikation  $C_{24}NO_3$ <sup>[197]</sup> im Verhältnis von 5,2 : 1. Der enthaltene Sauerstoff könnte aus Feuchtigkeit stammen, die während der Präparation auf die Probe eingewirkt hat. Üblicherweise entsteht Graphitnitrat bei einer Pyrolyse von salpetersäurehaltigem Graphit bei 900 °C.<sup>[198]</sup>

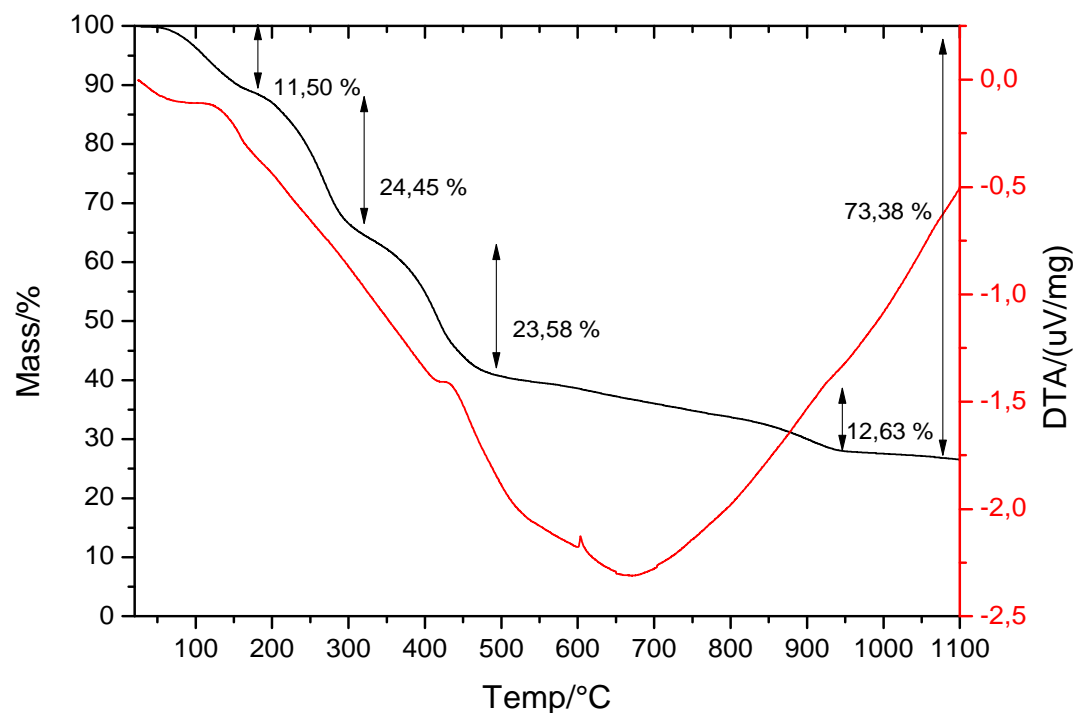


Abbildung 72: DTA-Untersuchung von **1** im N<sub>2</sub>-Strom.

Tabelle 22: Thermogravimetrische Daten von  $[Mo_2\{Me_2Si(NPh)_2\}_3]$  (**1**).

Temperaturbereich / °C	Exp. Masseverlust / %	Austretende Gruppe	Th. Masseverlust / %
20 – 181	11,50	H <sub>2</sub> NPh	10,20
181 – 320	24,45	½ (Me <sub>2</sub> SiNPh) <sub>3</sub>	24,52
320 – 494	23,58	½ (Me <sub>2</sub> SiNPh) <sub>3</sub>	24,52
494 – 946	12,63		

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass durch thermolytische Zersetzung kein Molybdännitrid oder Molybdänsilicidnitrid entsteht, sondern Molybdäncarbid, was üblicherweise aus Ammoniummolybdat, Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei 550 – 600 °C hergestellt wird.<sup>[199]</sup> Im Vergleich zwischen der Bildungsenthalpie von Molybdännitrid ( $\Delta H_f = -125,45$  kJ/mol)<sup>[200]</sup> und -carbid ( $\Delta H_f = -53,14$  kJ/mol)<sup>[201]</sup> fällt auf, dass bei der Bildung von Molybdännitrid mehr Energie frei wird als bei der Entstehung von Molybdäncarbid. Daher kann vermutet werden, dass die Zersetzung von **1** unter den verwendeten Bedingungen in einem lokalen Energieminimum mündet, nicht jedoch im energetischen Gesamtminimum.





## 6. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Koordinationsverhalten von Silylamidoliganden des Typs  $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$  und  $\{RSi(NR')_3\}^{3-}$  in Metallkomplexen. Bei der Gruppe R der Liganden handelt es sich in den meisten untersuchten Verbindungen um Methyl- oder Phenylgruppen. Die Amidogruppe  $NR'$  ist im einfachsten Fall eine NPh-Gruppe.

In Kapitel I werden Molybdänkomplexe mit  $\{R_2Si(NPh)_2\}^{2-}$ -Liganden ( $R = Me, Ph$ ) beschrieben. Die Molybdän(III)-komplexe **1** und **2** lassen sich aus Molybdän(III)-chlorid und  $Li_2\{R_2Si(NPh)_2\}$  herstellen. Die Produkte sind zweikernige Verbindungen mit einer  $Mo \equiv Mo$ -Dreifachbindung, die von drei Silylamidoliganden verbrückend koordiniert werden (Abbildung 73). Im analogen Molybdän(II)-komplex werden vier Mo-Atome von vier  $\{Me_2Si(NPh)_2\}^{2-}$ -Liganden koordiniert. Die Metallatome sind in der Form eines Rechtecks angeordnet. Bei den langen Seiten des Rechtecks handelt es sich um Mo-Mo-Einfachbindungen und bei den kurzen um  $Mo \equiv Mo$ -Dreifachbindungen. Es kann vermutet werden, dass dieser vierkernige Komplex in einer formalen  $[2+2]$ -Cycloaddition von zwei  $Mo_2$ -Einheiten gebildet wird. Zwei Silylamidoliganden koordinieren die Molybdänatome flächenüberkappend, indem sie an allen vier Metallatomen koordinieren. Zwei weitere Liganden verbrücken jeweils die kurzen Seiten des  $Mo_4$ -Rechtecks (Abbildung 73).

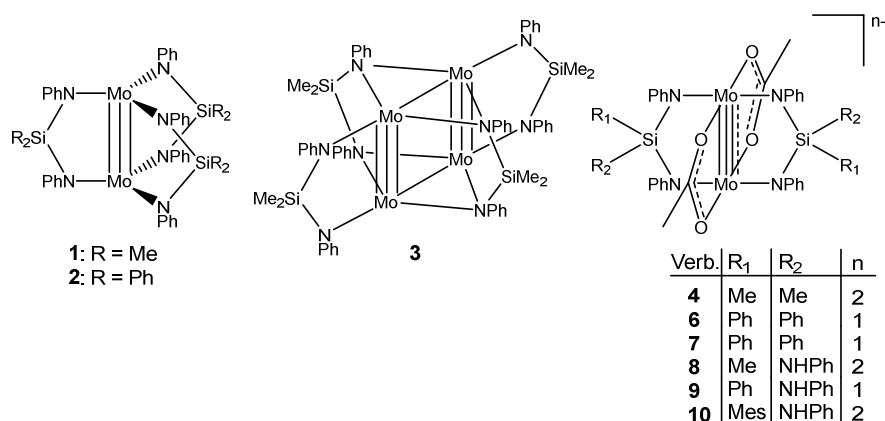


Abbildung 73: Übersicht der Molekülstrukturen von **1-4** und **6-10** im Kristall.

In Kapitel II wird das Reaktionsverhalten von Molybdän(II)-acetat gegenüber Lithiumsilylamiden des Typs  $Li_2\{R_2Si(NR')_2\}$  ( $R = Me, Ph$ ) und  $Li_3\{RSi(NPh)_3\}$  ( $R = Me, Ph, Mes$ ) beschrieben. Ist die Gruppe  $R'$  eine Phenylgruppe entstehen mit diesen Liganden die zweikernigen Molybdänkomplexe **4** sowie **6-10** bestehend aus zwei Silylamido- und zwei Acetatliganden. Es handelt sich um anionische Komplexe mit Lithiumgegenionen

(Abbildung 73). In den Verbindungen **4**, **8** und **10** liegt zwischen den Molybdänatomen eine  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindung vor. Die Substitution der Acetatliganden ausgehend vom Molybdän(II)-acetat erfolgt, wie an Verbindung **5** gezeigt, stufenweise. Dabei entstehen durch den *trans*-Einfluss des Silylamidoliganden auf den *trans*-ständigen Acetatliganden stets *trans*-Komplexe. Bei diesen Reaktionen wird an Komplexen, die Liganden mit  $\text{SiPh}_2$ - und  $\text{SiPh}$ -Gruppen enthalten, eine Oxidation der  $\text{Mo}_2$ -Einheit beobachtet. In den Verbindung **6**, **7** und **9** liegt jedes Molybdänatom in der formalen Oxidationsstufe +2,5 vor.

Die Amidogruppe  $\text{NR}'$  lässt sich durch Thioethergruppen zu  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SX}$  ( $\text{X} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{'Bu}$ ) funktionalisieren. Diese zusätzlichen Thiodonorgruppen der  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SX})_2\}^{2-}$ -Liganden ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) koordinieren die  $\text{Mo}_2$ -Einheit zusätzlich und ermöglicht ausgehend von Molybdän(II)-acetat die Abspaltung aller Acetatliganden. In den Komplexen **11-13** liegt ebenfalls eine  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Vierfachbindung vor. Die  $\text{Mo}_2$ -Einheit wird durch zwei thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden koordiniert (Abbildung 74). Auch in diesen Synthesen kann es ebenfalls zur Oxidation der  $\text{Mo}_2$ -Einheit kommen. In **14-16** liegen die Mo-Atome in der Oxidationsstufe +III vor und werden durch zwei thioetherfunktionalisierte Silylamidoliganden und zwei Acetatliganden koordiniert (Abbildung 74). Es entstehen *cis*- und *trans*-Komplexe, die vermutlich aus den zuvor gebildeten acetatfreien  $\text{Mo(II)}$ -komplexen hervorgehen. Die *cis*-Komplexe **14** und **15** besitzen ein stereogenes Zentrum und kristallisieren als  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Enantiomer im racemischen Gemisch.

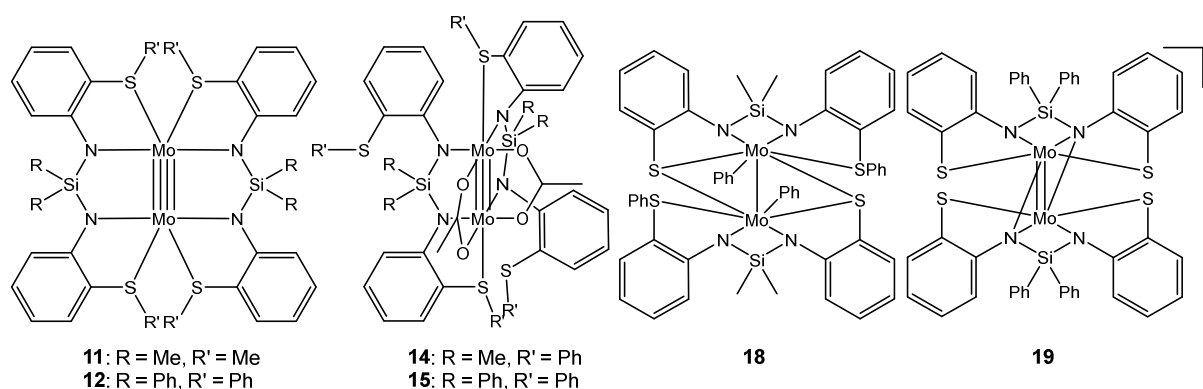
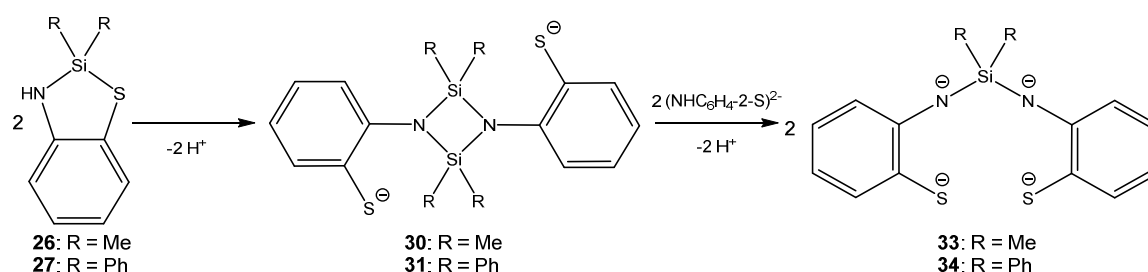


Abbildung 74: Übersicht von Molybdänkomplexen mit thioether- und thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden.

An Molybdänkomplexen mit voluminösen Thioethergruppen wie  $-\text{SPh}$  und  $-\text{S'Bu}$  kann eine Spaltung einer Schwefel-Kohlenstoff beobachtet werden. Dadurch entstehen die zweikernigen Komplexe **17-19**. In **18** liegt zwischen den Molybdänatomen, die die Oxidationsstufe +IV besitzen, eine  $\text{Mo-Mo}$ -Einfachbindung vor. Sie werden durch zwei thiolatfunktionalisierte

Silylamidoliganden des Typs  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})\}^{3-}$  und einem Phenylliganden koordiniert (Abbildung 74). **19** besteht aus einer  $\text{Mo}_2$ -Einheit, in der jedes Molybdänatom formal in der Oxidationsstufe +3,5 vorliegt. Die anionische  $\text{Mo}_2$ -Einheit wird durch zwei  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$ -Liganden koordiniert (Abbildung 74).

Kapitel III beschäftigt sich mit der gezielten Synthese von diesen tetraanionischen thiolatfunktionalisierten Liganden. Es wird gezeigt, dass die Synthese ausgehend von  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) (**25**, **26**) durch Zugabe von 2-Mercaptoanilin und anschließender Deprotonierung mit *n*-Butyllithium durchzuführen ist. Zunächst werden dabei die thiolatfunktionalisierte Cyclodisilazane **30** und **31** gebildet, welche mit  $\text{Li}_2\{\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}\}$  zu  $[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**33**) bzw.  $[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**34**) reagieren (Schema 31).



Schema 31: Darstellungsmethode zur Synthese von thiolatfunktionalisierten Silylamiden des Typs  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$ .

Mit den thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden lassen sich beispielsweise die Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-komplexe **43**, **44** und **46**, **47** herstellen. Die Zinnverbindungen **43** und **44** sind zweikernige Komplexe, in denen die Liganden  $\mu_2\kappa^5\text{-(N}^2\text{,N',S,S')}$  an den Metallatomen koordinieren (Abbildung 75). Die Zirkoniumverbindungen **46** und **47** sind einkernige Komplexe mit jeweils einem Silylamidoliganden und drei Pyridinliganden (Abbildung 75).

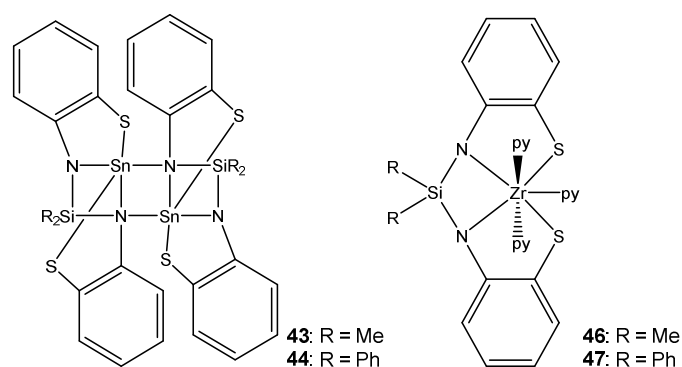


Abbildung 75: Molekülstruktur der Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-komplexe mit  $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}^{4-}$ -Liganden.



## 7. Ausblick

In dieser Arbeit sind verschiedene Verbindungen charakterisiert, die möglicherweise interessante Folgereaktionen ermöglichen. Beispielsweise ist es denkbar, dass sich die Lithiumatome der ionischen Molybdänkomplexe **4-10** und **45** mit anderen Metallen substituieren lassen. Dabei könnten heterobimetallische Komplexe entstehen, in denen die eingebrachten Metalle in der N,O-Koordinationstasche gebunden sind. Es ist auch vorstellbar, dass dann Koordinationspolymere entstehen. Bisher sind allerdings keine Beispiele dazu bekannt.

Die Molybdänkomplexe **8-10** enthalten Silylamidoliganden mit Aminogruppen, die ebenfalls noch deprotoniert werden können. Möglicherweise kann diese Gruppe ebenfalls dazu genutzt werden um Metalle zu koordinieren und heterobimetallische Koordinationspolymere herzustellen.

In der Literatur sind vierkernige Molybdänkomplexe beschrieben, in denen zwei  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Einheiten durch Dicarboxylate wie Terephthalatliganden miteinander verknüpft sind.<sup>[202]</sup> Bisherige Untersuchungen zu Silylamidokomplexen mit Terephthalatliganden zeigen, dass eine Substitution der Acetatliganden durch eine Reaktion mit Dilithiumterephthalat nicht abläuft, da die Löslichkeit von Lithiumterephthalat in THF vermutlich nicht ausreicht. Die Umsetzung von Molybdän(II)-adipat mit Lithiumsilylamiden scheitert ebenfalls durch eine zu geringe Löslichkeit des Dicarboxylats. Eine Alternative wäre es von den Molybdän(III)-komplexen **1** und **2** auszugehen und diese mit Terephthalsäure zu versetzen. Ein Silylamidoligand würde aufgrund der höheren Basizität zum Aminosilan reagieren und sich vom Komplex abtrennen. An dieser Stelle könnten Terephthalatliganden zwei  $\text{Mo}_2$ -Einheiten verknüpfen.

Weiterhin sind in den Molybdänkomplexen **1-13** die axialen Koordinationsstellen der Molybdänatome unbesetzt. In der Literatur ist beschrieben, dass Carbenliganden in axialer Position fixiert werden können.<sup>[203]</sup> Möglicherweise führen Carbene in Kombination von Silylamidoliganden zu noch stabileren Komplexen.

In Verbindung **13** ist der Koordinationsmodus der thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden  $\mu\kappa^4\text{-(N,N',S,S')}$ . Jeder Ligand chelatisiert ein Molybdänatom. Durch diese Art der Ligandenkoordination wird eine sehr charakteristische Verbindung erhalten, an der sich chemische Reaktionen an einer Metall-Metall-Vierfachbindung durchführen und erklären lassen, da es keinerlei Verbrückung bzw. Stabilisierung dieser  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung gibt. Beispiele sind Oxidationen mit Brom oder Iod oder Umsetzungen mit Kohlenstoffmonoxid.

Außerdem könnte versucht werden, ob aus einer Mischung von Chrom- und Molybdänsilylamiden bzw. in einer Synthese von Metallsilylamiden aus  $[\text{CrMo}(\text{OAc})_4]$  heterobimetallische CrMo-Komplexe entstehen, die Cr··Mo-Bindungen enthalten.<sup>[204]</sup> Das Dasselbe wäre auch in einer Kombination aus Molybdän und Wolfram ausgehend von  $[\text{MoW}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]$  denkbar.<sup>[205]</sup>

Die in Kapitel III beschriebenen thiolatfunktionalisierten Cyclodisilazane bieten durch die funktionelle Gruppe in *ortho*-Position der Phenylgruppe anionische Gruppen, an die verschiedene Metallatome koordiniert werden können. Durch Metalle in der Oxidationsstufe +II oder +IV könnte es möglich sein die Cyclodisilazanliganden zu verbrücken und metallorganische Gerüststrukturen (MOF's) herzustellen.

Die makrocyclischen Aminosilane **37** und **38** bieten durch die kronenetherähnliche Struktur hervorragende Bedingungen um Metalle  $\kappa^4\text{-(N,N',S,S')}$  zu chelatisieren. Mit Nickel oder Palladium sind quadratisch-planare Komplexe oder oktaedrische Komplexe mit zusätzlichen Liganden denkbar. Beispielsweise könnte eine Umsetzung von **37** mit Nickel(II)- oder Palladium(II)-chlorid zu einem oktaedrischen Komplex mit einem ungeladenen Silylaminoliganden führen.

Das thiolatfunktionalisierte Aminosilan **35** und die amidofunktionalisierten Aminosilane **40** und **41** könnten Reaktionen mit Monochlororganen wie 2-Chlorpyridin oder ähnlichem ermöglichen. Unter Abspaltung von Lithiumchlorid wären so bislang nur sehr schwer zugängliche thioetherfunktionalisierte Silylamide wie  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S-2-py})_2$  (py = pyridyl) denkbar. Durch eine Reaktion von 2-Chlorpyridin mit **35** würden Silylamidoliganden mit weiteren Donorfunktionen entstehen, welche ein Metallatom möglicherweise sogar oktaedrisch koordinieren können.

Der in der Literatur beschriebene Zirkoniumkomplex  $[\text{Zr}(\text{S-2-py})_4]$  hat eine katalytische Aktivität bei der Polymerisation von Ethen mit MAO (Methylaluminoxan) als Cokatalysator.<sup>[186]</sup> Da die Zirkoniumkomplexe **46** und **47** mit schwach koordinierenden Lösungsmitteln, wie THF herstellbar sind und sich daraus in Lösung freie Koordinationsstellen ergeben können, wäre es vorstellbar, dass diese Komplexe ebenfalls eine katalytische Aktivität zur Olefinpolymerisation aufweisen.

Die Untersuchungen von  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$  mit Phenylisocyanat zeigen, dass Molybdänsilylamide eine katalytische Aktivität zur Trimerisation von Isocyanaten besitzen. Die Verwendung von Diisocyanaten wie Toluol-2,4-diisocyanat und Methylendi-(phenylisocyanat)en könnte möglicherweise zu einer Polymerisation der Monomere führen.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Methoden

Alle Experimente mit luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter dem Schutzgas Argon (*Linde AG*, Argon 4.8) mittels der Schlenktechnik durchgeführt. Diethylether, THF, Toluol, Pyridin und DME wurden zuvor mit Natrium/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Heptan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und Acetonitril über Calciumhydrid und 1,2-Dichlorethan über Phosphorpentoxid getrocknet und destilliert.

Die verwendeten Chemikalien wurden über *Sigma Aldrich Co.*, *abcr GmbH* und *Fisher Scientific GmbH* bezogen.

#### IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem Bruker Tensor 27 mit Diamant ATR und CsI-Fenstern, sowie Strahlteiler im Wellenzahlbereich von 4000 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Lithiumsilylamide des *o*-Phenylendiamins (**32**, **40** und **41**) wurden unter Schutzgas mit Paraffinöl verrieben und anschließend als KBr-Pressling vermessen.

#### NMR-Spektroskopie

Luftempfindliche Proben wurden in abgeschmolzenen Röhrchen vermessen. Die Lösungsmittel Benzol- $\text{d}_6$  und THF- $\text{d}_8$  wurden über Na/K-Legierung getrocknet und destilliert, sowie Chloroform- $\text{d}$  über Calciumhydrid. Die Spektren wurde mit einem Agilent Technologies 400 MHz VNMRs bzw. Agilent Technologies 500 MHz DD2 aufgenommen. Die Interpretation der Silylamidoliganden in den NMR-Spektren erfolgt nach Abbildung 76.

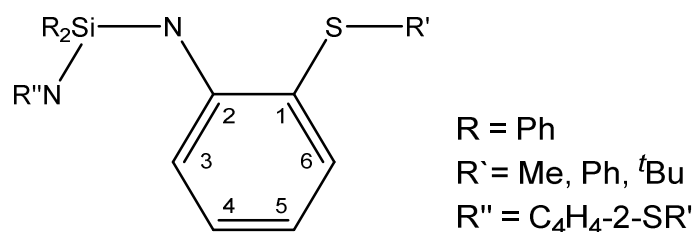


Abbildung 76: Strukturformel eines Silylamidoliganden zur Interpretation der NMR-Spektren.



## **UV-Vis-Spektroskopie**

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Agilent Cary 50 mit einer Xenon-Blitzlichtlampe in einer Quarzglasküvette im Transmissionsmodus aufgenommen.

## **Röntgeneinkristallstrukturanalyse**

Zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden ein STOE IPDS 2T bei 200 K und ein STOE IPDS 2 bei 213 K mit einer Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$  und mit einem Graphitmonochromator verwendet. Die Detektion erfolgte über einen Flächendetektor. Zur Berechnung der Kristallstrukturen wurde mit dem Programm OLEX<sup>2</sup><sup>[206]</sup> gearbeitet. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT 2014<sup>[207]</sup>, die Strukturverfeinerung mit SHELXL 2014<sup>[208]</sup> und die Darstellung der Molekülstrukturen mit Diamond 4.<sup>[209]</sup> Die thermischen Ellipsoide beziehen sich auf eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurde häufig auf die Darstellung kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome verzichtet. Stark fehlgeordnete, an der Koordination unbeteiligte Lösungsmittel wurden mit dem *Squeeze*-Verfahren maskiert.<sup>[210]</sup>

## **DTA**

Differenzthermografische Analysen wurden im Arbeitskreis EBBINGHAUS mit einem NETZSCH STA 449 C mit einem Stickstoffstrom von 20 ml/min im Temperaturbereich von 25 °C bis 1100 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen.

## **Magnetmessung**

Das magnetische Verhalten wurde im Arbeitskreis EBBINGHAUS mittels eines Quantum Design PPMS9 im Temperaturbereich von 4 – 293 K untersucht.

## **Massenspektroskopie**

Die Massenspektren wurden im Arbeitskreis CSUK von festen Proben mit einem Advion expression CMS Massenspektrometer aufgenommen, das mit einer APCI/ASAP Ionenquelle bestückt ist (Kapillarspannung 150 V, Kapillartemperatur 220 °C, Quellspannung 15 V, APCI Quelltemperatur 300 °C, Coronale Entladung 5  $\mu$ A, Positiver Modus).

## **Elementaranalyse**

Die C, H, N und S-Gehalte wurde an einem ELEMENTAR Vario EL-gemessen. Die molybdänhaltigen Proben haben durch die Bildung von Molybdäncarbid häufig einen zu geringen Kohlenstoffanteil.

## **Raman-Spektroskopie**

Raman-Spektren wurden im Arbeitskreis BRON am Renishaw in Via Raman Microscope mit CCD Camera und einem Leica DMI 3000 Inverted Microscope untersucht. Als Laser dienten ein Renishaw HPNIR und ein Cobolt CW DPSS. Die Proben wurden im Wellenzahlbereich von 100 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$  untersucht.

## **EPR-Spektroskopie**

Probenpräparation:

Die Probe (ca. 0,1 ml gesättigte DME-Lösung mit  $c \sim 5 \text{ mM}$ ) wurde in ein mit Argon gefülltes Quarzglas-Röhrchen mit einem äußeren Durchmesser von 3 mm gegeben, eingefroren und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde mit flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend in den Resonator gegeben.

Probenmessung:

Alle Puls-EPR-Experimente wurden im Arbeitskreis HINDERBERGER bei X-Band-Frequenzen ( $\nu = 9.2 - 9.8 \text{ GHz}$ ) an einem Bruker Eleksys E580 Spektrometer mit einem Bruker Flexline Splitring Resonator EN 4118K MD4. Die Temperatur wurde mit einem Cryostaten (ARS AF204, angepasst auf Puls-EPR, ARS, Macungie, PA) zwischen 10 und 20 K eingestellt und der Resonator wurde auf  $Q < 400$  überkoppelt. Die Pulsdauer der Elektron-Spin-Echo-Experimente (ESE) betrug 16 ns ( $\pi/2$ ) und 32 ns ( $\pi$ ) mit einer Wartezeit von  $\tau = 176 \text{ ns}$ . Für die Mims-ENDOR-Sequenz<sup>[211]</sup> wurden Mikrowellen mit einer Pulslänge von 16 ns ( $\pi/2$ ) verwendet und das magnetische Feld wurde auf das Maximum der ESE-Amplitude gesetzt. Die Wartezeit der ersten beiden Mikrowellenpulse betrug  $\tau = 176 \text{ ns}$  oder 300 ns. Die Dauer des Radiofrequenzpulses betrug  $t_{\text{RF}} = 32 \mu\text{s}$  und wurde durch einen ENI 3200L RF verstärkt. Bei dieser Probe übertraf die Signalstärke der Mims-ENDOR-Experimente die von Davis-ENDOR-Experimenten<sup>[212]</sup> bei weitem.

## 8.2 Synthese von Aminosilanen

*Synthese der Aminosilane  $R_2Si(NHC_6H_4-2-X)_2$  und  $RSi(NHPh)_3$  ( $R = Me, Ph$ ;  $X = H, SMe, SPh, S^tBu$ )<sup>[2]</sup>*

Zu einer Lösung eines Amins (200 mmol) in THF (80 ml) wird *n*-Butyllithium (200 mmol; 2,5 M in Hexan) bei -78 °C getropft und das Gemisch für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Chlorsilan langsam bei ca. -20 °C dazugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt und Toluol (80 ml) hinzugegeben. Dieses Gemisch wird abfiltriert, die Lösung sehr stark eingeeengt und Pentan (50 ml) hinzugefügt. Bei -25 °C fällt das Produkt aus und wird anschließend abfiltriert, mit *n*-Pentan (3·10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: ca. 90 % (bezüglich des Chlorsilans)

Eigenschaften: etwas luft- und hydrolyseempfindliche farblose Feststoffe  
löslich in THF und in Toluol, schwer löslich in Pentan

$Ph_2Si(NHPh)_2$  löst sich schlecht in kaltem Toluol und wird mit warmen Toluol extrahiert vom entstehenden Lithiumchlorid getrennt.  $Me_2Si(NHC_6H_4-2-SMe)_2$  ist eine ölige Flüssigkeit und wird nach dem Abtrennen von Lithiumchlorid im Vakuum eingeeengt und getrocknet.

*$Ph_2Si(NHC_6H_4-2-SMe)_2$*

Ausbeute: 44,71 g; 95 % (bezüglich  $Ph_2SiCl_2$ )

Eigenschaften: etwas luft- und hydrolyseempfindliches farbloses Pulver  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Pentan

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.91 – 7.88 (m, 4H, *m*-Ph), 7.37 – 7.33 (m, 2H, 6- $C_6H_3$ -H), 7.32 – 7.29 (m, 2H, 3- $C_6H_3$ -H), 7.12 – 7.08 (m, 6H, *o,p*-Ph), 6.76 – 6.71 (m, 2H, 4- $C_6H_3$ -H), 6.54 – 6.49 (m, 2H, 5- $C_6H_3$ -H), 6.13 (s, 2H,  $NH_2$ ), 1.96 (s, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.70 (2C, 2- $C_6H_4$ ), 134.37 (4C, *m*-Ph), 134.05 (2C, 6- $C_6H_4$ ), 133.95 (2C, *i*-Ph), 130.36 (2C, 4- $C_6H_4$ ), 129.18 (2C, *p*-Ph), 128.46 (2C, *o*-Ph), 123.56 (2C, 1- $C_6H_4$ ), 119.61 (2C, 3- $C_6H_4$ ), 116.56 (2C, 5- $C_6H_4$ ), 18.11 (2C,  $CH_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -30.5.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3317(w), 3067(vs), 3023(vs), 2918(vs), 1585(m), 1567(m), 1476(vs), 1446(m), 1428(m), 1395(vw), 1366(s), 1293(s), 1277(m), 1261(s), 1213(vw), 1160(vw), 1113(s), 1061(vw), 1034(m), 997(vw), 970(vw), 916(s), 891(s), 847(vw), 792(w), 752(vs), 743(s), 712(vs), 699(s), 685(m), 595(m), 574(m), 498(vs), 467(s), 424(m), 360(w), 337(m), 300(vw), 263(vw), 237(w).

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2$

Ausbeute: 50,13 g; 86 % (bezüglich  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ )

Eigenschaften: etwas luft- und hydrolyseempfindliches farbloses Pulver  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Pentan

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.57 – 7.52 (m, 2H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 7.40 – 7.10 (m, 20H, *o,m,p*-SiPh, *o,m,p*-SPh), 7.01 – 6.96 (m, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.87 – 6.82 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.78 – 6.71 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 5.65 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 147.91 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.29 (2C, *i*-SiPh), 136.57 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.23 (4C, *m*-SiPh), 132.73 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.22 (2C, *p*-SPh), 130.30 (2C, *i*-SPh), 129.04 (4C, *o*-SiPh), 128.14 (4C, *m*-SPh), 126.78 (4C, *o*-SPh), 125.66 (2C, *p*-SiPh), 119.23 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.57 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.80 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -32.0.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3341(vw), 3309(w), 3066(vw), 3016(vw), 1585(m), 1568(m), 1477(vs), 1447(m), 1428(m), 1372(s), 1298(s), 1261(m), 1187(w), 1156(vs), 1113(m), 1081(w), 1068(w), 1055(w), 1034(m), 997(vw), 920(m), 898(s), 848(w), 787(w), 738(vs), 714(s), 689(vs), 593(m), 565(m), 526(m), 504(vs), 473(vs), 455(s), 351(m), 325(m), 308(m), 290(m), 233(m).

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-}i\text{Bu})_2$

Ausbeute: 43,97 g; 81 % (bezüglich  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ )

Eigenschaften: etwas luft- und hydrolyseempfindliches farbloses Pulver  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Pentan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.76 – 7.73 (m, 4H, *m*-SiPh), 7.45 – 7.36 (m, 8H, *o,p*-SiPh, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 7.00 – 6.93 (m, 4H, 5,6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.66 – 6.62 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.33 (s, 2H, NH), 1.35 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 149.46 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 139.07 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.35 (4C, *m*-Ph), 133.63 (2C, *i*-Ph), 130.40 (4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.28 (2C, *p*-Ph), 128.32 (4C, *o*-Ph), 118.54 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.18 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.14 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 47.91 (2C,  $\text{CMe}_3$ ), 31.11 (6C,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -31.9.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3324(w), 3315(w), 3067(vw), 3024(vw), 2958(w), 2920(vw), 2897(vw), 2862(vw), 1586(w), 1567(w), 1476(vs), 1455(w), 1443(w), 1428(m), 1364(s), 1301(s), 1258(m), 1218(vw), 1187(vw), 1164(m), 1112(m), 1057(vw), 1036(w), 998(vw), 917(m), 894(m), 846(vw), 793(w), 758(m), 748(vs), 734(s), 712(vs), 699(vs), 687(m), 596(m), 567(m), 534(w), 505(vs), 481(s), 469(vs), 416(w), 402(w), 347(m), 289(vw), 246(vw), 230(vw), 218(vw).

*Darstellung von Lithiumsilylamiden*

Zu einer Lösung eines Aminosilans (10 mmol) in THF (20 ml) wird *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan) bei -78 °C getropft und das Gemisch für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur kann die hellgelbe Lösung für weitere Reaktionen genutzt werden.

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: äußerst luft- und hydrolyseempfindliche hellgelbe Lösungen  
gut löslich in THF, schwer löslich in Pentan

### 8.3 Synthese von Molybdänchloriden und -carboxylaten

#### *Molybdän(II)-acetat*<sup>[213]</sup>

Molybdänhexacarbonyl (20 g; 75,7 mmol) wird mit Eisessig (50 ml) und Essigsäureanhydrid (2 ml) für ca. 18 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis kein Molybdänhexacarbonyl mehr sublimiert. Während der Reaktion muss das Molybdänhexacarbonyl mehrfach in die Reaktionslösung zurückgeführt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird der Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen.

Ausbeute: 16,2 g; 60 % (bezüglich  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ )

Eigenschaften: gelbes Pulver, kaum löslich in THF und  $\text{Et}_2\text{O}$

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2941(vw), 1493(m), 1436(s), 1407(s), 1353(s), 1264(w), 1047(m), 1033(m), 938(m), 672(vs), 630(m), 580(m), 368(s), 336(vs), 228(m).

#### *Molybdän(II)-chlorid*<sup>[214]</sup>

Molybdän(II)-acetat (13 g, 30,4 mmol) wird mit Aluminium(III)-chlorid (17,01 g; 127,6 mmol) in Chlorbenzol (100 ml) für sechs Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend filtriert. Der Rückstand wird mit Chlorbenzol (ca. 5·5 ml) gewaschen, bis die Lösung kaum noch gelb erscheint. Anschließend wird der Rückstand mit Acetonitril (ca. 6·5 ml) extrahiert und der gelbbraune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10.14 g; 80 % (bezüglich  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ )

Eigenschaften: hellgelber Feststoff  
etwas löslich in THF

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 380(m), 293(vs), 256(s), 205(m).

### Molybdän(III)-chlorid·3THF<sup>[215]</sup>

Für diese Reaktion sind ein längliches Gefäß und ein guter Rührer zu empfehlen. Zu einer Suspension von Molybdän(V)-chlorid (10,59 g; 38,7 mmol) in Diethylether (200 ml) wird Zinngranulat (7,15 g; 60,2 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis sich die dunkelbraune Lösung vollständig hellgelb verfärbt hat. Dabei bildet sich die orangene, schwer Lösliche Verbindung  $[\text{MoCl}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ . Das Lösungsmittel wird vom Feststoff abdekantiert, THF (200 ml) hinzugegeben und für etwa 2 Tage gerührt. Es bildet sich ein hellroter Feststoff, der vom schwereren Zinngranulat abgetrennt und mit THF gewaschen wird.

Ausbeute: 13,77 g (85 % bzgl.  $\text{MoCl}_5$ )

Eigenschaften: hellrotes, wenig luft und hydrolyseempfindliches Pulver

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2981(w), 2904(w), 1458(w), 1448(w), 1341(w), 1295(vw), 1243(vw), 1177(w), 1038(w), 1009(s), 917(w), 847(vs), 685(w), 577(w), 399(w), 313(vs), 264(s).

## **8.4 Darstellung von Molybdänsilylamiden**

### **8.4.1 Umsetzungen von Molybdänchloriden mit Silylamiden des Typs $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph) (1-3)**

*Allgemeine Synthesevorschrift von 1 - 3:*

Zu einer Suspension vom Molybdän(III)-chlorid·3THF (3,3 mmol) bzw. Molybdän(II)-chlorid (5 mmol „ $\text{MoCl}_2$ “) in THF (20 ml) wird das Lithiumsilylamid (5 mmol) in THF (20 ml) langsam bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Es tritt rasch eine Farbänderung zu Dunkelgelbbraun ein. Nach 30 Minuten Rühren wird die Kühlung entfernt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Toluol (50 ml) versetzt und anschließend vom unlöslichen Feststoff abfiltriert und mit Toluol (3·5 ml) gewaschen. Letztlich wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Die Produkte fallen in konzentrierten Lösungen durch Überschichtung mit *n*-Heptan kristallin aus.

[Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>] (1)

Aus einer Toluollösung in die langsam *n*-Heptanlösung diffundiert kristallisiert [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (**1**) und aus einer Übersichtung einer Benzollösung mit *n*-Heptan kristallisiert [Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**1a**).

Ausbeute: 1,51 g; quantitativ (bezüglich [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>])

Eigenschaften: sehr luftempfindliche hellgelbe, fast farblose Kristalle  
leicht löslich in Toluol, THF, schwer löslich in Hexan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 6.79 – 6.74 (m, 12H, *m*-NPh), 6.68 – 6.64 (m, 6H, *p*-NPh), 6.62 – 6.59 (m, 12H, *o*-NPh), 0.70 (s+d, 18H, CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H,Si</sub> = 6,4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 146.59 (6C, *i*-NPh), 128.68 (12C, *m*-NPh), 125.16 (12C, *o*-NPh), 123.00 (6C, *p*-NPh), 3.52 (6C, CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>Si,C</sub> = 59.2 Hz).

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, inept): δ [ppm] = 39.2 (s+d, <sup>1</sup>J<sub>Si,C</sub> = 59.2 Hz).

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3050(w), 2960(w), 1602(m), 1586(s), 1496(s), 1477(s), 1384(w), 1288(m), 1246(s), 1224(s), 1176(m), 1074(m), 1026(s), 995(m), 918(s), 889(s), 825(vs), 790(vs), 750(vs), 729(vs), 691(vs), 603(s), 607(s), 464(s), 390(s), 217(vs).

[Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>]·2Tol (2)

Ausbeute: 2,42 g; quantitativ (bezüglich [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>])

Eigenschaften: sehr luftempfindliche hellgelbe, fast farblose Kristalle  
löslich in Toluol, THF, schwer löslich in Hexan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7.73 – 7.70 (m, 12H, *o*-Ph), 7.12 – 7.07 (m, 22H, *m*-Ph, *o,m,p*-Toluol), 7.01 – 6.94 (m, 24H, *o,m*-NPh), 6.77 – 6.73 (m, 6H, *p*-Ph), 6.68 – 6.63 (m, 6H, *p*-NPh), 2.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, Toluol).



$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 145.81 (6C, *i*-NPh), 137.49 (2C, *i*-Ph, Tol), 134.22 (*i*-Ph), 134.78 (12C, *o*-Ph), 130.20 (*p*-Ph), 129.14 (*o*-Ph, Tol), 128.93 (8C, *m*-Ph, Tol), 128.17 (8C, *m*-Ph), 127.72 (12C, *m*-NPh), 125.30 (4C, *p*-Ph, Tol), 119.13 (8C, *p*-NPh), 117.40 (8C, *o*-NPh), 21.05 (2C,  $\text{CH}_3$ , Tol).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 17.1.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3047(w), 2956(w), 2921(w), 2871(vw), 1600(m), 1587(m), 1496(s), 1478(s), 1427(m), 1377(w), 1285(m), 1260(m), 1216(m), 1179(w), 1107(s), 1075(m), 1028(m), 997(m), 917(s), 889(s), 804(s), 790(s), 730(vs), 692(vs), 647(s), 608(m), 680(m), 493(vs), 464(vs), 275(s), 249(s).

### $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**3**)

Durch langsame Diffusion von *n*-Heptan in eine Toluollösung kristallisiert zunächst  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4] \cdot \text{Tol}$  (**3a**). Nach mehreren Monaten sind die lösungsmittelfreien Kristalle von  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (**3**) entstanden.

Ausbeute: 1,68 g; quantitativ (bezüglich  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ )

Eigenschaften: luftempfindliche dunkelbraune Kristalle  
löslich in Toluol, Benzol, THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.76 – 6.57 (m, 40H, *o,m,p*  $\mu_2+\mu_4$ - $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 0.68 (s, 18H,  $\mu_2$ - $\text{SiMe}_2$ ), 0.08 (s, 18H,  $\mu_4$ - $\text{SiMe}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.57 (4C,  $\mu_2$ -*i*-NPh), 146.19 (4C,  $\mu_4$ -*i*-NPh), 129.16 (8C,  $\mu_4$ -*m*-NPh), 128.65 (8C,  $\mu_2$ -*m*-NPh), 125.14 (8C,  $\mu_2$ -*o*-NPh), 122.97 (4C,  $\mu_2$ -*p*-NPh), 118.55 (4C,  $\mu_4$ -*p*-NPh), 116.77 (8C,  $\mu_4$ -*o*-NPh), 3.49 (4C,  $\text{CH}_3$ ,  $\mu_2$ - $\text{SiMe}_2$ ), -1.77 (4C,  $\text{CH}_3$ ,  $\mu_4$ - $\text{SiMe}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , inept):  $\delta$  [ppm] = 39.2 ( $\mu_2$ -Si), -11.2 ( $\mu_4$ -Si).

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3039(w), 2960(w), 1599(m), 1586(s), 1496(m), 1476(s), 1383(m), 1287(m), 1219(m), 1074(m), 1027(m), 996(m), 913(s, br), 888(vs), 821(vs), 792(vs), 748(vs), 690(vs), 615(m), 508(s), 463(s), 390(s), 248(s).

#### 8.4.2 Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit Silylamiden des Typs {R<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> (R = Me, Ph) und {RSi(NPh)<sub>3</sub>}<sup>3-</sup> (R = Me, Ph, Mes) (4-10)

##### *Synthesevorschrift von 4:*

Zu einer Suspension von Molybdän(II)-acetat (1,21 g; 2,8 mmol) in THF (20 ml) wird bei -78 °C in eine Lösung von Li<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>} (5,6 mmol) in THF (20 ml) langsam zugetropft. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der über Nacht das Produkt ausfällt. Nach Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum und hinzufügen von Toluol (2·20 ml) wird vom Feststoff abfiltriert. In einer Übersichtung der Toluollösung mit *n*-Heptan lassen sich dunkelrote Kristalle herstellen.

##### *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Li(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (4)

Ausbeute: 1,10 g; 33 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>], kann durch weitere Extraktion des Filtrerrückstandes gesteigert werden)

Eigenschaften: luftempfindliche dunkelrote Kristalle  
wenig löslich in Toluol, löslich in THF, schwer löslich in Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 7.01 – 6.96 (m, 8H, *m*-NPh), 6.83 – 6.79 (m, 8H, *o*-NPh), 6.59 – 6.54 (m, 4H, *p*-NPh), 3.62 (THF), 2.59 (6H, CH<sub>3</sub>COO) 1.78 (THF), 0.35 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 182.70 (2C, COO), 149.13 (4C, *i*-NPh), 130.33 (8C, *m*-NPh), 119.11 (4C, *p*-NPh), 118.27 (8C, *o*-NPh), 69.05 (THF), 27.22 (THF), 26.65 (2C, CH<sub>3</sub>COO), 2.21 (4C, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>7</sup>Li-NMR (194 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 2.10.

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = -10.7.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3043(vw), 2963(w), 1585(s), 1497(m), 1479(m), 1421(m), 1288(m), 1257(m), 1179(w), 1027(m), 997(m), 889(s), 793(vs), 749(vs), 691(vs), 660(s), 616(m), 381(vs), 223(s)

*Synthesevorschrift von 5, 6 und 7:*

Zu einer Suspension von Molybdän(II)-acetat (2,6 mmol) in DME bzw. THF (20 ml) wird bei -50 °C eine Lösung von zwei äquivalenten Li<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>} (5,2 mmol) in DME bzw. THF (20 ml) langsam zugetropft. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der über Nacht ein Teil des Produktes ausfällt. Das Gemisch wird filtriert und die Lösung mit *n*-Heptan überschichtet.

[Li(DME)<sub>3</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]·<sup>2</sup>/<sub>3</sub>DME (5)

Ausbeute:                      wenige Kristalle

Eigenschaften:              rote Kristalle, wenig luftempfindlich  
                                     löslich in DME, THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

trans-[Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}] (6, 7)

Die Reaktion kann in DME und in THF durchgeführt werden. Aus DME kristallisiert die Verbindung *trans*-[Li(DME)<sub>3</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}] (**6**) und aus THF kristallisiert *trans*-[Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]. Durch Zugabe von Lithiumchlorid bildet sich *trans*-[Li<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>6</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}] (**7**).

Ausbeute:                      2,77 g (DME); 3,36 g (THF); 81 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften:              **6** ist extrem luftempfindlich, **7** ist wenig luftempfindlich  
                                     mäßig löslich in DME und THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 7.76 – 7.72 (m, 8H, *o*-Ph), 7.32 – 7.27 (m, 8H, *m*-Ph), 6.97 – 6.91 (m, 16H, *o,m*-NPh), 6.69 – 6.66 (m, 4H, *p*-Ph), 6.60 – 6.56 (m, 4H, *p*-NPh) 3.65 – 3.59 (THF), 2.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>COO), 1.76 (THF).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 182.71 (2C, COO), 148.68 (4C, *i*-NPh), 136.53 (8C, *o*-Ph), 131.41 (4C, *p*-Ph), 130.23 (8C, *m*-NPh), 129.44 (8C, *m*-Ph), 119.76 (4C, *p*-NPh), 119.13 (8C, *o*-NPh), 119.05 (4C, *i*-Ph), 69.05 (THF), 27.22 (THF), 24.06 (2C, CH<sub>3</sub>COO).

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 2.31.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 17.24.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2922(vw), 2853(vw), 1585(s), 1481(m), 1447(s), 1427(s), 1378(m), 1262(w), 1234(m), 1218(m), 1102(m), 1028(m), 910(m), 882(m), 819(s), 794(vs), 743(s), 696(vs), 678(vs), 642(m), 614(m), 533(s), 488(vs), 391(vs), 351(vs), 282(vs), 260(vs).

Raman:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1589(m), 1487(w), 1241(vs), 1215(w), 995(vw), 916(vw), 879(w), 839(vs), 782(vw), 684(vw), 647(m), 620(m), 495(vw), 419(m), 291(w), 211(w), 153(w).

#### *Synthesevorschrift von 8 - 10:*

Zu einer Suspension von Molybdän(II)-acetat (2,1 mmol) in DME bzw. THF (20 ml) wird bei -50 °C eine Lösung von  $\text{Li}_3\{\text{RSi}(\text{NPh})_3\}$  (R = Me, Ph, Mes) (2,8 mmol) in DME bzw. THF (20 ml) hinzugegeben. Beim Rühren über Nacht fällt ein Teil des Produktes aus, sodass der Feststoff abfiltriert und mit DME bzw. THF (2·5 ml) gewaschen wird. Durch langsame Diffusion von *n*-Heptan in die THF- bzw. DME-Lösung fällt das Produkt kristallin aus.

#### *trans-[Li(DME)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{MeSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPh)]<sub>2</sub>·2DME (8)*

Die Reaktion wird in DME bei -50 °C durchgeführt.

Ausbeute: 0,89 g; 24 % (bezüglich  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ )

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher dunkelroter Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in Toluol und Heptan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 7.05 – 7.00 (m, 8H, *m*-NPh), 6.99 – 6.95 (m, 4H, *m*-NHPh), 6.89 – 6.86 (m, 8H, *o*-NPh), 6.63 – 6.59 (m, 4H, *p*-NPh), 6.55 – 6.52 (m, 4H, *o*-NHPh), 6.52 – 6.48 (m, 2H, *p*-NHPh), 5.10 (s, 4H, NH), 4.35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , OAc), 3.62 (THF), 3.43 (s, DME), 3.27 (s, DME), 1.78 (THF), 0.52 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 147.67 (4C, *i*-NPh), 146.92 (2C, *i*-NHPPh), 129.60 (8C, *m*-NPh), 129.54 (4C, *m*-NHPPh), 118.67 (4C, *p*-NPh), 117.79 (8C, *o*-NPh), 117.19 (2C, *p*-NHPPh), 114.98 (4C, *o*-NHPPh), 72.81 (DME), 68.27 (THF), 58.95 (DME), 26.43 (THF), -2.77 (SiCH<sub>3</sub>). Fehlend: CH<sub>3</sub>COO.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF, inept):  $\delta$  [ppm] = -29.0.

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 1.97.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3312(vw), 2929(vw), 2885(vw), 2824(vw), 1580(vs), 1496(m), 1479(s), 1441(s), 1286(m), 1231(m), 1192(w), 1106(m), 1078(m), 1026(m), 996(w), 986(w), 915(s), 885(m), 866(m), 806(vs), 752(s), 720(m), 691(s), 668(s), 620(m), 570(w), 507(s), 410(vs), 354(vs), 317(vs), 281(vs), 238(s).

*trans*-[Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPPh)}<sub>2</sub>] $\cdot$ 2THF (**9**)

Ausbeute: 1,03 g; 34 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher dunkelroter Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in Toluol und Heptan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 7.82 – 7.79 (m, 8H, *o*-SiPh), 7.37 – 7.32 (m, 4H, *p*-SiPh), 7.31 – 7.27 (m, 8H, *m*-SiPh), 7.00 – 6.92 (m, 20H, *m*-NPh, *m*-NHPPh, *o*-NPh), 6.61 – 6.57 (m, 4H, *p*-NPh), 6.55 – 6.52 (m, 4H, *o*-NHPPh), 6.52 – 6.48 (m, 2H, *p*-NHPPh), 5.30 (s, 2H, NH), 4.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, OAc), 3.62 (THF), 1.78 (THF).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 149.40 (2C, *i*-NHPPh), 147.45 (4C, *i*-NPh), 135.64 (4C, *o*-Ph), 135.48 (2C, *i*-Ph), 130.81 (2C, *p*-Ph), 129.52 (8C, *m*-NPh), 129.19 (4C, *m*-NHPPh), 128.61 (4C, *m*-Ph), 118.96 (4C, *p*-NPh), 118.14 (8C, *o*-Ph), 117.20 (2C, *p*-NHPPh), 115.01 (4C, *o*-NHPPh), 68.27 (THF), 26.43 (THF), 14.46 (2C, CH<sub>3</sub>, OAc). Fehlend: COO.

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 2.04.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3365(vw), 2923(w), 2854(w), 1585(s), 1478(s), 1427(s), 1377(m), 1285(s), 1226(m), 1111(w), 1029(m), 996(m), 914(s), 887(s), 794(s), 741(s), 692(vs), 613(s), 580(m), 491(vs), 407(vs), 271(s).

*trans*-[Li(THF)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(MesSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPh))<sub>2</sub>] (**10**)

Ausbeute: 2,22 g; 61 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher dunkelroter Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in Toluol und Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF): δ [ppm] = 7.03 – 6.53 (m, 34H, *o*+*m*+*p*-NPh, *o*+*m*+*p*-NHPh, *m*-Mes-*H*), 5.17 (s, 2H, NH), 3.62 (THF), 2.57 (s, 6H, *p*-Mes-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 12H, *o*-Mes-CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6H, OAc), 1.78 (THF).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF): δ [ppm] = 148.15 (2C, *o*-Mes), 147.08 (4C, *i*-NPh), 146.47 (2C, *i*-NHPh), 141.08 (2C, *p*-Mes), 131.14 (2C, *m*-Mes), 130.62 (2C, *i*-Mes), 130.37 (4C, *m*-NHPh), 130.29 (8C, *m*-NPh), 127.88 (2C, *p*-NHPh), 126.41 (4C, *o*-NHPh), 119.54 (4C, *p*-NPh), 118.81 (8C, *o*-NPh), 69.05 (THF), 27.22 (THF), 25.00 (CH<sub>3</sub>COO), 24.68 (4C, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.92 (2C, *p*-CH<sub>3</sub>), Fehlend: COO.

<sup>7</sup>Li-NMR (194 MHz, THF): δ [ppm] = 2.21.

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF): δ [ppm] = -39.8.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3367(vw), 3040(vw), 2962(w), 2872(vw), 1599(s), 1497(m), 1476(m), 1448(m), 1378(m), 1322(w), 1279(s), 1234(s), 1179(w), 1153(vw), 1074(s), 997(vs), 945(m), 897(vs), 857(s), 800(vs), 750(vs), 691(vs), 625(s), 551(m), 456(vs), 339(vs).

#### 8.4.3 Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit Silylamiden des Typs {R<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SR')<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> (R = Me, Ph; R' = Me, Ph, <sup>t</sup>Bu) (**11-19**)

##### *Synthesevorschrift von 11 - 16:*

Zu einer Suspension von Molybdän(II)-acetat (2 mmol) in THF bzw. DME (20 ml) wird eine Lösung des Lithiumsilylamids Li<sub>2</sub>{R<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SR')<sub>2</sub>} (4 mmol) in THF bzw. DME (20 ml) bei -78 °C bzw. -50 °C hinzuge tropft. Es bildet sich zunächst eine dunkelgelbe Lösung, die sich später gelbbraun (**11-13**) oder dunkelrot (**14-16**) verfärbt. Der Feststoff wird abfiltriert mit THF bzw. DME (2·5 ml) gewaschen und das Filtrat mit *n*-Heptan überschichtet.

[Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (11)

Die Reaktion wird in THF durchgeführt.

Ausbeute: 1,16 g; 58 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: dunkelgelb-brauner luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF und Benzol, schwer löslich in Hexan und Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF): δ [ppm] = 7.26 – 7.22 (m, 4H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.99 – 6.94 (m, 4H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.66 – 6.63 (m, 4H, 5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.54 – 6.49 (m, 4H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 3.62 (THF), 2.27 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 1.78 (THF), 0.13 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF): δ [ppm] = 149.66 (4C, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134.39 (4C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.57 (4C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.94 (4C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.91 (4C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 115.10 (4C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 68.27 (THF), 26.43 (THF), 17.54 (4C, SCH<sub>3</sub>), 1.42 (4C, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF, inept): δ [ppm] = -7.3.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3046(vw), 2955(w), 2920(w), 2871(w), 1572(m), 1444(s, sh), 1434(s), 1327(w, sh), 1293(m), 1259(s), 1244(s, sh), 1154(w), 1120(w), 1041(s, sh), 1028(s), 959(m, sh), 890(s), 850(s, sh), 797(s), 744(vs), 723(vs), 695(s), 676(s), 621(m, sh), 572(m, sh), 540(m, sh), 441(vs), 374(vs), 273(vs), 223(vs).

EA: C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub> (857.03 g/mol, LM-frei): C 39.39 (ber. 44.85); H 4.10 (ber. 4.70); N 5.36 (ber. 6.54); S 14.01 (ber. 14.96) %.

[Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (12)

Die Reaktion wird in THF durchgeführt.

Ausbeute: 1,28 g; 45 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: dunkelgelb-brauner luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF und Benzol, schwer löslich in Hexan und Heptan

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 7.54 – 6.43 (m, 28H, *o,m,p*-SiPh, *o,m,p*-SPh, 3,4,5,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 3.62 (THF), 1.78 (THF).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 147.86 (4C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.98 (4C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.00 (4C, *m*-SiPh), 130.99 (4C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.07 (2C, *i*-SiPh), 128.97 (8C, *m*-SPh), 128.51 (4C, *p*-SPh), 127.93 (4C, *o*-SiPh), 126.66 (8C, *o*-SPh), 126.04 (4C, *i*-SPh), 125.58 (2C, *p*-SiPh), 124.73 (4C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) 119.09 (6C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.72 (6C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 67.21 (THF), 25.38 (THF).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (100 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = -32.1.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3047(vw), 2957(vw), 2925(vw), 2871(vw), 1575(m), 1477(m), 1453(s), 1428(s), 1377(w), 1329(w), 1283(m), 1262(m), 1208(w), 1157(w), 1106(m), 1047(m), 1025(m), 999(w), 964(w), 894(m), 793(s), 738(vs), 699(vs), 687(vs), 630(m), 617(m), 495(vs), 460(vs), 405(s), 353(s), 303(s), 259(m).

EA:  $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$  (1105.31 g/mol, LM-frei): C 50.56 (ber. 56.51); H 4.37 (ber. 4.38); N 4.53 (ber. 5.07); S 11.06 (ber. 11.60) %.

$[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2\}_2]\cdot\text{THF}$  (**13**)

Die Reaktion wird in THF durchgeführt.

Ausbeute: 1,50 g; 64 % (bezüglich  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ )

Eigenschaften: dunkelgelb-brauner luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF und Benzol, schwer löslich in Hexan und Heptan

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.79 – 7.74 (m, 8H, *m*-SiPh), 7.61 – 7.57 (m, 4H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.42 – 7.34 (m, 12H, *o*, *p*-SiPh), 7.04 – 6.99 (m, 4H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.91 – 6.86 (m, 4H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.66 – 6.62 (m, 4H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 2.36 (s, 12H, S- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 149.48 (2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 147.36 (*i*-SiPh), 135.04 (*m*-SiPh), 134.57 (6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.03 (4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129.57 (*p*-SiPh), 129.04 (*o*-SiPh), 124.34 (1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 120.03 (3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.26 (5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 18.63 (S- $\text{CH}_3$ ).



$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = -29.4.

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3045(vw), 2918(vw), 2865(vw), 1574(m), 1453(s), 1436(m), 1426(m), 1330(m), 1298(s), 1276(m), 1186(vw), 1156(w), 1106(m), 1064(w), 1024(w), 997(vw), 944(m), 899(m), 881(m), 808(s), 763(s), 739(vs), 698(vs), 674(m), 639(s), 541(w), 513(s), 487(vs), 450(s), 420(m), 382(m), 350(m), 323(m), 280(m), 235(m).

UV-Vis:  $\lambda$  (nm) = 305(vs), 388(vw).

EA:  $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$  (1353.60 g/mol, LM-frei): C 51.49 (ber. 63.89); H 4.14 (ber. 4.17); N 3.19 (ber. 4.14); S 8.94 (ber. 9.47) %.

*cis*-[ $\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$  (**14**)

Die Reaktion kann in DME bei -50 °C und in THF bei -78 °C durchgeführt werden. Aus DME kristallisiert *cis*-[ $\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$  (**14**) und aus THF kristallisiert *cis*-[ $\text{Mo}_2\{\text{OAc}\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-SPh})_2\}_2]$ ·4THF (**14a**).

Ausbeute: 1,79 g; 73 % (bezüglich [ $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ ])

Eigenschaften: dunkelgelb-brauner luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
etwas löslich in DME und THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.35 – 7.31 (m, 4H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.18 – 7.02 (m, 24H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ , *o+m+p*-SPh), 6.76 – 6.73 (m, 4H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.61 – 6.56 (m, 4H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 4.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , OAc), 0.16 (s, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 151.46 (4C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.17 (4C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.79 (4C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129.87 (4C, *i*-SPh), 129.57 (8C, *m*-SPh), 127.11 (4C, *p*-SPh), 125.79 (8C, *o*-SPh), 119.58 (4C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.88 (4C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.67 (4C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), -2.14 (4C,  $\text{SiCH}_3$ ). Fehlend:  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $\text{d}^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -8.3.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3050(vw), 2963(w), 2875(vw), 1573(s), 1477(w), 1433(s), 1338(w), 1257(w), 1217(m), 1158(vw), 1121(vw), 1047(m), 1025(m), 890(m, sh), 831(s), 800(s, sh), 788(s, sh), 741(s), 725(s), 688(s), 665(s), 619(m), 385(vs), 341(vs), 267(vs), 251(vs), 232(vs), 209(vs).

EA: C<sub>56</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub> (1223.37 g/mol): C 50.47 (ber. 54.98); H 4.61 (ber. 4.54); N 4.33 (ber. 4.45); S 10.17 (ber. 10.48) %.

*cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (**15**)

Die Reaktion wird in DME bei -50 °C durchgeführt.

Ausbeute: 2,56 g; 87 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: dunkelgelbbrauner luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
etwas löslich in DME, schwer löslich in Hexan und Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 7.52 – 6.91 (m, 40H, *o,m,p* Si-Ph, *o,m,p*-S-Ph), 6.88 – 6.84 (m, 4H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.76 – 6.73 (m, 4H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.73 – 6.69 (m, 4H, 5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.61 – 6.57 (m, 4H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 5.69 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, OAc).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 149.73 (4C, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 138.96 (4C, *i*-SPh), 138.85 (4C, *i*-SiPh), 138.34 (4C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.87 (8C, *m*-SiPh), 132.85 (4C, *p*-SiPh), 132.58 (4C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.93 (4C, *p*-SPh), 130.83 (8C, *m*-SPh), 129.79 (8C, *o*-SiPh), 128.53 (8C, *o*-SPh), 120.95 (4C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.58 (4C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.46 (4C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 15.25 (2C, CH<sub>3</sub>, OAc),  
Fehlend: COO.

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = -32.1.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3060(vw), 3044(vw), 2987(vw), 2919(vw), 2875(vw), 2814(vw), 1569(s), 1475(s), 1433(s), 1304(m), 1268(m), 1201(w), 1155(w), 1101(s), 1062(w), 1025(m), 999(w), 919(m), 889(w), 844(m), 798(m), 776(vs), 738(vs), 709(s), 702(s), 687(vs), 667(s), 630(s), 616(s), 559(w), 540(m), 520(s), 507(vs), 479(vs), 460(s), 443(vs), 403(s), 385(s), 351(m), 331(m), 303(vs), 262(s), 213(s).

EA: C<sub>76</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub> (1471.65 g·mol<sup>-1</sup>) C 60.60 (ber. 62.03), H 4.59 (ber. 4.25), N 3.58 (ber. 3.81), S 9.27 (ber. 8.72) %.

*trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-*S*<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (**16**)

Die Reaktion wird in THF durchgeführt.

Ausbeute: 2,52 g; 82 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: dunkelgelb-brauner luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sup>8</sup>): δ [ppm] = 7.78 – 7.74 (m, 8H, *m*-Si-Ph), 7.44 – 7.35 (m, 16H, *o,p*-SiPh, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.03 – 6.99 (m, 4H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.95 – 6.90 (m, 4H, 5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.64 – 6.59 (m, 4H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>. OAc), 1.34 (s, 36H, CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sup>8</sup>): δ [ppm] = 151.30 (4C, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 140.78 (4C, *i*-SiPh), 136.01 (8C; *m*-SiPh), 135.51 (4C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.05 (4C, *p*-SiPh), 132.03 (4C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.01 (8C, *o*-SiPh), 120.44 (4C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 119.93 (4C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.85 (4C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 49.09(4C, C, <sup>t</sup>Bu), 32.33(12C, CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu), 15.26 (2C, CH<sub>3</sub>, OAc), Fehlend: COO.

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF-d<sup>8</sup>): δ [ppm] = -30.0.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3047(vw), 2957(w), 2922(w), 2859(vw), 1570(m), 1478(m), 1447(s), 1428(s), 1364(m), 1299(m), 1261(m), 1216(w), 1157(m), 896(m), 791(s), 741(vs), 699(vs), 620(m), 491(vs), 435(vs), 399(vs), 351(s), 283(s), 267(s), 245(s).

EA: C<sub>68</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub> (1391.69 g/mol): C 51.08 (ber. 58.69); H 5.25 (ber. 5.65); N 3.40 (ber. 4.03); S 8.47 (ber. 9.22) %.

*cis-[Mo<sub>2</sub>{OAc}/{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>{SPh}]-3THF (17)*

Eine Reaktionslösung von **14** zum Sieden erhitzt, filtriert, mit *n*-Heptan überschichtet und anschließend bei -25 °C gelagert.

Ausbeute: 0,89 g; 30 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher dunkelroter Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF): δ [ppm] = 7.35 – 7.32 (m, 4H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.19 – 6.67 (m, 33H, 3,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H, *o,m,p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SPh, *o,m,p*-SPh), 6.61 – 6.57 (m, 4H), 4.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, OAc), 3.62 (THF), 1.78 (THF), 0.16 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF): δ [ppm] = 138.16 (4C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.79 (4C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.88 (4C, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SPh), 129.57 (8C, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SPh), 129.19 (2C, *m*-SPh), 127.76 (1C, *p*-SPh), 127.12 (4C, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SPh), 126.45 (2C, *o*-SPh), 125.79 (8C, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SPh), 119.59 (4C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.88 (4C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 115.67 (4C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 68.27 (THF), 26.44 (THF), 14.46 (1C, CH<sub>3</sub>COO), 1.42 (4C, SiCH<sub>3</sub>). Fehlend: COO, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *i*-SPh

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF): δ [ppm] = -8.3.

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3049(vw), 2955(w), 2925(w), 2871(w), 1572(m), 1475(w), 1445(s), 1436(s, sh), 1328(w), 1261(m), 1215(m), 1156(w), 1120(w), 1063(m), 1043(m), 1024(m), 895(s), 827(s), 805(vs), 774(s), 745(vs), 688(vs), 615(s), 529(s), 507(s), 430(s), 387(vs), 332(vs), 266(vs), 219(s).

*[Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)]<sub>2</sub>{Ph}<sub>2</sub>]-2THF (18)*

Eine filtrierte Reaktionslösung von **14** wird über einen Zeitraum von 4 Monaten gelagert. Die Farbe ändert sich zu rot und es entstehen rote Kristalle.

Ausbeute: 1,19 g; 48 % (bezüglich [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>])

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher dunkelroter Feststoff  
Löslich in THF, schwer löslich in Hexan und Heptan

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.36 – 6.57 (m, 36H, *o,m,p*-Ph, 3,4,5,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 0.79 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 150.40 (2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.10 (*i*-SPh), 130.73 (6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.81 (4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.51 (*m*-SPh), 128.12 (*o*-SPh), 126.05 (*p*-SPh), 116.82 (3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.81 (1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.61 (5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.82 ( $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (125 MHz, THF- $\text{d}^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -10.2.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052(vw), 2963(vw), 1574(w), 1547(w), 1475(w), 1453(s), 1431(m), 1260(m), 1211(s), 1059(s), 1023(s), 941(w), 893(s), 865(m), 849(s), 803(vs), 770(s), 737(s), 747(s), 718(s), 683(vs), 608(m), 629(s), 458(s), 446(s), 407(s), 333(vs), 281(s), 261(s), 212(s).

#### $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$ (**19**)

Eine filtrierte Reaktionslösung von **16** in THF wird mit *n*-Heptan überschichtet. Nach mehreren Tagen wird die Lösung verworfen und der Feststoff mit Aceton gewaschen. Bis auf wenige Kristalle von **19** lösen sich alle Komponenten auf.

Ausbeute:                      wenige Kristalle

Eigenschaften:              luftbeständige dunkelrote Kristalle  
                                     schwer löslich in THF, Aceton, Hexan und Heptan

## **8.5 Untersuchungen von Aminosilan- und Silylamidoderivaten des 2-Mercaptoanilins**

### **8.5.1 Synthese des thiolat- und amidofunktionalisierten Diamidosulfins (**20**)**

#### $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2$

Zu 2-Mercaptoanilin (10 g; 8,55 ml; 79,88 mmol) wird Natriumhydroxid (3,51 g; 87,87 mmol) in Wasser (10 ml) gegeben und bei 0 °C tropfenweise Wasserstoffperoxid (33 %; 9,88 ml; 95,85 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wird für zwei Stunden gerührt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt.<sup>[130]</sup>

Ausbeute: 13,09 g; 66 % (bezüglich 2-Mercaptoanilin)

Eigenschaften: gelber Feststoff

löslich in Dichlormethan und Chloroform, schwer löslich in *n*-Hexan

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.18 – 7.12 (m, 4H, 4,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.71 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.59 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 4.23 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.59 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.80 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.57 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.77 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.24 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.22 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3375(w), 3298(w), 3062(vw), 2963(w), 1610(m), 1583(m), 1472(m), 1445(m), 1300(m), 1259(s), 1247(m), 1156(w), 1085(s), 1017(vs), 967(w), 863(w), 849(w), 796(vs), 743(vs), 690(s), 667(s), 553(s), 540(s), 470(s), 456(s), 382(s), 304(s), 261(s).

$[\text{Li}_{16}\{\text{THF}\}_{12}[\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]_4] \cdot 4\text{THF}$  (**20**)

$(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2$  (1,91 g; 7,69 mmol) wird in THF (20 ml) gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit *n*-BuLi (2,5 M in Hexan; 6,15 ml; 15,38 mmol) versetzt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für vier Stunden gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit THF (2·5 ml) gewaschen, das Filtrat mit *n*-Hexan (100 ml) versetzt und für einen Tag bei  $-25^\circ\text{C}$  gelagert. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert, mit *n*-Hexan (3·5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle von **20** lassen sich aus der THF/*n*-Hexanlösung erhalten.

Ausbeute: 4,41 g; 63 % (bezüglich  $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2$ )

Eigenschaften: hellroter Feststoff, sehr luft- und hydrolyseempfindlich

löslich in THF, schwer löslich in *n*-Hexan

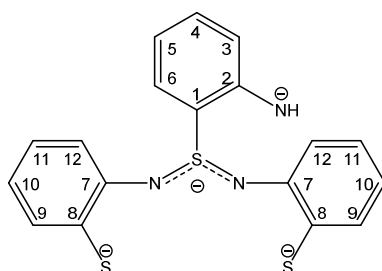


Abbildung 77: Strukturformel des Anions von **20** zur Interpretation der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.59 – 7.54 (m, 4H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.49 – 7.43 (m, 4H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.08 – 7.00 (m, 16H, 9,11- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.89 – 6.81 (m, 4H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.81 – 6.73 (m, 4H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.68 – 6.62 (m, 8H, 12- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.44 – 6.37 (m, 8H, 10- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 5.02 (s, 4H, NH), 3.62 (THF), 1.78 (THF).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 155.05 (8C, 7- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 152.26 (4C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 151.12 (4C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.88 (4C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.37 (8C, 9- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 132.00 (8C, 11- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.75 (4C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.11 (8C, 8- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 120.51 (4C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.71 (4C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.26 (8C, 12- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.48 (8C, 10- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 68.27 (THF), 26.43 (THF).

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF):  $\delta$  [ppm] = 4.08, 3.86, 3.14, 2.80, 1.49.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3344(w), 3253(w), 3045(w), 2976(w), 2873(w), 1582(w), 1569(w), 1546(w), 1468(m), 1442(w), 1272(w), 1232(w), 1148(vw), 1107(w), 1051(m), 1029(m), 910(m), 850(w), 806(m), 736(vs), 720(s), 677(s), 515(s), 408(s), 371(vs), 348(vs), 264(vs).

### 8.5.2 Synthese von Triphenylphosphankupfer(I)-2-aminobenzothiolaten (21-23)

Kupfer(I)-chlorid (4,62 g; 46,7 mmol) wird mit Triphenylphosphan (18,38 g; 70,0 mmol; 1,5 Äq.) in Toluol (150 ml) für 30 Minuten gekocht und zu einem Gemisch aus 2-Mercaptoanilin (5 ml; 5,85 g; 46,7 mmol), Triethylamin (13 ml; 9,45 g; 93,4 mmol; 2 Äq.) und Toluol (150 ml) gegeben. Diese Mischung wird für 12 Stunden gekocht und warm filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingengt und es bilden sich hellgelbe Kristalle. Durch Umkristallisation in THF entsteht  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$  (**21**), aus Toluol kristallisiert  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_3(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{Tol}$  (**22**) und aus Benzol kristallisiert  $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_4(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**23**). Die Produkte lassen sich durch Versetzen mit *n*-Hexan ausfällen und durch eine Übersichtung einer konzentrierten Lösung mit *n*-Heptan lassen sich Einkristalle der Verbindungen herstellen.

Ausbeute: 24,94 g (THF); 21,97 g (Toluol); 16,44 g (Benzol);  
75 % (bezüglich CuCl)

Eigenschaften: farblose bis hellgelber Feststoffe  
löslich in warmen Toluol, Benzol und THF, schwer löslich in Hexan

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.49 – 7.42 (m, 1H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.42 – 7.36 (m, 14H, *m*-PhP), 6.97 – 6.91 (m, 21H, *o,p*-PhP), 6.69 – 6.64 (m, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.28 – 6.22 (m, 1H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.18 – 6.13 (m, 1H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 3.89 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.61 (1C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.53 (1C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.35 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 66.3$  Hz), 133.97 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 17.0$  Hz, *o*-PhP), 128.74 (*p*-PhP), 128.28 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8.1$  Hz, *m*-PhP), 125.27 (1C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.01 (1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.25 (5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.89 (3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -4.2.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3405(vw), 3052(w), 1595(m), 1494(w), 1471(m), 1433(s), 1311(vw), 1286(w), 1182(w), 1154(w), 1094(m), 1077(m), 1025(m), 997(w), 923(vw), 847(vw), 804(vw), 740(vs), 693(vs), 675(s), 618(w), 539(w), 513(s), 504(vs), 465(m), 445(m), 427(m), 406(m), 427(m), 380(m), 347(m), 305(m), 255(m), 236(m).

### 8.5.3 Synthese von difunktionellen Aminosilanen mit 2-(Triphenylzinn)-thioanilingruppen (24, 25)

Zur Synthese von 2-(Triphenylzinnthio)anilin wird Triphenylzinnhydroxid (22,0 g; 60 mmol) und 2-Mercaptoanilin (6,4 ml; 7,5 g; 60 mmol) in einem Toluol/Ethanol (2:1)-Gemisch (300 ml) für sechs Stunden gekocht und anschließend die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert, filtriert, mit Hexan (3·10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.<sup>[216]</sup>

#### $\text{Ph}_3\text{Sn-2-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

Ausbeute: 20,20 g; 71 % (bezüglich  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$ )

Eigenschaften: farbloser Feststoff  
löslich in Toluol und Chloroform, schwer löslich in Hexan

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.58 – 7.43 (m, 6H, *m*-Ph), 7.41 – 7.38 (m, 1H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.10 – 7.04 (m, 9H, *o+p*-Ph), 6.77 – 6.73 (m, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.33 – 6.29 (m, 1H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.15 – 6.11 (m, 1H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 3.70 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).



$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.73 (1C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.12 (1C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.75 (1C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.64 (6C, *m*-Ph), 129.44 (3C, *p*-Ph), 128.64 (6C, *o*-Ph), 118.08 (1C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.96 (1C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.33 (1C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (186 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -65.4.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3462(w), 3364(w), 3065(vw), 1604(m), 1478(m), 1445(w), 1429(m), 1333(w), 1306(m), 1252(w), 1158(w), 1073(m), 1020(w), 996(w), 933(vw), 744(m), 728(s), 696(vs), 672(m), 660(m), 540(w), 440(vs), 375(s), 343(s), 267(vs), 256(vs), 225(s), 206(s).

#### *Synthesevorschrift von 24 und 25:*

Zu einer Lösung von 2-(Triphenylzinanthio)anilin (39,0 mmol) und Triethylamin (58,5 mmol, 50% ÜS) in Toluol (300 ml) wird das Dichlorsilan (19,5 mmol) hinzuge tropft. Das Gemisch wird anschließend für 16 Stunden gekocht und anschließend vom farblosen Feststoff abfiltriert. Nach Waschen des Rückstands mit Toluol (3·20 ml) wird das Gemisch im Vakuum stark eingengt und mit Diethylether (100 ml) versetzt. Bei -25 °C bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mit Diethylether (3·5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Einkristalle bilden sich durch Übersichtung einer Toluollösung des Produktes mit Diethylether.

#### *Me<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (24)*

Ausbeute: 34,47 g; 88 % (bezüglich  $\text{Ph}_3\text{Sn-2-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )

Eigenschaften: farbloser Feststoff, wenig luft und hydrolyseempfindlich  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Diethylether und Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.49 – 7.44 (m, 12H, *m*-Ph), 7.43 – 7.41 (m, 2H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 7.08 – 7.06 (m, 18H, *o,p*-Ph), 6.93 – 6.91 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.75 – 6.71 (m, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.31 – 6.27 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 5.49 (s, 2H, NH), -0.02 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.78 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.72 (6C, *i*-Ph), 137.15 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.63 (12C, *m*-Ph), 129.58 (6C, *p*-Ph), 129.43 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.78 (12C, *o*-Ph), 118.20 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.95 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.88 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), -2.23 (6C,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -10.3.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (186 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -66.0.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3343(w), 3315(w), 3062(vw), 2921(w), 2854(w), 1583(w), 1567(w), 1476(m), 1446(m), 1428(m), 1371(m), 1333(vw), 1298(m), 1257(m), 1189(vw), 1158(vw), 1125(vw), 1072(m), 1052(w), 1032(w), 1021(w), 996(m), 919(m), 894(m), 830(m), 798(m), 753(m), 743(m), 727(vs), 694(vs), 661(m), 556(w), 513(m), 443(vs), 409(m), 344(s), 315(w), 261(vs), 225(s).

EA: C: 59,16 % (ber. 59,78 %), H: 4,58 % (ber. 4,62 %), N: 2,76 % (ber. 2,79 %), S: 6,11 % (ber. 6,38 %).

MS:  $m/z$  [u] = 873.3 ( $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{NS}_2\text{Sn}_2^+$ ), 826.3 ( $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{NSSn}_2^+$ ), 398.1 ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{SSn}^+$ ), 351.1 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Sn}^+$ ), 287.5 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SSi}^+$ ).

*Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Tol (25)*

Ausbeute: 29,51 g; 62 % (bezüglich  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -2- $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )

Eigenschaften: farbloser Feststoff, wenig luft und hydrolyseempfindlich  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Diethylether und Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.66 – 7.63 (m, 4H, *m*-PhSi), 7.47 – 7.44 (m, 12H, *m*-PhSn), 7.42 – 7.38 (m, 2H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 7.38 – 7.34 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 7.07 – 6.98 (m, 24H, *o,p*-PhSi, *o,p*-PhSn), 6.51 – 6.47 (m, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.42 (s, 2H, NH), 6.21 – 6.16 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.25 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.57 (6C, *i*-PhSn), 137.06 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.65 (12C, *m*-PhSn), 136.63 (2C, *i*-PhSi), 134.69 (4C, *m*-PhSi), 129.55 (6C, *p*-PhSn), 129.43 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.77 (12C, *o*-PhSn), 128.22 (4C, *o*-PhSi), 128.13 (2C, *p*-PhSi), 118.72 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.06 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.10 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -30.8.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (186 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -60.6.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3332(w), 3315(w), 3066(w), 3048(w), 3021(vw), 2868(vw), 1583(m), 1569(w), 1477(s), 1448(w), 1428(s), 1374(m), 1333(vw), 1301(s), 1261(m), 1190(w), 1158(w), 1114(m), 1074(m), 1052(w), 1032(m), 1021(w), 996(m), 929(m), 906(m), 786(w), 753(m), 727(vs), 711(s), 695(vs), 676(m), 661(m), 618(vw), 597(m), 559(w), 531(w), 500(s), 467(m), 441(s), 396(w), 350(s), 294(vw), 266(vs), 228(s), 210(s).

EA: C: 65,92 % (ber. 63,85 %), H: 4,78 % (ber. 4,47 %), N: 2,30 % (ber. 2,48 %).

#### 8.5.4 Synthese von cyclischen Aminosilanen (26-29)

2-Mercaptoanilin bzw. *o*-Phenylendiamin (100 mmol) wird mit Triethylamin (200 mmol) in Toluol (300 ml) gelöst und das Dichlorsilan (100 mmol) hinzugetropft. Das Gemisch wird für 14 Stunden gekocht, anschließend filtriert und mit Toluol (3·15 ml) gewaschen. Das Filtrat wird stark eingeeengt und das Produkt mit *n*-Pentan ausgefällt, filtriert, mit *n*-Pentan (3·5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.<sup>[153]</sup>

**29** löst sich lediglich in warmen Toluol und wird daher vom Filtrerrückstand über mehrere Stunden extrahiert.

Einkristalle lassen sich von **26** und **27** aus einer konzentrierten Toluollösung mit *n*-Hexan bei -25 °C herstellen. **28** kristallisiert aus einer Übersättigung einer Toluollösung mit *n*-Heptan und **29** kristallisiert aus einer warmen Toluollösung beim Abkühlen auf Raumtemperatur.

##### *Me*<sub>2</sub>Si(*NHC*<sub>6</sub>*H*<sub>4</sub>-2-*S*) (26)

Ausbeute: 18,13 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser, luft und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in kaltem Hexan und Pentan

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.31 – 7.26 (m, 1H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -*H*), 6.87 – 6.82 (m, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -*H*), 6.59 – 6.53 (m, 1H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3$ -*H*), 6.36 – 6.31 (m, 1H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3$ -*H*), 2.89 (s, 1H, NH), 0.16 (s+d,  $^2J_{\text{Si,H}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.63 (1C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.92 (1C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.84 (1C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.31 (1C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.31 (1C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 112.28 (1C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.17 (2C,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  -NMR (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , inept):  $\delta$  [ppm] = 27.9.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3469(vw), 3370(m), 3057(vw), 3010(vw), 2963(vw), 1067(w), 1576(m), 1474(m), 1449(m), 1392(vw), 1358(m), 1292(m), 1268(m), 1247(m), 1224(m), 1148(w), 1117(w), 1092(w), 1061(m), 1027(m), 955(w), 918(vw), 879(s), 825(s), 788(vs), 744(vs), 718(vs), 689(m), 673(s), 581(w), 548(w), 470(vs), 434(s), 355(s), 334(s), 301(m), 241(vs).

*Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S) (27)*

Ausbeute: 30,54 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser, mäßig luft und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Hexan und Pentan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.61 – 7.57 (m, 4H, *m*-Ph), 7.34 – 7.30 (m, 1H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 7.14 – 7.08 (m, 6H, *o*+*p*-Ph), 6.92 – 6.88 (m, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.65 – 6.59 (m, 1H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.45 – 6.41 (m, 1H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 3.49 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.14 (1C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.25 (4C, *m*-Ph), 133.67 (2C, *i*-Ph), 130.58 (2C, *p*-Ph), 127.93 (4C, *o*-Ph), 127.50 (1C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.20 (1C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 123.81 (1C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.90 (1C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 112.81 (3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{29}\text{Si}$  -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.2.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3393(w), 3370(w), 3066(vw), 3047(vw), 3011(vw), 1580(m), 1473(m), 1452(s), 1426(m), 1386(vw), 1357(s), 1292(m), 1262(m), 1226(m), 1183(vw), 1153(vw), 1114(s), 1105(s), 1059(m), 1027(m), 996(w), 917(w), 879(s), 810(m), 746(m), 735(vs), 715(s), 692(vs), 680(s), 619(w), 595(vs), 561(vw), 524(vs), 484(vs), 470(vs), 430(s), 420(s), 348(m), 279(m), 252(vw), 229(m), 219(m).

*Me<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NH)·¼Tol (28)*

Ausbeute: 15,61 g; 95 % (bezüglich Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)

Eigenschaften: farbloser, luft und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in Toluol und THF, schwer löslich in Hexan und Pentan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 6.76 – 6.73 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.47 – 6.45 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 2.83 (s, 2H, NH), 0.02 (s+d, <sup>2</sup>J<sub>Si,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 138.60 (2C, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.57 (2C, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 110.38 (2C, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.51 (s+d, <sup>1</sup>J<sub>Si,C</sub> = 62.9 Hz, 2C, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si -NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, inept): δ [ppm] = 9.4.

IR:  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3394(m), 3043(vw), 2961(vw), 1590(m), 1492(s), 1462(w), 1390(m), 1340(vw), 1260(s), 1248(s), 1210(sh, m), 1157(w), 1095(m), 1020(m), 974(w), 873(s), 839(s), 784(vs), 729(vs), 694(m), 671(s), 575(m), 482(s), 465(sh, s), 444(s), 409(s), 380(m), 346(s), 261(s), 217(m).

*Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NH) (29)*

Ausbeute: 28,42 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser, mäßig luft und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in warmen Toluol und THF, schwer löslich in Hexan und Pentan

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7.53 – 7.47 (m, 4H, *m*-Ph), 7.18 – 7.10 (m, 6H, *o,p*-Ph), 6.82 – 6.76 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.54 – 6.49 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 3.23 (s, 2H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 138.09 (2C, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.12 (4C, *m*-Ph), 134.31 (2C, *i*-Ph), 130.28 (2C, *p*-Ph), 127.74 (2C, *o*-Ph), 118.07 (2C, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 110.85 (2C, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>29</sup>Si -NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -12.4.

IR:  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3340(m), 3429(m), 3046(vw), 3021(vw), 1595(w), 1586(w), 1491(s), 1464(w), 1427(m), 1383(s), 1308(vw), 1252(s), 1241(s), 1205(w), 1182(w), 1156(w), 1117(s), 1106(m), 1065(w), 1022(m), 997(w), 899(w), 855(s), 830(m), 740(s), 730(s), 715(m), 698(vs), 686(m), 620(vw), 597(m), 580(vw), 522(s), 492(vs), 476(s), 461(s), 449(s), 436(vs), 415(vs), 390(s), 321(m), 254(m), 227(s).

### 8.5.5 Untersuchungen von cyclischen Aminosilanen des Typs R<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-X) (R = Me, Ph; X = S, NH) gegenüber *n*-Butyllithium (30-32)

Die Synthesen von **30** und **31** lassen sich in THF bei -78 °C und in DME bei -50 °C durchführen. Die Reaktion von **28** mit *n*-Butyllithium in THF führt zu **32**, in DME entsteht [Li(DME)<sub>3</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH)}].

Ein cyclisches Aminosilan (**26-28**) (10 mmol) wird in THF bzw. DME (40 ml) gelöst und *n*-Butyllithium (10 mmol) wird bei tiefer Temperatur hinzugetropft. Es entsteht eine hellgelbe Lösung. Die THF-Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand getrocknet. Während der Reaktion in DME fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit DME (2·5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. **32** kristallisiert, wenn die Synthese in DME durchgeführt und der abfiltrierte Feststoff mit THF versetzt wird.

#### [Li<sub>2</sub>(THF)<sub>6</sub>(Me<sub>2</sub>SiNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>] (**30**)

Ausbeute: 4,04 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in Hexan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 7.04 – 7.01 (m, 2H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.41 – 6.39 (m, 4H, 4+5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.08 – 6.03 (m, 2H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 3.62 (THF), 1.78 (THF), 0.67 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 151.96 (2C, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.52 (2C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.06 (2C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.48 (2C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 115.79 (2C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 114.77 (2C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 69.07 (THF), 27.23 (THF), 12.33 (4C, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si -NMR (100 MHz, THF-d<sup>8</sup>, inept):  $\delta$  [ppm] = -14.0.

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.39.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3054(vw), 2974(w), 2874(w), 1575(w), 1563(w), 1464(m), 1441(w), 1373(w), 1293(m), 1277(m), 1254(m), 1233(m), 1120(w), 1040(s), 939(s), 900(vs), 862(m), 839(m), 794(vs), 741(vs), 707(m), 676(m), 650(m), 619(w), 580(w), 501(m, sh), 465(m, sh), 443(m, sh), 399(s, sh), 366(vs), 349(vs), 269(m), 234(s).

$[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Ph}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**31**)

Ausbeute: 5,28 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF, schwer löslich in DME und Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $d^8$ , Reaktion aus DME):  $\delta$  [ppm] = 7.76 – 7.72 (m, 6H, *m*-Ph), 7.31 – 7.14 (m, 14H, *o,p*-Ph, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.54 – 6.50 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.18 – 6.14 (m, 4H, 4,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 3.45 (DME), 3.28 (DME).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ , Synthese in DME):  $\delta$  [ppm] = 146.13 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.07 (8C, *m*-Ph), 132.77 (4C, *i*-Ph), 128.71 (4C, *p*-Ph), 127.24 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.03 (8C, *o*-Ph), 119.18 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.28 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.86 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 113.73 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 71.76 (DME), 57.88 (DME).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $d^8$ , Synthese in DME):  $\delta$  [ppm] = -37.3.

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF- $d^8$ , Synthese in DME):  $\delta$  [ppm] = 2.39.

IR (Rückstand aus DME):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3066(vw), 3034(vw), 3008(vw), 2936(vw), 2840(vw), 1628(vw), 1565(m), 1459(s), 1427(m), 1362(vw), 1298(m), 1288(m), 1278(m), 1247(m), 1187(w), 1157(vw), 1117(m), 1089(s), 1065(vs), 1037(m), 1024(m), 924(s), 861(vs), 743(s), 721(m), 699(vs), 672(m), 648(m), 576(vw), 565(w), 536(w), 509(vs), 477(m), 445(m), 407(s), 385(m), 367(m, sh), 335(vs), 254(m), 238(s).

$[Li_2(THF)_3\{Me_2SiNC_6H_4-2-N\}_2SiMe_2]_2$  (32)

Ausbeute: 2,04 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser, äußerst luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF und DME, schwer löslich in Hexan und Heptan

$^1H$ -NMR (500 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.07 – 6.96 (m, 2H, 3- $C_6H_3-H$ ), 6.26 – 6.20 (m, 2H, 5- $C_6H_3-H$ ), 6.19 – 6.14 (m, 2H, 6- $C_6H_3-H$ ), 5.91 – 5.83 (m, 2H, 4- $C_6H_3-H$ ), 3.63 (THF), 1.78 (THF), 1.38 – 1.28 (Hexan), 0.93 – 0.85 (Hexan), 0.45 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.41 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.45 (1C, 1-CN), 141.74 (1C, 2-CN), 118.64 (2C, 5- $C_6H_3$ ), 115.39 (2C, 4- $C_6H_3$ ), 112.98 (2C, 3- $C_6H_3$ ), 111.09 (2C, 6- $C_6H_3$ ), 68.14 (THF), 32.40 (Hexan), 26.26 (THF), 23.39 (Hexan), 14.33 (Hexan), 5.65 (4C, {SiCH<sub>3</sub>}<sub>2</sub>), 4.72 (2C, SiCH<sub>3</sub>).

$^{29}Si$  -NMR (100 MHz, THF- $d^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -4.0 (SiMe<sub>2</sub>), -11.8 ({SiMe<sub>2</sub>})<sub>2</sub>).

$^7Li$ -NMR (194 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.90.

IR (in Nujol-Verreibung):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3043(vw), 2974(vw), 2953(vw), 2874(vw), 1575(w), 1559(w), 1469(m), 1441(vs), 1388(w), 1367(m), 1340(w), 1285(m), 1259(s), 1196(vs), 1108(s), 1038(s), 976(vs), 911(vs), 843(s), 801(s), 770(s), 730(s), 681(s), 622(m), 596(m), 475(s), 452(m), 317(m).

**8.5.6 Synthese des thiolatfunktionalisierten Aminosilans und von thiolat- und amidofunktionalisierten Silylamiden des Typs  $Li_4\{R_2Si(NC_6H_4-2-X)_2\}$  (R = Me, Ph; X = S, NH) (33-42)**

*Synthese der thiolatfunktionalisierten Silylamide 33 und 34:*

Ein cyclisches Aminosilan (**26** bzw. **27**) (33 mmol) und 2-Mercaptoanilin (3,54 ml; 4,14 g; 33 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst und bei -78 °C *n*-Butyllithium (52,8 ml; 2,5 M in Hexan; 132 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für vier Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt getrocknet.

Durch eine Behandlung von **33** mit schliffetthaltigem Diethylether (Kurt Obermeier GmbH & Co. KG, Korasilon-Paste, hochviskos) und anschließender Umkristallisation aus THF und



Überschichtung mit *n*-Heptan lassen sich Einkristallen von  $[\text{Li}_{12}\{\text{THF}\}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}_2]\cdot\frac{1}{2}\text{THF}\cdot\text{Hep}$  (**33a**) herstellen.

$[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**33**)

Ausbeute: 10,21 g; quantitativ

Eigenschaften: hellgelber äußerst luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
leicht löslich in THF, DME, Diethylether, wenig löslich in Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.15 – 7.10 (m, 2H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.51 – 6.46 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.41 – 6.36 (m, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 5.89 – 5.83 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 3.62 (THF), 1.77 (THF), 0.20 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 159.97 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.09 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 123.44 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 121.17 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 119.15 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 111.93 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 69.09 (THF), 27.22 (THF), 5.19 (2C,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz, THF- $\text{d}^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -15.6.

$^7\text{Li}$ -NMR (155 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.00.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058(vw), 2974(w), 2875(w), 1616(vw), 1560(w), 1474(w), 1444(m), 1420(w), 1373(vw), 1294(w), 1260(m), 1229(m), 1153(vw), 1115(w), 1045(s), 1035(s), 972(w), 913(s), 896(s), 831(m), 801(m), 745(s), 723(m), 677(m), 601(m), 542(m, sh), 471(s, sh), 423(vs, sh), 394(vs, sh), 334(vs), 269(vs, sh), 226(vs), 214(vs).

$[\text{Li}_4(\text{THF})_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]$  (**34**)

Ausbeute: 12,26 g; quantitativ

Eigenschaften: hellgelber äußerst luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
leicht löslich in THF, DME, Diethylether, wenig löslich in Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.98 – 7.88 (m, 4H, *m*-Ph), 7.12 – 7.01 (m, 8H, *o,p*-Ph, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.56 – 6.47 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.14 – 6.09 (m, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 5.84 – 5.80 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 3.64 (THF), 1.78 (THF).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 161.20 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.92 (4C, *m*-Ph), 135.85 (2C, *i*-Ph), 134.44 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.55 (4C, *o*-Ph), 126.33 (2C, *p*-Ph), 122.41 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 120.98 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.03 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 112.05 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 68.23 (THF), 26.26 (THF).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = -33.5.

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.73.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3039(vw), 2974(w), 2874(w), 1561(w), 1473(w), 1444(m), 1422(m), 1374(vw), 1291(m, sh), 1261(m), 1230(m), 1193(w, sh), 1154(vw), 1114(w, sh), 1099(w), 1043(s), 1035(s), 933(m, sh), 913(s), 895(m, sh), 837(w), 741(m), 723(m), 699(m), 678(m), 666(m), 597(m), 561(m), 501(vs), 445(vs, sh), 422(vs, sh), 391(vs, sh), 352(vs), 314(vs, sh), 288(vs, sh), 274(vs, sh), 211(vs, sh).

#### $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}]\cdot\text{THF}$ (35)

Das cyclische Aminosilan **26** (15,23 g; 84 mmol) wird zusammen mit 2-Mercaptoanilin (10,52 g; 9,0 ml; 84 mmol) in THF (80 ml) gelöst und bei -78 °C *n*-Butyllithium (67,2 ml; 2,5 M in Hexan; 168 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert, mit THF (3·10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,44 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
wenig löslich in THF, schwer löslich in Ether, Toluol und Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.20 – 7.17 (m, 2H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.41 – 6.37 (m, 4H, 3,4- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 6.22 – 6.18 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3$ -H), 4.64 (s, 2H, NH), 3.62 (THF), 1.78 (THF), 0.23 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.47 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.65 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 120.17 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.26 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.39 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 112.61 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 68.27 (THF), 26.43 (THF), 0.70 (2C,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $\text{d}^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -15.8.

$^7\text{Li}$ -NMR (155 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.56.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3344(w), 3254(w), 3235(w), 3046(vw), 2960(w), 2873(w), 1580(w), 1570(w), 1549(w), 1470(m), 1442(m), 1373(vw), 1300(vw), 1259(m), 1233(vw), 1217(vw), 1179(vw), 1148(vw), 1107(w, sh), 1071(m, sh), 1050(s), 1030(s), 910(s), 898(s, sh), 851(m), 804(s), 735(vs), 720(s), 678(s), 665(m), 563(w), 544(m), 517(s), 444(m, sh), 407(s, sh), 372(vs), 349(vs), 324(s, sh), 265(vs).

$[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-}S)(\text{Py})_3](\mathbf{36}, \mathbf{36a})$

**35** (1,45 g; 3,71 mmol) wird in THF (30 ml) suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  wird Zirkonium(IV)-chlorid (0,87 g; 3,71 mmol) langsam hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch Toluol (30 ml) ersetzt. Der verbleibende Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol gewaschen (3·5 ml). Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Pyridin (20 ml) gelöst und die orangene Lösung filtriert. Durch Zugabe von *n*-Hexan bilden sich orangene (**36**) und gelbe (**36a**) Einkristalle.

Ausbeute: 1,62 g; 84 % (bezüglich  $\text{ZrCl}_4$ )

Eigenschaften: orangener luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF und Pyridin schwer löslich in Heptan und Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.68 – 8.52 (m, *o*-Py), 7.74 – 7.65 (m, *p*-Py), 7.34 – 7.24 (m, *m*-Py), 7.09 – 7.06 (m, 21H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.79 – 6.75 (m, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.60 – 6.57 (m, 1H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.50 – 6.45 (m, 1H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 5.51 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 150.95 (*o*-Py), 148.57 (1C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.92 (*p*-Py), 127.60 (1C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.45 (1C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.57 (*m*-Py), 118.10 (1C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.14 (1C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 113.15 (1C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3309(vw), 3054(vw), 1633(w), 1603(m), 1582(w), 1537(w), 1483(m), 1472(w), 1437(m), 1432(vw), 1298(vw), 1267(vw), 1253(vw), 1219(w), 1148(w), 1118(w), 1067(m), 1040(w), 1007(w), 991(w), 932(vw), 875(vw), 858(vw), 747(s), 728(m), 699(vs), 682(s), 623(m), 605(m), 575(m, sh), 564(m, sh), 503(m, sh), 435(s, sh), 428(s), 406(s), 365(s), 351(s), 313(s), 297(s), 277(vs), 253(vs).

#### *Synthese der makrocyclischen Aminosilanen 37 und 38:*

Die makrocyclischen Aminosilane lassen sich auf zwei Wegen herstellen:

- 35** (6 mmol) wird in THF (25 ml) suspendiert und Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan (3 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  hinzuge tropft. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und Toluol (25 ml) hinzugegeben. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol (3·5 ml) gewaschen. Die Lösung wird abschließend bis zur Trockene eingengt.
- 2-Mercaptoanilin (10,32 g; 8,82 ml; 82,4 mmol) wird zu einer Natriumhydroxidlösung (3,30 g; 82,4 mmol) in Wasser (50 ml) gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Gemisch wird bei ca.  $75\text{ }^\circ\text{C}$  langsam Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan (41,22 ml) hinzuge tropft und das Gemisch anschließend für vier Stunden bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Wasser abdekantiert, erneut Wasser (50 ml) hinzugegeben und die Lösung kurz auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Dieser Schritt wird fünfmal wiederholt und abschließend das Produkt im Vakuum getrocknet. Das ethylenverbrückte Produkt wird mit einem Gemisch aus Chloroform/Hexan (15/100 ml) umkristallisiert und filtriert. Der Rückstand wird mit Hexan (3·10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.<sup>[168]</sup>

Dieses Amin (15 mmol) wird in THF (60 ml) gelöst und gleichzeitig langsam mit dem Dichlorsilan (15 mmol) in THF (60 ml) in eine kochende Lösung von Diisopropylethylamin (45 mmol, 45 % ÜS) in THF (100 ml) getropft. Nach vollständiger Zugabe aller Komponenten wird das Gemisch für 12 Stunden gekocht und der Feststoff abfiltriert und mit THF (3·10 ml) gewaschen. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt, Toluol (50 ml) hinzugegeben und das Gemisch erneut filtriert, mit Toluol (3·10 ml) gewaschen und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

*Me<sub>2</sub>Si[(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] (37)*

Ausbeute: 1,15 g; 60 % (nach Methode a) bezüglich **35**)

Eigenschaften: gelbes luft- und hydrolyseempfindliches Öl  
löslich in Toluol und THF, etwas löslich in Hexan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7.48 – 7.44 (m, 2H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.22 – 7.19 (m, 2H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.00 – 6.97 (m, 2H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.56 – 6.53 (m, 2H, 5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 5.37 (s, 2H, NH), 3.74 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.21 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 148.44 (2C, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.60 (2C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.84 (2C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 120.05 (2C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.94 (2C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 115.66 (2C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 43.64 (1C, CH<sub>2</sub>), -1.95 (2C, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si -NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, inept): δ [ppm] = -10.1.

IR:  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334(w, sh), 3315(w), 3061(vw), 3023(vw), 2962(w), 2913(vw), 1586(m), 1567(m), 1476(vs), 1446(s), 1374(m), 1301(s), 1258(vs), 1224(w), 1191(w), 1160(w), 1122(w, sh), 1096(m, sh), 1082(m), 1055(m), 1033(s), 917(s), 899(vs), 829(s), 796(vs), 745(vs), 729(vs), 694(m), 662(m), 589(w), 555(m), 523(m), 456(m), 444(s), 418(m), 401(m), 336(m), 300(s), 280(m), 254(m).

*Me<sub>2</sub>Si[(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] (38)*

Ausbeute: 4,04 g; 81 % (nach Methode b) bezüglich **35**)

Eigenschaften: rotorangenes luft- und hydrolyseempfindliches Öl  
löslich in Toluol und THF, etwas löslich in Hexan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7.36 – 7.33 (m, 2H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.21 – 7.17 (m, 2H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.04 – 7.00 (m, 2H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.56 – 6.51 (m, 2H, 5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 3.83 (s, 2H, NH), 2.69 – 2.66 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 0.25 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.70 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.55 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.39 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 119.44 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.90 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 115.40 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 35.55 (2C,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), -1.83 ( $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -10.2.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3464(vw, sh), 3317(w), 3062(vw), 3021(vw), 2962(vw), 1605(m), 1587(m), 1568(m), 1477(vs), 1447(m), 1409(w), 1373(m), 1301(s), 1258(vs), 1220(vw), 1198(w), 1158(w), 1034(s), 1023(m, sh), 917(s), 900(s), 831(s), 796(vs), 745(vs), 731(vs), 694(m), 660(m), 566(m), 536(m), 464(s), 447(s), 300(s), 253(s), 215(s).

$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{PhSi}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2)]$  (39)

**33** (2,40 g; 3,88 mmol) wird in THF (20 ml) gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit Phenyltrichlorsilan (0,62 ml; 0,82 g; 3,88 mmol) versetzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Toluol (20 ml) hinzugegeben. Der Feststoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,71 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser, sehr luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
löslich in THF und Pyridin, mäßig löslich in Toluol, schwer löslich in Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.75 – 7.72 (m, 2H, *m*-Ph), 7.01 – 6.96 (m, 3H, *o,p*-Ph), 6.95 – 6.93 (m, 2H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.56 – 6.51 (m, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.41 – 6.38 (m, 2H, 3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 6.27 – 6.22 (m, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-H}$ ), 3.62 (THF), 1.77 (THF), 0.43 (m, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.24 (m, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 153.15 (1C, *i*-Ph), 147.76 (2C, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.25 (2C, 6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.94 (1C, *p*-Ph), 126.78 (2C, *m*-Ph), 126.10 (2C, 1- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.82 (2C, *o*-Ph), 122.88 (2C, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.35 (2C, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 112.51 (2C, 3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 68.28 (THF), 26.43 (THF), 2.55 (1C,  $\text{SiCH}_3$ ), -1.01 (1C,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $\text{d}^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -8.4 ( $\text{SiMe}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (100 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = -10.3 ( $\text{SiMe}_2$ ), -65.0 ( $\text{SiPh}$ ).

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.57.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052(vw), 2960(w), 2876(vw), 1576(w), 1480(m), 1460(m), 1429(w), 1372(w), 1305(m), 1280(m), 259(m), 1227(m), 1120(m), 1063(s, sh), 1035(vs), 951(s), 900(s), 839(s), 796(vs), 741(vs), 717(s), 696(vs), 680(s, sh), 651(m), 597(m), 540(m, sh), 486(s), 464(s), 343(s), 385(vs), 331(s), 258(s).

#### *Synthese der amidofunktionalisierten Silylamide (40, 41)*

Ein cyclisches Aminosilan (**28** bzw. **29**) (32 mmol) und *o*-Phenylendiamin (3,46 g; 32 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst und bei -78 °C *n*-Butyllithium (51,2 ml; 2,5 M in Hexan; 128 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für vier Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit THF (3·5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})_2\}]\cdot\text{THF}$ (**40**)

Ausbeute: 11,78 g; quantitativ

Eigenschaften: farbloser, extremst luft- und hydrolyseempfindlicher, pyrophorer Feststoff  
sehr wenig löslich in THF, schwer löslich in Hexan

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.57 – 5.65 (m, 6H, 3,4,5,6- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.09 (s, 2H, NH), 3.67 (THF), 1.83 (THF), 0.20 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.86.

IR (Nujol-Verreibung):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3043(m), 2981(w), 1584(w), 1562(w), 1545(m), 1492(w, sh), 1478(m), 1451(m), 1427(vw), 1401(vw), 1335(vw), 1295(vw, sh), 1272(m, sh), 1240(vs), 1219(vs), 1189(m), 1148(w), 1108(vw), 1092(m), 1077(w), 1046(s), 1026(m), 975(w), 921(m,sh), 897(s), 879(s), 859(m), 824(w), 784(m, sh), 759(s), 723(s), 672(m), 658(w), 597(m), 558(w), 505(m), 465(m,sh), 452(m), 402(m, sh).

$[Li_4\{Ph_2Si(NC_6H_4-2-NH)_2\}]\cdot THF$  (**41**)

Ausbeute: 15,76 g; quantitativ

Eigenschaften: gelber, extremst luft- und hydrolyseempfindlicher, pyrophorer Feststoff  
wenig löslich in THF, schwer löslich in Hexan

IR (Nujol-Verreibung):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059(vw, sh), 3039(vw), 1592(vw), 1548(w), 1427(w), 1402(vw), 1334(vw), 1261(w), 1238(w), 1211(vs), 1184(w), 1143(vw), 1099(m), 1078(m, sh), 1044(m), 1030(m), 914(vw, sh), 883(m), 869(m), 855(m, sh), 816(vw, sh), 800(w), 735(w), 725(w), 703(m), 686(w, sh), 618(w), 585(vw), 529(m), 468(w, sh), 446(w), 395(w), 328(w, sh), 310(m).

$[Li_4(NHC_6H_4-2-NH)_2(Py)_4]$  (**42**)

Eine Umkristallisation von **40** und **41** (5 mmol) mit Pyridin und anschließender Überschichtung mit *n*-Heptan führt zu gelborangenen, nadelförmigen Kristallen von **42**.

Ausbeute: 1,14 g; 41 % (bezüglich **40**)

Eigenschaften: gelborangener äußerst luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
gut löslich in Pyridin und THF, schlecht löslich in Heptan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 8.57 – 8.49 (m, 2H, *o*-Py), 7.69 – 7.62 (m, 1H, *p*-Py), 7.28 – 7.22 (m, 2H, *m*-Py), 6.05 – 5.85 (m, 4H, *o,m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 2.23 (s, 2H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 150.80 (*o*-Py), 149.36 (2C, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.26 (*p*-Py), 124.32 (*m*-Py), 114.06 (2C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 113.71 (2C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>7</sup>Li-NMR (194 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  [ppm] = 1.67.

IR:  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3080(vw), 3052(vw), 3036(w), 3012(vw), 2983(vw), 1594(m), 1572(w), 1556(w), 1476(m), 1439(s), 1357(w), 1340(w), 1279(w), 1236(s), 1213(m), 1173(s), 1151(s), 1139(m), 1076(m), 1069(m), 1032(s), 1005(m), 943(w), 886(w), 866(w), 852(s), 751(m), 717(s), 697(vs), 656(s), 639(s), 623(s), 596(s), 566(s), 493(s), 456(vs), 411(vs), 369(vs), 307(vs).



### 8.5.7 Umsetzungen von thiolatfunktionalisierten Silylamiden mit Zinn(IV)- und Zirkonium(IV)-chlorid (43-47)

#### *Synthese der Zinn(IV)-komplexe mit thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden 43 - 44:*

Das thiolatfunktionalisierte Silylamid **33** bzw. **34** (5 mmol) wird in THF (40 ml) gelöst in bei -78 °C tropfenweise langsam und vorsichtig mit Zinn(IV)-chlorid (0,58 ml; 1,30 g; 5 mmol) versetzt. Es bildet sich zunächst ein farbloser Feststoff, der im Laufe der Synthese umgesetzt wird. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht entsteht eine klare gelbe Lösung, von der das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und gegen Toluol (50 ml) getauscht wird. Die Lösung wird warm (ca. 50 °C) filtriert, der Rückstand mit Toluol (3-5 ml) gewaschen und das Lösungsmittel erneut im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Einkristalle von **43** und **44** entstehen durch Überschichtung einer Lösung in THF mit *n*-Heptan.

#### $[Sn_2(Me_2Si(NC_6H_4-2-S)_2)_2]$ (**43**)

Ausbeute: 4,00 g; 95 % (bezüglich  $SnCl_4$ )

Eigenschaften: gelber luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
gut löslich in THF, mäßig löslich in Toluol, schlecht löslich in Heptan

$^1H$ -NMR (500 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.44 – 7.39 (m, 2H, 6- $C_6H_3$ -H), 6.89 – 6.84 (m, 2H, 4- $C_6H_3$ -H), 6.83 – 6.80 (m, 2H, 3- $C_6H_3$ -H), 6.66 – 6.62 (m, 2H, 5- $C_6H_3$ -H), 0.56 (s, 6H,  $SiCH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 143.62 (2C, 2- $C_6H_4$ ), 135.03 (2C, 6- $C_6H_4$ ), 130.14 (2C, 4- $C_6H_4$ ), 126.78 (2C, 1- $C_6H_4$ ), 119.63 (2C, 5- $C_6H_4$ ), 116.78 (2C, 3- $C_6H_4$ ), -0.51 (2C,  $SiCH_3$ ).

$^{29}Si$ -NMR (100 MHz, THF- $d^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -13.6.

$^{119}Sn$ -NMR (186 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = -83.0.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3056(vw), 2962(w), 1578(vw), 1495(vw), 1458(m), 1434(w), 1307(m), 1258(s), 1200(m), 1158(vw), 1088(s), 1057(s), 1033(s, sh), 1017(s), 952(m), 938(m), 877(m), 859(m), 835(m, sh), 793(vs), 745(s), 729(s), 706(m), 687(m), 631(m), 604(m), 544(m), 517(m), 464(m), 448(m), 418(m, sh), 387(s), 369(s), 320(s), 283(s), 233(s).

$[Sn_2[Ph_2Si(NC_6H_4-2-S)_2]_2] \cdot 2THF$  (**44**)

Ausbeute: 5,68 g; 92 % (bezüglich  $SnCl_4$ )

Eigenschaften: gelber luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
gut löslich in THF, mäßig löslich in Toluol, schlecht löslich in Heptan

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.21 – 6.11 (m, 18H, *o,m,p*-Ph, 3,4,5,6- $C_6H_3$ -H)

$^{13}C$ -NMR (125 MHz, THF- $d^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 135.56 (4C, *m*-Ph), 135.94 (2C, 6- $C_6H_4$ ), 132.00 (2C, *i*-Ph), 129.93 (2C, 4- $C_6H_4$ ), 129.05 (4C, *o*-Ph), 128.78 (2C, *p*-Ph), 126.88 (2C, 1- $C_6H_4$ ), 119.48 (2C, 5- $C_6H_4$ ), 117.32 (2C, 3- $C_6H_4$ ), Fehlend: 2- $C_6H_4$ .

$^{119}Sn$ -NMR (186 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -89.3.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3046(vw), 2962(w), 2877(vw), 1573(w), 1494(vw), 1451(s), 1428(m), 1386(vw), 1306(m), 1262(m), 1242(m), 1214(w, sh), 1189(w, sh), 1156(vw), 1108(m), 1059(m, sh), 1032(s), 957(m), 933(m, sh), 916(m), 886(m), 859(m, sh), 801(m), 776(m), 739(s), 696(vs), 682(s, sh), 637(m), 603(m), 586(m), 551(m), 522(s), 499(vs, sh), 487(vs), 465(s), 440(s), 374(s), 284(s), 232(vs), 205(s).

$[Li(THF)_4][Sn_2[Ph_2Si(NC_6H_4-2-S)_2]_2O[Li(THF)_2]] \cdot 2THF$  (**45**)

**45** entsteht durch Feuchtigkeitzutritt einer Lösung von **44** und gelbe Einkristalle bilden durch Überschichtung einer THF-Lösung mit *n*-Heptan.

Ausbeute: 0,98 g; 12 % (bezüglich **44**)

Eigenschaften: gelber luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff  
gut löslich in THF, mäßig löslich in Toluol, schlecht löslich in Heptan

IR:  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3049(vw), 2975(w), 2872(vw), 1581(w), 1567(w), 1474(s), 1446(m), 1428(m), 1370(w), 1297(m), 1262(m), 1244(w, sh), 1187(vw), 1157(vw), 1114(m), 1065(m, sh), 1053(m, sh), 1033(m), 997(w), 916(m, sh), 893(s), 849(m, sh), 741(vs), 700(vs), 678(s), 656(m), 636(m), 621(m), 595(m), 558(m, sh), 524(s, sh), 504(vs), 488(vs), 439(s), 368(s), 329(s), 286(s), 268(s), 222(vs).

*Synthese der Zirkonium(IV)-komplexe 46 und 47 mit thiolatfunktionalisierten Silylamido-liganden:*

Das thiolatfunktionalisierte Silylamid **33** bzw. **34** (3 mmol) wird in THF (25 ml) gelöst und bei -78 °C wird vorsichtig Zirkonium(IV)-chlorid (0,70 g; 3 mmol) hinzugegeben. Es entsteht eine orangegelbe Lösung, die langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und durch Toluol (25 ml) ersetzt. Das Gemisch wird filtriert, der Rückstand mit Toluol (3·5 ml) gewaschen und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Anschließend wird das Produkt in Pyridin (20 ml) gelöst und erneut im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

Einkristalle entstehen durch Überschichtung einer Pyridinlösung von **46** bzw. **47** mit *n*-Heptan.

$[Zr(Me_2Si(NC_6H_4-2-S)_2)\{Py\}_3]$  (**46**)

Ausbeute: 1,66 g; 88 % (bezüglich  $ZrCl_4$ )

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher orangener Feststoff  
löslich in Pyridin, THF und Toluol, schwer löslich in Hexan

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.55 – 8.43 (m, 12H, *o*-Py), 7.94 – 7.91 (m, 2H, 6- $C_6H_3$ -H), 7.12 – 7.08 (m, 2H, 4- $C_6H_3$ -H), 6.94 – 6.91 (m, 8H, *p*-Py, 5- $C_6H_3$ -H), 6.79 – 6.77 (m, 2H, 3- $C_6H_3$ -H), 6.62 – 6.53 (m, 12H, *m*-Py), 0.39 (s, 6H,  $SiCH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.93 (2C, 2- $C_6H_4$ ), 149.80 (*o*-Py), 139.87 (2C, 6- $C_6H_4$ ), 135.46 (*p*-Py), 130.00 (2C, 4- $C_6H_4$ ), 123.63 (2C, 1- $C_6H_4$ ), 123.32 (*m*-Py), 118.80 (2C, 5- $C_6H_4$ ), 114.73 (2C, 3- $C_6H_4$ ), 0.16 (2C,  $SiCH_3$ ).

$^{29}Si$  -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -4.2.

IR:  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3052(vw), 2953(vw), 1595(m), 1581(w), 1482(w), 1471(w), 1456(m), 1438(s), 1293(m), 1246(m), 1216(m), 1149(w), 1123(w), 1096(w), 1066(m), 1032(m), 1004(m), 991(m), 959(m, sh), 941(m), 903(m), 884(m, sh), 838(m), 782(m), 745(s), 725(vs), 699(s), 621(m), 603(m), 420(s), 405(s), 381(s), 337(s), 272(s), 217(s).

[Zr(Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>){Py}<sub>3</sub>].Py (47)

Ausbeute: 2,49 g; 91 % (bezüglich ZrCl<sub>4</sub>)

Eigenschaften: luft- und hydrolyseempfindlicher gelborangener Feststoff  
löslich in Pyridin, THF und Toluol, schwer löslich in Hexan

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8.42 – 8.26 (m, 8H, *o*-Py), 7.92 – 7.89 (m, 2H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 7.54 – 7.49 (m, 4H, *m*-Ph), 7.11 – 6.96 (m, 8H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H, *o,p*-Ph), 6.92 – 6.78 (m, 6H, *p*-Py, 5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H), 6.62 – 6.49 (m, 10H, *m*-Py, 3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-H).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 156.53 (2C, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 149.73 (*o*-Py), 139.33 (2C, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.52 (4C, *m*-Ph), 135.35 (*p*-Py), 135.24 (2C, *i*-Ph), 130.56 (2C, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126.94 (*p*-Ph), 124.04 (*o*-Ph), 123.64 (2C, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123.19 (*m*-Py), 118.81 (2C, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.32 (2C, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

IR:  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3044(w), 2993(vw), 1597(w), 1565(w), 1485(w), 1457(m), 1441(m), 1430(m), 1292(m), 1256(w), 1219(w), 1152(vw), 1107(m), 1068(m), 1035(m), 1006(m), 963(m), 945(m), 794(m), 745(s), 725(m), 700(vs), 633(m), 620(m, sh), 509(s), 495(s), 446(s), 420(s), 383(m), 353(s), 275(s), 247(s, sh), 220(m).

## 8.6 Untersuchung der katalytischen Aktivität von Molybdänsilylamiden gegenüber Isocyanaten (48-49)

(PhNCO)<sub>3</sub>.Tol (48)

[Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (**1**) (65 mg; 0,07 mol) werden in Toluol (20 ml) gelöst und mit Phenylisocyanat (10 ml; 11,0 g; 92,3 mmol) unter Rühren versetzt. Das Gemisch wird über Nacht stehen gelassen und die entstandenen Kristalle abfiltriert, mit Toluol (2·10 ml) und Pentan (2·5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,09 g; 81 % (bezüglich PhNCO)

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff, nicht luft- oder hydrolyseempfindlich  
gut löslich in Chloroform, schlecht löslich in Toluol und Pentan

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.53 – 7.38 (m, 15H,  $\text{PhNCO}$ )<sub>3</sub>), 7.26 – 7.14 (m, 5H,  $H\text{-PhCH}_3$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{PhCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.66 (3C, CO), 137.85 (1C,  $i\text{-PhCH}_3$ ), 133.61 (3C,  $i\text{-PhN}$ ), 129.33 (9C,  $p,m\text{-PhN}$ ), 129.02 (2C,  $o\text{-PhCH}_3$ ), 128.40 (6C,  $o\text{-PhN}$ ), 128.21 (2C,  $m\text{-PhCH}_3$ ), 125.28 (1C,  $p\text{-PhCH}_3$ ), 21.44 (1C,  $\text{CH}_3$ ).

IR:  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3067(vw), 1704(vs), 1596(w), 1492(m), 1456(w), 1395(vs), 1293(w), 1223(m), 1178(w), 1159(vw), 1075(m), 1030(w), 920(w), 836(w), 815(w), 755(vs), 733(s), 691(vs), 619(w), 589(vs), 509(m), 468(m), 448(w), 290(s), 245(s).

$\text{Me}_2\text{Si}\{N(\text{Ph})C(O)N(\text{Ph})C(NPh)O\}$  (**49**)

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$  (0,54 g; 2,2 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und Phenylisocyanat (0,9 ml; 0,99 g; 8,3 mmol, 25% Überschuss) wird hinzugegeben und das Gemisch für 12 Stunden gerührt. Durch Zugabe von Hexan (20 ml) bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mit Hexan (2-5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Einkristalle entstehen durch langsame Diffusion von  $n$ -Heptan in eine THF-Lösung von **49**.

Ausbeute: 0,85 g; quantitativ

Eigenschaften: wenig luftempfindlicher farbloser Feststoff  
gut löslich in THF, schlecht löslich in Toluol, Hexan und Heptan

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.56 – 6.79 (m, 15H, arom.), 0.49 (s,  $^2J_{\text{H,Si}}$  = 7.46 Hz, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta$  [ppm] = 153.28 (1C, C=O), 146.58 (1C, C=N.), 138.31 (arom.), 137.25 (arom.), 130.06 (arom.), 129.49 (arom.), 129.43 (arom.), 128.93 (arom.), 128.73 (arom.), 128.37 (arom.), 127.87 (arom.), 127.86 (arom.), 123.45 (arom.), 122.34 (arom.), 120.20 (arom.), -1.83 (s+d,  $^1J_{\text{C,Si}}$  = 71.1 Hz,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (100 MHz,  $\text{THF-d}^8$ , inept):  $\delta$  [ppm] = -8,5 (s+d,  $^1J_{\text{Si,C}}$  = 71.0 Hz).

IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3311(w), 3184(vw), 3055(vw), 2963(vw), 1694(m), 1675(w), 1650(m), 1590(m), 1528(s), 1497(s), 1439(s), 1364(m), 1329(m), 1318(m), 1287(m), 1260(s), 1224(s), 1184(s), 1184(m), 1110(w), 1089(w), 1072(m), 1054(w), 1028(w), 983(w), 930(w), 898(w), 848(w), 806(m), 751(vs), 712(m), 692(vs), 666(m), 632(w), 610(w), 582(w), 565(s), 507(s), 477(w), 451(w), 426(w), 407(w), 384(w), 369(w), 351(m), 307(w), 286(w), 269(w), 251(w), 229(w).



## 9. Literaturverzeichnis

- [1] J. E. Reynolds, *J. Chem. Soc., Trans.* **1889**, 55, 474.
- [2] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 498.
- [3] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.
- [4] H. Bürger, U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1963**, 94, 761.
- [5] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatshefte für Chemie* **1963**, 94, 1007.
- [6] M. F. Lappert, A. Protchenko, P. Power, A. Seeber, *Metal amide chemistry*.
- [7] P. Liebing, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2015**.
- [8] C. A. P. Goodwin, K. C. Joslin, S. J. Lockyer, A. Formanuk, G. A. Morris, F. Ortu, I. J. Vitorica-Yrezabal, D. P. Mills, *Organometallics* **2014**, 34, 2314.
- [9] Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Polyhedron* **2005**, 24, 1739.
- [10] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1429.
- [11] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3785.
- [12] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1996**, 3, 1189.
- [13] S. N. König, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4585.
- [14] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [15] M. A. Putzer, J. Magull, H. Goesmann, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1401.
- [16] M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2100.
- [17] A. J. Lewis, U. J. Williams, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7326.
- [18] X. Yu, S.-J. Chen, X. Wang, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, 28, 4269.
- [19] C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010.
- [20] A. Grafov, S. Vuorinen, T. Repo, M. Kemell, M. Nieger, M. Leskelä, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3797.
- [21] D. M. Smith, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 1074.
- [22] W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14574.
- [23] M. Veith, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 227.
- [24] M. Veith, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 7.



- [25] M. Veith, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1.
- [26] D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 343.
- [27] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 119.
- [28] S. D. Cosham, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772-773, 27.
- [29] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2198.
- [30] S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9709.
- [31] D. Yang, J. Guo, H. Wu, Y. Ding, W. Zheng, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2187.
- [32] C. Pi, L. Wan, Y. Gu, H. Wu, C. Wang, W. Zheng, L. Weng, Z. Chen, X. Yang, L. Wu, *Organometallics* **2009**, 28, 5281.
- [33] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7.
- [34] M. Veith, K. C. Kumara Swamy, V. Huch, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 103, 25.
- [35] A. Mane, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 136.
- [36] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2625.
- [37] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2506.
- [38] A. Mane, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2009**.
- [39] M. Veith, M. Zimmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1471.
- [40] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 273.
- [41] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 347.
- [42] S. Hermann, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2013**.
- [43] V. Passarelli, F. Benetollo, P. Zanella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1714.
- [44] B.-D. Lechner, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
- [45] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 1220.
- [46] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 500.
- [47] D. Fenske, A. Frankenau, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 574, 14.
- [48] T. Chen, K. R. Sorasaene, Z. Wu, J. B. Diminnie, Z. Xue, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 113.
- [49] C. Geng, X. Hao, P. Jiao, *Acta Cryst.* **2015**, E71, 1497.
- [50] Y.-C. Tsai, Y.-M. Lin, J.-S. K. Yu, J.-K. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13980.
- [51] A. Anillo, R. Obeso-Rosete, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 71.

- [52] S. W. Lee, W. C. Trogler, *Organometallics* **1990**, 9, 1470.
- [53] B. Gaylani, M. Kilner, C. I. French, A. J. Pick, S. C. Wallwork, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 257.
- [54] F. A. Cotton, C. A. Murillo (Hrsg.) *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Carlos A. Murillo, Boston, MA, **2005**.
- [55] A. Zinn, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 106.
- [56] G. Zou, T. Ren, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 304, 305.
- [57] F. A. Cotton, L. M. Daniels, E. A. Hillard, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2466.
- [58] T. Brauner, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2016**.
- [59] M. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Shive, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 480.
- [60] R. von Bülow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1996**, 37, 1639.
- [61] F. A. Cotton, C. Y. Liu, C. A. Murillo, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9493.
- [62] R. N. McGinnis, T. R. Ryan, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7900.
- [63] F. A. Cotton, M. Shang, *J. Clust. Sci.* **1991**, 2, 121.
- [64] F. A. Cotton, G. L. Powell, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 871.
- [65] F. A. Cotton, C. Y. Liu, C. A. Murillo, X. Wang, *Chem. Commun.* **2003**, 2190.
- [66] F. A. Cotton, L. M. Daniels, I. Guimet, R. W. Henning, G. T. Jordan, C. Lin, C. A. Murillo, A. J. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12531.
- [67] U. Morgenstern, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2014**.
- [68] P. Reiß, F. Weigend, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2000**, 39, 3925.
- [69] a) G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, 33, 227; b) C. C. R. Sutton, G. da Silva, G. V. Franks, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, 21, 6801.
- [70] D. Lawton, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 921.
- [71] D. M. Collins, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2950.
- [72] M. Carrasco, N. Curado, C. Maya, R. Peloso, A. Rodríguez, E. Ruiz, S. Alvarez, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3227.
- [73] D.-Y. Lu, T.-S. Kuo, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11614.
- [74] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1647.
- [75] M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Bosold, R. M. Gschwind, P. R. Rajamohanam, G. Boche, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3060.
- [76] F. A. Cotton, L. M. Daniels, E. A. Hillard, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1639.

- [77] A. Carvill, P. Higgins, G. M. McCann, H. Ryan, A. Shiels, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2435.
- [78] G. Falgayrac, A. Savall, *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, 29, 253.
- [79] F. A. Cotton, T. Inglis, M. Kilner, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2023.
- [80] R. J. H. Clark, A. J. Hempleman, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 973.
- [81] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 391.
- [82] T.-L. C. Hsu, I.-J. Chang, D. L. Ward, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2932.
- [83] T. A. Bazhenova, A. V. Kulikov, A. F. Shestakov, A. E. Shilov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, Y. T. Struchkov, V. D. Makhaev, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12176.
- [84] P. J. Alonso, J. Forniés, M. A. García-Monforte, A. Martín, B. Menjón, C. Rillo, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4056.
- [85] W. Klemm, H. Steinberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 227, 193.
- [86] B. J. Brisden, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray, R. A. Walton, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 1825.
- [87] F. A. Cotton, C. A. Murillo, M. D. Young, R. Yu, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 219.
- [88] D. Baute, D. Arieli, F. Neese, H. Zimmermann, B. M. Weckhuysen, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11733.
- [89] S. J. Archibald, N. W. Akcock, D. H. Busch, D. R. Whitcomb, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5571.
- [90] S. Nag, K. Banerjee, D. Datta, *New J. Chem.* **2007**, 31, 832.
- [91] J. H. Burk, G. E. Whitwell, J. T. Lemley, J. M. Burlitch, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1306.
- [92] H. P. M. M. Ambrosius, F. A. Cotton, L. R. Falvello, H. T. J. M. Hintzen, T. J. Melton, W. Schwotzer, M. Tomas, J. G. M. van der Linden, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1611.
- [93] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 457.
- [94] F. A. Cotton, J. Czuchajowska, X. Feng, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4329.
- [95] C.-H. Yang, S. J. Dzugan, V. L. Goedken, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1313.
- [96] F. A. Cotton, C. Y. Liu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2267.
- [97] M. Majumdar, S. K. Patra, M. Kannan, K. R. Dunbar, J. K. Bera, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2212.
- [98] F. E. Williams, E. Gebauer-Fuelnegg, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 352.
- [99] M. F. Ibrahim, H. A. Abdel-Reheem, S. N. Khattab, E. A. Hamed, *IJC* **2013**, 5.
- [100] N. Kharasch, R. Swidler, *J. Org. Chem.* **1954**, 19, 1704.
- [101] B.-L. Zhu, S.-S. Xu, X.-Z. Zhou, B.-Q. Wang, *Polyhedron* **2012**, 42, 57.
- [102] I. Buchanan, W. Clegg, C. D. Garner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3657.

- [103] a) K. E. Janak, J. M. Tanski, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4182; b) D. Buccella, K. E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16187.
- [104] A. Sattler, K. E. Janak, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 197.
- [105] D. G. Churchill, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 178.
- [106] B. B. Kaul, J. H. Enemark, S. L. Merbs, J. T. Spence, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2885.
- [107] D. Sellmann, P. Bail, F. Knoch, M. Moll, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 653.
- [108] F. A. Cotton, M. P. Diebold, C. O'Connor, G. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7438.
- [109] C. Couldwell, B. Meunier, K. Prout, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 603.
- [110] T. R. Halbert, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2501.
- [111] R. Poli, H. D. Mui, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 65.
- [112] B. Kamenar, M. Penavić, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 356.
- [113] A. F. Cozzolino, J. S. Silvia, N. Lopez, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4639.
- [114] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 399.
- [115] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1329.
- [116] J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2149.
- [117] E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Hesschenbrouck, C. Rizzoli, C. Floriani, *CSD Communication (Private Communication)* **2004**.
- [118] R. M. Kolodziej, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3253.
- [119] G. B. Ansell, L. Katz, *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 482.
- [120] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5252.
- [121] D. A. Kuznetsov, I. V. Fedyanin, N. 'y. S. Komarova, G. V. Shilov, V. M. Martynenko, S. G. Vasil'ev, A. G. Krivenko, K. A. Lyssenko, T. A. Bazhenova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 715.
- [122] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2944.
- [123] B. G. Brandt, A. C. Skapski, E. Thom, E. Stoll, G. Eriksson, R. Blinc, S. Paušak, L. Ehrenberg, J. Dumanović, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 661.
- [124] M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 286.
- [125] M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 38.
- [126] M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5924.
- [127] I. Tomaszewicz, G. A. Hope, P.A.G. O'Hare, *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 1031.

- [128] R. R. Reddy, Y.N. Ahammed, K.R. Gopal, P.A. Azeem, T.V.R. Rao, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2000**, 66, 501.
- [129] K. Jarowicki, P. Kociński, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1589.
- [130] X. Wang, G. Liu, X.-H. Xu, N. Shibata, E. Tokunaga, N. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1827.
- [131] S. Rajaram, K. Purushothama Chary, Iyengar, D., S., *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2001**, 40B.
- [132] A. Tota, M. Zenzola, S. J. Chawner, S. S. John-Campbell, C. Carlucci, G. Romanazzi, L. Degennaro, J. A. Bull, R. Luisi, *Chem. Commun. (Camb)* **2016**, 53, 348.
- [133] I. V. Koval', *Russ. Chem. Rev.* **1996**, 65, 421.
- [134] H. Ikehira, S. Tanimoto, *Synthesis* **1983**, 1983, 716.
- [135] N. Nakata, N. Hosoda, S. Takahashi, A. Ishii, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 481.
- [136] C. Selinka, S. Deuerlein, T. Häuser, D. Stalke, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1873.
- [137] B. Liu, L. Li, G. Sun, J. Liu, M. Wang, S. Li, D. Cui, *Macromolecules* **2014**, 47, 4971.
- [138] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [139] G. A. Sigel, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2819.
- [140] R. Amsturz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 224.
- [141] S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, *Acta Cryst.* **1987**, C43, 1535.
- [142] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 822.
- [143] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8187.
- [144] K. W. Henderson, A. E. Dorigo, Q.-Y. Liu, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11855.
- [145] R. Albrecht, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2015**.
- [146] K. Merzweiler, *unveröffentlicht*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2016**.
- [147] T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein journal of organic chemistry* **2012**, 8, 461.
- [148] I. G. Dance, P. J. Guernsey, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2883.
- [149] G. Speier, V. Flp, G. Argay, *Transition Met Chem* **1991**, 16, 576.
- [150] I. G. Dance, M. L. Scudder, L. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2547.
- [151] a) H. F. Reiff, B. R. La Liberte, W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 247; b) E. W. Johnson, J. M. Church, US 2698567, **1949**.

- [152] J. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2001**.
- [153] M. Wieber, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 849.
- [154] H.-L. Dong, H.-B. Tong, X.-H. Wei, S.-P. Huang, D.-S. Liu, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, 1354–1355.
- [155] U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 133.
- [156] R. K. Shibao, N. L. Keder, H. Eckert, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4163.
- [157] C. R. Lucas, M. J. Newlands, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 898.
- [158] L. Párkányi, G. Argay, P. Hencsei, J. Nagy, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 299.
- [159] S. A. A. Shah, H. W. Roesky, P. Lubini, H. G. Schmidt, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2810.
- [160] J. Schneider, E. Popowski, K. Junge, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2680.
- [161] L. Bihátsi, P. Hencsei, L. Párkányi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 145.
- [162] U.H. Berlekamp, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 167.
- [163] A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1326.
- [164] S. H. Bertz, R. A. Hardin, T. J. Heavey, D. S. Jones, T. B. Monroe, M. D. Murphy, C. A. Ogle, T. N. Whaley, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 10138.
- [165] K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, M. O. Senge, S. Chadwick, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5820.
- [166] D.-J. Li, X.-W. Li, Y.-X. Xie, X.-Q. Cai, G.-L. Zou, *Biochemistry (Moscow)* **2005**, *70*, 92.
- [167] D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics* **1989**, *8*, 1980.
- [168] Hirosawa, Frank N. (Monterey Park, CA), Lee, Ming Hsing (Glendale, CA), 3920617, **1970**.
- [169] A. F. Heyduk, K. J. Blackmore, N. A. Ketterer, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 468.
- [170] M. Cowie, M. J. Bennett, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1595.
- [171] H. W. Roesky, B. Meller-Rehbein, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1117.
- [172] K. C. Gordon, C. J. McAdam, S. C. Moratti, G. E. Shillito, J. Simpson, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1145*, 321.
- [173] A. G. Shipov, E. P. Kramarova, S. A. Pogozhikh, V. V. Negrebetskii, L. S. Smirnova, O. B. Artamkina, S. Y. Bylikin, Y. E. Ovchinnikov, Y. I. Baukov, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 461.
- [174] W. Clegg, K. W. Henderson, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 53.

- [175] W. Clegg, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 111, 2011.
- [176] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1998**, 89.
- [177] C. L. Raston, W. T. Robinson, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1163.
- [178] C. Stader, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 707.
- [179] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 938.
- [180] N. Speziali, B. G. Guimarães, R. M. Silva, P. H. Duarte, S. R. Aguiar, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1059.
- [181] A. Rotar, R. A. Varga, C. Silvestru, *Acta Cryst.* **2007**, C63, 355.
- [182] Z. Padělková, P. Švec, V. Pejchal, A. Růžicka, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7660.
- [183] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Dalton Trans.* **2007**, 585.
- [184] N. Etkin, C. M. Ong, D. W. Stephan, *Organometallics* **1998**, 17, 3656.
- [185] V. C. Gibson, B. S. Kimberley, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Howard, *Chem. Commun.* **1998**, 313.
- [186] Y. Takashima, Y. Nakayama, M. Hashiguchi, T. Hosoda, H. Yasuda, T. Hirao, A. Harada, *Polymer* **2006**, 47, 5762.
- [187] T. N. Lenton, D. G. VanderVelde, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2012**, 31, 7492.
- [188] L. Chen, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7364.
- [189] M. H. Chisholm, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 767.
- [190] K. Kraushaar, C. Wiltzsch, J. Wagler, U. Böhme, A. Schwarzer, G. Roewer, E. Kroke, *Organometallics* **2012**, 31, 4779.
- [191] J. F. Klebe, J. B. Bush, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4400.
- [192] Y. Wu, S. Wang, X. Zhu, G. Yang, Y. Wei, L. Zhang, H.-b. Song, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5503.
- [193] X. Zhu, J. Fan, Y. Wu, S. Wang, L. Zhang, Y. Yang, Y. Wei, C. Yin, H. Zhu, S. Wu, *Organometallics* **2009**, 28, 3882.
- [194] K. Kraushaar, M. Herbig, D. Schmidt, J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke, *Z. Naturforsch.* **2017**, 72b.
- [195] B. Lin, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1645.
- [196] a) C. K. Narula, EP 0490614 A1, **1992**; b) J. A. T. Norman, X. Lei, EP 1772460 A1, **2006**.
- [197] D. E. Nixon, G. S. Parry, A. R. Ubbelohde, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1966**, 291, 324.

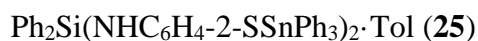
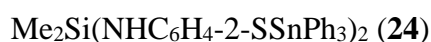
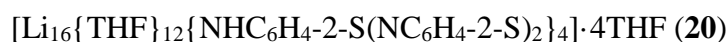
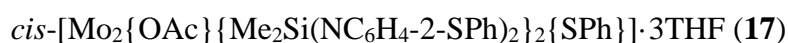
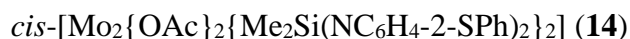
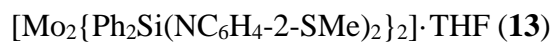
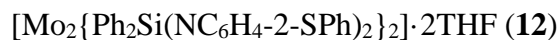
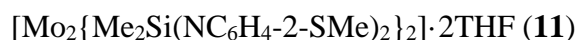
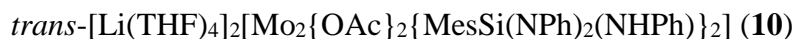
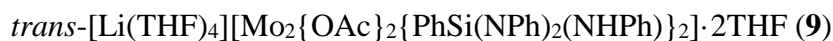
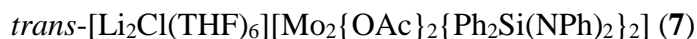
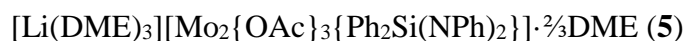
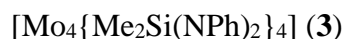
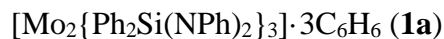
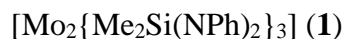
- [198] I.M. Afanasov, V.A. Morozov, A. V. Kepman, S. G. Ionov, A. N. Seleznev, G. van Tendeloo, V. V. Avdeev, *Carbon* **2009**, 47, 263.
- [199] M. H. Khan, J. A. Taube, US 2003/0086857 A1, **2001**.
- [200] Z.-X. Yang, X.-Y. Kuang, Z.-H. Wang, M.-M. Zhong, X.-F. Huang, *Solid State Sciences* **2014**, 28, 20.
- [201] G. K. Johnson, W. N. Hubbard, E. K. Storms, *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 1021.
- [202] T. Cheng, M. Meng, H. Lei, C. Y. Liu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9213.
- [203] T. P. Robinson, A. L. Johnson, P. R. Raithby, G. Kociok-Kohn, *Organometallics* **2016**, 35, 2494.
- [204] C. D. Garner, R. G. Senior, T. J. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3526.
- [205] a) M. H. Chisholm, J. S. D'Acchioli, B. D. Pate, N. J. Patmore, N. S. Dalal, D. J. Zipse, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1061; b) V. Katovic, J. L. Templeton, R. J. Hoxmeier, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5300.
- [206] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [207] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3.
- [208] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
- [209] H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond. Visual Crystal Structure Information System*. Version 4.5.1, Crystal Impact GBR Bonn, **1997-2018**.
- [210] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 9.
- [211] W. B. Mims, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1965**, 283, 452.
- [212] E. R. Davies, *Physics Letters A* **1974**, 47, 1.
- [213] T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2538.
- [214] W. W. Beers, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 472.
- [215] F. Stoffelbach, D. Saurens, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 2699.
- [216] M. Gielen, A. Bouhdid, E. R. Tiekink, D. de Vos, R. Willem, *Met.-Based Drugs* **1996**, 3, 75.





## 10. Kristallografischer Anhang

### Kristallografische Daten und Details zur Strukturverfeinerung



$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH}) \cdot \frac{1}{4}\text{Tol}$  (**28**)  
 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})$  (**29**)  
 $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**30**)  
 $[\text{Li}_2(\text{THF})_6(\text{Ph}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]$  (**31**)  
 $[\text{Li}_2(\text{THF})_3\{(\text{Me}_2\text{SiNC}_6\text{H}_4\text{-2-N})_2\text{SiMe}_2\}_2]$  (**32**)  
 $[\text{Li}_{12}\{\text{THF}\}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{O})_2\}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{THF} \cdot \text{Hep}$  (**33a**)  
 $[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{Py})_3]$  (**36**)  
 $[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{Py})_3] \cdot \text{Py}$  (**36a**)  
 $[\text{Li}_4(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})_2(\text{Py})_4]$  (**42**)  
 $[\text{Sn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2]$  (**43**)  
 $[\text{Sn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (**44**)  
 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}_2\text{O}\{\text{Li}(\text{THF})_2\}] \cdot 2\text{THF}$  (**45**)  
 $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}\{\text{Py}\}_3]$  (**46**)  
 $[\text{Zr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2\}\{\text{Py}\}_3] \cdot \text{Py}$  (**47**)  
 $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{NPh})\text{O}\}$  (**49**)

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (**1**)

Identifikationscode	ipds4682	Kristallografische Dichte $\rho$	1.403 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.700 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	913.01 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.182 × 0.080 × 0.064 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.64 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	20204
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	7600
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4651
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0916
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	7600 / 0 / 478
		GooF ( $F^2$ )	0.935
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0408
Zellvolumen	4.3229(4) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0787
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	4	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.583; -0.629 e.Å <sup>-3</sup>

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **1**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	9(1)	1723(1)	7495(1)	31(1)	C(17)	-2358(3)	3451(3)	7033(2)	34(1)
Mo(2)	-1542(1)	1953(1)	7401(1)	31(1)	C(18)	-3134(4)	3108(3)	6637(2)	41(1)
Si(1)	-976(1)	870(1)	6031(1)	36(1)	C(19)	-4009(4)	3461(3)	6552(3)	51(1)
Si(2)	-354(1)	3496(1)	7142(1)	43(1)	C(20)	-4145(4)	4177(3)	6827(3)	53(2)
Si(3)	-849(1)	1534(1)	9136(1)	40(1)	C(21)	-3379(5)	4526(4)	7202(3)	60(2)
N(1)	27(3)	970(2)	6672(2)	36(1)	C(22)	-2496(4)	4174(3)	7312(3)	48(1)
N(2)	-1890(3)	1236(2)	6550(2)	37(1)	C(23)	-2875(4)	1136(3)	6289(3)	44(1)
N(3)	452(3)	2755(2)	7257(2)	39(1)	C(24)	-3168(4)	1057(4)	5520(3)	60(2)
N(4)	-1466(3)	3052(2)	7161(2)	36(1)	C(25)	-4129(5)	983(5)	5271(4)	79(2)
N(5)	126(3)	1389(2)	8580(2)	39(1)	C(26)	-4811(5)	1016(4)	5781(4)	72(2)
N(6)	-1799(3)	1666(2)	8448(2)	37(1)	C(27)	-4561(4)	1100(4)	6539(4)	66(2)
C(1)	-1186(4)	-130(3)	5744(3)	54(2)	C(28)	-3592(4)	1145(3)	6801(3)	52(1)
C(2)	-776(4)	1473(4)	5192(3)	55(2)	C(29)	-778(5)	2415(4)	9710(3)	64(2)
C(3)	947(3)	709(3)	6479(2)	38(1)	C(30)	-1000(4)	717(3)	9770(3)	55(2)
C(4)	1226(4)	-39(3)	6597(3)	45(1)	C(31)	-2763(3)	1749(3)	8684(3)	44(1)
C(5)	2155(4)	-265(4)	6456(3)	55(2)	C(32)	-3256(4)	1132(3)	8934(3)	54(2)
C(6)	2797(4)	242(4)	6205(4)	65(2)	C(33)	-4185(5)	1210(4)	9153(4)	71(2)
C(7)	2525(4)	981(4)	6074(4)	65(2)	C(34)	-4633(4)	1904(5)	9121(3)	76(2)
C(8)	1602(4)	1213(3)	6210(3)	51(1)	C(35)	-4146(5)	2523(4)	8880(3)	70(2)
C(9)	-68(5)	4162(5)	7938(5)	107(3)	C(36)	-3217(4)	2450(4)	8662(3)	53(2)
C(10)	-303(4)	4011(4)	6233(4)	84(2)	C(37)	1044(4)	1137(3)	8879(3)	41(1)
C(11)	1475(4)	2858(3)	7299(3)	42(1)	C(38)	1530(4)	596(3)	8486(3)	46(1)
C(12)	2031(4)	2650(3)	7946(3)	54(2)	C(39)	2448(4)	362(4)	8724(3)	58(2)
C(13)	3025(5)	2691(4)	7981(4)	75(2)	C(40)	2889(4)	653(4)	9383(3)	64(2)
C(14)	3474(5)	2971(4)	7385(5)	81(2)	C(41)	2409(5)	1176(4)	9781(3)	71(2)
C(15)	2937(5)	3210(4)	6740(4)	79(2)	C(42)	1489(4)	1421(4)	9547(3)	58(2)
C(16)	1958(4)	3155(4)	6692(3)	61(2)					

### Ausgewählte Atomabstände von **1** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	219.63(6)	N(1)-Si(1)	174.4(4)	C(2)-Si(1)	185.8(5)	C(29)-Si(3)	185.2(6)
N(1)-Mo(1)	196.7(4)	N(2)-Si(1)	174.3(4)	C(3)-N(1)	142.7(6)	C(30)-Si(3)	184.4(5)
N(2)-Mo(2)	199.5(4)	N(3)-Si(2)	172.6(4)	C(9)-Si(2)	185.1(7)	C(31)-N(6)	144.2(6)
N(3)-Mo(1)	197.7(4)	N(4)-Si(2)	174.1(4)	C(10)-Si(2)	184.7(6)	C(37)-N(5)	142.3(6)
N(4)-Mo(2)	198.8(4)	N(5)-Si(3)	174.9(4)	C(11)-N(3)	143.6(6)		
N(5)-Mo(1)	199.5(4)	N(6)-Si(3)	174.9(4)	C(17)-N(4)	143.5(6)		
N(6)-Mo(2)	196.9(4)	C(1)-Si(1)	185.3(6)	C(23)-N(2)	143.0(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **1** in °:

N(1)-Mo(1)-N(3)	116.4(2)	C(37)-N(5)-Mo(1)	117.2(3)	N(5)-Si(3)-N(6)	102.3(2)
N(1)-Mo(1)-N(5)	120.2(2)	C(31)-N(6)-Mo(2)	118.6(3)	N(1)-Si(1)-C(1)	112.2(2)
N(3)-Mo(1)-N(5)	118.0(2)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	119.6(2)	N(1)-Si(1)-C(2)	107.4(2)
N(4)-Mo(2)-N(2)	118.2(2)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	118.6(2)	N(2)-Si(1)-C(1)	112.8(2)
N(6)-Mo(2)-N(2)	119.3(2)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	120.8(2)	N(2)-Si(1)-C(2)	111.1(2)
N(6)-Mo(2)-N(4)	117.7(2)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	120.2(2)	N(3)-Si(2)-C(9)	106.7(3)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	97.6(2)	Si(3)-N(5)-Mo(1)	118.6(2)	N(3)-Si(2)-C(10)	114.2(3)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	97.7(2)	Si(3)-N(6)-Mo(2)	120.3(2)	N(4)-Si(2)-C(9)	114.6(3)
N(5)-Mo(1)-Mo(2)	98.1(2)	C(3)-N(1)-Si(1)	120.5(3)	N(4)-Si(2)-C(10)	109.0(2)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	97.3(1)	C(23)-N(2)-Si(1)	120.5(3)	N(5)-Si(3)-C(29)	114.4(3)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	97.5(2)	C(11)-N(3)-Si(2)	123.1(3)	N(5)-Si(3)-C(30)	110.5(2)
N(6)-Mo(2)-Mo(1)	97.2(2)	C(17)-N(4)-Si(2)	122.8(3)	N(6)-Si(3)-C(29)	106.0(2)
C(3)-N(1)-Mo(1)	116.8(3)	C(37)-N(5)-Si(3)	123.7(3)	N(6)-Si(3)-C(30)	114.3(2)
C(23)-N(2)-Mo(2)	119.9(3)	C(31)-N(6)-Si(3)	119.4(3)	C(1)-Si(1)-C(2)	111.0(3)
C(11)-N(3)-Mo(1)	115.5(3)	N(2)-Si(1)-N(1)	101.9(2)	C(10)-Si(2)-C(9)	109.0(4)
C(17)-N(4)-Mo(2)	117.0(3)	N(3)-Si(2)-N(4)	103.4(2)	C(30)-Si(3)-C(29)	109.3(3)

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  (**1a**)

Identifikationscode	i2t1581	Kristallografische Dichte $\rho$	1.323 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>66</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.540 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1147.33 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.657 × 0.456 × 0.275 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.804 - 24.998°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	$P2_1/n$	Gemessene Reflexe	64643
Zellmetrik	$a$	Symmetrieunabhängige Reflexe	10103
	$b$	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	9011
	$c$	$R_{\text{int}}$	0.0599
$\beta$	99.409(2)°	verwendete Daten / Restraints / Parameter	10103 / 105 / 640
		Goof ( $F^2$ )	1.054
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0254
Zellvolumen	5.7586(2) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0630
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.788; -0.382 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **1a**:

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$		$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	5046(1)	5348(1)	2911(1)	22(1)	C(10)	2559(2)	5190(1)	938(1)	40(1)
Mo(2)	5316(1)	5093(1)	2130(1)	22(1)	C(12)	3332(3)	5372(2)	149(1)	63(1)
Si(1)	2964(1)	6068(1)	2088(1)	28(1)	C(13)	4353(3)	5687(2)	418(1)	63(1)
Si(2)	5463(1)	3786(1)	2818(1)	28(1)	C(14)	4491(2)	5758(1)	946(1)	44(1)
Si(3)	7718(1)	5887(1)	2702(1)	28(1)	C(15)	7073(2)	3528(1)	3107(1)	44(1)
N(1)	3449(2)	5847(1)	2731(1)	28(1)	C(16)	4408(2)	3068(1)	2807(1)	44(1)
N(2)	3789(2)	5522(1)	1763(1)	28(1)	C(17)	5058(2)	4363(1)	3716(1)	32(1)
N(3)	5051(2)	4444(1)	3176(1)	28(1)	C(18)	6044(2)	4598(1)	4070(1)	42(1)
N(4)	5361(2)	4128(1)	2208(1)	28(1)	C(19)	6039(3)	4526(1)	4593(1)	58(1)
N(5)	6607(2)	5854(1)	3110(1)	27(1)	C(20)	5065(3)	4218(1)	4766(1)	64(1)
C(1)	3455(3)	6904(1)	1927(1)	47(1)	C(21)	4081(3)	3986(1)	4417(1)	60(1)
C(2)	1241(2)	6001(1)	1904(1)	45(1)	C(22)	4066(2)	4054(1)	3894(1)	45(1)
C(3)	2810(2)	6066(1)	3129(1)	29(1)	C(23)	5458(2)	3765(1)	1753(1)	30(1)
C(4)	2701(2)	5656(1)	3541(1)	39(1)	C(24)	6408(2)	3315(1)	1735(1)	41(1)
C(5)	2112(2)	5871(1)	3939(1)	50(1)	C(25)	6508(3)	2990(1)	1282(1)	53(1)
C(6)	1592(2)	6486(2)	3930(1)	53(1)	C(26)	5671(3)	3113(1)	841(1)	53(1)
C(7)	1681(2)	6894(1)	3524(1)	50(1)	C(27)	4730(3)	3560(1)	853(1)	49(1)
C(8)	2294(2)	6691(1)	3129(1)	40(1)	C(28)	4613(2)	3879(1)	1308(1)	38(1)
C(9)	3600(2)	5501(1)	1215(1)	31(1)	C(29)	9158(2)	5410(1)	2936(1)	47(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **1a** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(30)	8149(3)	6745(1)	2600(1)	53(1)	C(46)	305(4)	6459(2)	-75(1)	81(1)
C(31)	6790(2)	6181(1)	3595(1)	28(1)	C(47)	955(3)	6732(2)	353(1)	73(1)
C(32)	5844(2)	6568(1)	3733(1)	36(1)	C(48)	454(3)	7243(2)	579(2)	75(1)
C(33)	6009(2)	6881(1)	4208(1)	47(1)	C(49)	8864(4)	3504(3)	4561(2)	90(1)
C(34)	7109(3)	6824(1)	4544(1)	47(1)	C(50)	9248(4)	2885(3)	4480(2)	97(1)
C(35)	8050(2)	6443(1)	4411(1)	49(1)	C(51)	10201(4)	2776(2)	4217(2)	100(1)
C(36)	7895(2)	6119(1)	3944(1)	41(1)	C(52)	10776(4)	3283(3)	4027(2)	103(1)
C(37)	7601(2)	5425(1)	1718(1)	29(1)	C(53)	10436(4)	3899(3)	4097(2)	96(1)
C(38)	7768(2)	5938(1)	1388(1)	39(1)	C(54)	9445(4)	4014(3)	4373(2)	104(1)
C(39)	8434(2)	5832(2)	986(1)	51(1)	C(55)	7(3)	3170(2)	2180(1)	87(1)
C(40)	8923(2)	5224(2)	913(1)	54(1)	C(56)	676(3)	3191(2)	1791(1)	82(1)
C(41)	8753(2)	4720(2)	1233(1)	52(1)	C(57)	1574(3)	3646(2)	1792(1)	80(1)
C(42)	8091(2)	4819(1)	1636(1)	39(1)	C(58)	1807(3)	4088(2)	2175(1)	79(1)
C(43)	-696(4)	7480(2)	379(2)	81(1)	C(59)	1142(3)	4068(2)	2568(1)	90(1)
C(44)	-1364(4)	7210(2)	-50(2)	86(1)	C(60)	241(3)	3604(2)	2573(1)	96(1)
C(45)	-862(4)	6689(2)	-280(1)	90(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **1a** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	219.16(2)	Si(1)-N(1)	174.9(2)	Si(1)-C(2)	185.5(2)	N(3)-C(17)	143.4(2)
Mo(1)-N(1)	199.8(2)	Si(1)-N(2)	174.1(2)	Si(2)-C(15)	186.2(2)	N(4)-C(23)	142.9(2)
Mo(1)-N(3)	197.2(2)	Si(2)-N(3)	174.3(2)	Si(2)-C(16)	185.8(2)	N(5)-C(31)	143.0(2)
Mo(1)-N(5)	197.8(2)	Si(2)-N(4)	173.9(2)	Si(3)-C(29)	185.7(2)	N(6)-C(37)	143.4(2)
Mo(2)-N(2)	197.9(2)	Si(3)-N(5)	174.2(2)	Si(3)-C(30)	184.5(2)		
Mo(2)-N(4)	198.3(2)	Si(3)-N(6)	174.0(2)	N(1)-C(3)	142.1(2)		
Mo(2)-N(6)	196.8(2)	Si(1)-C(1)	185.9(2)	N(2)-C(9)	142.7(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **1a** in °:

N(1)-Mo(1)-Mo(2)	98.1(1)	N(2)-Si(1)-N(1)	102.4(1)	Si(3)-N(6)-Mo(2)	120.7(1)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	97.2(1)	N(3)-Si(2)-C(15)	107.7(1)	C(17)-N(3)-Mo(1)	117.3(2)
N(2)-Mo(2)-N(4)	119.7(1)	N(3)-Si(2)-C(16)	114.0(1)	C(17)-N(3)-Si(2)	119.3(2)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	96.8(1)	N(4)-Si(2)-C(15)	114.0(1)	C(23)-N(4)-Mo(2)	115.6(2)
N(3)-Mo(1)-N(1)	121.0(1)	N(4)-Si(2)-C(16)	110.9(1)	C(23)-N(4)-Si(2)	124.4(2)
N(3)-Mo(1)-N(5)	116.3(1)	N(4)-Si(2)-N(3)	102.0(1)	C(3)-N(1)-Mo(1)	119.5(2)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	98.2(1)	N(5)-Si(3)-C(29)	113.7(1)	C(3)-N(1)-Si(1)	121.9(2)
N(5)-Mo(1)-Mo(2)	97.6(1)	N(5)-Si(3)-C(30)	110.1(1)	C(31)-N(5)-Mo(1)	118.0(2)
N(5)-Mo(1)-N(1)	117.7(1)	N(6)-Si(3)-C(29)	108.8(1)	C(31)-N(5)-Si(3)	121.7(2)
N(6)-Mo(2)-Mo(1)	97.8(1)	N(6)-Si(3)-C(30)	112.1(1)	C(37)-N(6)-Mo(2)	118.7(2)
N(6)-Mo(2)-N(2)	118.9(1)	N(6)-Si(3)-N(5)	102.8(1)	C(37)-N(6)-Si(3)	119.4(2)
N(6)-Mo(2)-N(4)	116.1(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	118.3(1)	C(9)-N(2)-Mo(2)	116.9(2)
N(1)-Si(1)-C(1)	114.0(1)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	119.8(1)	C(9)-N(2)-Si(1)	121.2(2)
N(1)-Si(1)-C(2)	111.4(1)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	121.1(1)	C(16)-Si(2)-C(15)	108.3(2)
N(2)-Si(1)-C(1)	106.7(1)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	119.5(1)	C(2)-Si(1)-C(1)	108.7(2)
N(2)-Si(1)-C(2)	113.6(1)	Si(3)-N(5)-Mo(1)	120.3(1)	C(30)-Si(3)-C(29)	109.2(2)

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>·2Tol (**2**)

Identifikationscode	ipds4849	Kristallografische Dichte $\rho$	1.329 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>76</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.440 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1469.67 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.253 × 0.079 × 0.033 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.21 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Gemessene Reflexe	30960
Zellmetrik	$a$	Symmetrieunabhängige Reflexe	12914
	$b$	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	8659
	$c$	$R_{\text{int}}$	0.0611
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	12914 / 123 / 875
	$\beta$	GooF ( $F^2$ )	0.949
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0390
Zellvolumen	3.6717(3) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0888
Moleküle pro Zelle Z	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.567; -0.574 e.Å <sup>-3</sup>

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **2**:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Mo(1)	1947(1)	2555(1)	3182(1)	31(1)	C(31)	4577(3)	920(2)	3015(2)	43(1)
Mo(2)	3013(1)	1925(1)	2409(1)	32(1)	C(32)	5423(3)	1244(3)	2651(3)	63(1)
Si(1)	648(1)	1369(1)	1831(1)	37(1)	C(33)	6215(4)	772(4)	2402(3)	85(2)
Si(2)	3367(1)	1500(1)	4221(1)	37(1)	C(34)	6164(4)	-18(4)	2514(3)	84(2)
Si(3)	3446(1)	3822(1)	2361(1)	38(1)	C(35)	5339(4)	-345(3)	2884(3)	71(1)
N(1)	627(2)	2013(2)	2692(2)	37(1)	C(36)	4543(4)	114(3)	3132(3)	56(1)
N(2)	1959(2)	1278(2)	1708(2)	38(1)	C(37)	4502(3)	1811(2)	4915(2)	42(1)
N(3)	2479(2)	2228(2)	4204(2)	37(1)	C(38)	5278(4)	1302(3)	5041(3)	65(1)
N(4)	3748(2)	1403(2)	3241(2)	37(1)	C(39)	6151(4)	1539(3)	5520(3)	72(1)
N(5)	2368(2)	3651(2)	2924(2)	37(1)	C(40)	6292(4)	2288(3)	5876(3)	64(1)
N(6)	3709(2)	2874(2)	1997(2)	38(1)	C(41)	5565(4)	2810(3)	5763(3)	81(2)
C(1)	-314(3)	2250(2)	3048(2)	40(1)	C(42)	4680(4)	2577(3)	5280(3)	69(1)
C(2)	-1157(3)	2453(3)	2609(3)	68(1)	C(43)	2670(3)	571(2)	4507(2)	43(1)
C(3)	-2038(4)	2696(4)	2984(4)	90(2)	C(44)	2798(4)	276(2)	5239(2)	54(1)
C(4)	-2085(4)	2742(3)	3784(3)	79(2)	C(45)	2132(5)	-344(3)	5465(3)	75(2)
C(5)	-1254(4)	2558(3)	4234(3)	69(1)	C(46)	1330(5)	-660(3)	4961(4)	84(2)
C(6)	-373(3)	2299(3)	3860(2)	55(1)	C(47)	1197(4)	-393(3)	4238(4)	80(2)
C(7)	2396(3)	778(2)	1084(2)	41(1)	C(48)	1857(4)	217(3)	4002(3)	61(1)
C(8)	3117(3)	259(2)	1274(2)	52(1)	C(49)	1849(3)	4283(2)	3337(2)	39(1)
C(9)	3621(4)	-165(3)	683(3)	69(1)	C(50)	2383(3)	4934(2)	3771(3)	56(1)
C(10)	3378(4)	-94(3)	-102(3)	69(1)	C(51)	1864(4)	5500(3)	4199(3)	65(1)
C(11)	2632(4)	395(3)	-300(3)	65(1)	C(52)	798(4)	5429(3)	4219(3)	67(1)
C(12)	2131(3)	835(3)	286(2)	52(1)	C(53)	264(4)	4795(3)	3786(3)	73(1)
C(13)	27(3)	1829(2)	987(2)	43(1)	C(54)	779(3)	4227(3)	3344(3)	55(1)
C(14)	-843(3)	1480(3)	539(2)	51(1)	C(55)	4454(3)	2740(2)	1399(2)	41(1)
C(15)	-1329(4)	1877(3)	-20(3)	65(1)	C(56)	4153(4)	2320(3)	682(2)	62(1)
C(16)	-989(4)	2635(3)	-159(3)	72(1)	C(57)	4872(4)	2158(4)	106(3)	84(2)
C(17)	-135(5)	2995(3)	275(3)	77(2)	C(58)	5891(4)	2430(4)	239(3)	82(2)
C(18)	364(4)	2590(3)	827(3)	63(1)	C(59)	6194(4)	2853(3)	942(3)	72(1)
C(19)	-27(3)	371(2)	1942(2)	42(1)	C(60)	5491(3)	3011(3)	1523(3)	57(1)
C(20)	42(3)	-266(2)	1363(2)	51(1)	C(61)	4563(3)	4284(2)	3017(2)	45(1)
C(21)	-428(4)	-1015(3)	1454(3)	57(1)	C(62)	4936(3)	3843(3)	3602(3)	59(1)
C(22)	-976(3)	-1143(3)	2105(3)	57(1)	C(63)	5701(4)	4158(3)	4161(3)	73(1)
C(23)	-1058(4)	-535(3)	2687(3)	60(1)	C(64)	6099(4)	4931(3)	4139(3)	74(1)
C(24)	-582(3)	208(3)	2606(2)	53(1)	C(65)	5749(4)	5377(3)	3575(3)	76(2)
C(25)	2019(3)	2541(2)	4920(2)	39(1)	C(66)	4981(3)	5063(3)	3012(3)	62(1)
C(26)	2107(3)	3354(2)	5126(2)	50(1)	C(67)	3150(3)	4450(2)	1541(2)	47(1)
C(27)	1658(4)	3671(3)	5809(3)	64(1)	C(68)	3913(4)	4789(3)	1083(3)	64(1)
C(28)	1133(4)	3187(3)	6288(3)	74(2)	C(69)	3667(5)	5233(3)	469(3)	85(2)
C(29)	1032(4)	2380(3)	6075(3)	75(2)	C(70)	2651(5)	5355(3)	286(3)	80(2)
C(30)	1467(4)	2048(3)	5401(2)	60(1)	C(71)	1880(4)	5030(3)	725(3)	70(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **2** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
C(72)	2120(3)	4591(3)	1338(2)	53(1)	C(81)	3409(5)	-2671(4)	2066(3)	84(2)
C(74)	2122(6)	3880(5)	-1386(4)	123(2)	C(82)	2752(6)	-3294(4)	2224(3)	87(2)
C(75)	2816(6)	4398(5)	-1671(4)	126(3)	C(83)	1760(6)	-3177(5)	2418(4)	98(2)
C(76)	2534(7)	5053(6)	-2000(5)	140(3)	C(84)	1407(6)	-2433(6)	2436(4)	111(2)
C(77)	1545(7)	5220(6)	-2030(5)	138(3)	C(85)	2052(7)	-1797(5)	2263(4)	108(2)
C(78)	819(7)	4694(6)	-1764(5)	140(3)	C(86)	3051(6)	-1926(4)	2077(4)	95(2)
C(79)	1085(6)	3998(5)	-1445(4)	121(2)	C(87)	4526(6)	-2797(5)	1925(5)	136(3)
C(80)	2490(10)	3176(6)	-1012(7)	206(5)					

Ausgewählte Atomabstände von **2** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	219.43(4)	Si(1)-N(1)	173.8(3)	Si(2)-C(43)	186.6(4)	N(3)-C(25)	144.0(4)
Mo(1)-N(1)	199.9(3)	Si(1)-N(2)	173.3(3)	Si(3)-N(5)	173.8(3)	N(4)-C(31)	143.4(5)
Mo(1)-N(3)	198.0(3)	Si(1)-C(13)	187.1(4)	Si(3)-N(6)	172.4(3)	N(5)-C(49)	144.0(4)
Mo(1)-N(5)	198.5(3)	Si(1)-C(19)	187.1(4)	Si(3)-C(61)	187.4(4)	N(6)-C(55)	143.5(4)
Mo(2)-N(2)	197.8(3)	Si(2)-N(3)	174.0(3)	Si(3)-C(67)	186.6(4)		
Mo(2)-N(4)	197.9(3)	Si(2)-N(4)	174.1(3)	N(1)-C(1)	144.3(4)		
Mo(2)-N(6)	197.8(3)	Si(2)-C(37)	186.6(4)	N(2)-C(7)	144.7(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **2** in °:

N(3)-Mo(1)-N(1)	118.9(2)	Si(3)-N(5)-Mo(1)	120.1(2)	N(3)-Si(2)-C(43)	107.8(2)
N(5)-Mo(1)-N(1)	118.9(2)	Si(3)-N(6)-Mo(2)	120.9(2)	N(4)-Si(2)-C(37)	110.8(2)
N(3)-Mo(1)-N(5)	117.3(2)	C(1)-N(1)-Mo(1)	116.0(2)	N(4)-Si(2)-C(43)	112.3(2)
N(2)-Mo(2)-N(4)	118.5(2)	C(7)-N(2)-Mo(2)	113.7(2)	N(5)-Si(3)-C(61)	110.0(2)
N(6)-Mo(2)-N(2)	117.8(2)	C(25)-N(3)-Mo(1)	117.7(2)	N(5)-Si(3)-C(67)	111.3(2)
N(6)-Mo(2)-N(4)	118.5(2)	C(31)-N(4)-Mo(2)	118.6(2)	N(6)-Si(3)-C(61)	109.5(2)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	97.4(1)	C(49)-N(5)-Mo(1)	116.0(2)	N(6)-Si(3)-C(67)	111.4(2)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	97.5(1)	C(55)-N(6)-Mo(2)	117.4(2)	C(13)-Si(1)-C(19)	109.8(2)
N(5)-Mo(1)-Mo(2)	97.4(1)	N(2)-Si(1)-N(1)	103.1(2)	C(37)-Si(2)-C(43)	110.7(2)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	97.8(1)	N(3)-Si(2)-N(4)	102.5(2)	C(67)-Si(3)-C(61)	111.5(2)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	97.6(1)	N(6)-Si(3)-N(5)	102.8(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	123.5(2)
N(6)-Mo(2)-Mo(1)	97.4(1)	N(1)-Si(1)-C(13)	109.3(2)	C(7)-N(2)-Si(1)	125.2(2)
Si(1)-N(1)-Mo(1)	120.2(2)	N(1)-Si(1)-C(19)	112.2(2)	C(25)-N(3)-Si(2)	121.4(2)
Si(1)-N(2)-Mo(2)	121.0(2)	N(2)-Si(1)-C(13)	112.1(2)	C(31)-N(4)-Si(2)	120.7(2)
Si(2)-N(3)-Mo(1)	120.5(2)	N(2)-Si(1)-C(19)	110.2(2)	C(49)-N(5)-Si(3)	123.1(2)
Si(2)-N(4)-Mo(2)	120.7(2)	N(3)-Si(2)-C(37)	112.5(2)	C(55)-N(6)-Si(3)	121.7(2)

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (**3**)

Identifikationscode	i2t1591	Kristallografische Dichte $\rho$	1.597 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Mo <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	1.007 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1345.27 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.442 × 0.268 × 0.112 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\theta$ -Intervall	1.98 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.7190; 0.9033
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	21642
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	9784
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	7600
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0611
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	9784 / 0 / 649
	$\beta$	GooF ( $F^2$ )	0.984
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0397
Zellvolumen	2.79748(18) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1091
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.850; -1.147 e.Å <sup>-3</sup>



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **3**:

	x	y	z	$U_{eq}$		x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	797(1)	4103(1)	9782(1)	33(1)	C(21)	4905(4)	5250(4)	10968(2)	50(1)
Mo(2)	-126(1)	4932(1)	9097(1)	33(1)	C(22)	4033(4)	5568(4)	10622(2)	46(1)
Mo(3)	-4284(1)	8986(1)	5032(1)	36(1)	C(23)	511(4)	7381(3)	9198(2)	38(1)
Mo(4)	-5061(1)	9609(1)	5862(1)	37(1)	C(24)	361(5)	8253(4)	9525(3)	59(1)
N(1)	1424(3)	3297(3)	9071(2)	40(1)	C(25)	160(7)	9069(5)	9145(3)	93(2)
N(2)	279(3)	4423(3)	8199(2)	38(1)	C(26)	81(6)	9018(5)	8453(3)	78(2)
N(3)	1857(3)	5486(3)	10414(2)	35(1)	C(27)	243(5)	8180(4)	8125(3)	58(1)
N(4)	688(3)	6514(3)	9576(2)	36(1)	C(28)	471(4)	7366(4)	8487(2)	47(1)
N(5)	-3772(3)	7866(3)	5554(2)	41(1)	C(29)	-2573(4)	7878(4)	6920(3)	56(1)
N(6)	-4616(3)	8766(3)	6630(2)	41(1)	C(30)	-5234(5)	6482(4)	6643(3)	60(1)
N(7)	-5827(3)	8711(3)	4303(2)	41(1)	C(31)	-3204(4)	7212(3)	5226(2)	42(1)
N(8)	-6827(3)	9473(3)	5319(2)	44(1)	C(32)	-2296(4)	7658(4)	4775(2)	48(1)
Si(1)	916(1)	3398(1)	8213(1)	45(1)	C(33)	-1793(4)	7015(4)	4419(3)	58(1)
Si(2)	2161(1)	6639(1)	9926(1)	38(1)	C(34)	-2157(5)	5926(4)	4511(3)	61(1)
Si(3)	-4043(1)	7753(1)	6424(1)	42(1)	C(35)	-3036(5)	5482(4)	4953(3)	63(1)
Si(4)	-7226(1)	8486(1)	4658(1)	38(1)	C(36)	-3567(5)	6119(4)	5303(3)	54(1)
C(1)	-325(5)	2117(4)	7908(3)	71(2)	C(37)	-4833(4)	8948(3)	7320(2)	42(1)
C(2)	2193(5)	3715(5)	7628(3)	72(2)	C(38)	-6019(4)	8768(4)	7515(2)	51(1)
C(3)	2098(4)	2629(3)	9262(2)	42(1)	C(39)	-6201(5)	9025(4)	8183(3)	61(1)
C(4)	2633(4)	2693(4)	9934(2)	50(1)	C(40)	-5234(6)	9427(4)	8659(3)	65(2)
C(5)	3295(4)	2047(4)	10139(3)	58(1)	C(41)	-4048(5)	9594(4)	8477(3)	59(1)
C(6)	3474(5)	1331(5)	9697(3)	69(2)	C(42)	-3848(5)	9351(4)	7824(2)	52(1)
C(7)	3007(6)	1275(6)	9033(3)	92(2)	C(43)	-8321(5)	8693(5)	3972(3)	68(2)
C(8)	2303(5)	1897(5)	8820(3)	74(2)	C(44)	-7867(5)	7121(4)	4957(3)	67(2)
C(9)	0(4)	4839(4)	7559(2)	44(1)	C(45)	-5734(4)	8067(3)	3716(2)	36(1)
C(10)	916(4)	5619(4)	7238(2)	53(1)	C(46)	-6005(4)	8343(4)	3048(2)	45(1)
C(11)	638(6)	6082(5)	6661(3)	71(2)	C(47)	-5775(4)	7812(4)	2488(2)	56(1)
C(12)	-549(6)	5797(5)	6368(3)	72(2)	C(48)	-5320(5)	6996(4)	2568(3)	63(2)
C(13)	-1453(5)	5018(5)	6665(3)	67(2)	C(49)	-5089(4)	6697(4)	3210(3)	58(1)
C(14)	-1191(4)	4534(4)	7258(2)	54(1)	C(50)	-5305(4)	7219(3)	3791(2)	45(1)
C(15)	2869(4)	7852(4)	10481(3)	53(1)	C(51)	-7707(4)	9614(3)	5766(2)	40(1)
C(16)	3136(4)	6647(4)	9197(2)	50(1)	C(52)	-8972(4)	9181(4)	5608(3)	59(1)
C(17)	2815(4)	5225(3)	10793(2)	36(1)	C(53)	-9777(4)	9376(5)	6031(3)	62(2)
C(18)	2545(4)	4575(4)	11362(2)	45(1)	C(54)	-9377(4)	10007(4)	6616(2)	50(1)
C(19)	3433(4)	4250(4)	11709(3)	53(1)	C(55)	-8152(4)	10430(4)	6789(2)	52(1)
C(20)	4606(4)	4577(4)	11515(2)	51(1)	C(56)	-7309(4)	10229(3)	6367(2)	44(1)

Ausgewählte Atomabstände von **3** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	218.08(5)	N(5)-Mo(3)	203.0(4)	N(5)-Si(3)	174.3(4)	C(17)-N(3)	143.1(5)
Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	279.48(5)	N(6)-Mo(4)	201.7(4)	N(6)-Si(3)	173.5(3)	C(23)-N(4)	143.4(5)
Mo(3)-Mo(4)	218.14(5)	N(7)-Mo(3)	213.3(3)	N(7)-Si(4)	173.7(3)	C(29)-Si(3)	185.5(5)
Mo(3)-Mo(4) <sup>#2</sup>	281.28(5)	N(7)-Mo(4) <sup>#2</sup>	215.0(4)	N(8)-Si(4)	174.4(3)	C(30)-Si(3)	185.6(5)
N(1)-Mo(1)	204.9(3)	N(8)-Mo(3) <sup>#2</sup>	216.0(4)	C(1)-Si(1)	187.3(5)	C(31)-N(5)	141.8(5)
N(2)-Mo(2)	200.6(3)	N(8)-Mo(4)	218.8(4)	C(2)-Si(1)	186.4(5)	C(37)-N(6)	141.6(5)
N(3)-Mo(1)	214.4(3)	N(1)-Si(1)	175.8(4)	C(3)-N(1)	139.8(5)	C(43)-Si(4)	186.7(5)
N(3)-Mo(2) <sup>#1</sup>	217.8(3)	N(2)-Si(1)	174.4(4)	C(9)-N(2)	143.0(6)	C(44)-Si(4)	182.5(5)
N(4)-Mo(1) <sup>#1</sup>	213.3(3)	N(3)-Si(2)	175.2(3)	C(15)-Si(2)	183.5(4)	C(45)-N(7)	144.8(5)
N(4)-Mo(2)	215.4(3)	N(4)-Si(2)	174.7(3)	C(16)-Si(2)	186.9(4)	C(51)-N(8)	144.0(5)

Symmetrieporenoren: <sup>#1</sup> = -x,-y+1,-z+2; <sup>#2</sup> = -x-1,-y+2,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **3** in °:

Mo(2)-Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	88.87(2)	N(3) <sup>#1</sup> -Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	49.2(1)	N(6)-Mo(4)-Mo(3) <sup>#2</sup>	170.4(1)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	91.13(2)	N(3) <sup>#1</sup> -Mo(2)-Mo(1)	98.0(1)	N(7) <sup>#2</sup> -Mo(4)-N(8)	96.3(2)
Mo(4)-Mo(3)-Mo(4) <sup>#2</sup>	88.95(2)	N(4)-Mo(2)-N(3) <sup>#1</sup>	96.5(2)	N(7) <sup>#2</sup> -Mo(4)-Mo(3) <sup>#2</sup>	48.7(1)
Mo(3)-Mo(4)-Mo(3) <sup>#2</sup>	91.05(2)	N(4)-Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	49.0(1)	N(7) <sup>#2</sup> -Mo(4)-Mo(3)	97.3(1)
N(1)-Mo(1)-N(3)	127.4(2)	N(4)-Mo(2)-Mo(1)	97.5(1)	N(8)-Mo(4)-Mo(3) <sup>#2</sup>	49.3(1)
N(1)-Mo(1)-N(4) <sup>#1</sup>	128.8(2)	N(5)-Mo(3)-N(7)	127.3(2)	Mo(3)-Mo(4)-N(8)	97.8(1)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	99.9(2)	N(5)-Mo(3)-N(8) <sup>#2</sup>	130.0(2)	C(3)-N(1)-Si(1)	122.7(3)
N(1)-Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	171.3(1)	N(5)-Mo(3)-Mo(4)	99.0(1)	C(3)-N(1)-Mo(1)	122.1(3)
N(3)-Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	50.3(1)	N(5)-Mo(3)-Mo(4) <sup>#2</sup>	171.9(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	114.9(2)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	96.6(1)	N(7)-Mo(3)-N(8) <sup>#2</sup>	97.6(1)	C(9)-N(2)-Si(1)	120.3(3)
N(4) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(3)	98.1(2)	N(7)-Mo(3)-Mo(4)	96.0(1)	C(9)-N(2)-Mo(2)	121.7(3)
N(4) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	49.6(1)	N(7)-Mo(3)-Mo(4) <sup>#2</sup>	49.2(1)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	118.0(2)
N(4) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(2)	96.1(1)	N(8) <sup>#2</sup> -Mo(3)-Mo(4)	96.6(1)	C(17)-N(3)-Si(2)	122.0(3)
N(2)-Mo(2)-N(3) <sup>#1</sup>	131.0(2)	N(8) <sup>#2</sup> -Mo(3)-Mo(4) <sup>#2</sup>	50.1(1)	C(17)-N(3)-Mo(1)	107.8(2)
N(2)-Mo(2)-N(4)	126.7(2)	N(6)-Mo(4)-N(7) <sup>#2</sup>	126.3(2)	C(17)-N(3)-Mo(2) <sup>#1</sup>	114.8(2)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	98.2(1)	N(6)-Mo(4)-N(8)	131.8(2)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	109.4(2)
N(2)-Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	170.4(1)	N(6)-Mo(4)-Mo(3)	98.0(1)	Si(2)-N(3)-Mo(2) <sup>#1</sup>	113.9(2)

Symmetrieporenoren: <sup>#1</sup> = -x,-y+1,-z+2; <sup>#2</sup> = -x-1,-y+2,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **3** in ° (Fortsetzung):

Mo(1)-N(3)-Mo(2) <sup>#1</sup>	80.6(2)	Si(4)-N(7)-Mo(4) <sup>#2</sup>	111.0(2)	N(4)-Si(2)-C(15)	113.2(2)
C(23)-N(4)-Si(2)	119.2(3)	Mo(3)-N(7)-Mo(4) <sup>#2</sup>	82.1(1)	N(4)-Si(2)-C(16)	107.8(2)
C(23)-N(4)-Mo(1) <sup>#1</sup>	109.0(2)	C(51)-N(8)-Si(4)	122.6(3)	N(4)-Si(2)-N(3)	101.4(2)
C(23)-N(4)-Mo(2)	116.1(3)	C(51)-N(8)-Mo(3) <sup>#2</sup>	109.7(3)	C(29)-Si(3)-C(30)	108.8(2)
Si(2)-N(4)-Mo(1) <sup>#1</sup>	117.2(2)	C(51)-N(8)-Mo(4)	113.1(3)	N(5)-Si(3)-C(29)	108.3(2)
Si(2)-N(4)-Mo(2)	108.2(2)	Si(4)-N(8)-Mo(3) <sup>#2</sup>	111.5(2)	N(5)-Si(3)-C(30)	114.9(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -N(4)-Mo(2)	81.4(2)	Si(4)-N(8)-Mo(4)	111.5(2)	N(6)-Si(3)-C(29)	113.1(2)
C(31)-N(5)-Si(3)	121.4(3)	Mo(3) <sup>#2</sup> -N(8)-Mo(4)	80.6(2)	N(6)-Si(3)-C(30)	105.5(2)
C(31)-N(5)-Mo(3)	121.2(3)	C(2)-Si(1)-C(1)	109.8(3)	N(6)-Si(3)-N(5)	106.3(2)
Si(3)-N(5)-Mo(3)	117.4(2)	N(1)-Si(1)-C(1)	109.9(2)	C(44)-Si(4)-C(43)	108.5(3)
C(37)-N(6)-Si(3)	120.2(3)	N(1)-Si(1)-C(2)	112.3(2)	N(7)-Si(4)-C(43)	107.4(2)
C(37)-N(6)-Mo(4)	121.1(3)	N(2)-Si(1)-C(1)	108.0(2)	N(7)-Si(4)-C(44)	112.3(2)
Si(3)-N(6)-Mo(4)	118.6(2)	N(2)-Si(1)-C(2)	109.5(2)	N(7)-Si(4)-N(8)	101.8(2)
C(45)-N(7)-Si(4)	120.8(3)	N(2)-Si(1)-N(1)	107.2(2)	N(8)-Si(4)-C(43)	113.0(2)
C(45)-N(7)-Mo(3)	110.9(3)	C(15)-Si(2)-C(16)	110.1(2)	N(8)-Si(4)-C(44)	113.6(2)
C(45)-N(7)-Mo(4) <sup>#2</sup>	110.4(3)	N(3)-Si(2)-C(15)	110.4(2)		
Si(4)-N(7)-Mo(3)	115.0(2)	N(3)-Si(2)-C(16)	113.8(2)		

Symmetriepoperatoren: <sup>#1</sup> = -x,-y+1,-z+2; <sup>#2</sup> = -x-1,-y+2,-z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Mo<sub>4</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>4</sub>·Tol (**3a**)

Identifikationscode	ipds4839	Kristallografische Dichte $\rho$	1.533 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>63</sub> H <sub>72</sub> Mo <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.910 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1437.40 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.359 × 0.133 × 0.128 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\theta$ -Intervall	1.78 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.8007; 0.9296
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	19720
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5464
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	4765
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1628
$\beta$	106.388(3)°	verwendete Daten / Restraints / Parameter	5464 / 123 / 393
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.067
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0511
Zellvolumen	3.1136(2) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1298
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1.353; -1.353 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Das Toluolmolekül befindet sich auf einem Inversionszentrum.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **3a**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mo(1)	4143(1)	5177(1)	5765(1)	30(1)	C(15)	2605(4)	5687(3)	6933(3)	37(1)
Mo(2)	5033(1)	5994(1)	5123(1)	29(1)	C(16)	2244(5)	4918(3)	6899(3)	44(1)
Si(1)	7016(1)	4868(1)	6361(1)	35(1)	C(17)	1505(5)	4663(3)	7364(3)	51(1)
Si(2)	3759(1)	6902(1)	6387(1)	39(1)	C(18)	1070(5)	5155(3)	7882(3)	54(1)
N(1)	5635(3)	4434(2)	6209(2)	31(1)	C(19)	1389(5)	5907(3)	7916(4)	59(1)
N(2)	6745(3)	5440(2)	5413(2)	32(1)	C(20)	2155(5)	6176(3)	7453(3)	49(1)
N(3)	3382(3)	5927(2)	6453(2)	37(1)	C(21)	5086(4)	7692(2)	5513(3)	38(1)
N(4)	4630(3)	6961(2)	5666(2)	35(1)	C(22)	4399(5)	8221(3)	4925(3)	48(1)
C(1)	5512(4)	3887(2)	6874(3)	33(1)	C(23)	4895(6)	8920(3)	4765(4)	64(2)
C(2)	5794(5)	3116(3)	6814(3)	47(1)	C(24)	6029(7)	9090(3)	5202(5)	75(2)
C(3)	5641(5)	2590(3)	7428(3)	58(1)	C(25)	6705(6)	8586(3)	5791(5)	70(2)
C(4)	5237(5)	2823(3)	8113(4)	63(2)	C(26)	6240(5)	7885(3)	5953(4)	51(1)
C(5)	4953(6)	3580(4)	8174(4)	64(2)	C(27)	2435(5)	7519(3)	5954(4)	68(2)
C(6)	5100(4)	4118(3)	7567(3)	46(1)	C(28)	4665(6)	7288(4)	7466(4)	74(2)
C(7)	7651(4)	5903(2)	5201(3)	35(1)	C(29)	5296(12)	5190(8)	9785(8)	89(3)
C(8)	7333(4)	6571(2)	4702(3)	42(1)	C(30)	5886(12)	4725(9)	10448(10)	106(7)
C(9)	8160(5)	6997(3)	4445(3)	52(1)	C(31)	5290(12)	4219(9)	10810(9)	112(5)
C(10)	9314(5)	6780(3)	4688(3)	51(1)	C(32)	4109(13)	4156(16)	10491(17)	108(6)
C(11)	9650(5)	6126(3)	5196(3)	52(1)	C(33)	3517(11)	4633(9)	9841(9)	103(4)
C(12)	8825(4)	5699(3)	5447(3)	46(1)	C(34)	4110(12)	5138(11)	9476(12)	93(5)
C(13)	7447(3)	5477(3)	7364(3)	60(1)	C(35)	6010(20)	5703(17)	9380(20)	128(9)
C(14)	8131(5)	4091(3)	6439(4)	58(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **3a** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	218.04(5)	Mo(2)-N(1) <sup>#1</sup>	215.8(3)	Si(1)-C(13)	185.3(5)	Si(2)-C(28)	186.4(6)
Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	279.67(5)	Mo(2)-N(2)	217.2(4)	Si(1)-C(14)	186.7(5)	N(1)-C(1)	145.2(5)
Mo(1)-N(1)	213.9(3)	Mo(2)-N(4)	200.4(3)	Si(2)-N(3)	176.3(4)	N(2)-C(7)	145.3(5)
Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	214.7(3)	Si(1)-N(1)	175.4(3)	Si(2)-N(4)	174.1(4)	N(3)-C(15)	141.0(5)
Mo(1)-N(3)	205.9(3)	Si(1)-N(2)	174.9(3)	Si(2)-C(27)	186.1(5)	N(4)-C(21)	142.7(5)

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **3a** in °:

Mo(1)-Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	92.40(2)	N(4)-Mo(2)-Mo(1)	98.2(1)	Si(1)-N(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	110.6(2)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	87.60(2)	N(4)-Mo(2)-N(1) <sup>#1</sup>	129.8(2)	C(1)-N(1)-Mo(1)	112.9(2)
N(1)-Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	49.7(1)	N(4)-Mo(2)-N(2)	127.0(2)	C(1)-N(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	113.3(2)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	94.8(1)	N(1)-Si(1)-C(13)	112.6(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	117.5(3)
N(1)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	98.0(2)	N(1)-Si(1)-C(14)	108.2(2)	Mo(1) <sup>#1</sup> -N(2)-Mo(2)	80.7(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	50.0(1)	N(2)-Si(1)-N(1)	100.9(2)	Si(1)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	112.6(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(2)	96.0(1)	N(2)-Si(1)-C(13)	110.2(2)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	111.6(2)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	100.0(1)	N(2)-Si(1)-C(14)	115.0(2)	C(7)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	106.8(2)
N(3)-Mo(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	172.2(1)	C(13)-Si(1)-C(14)	109.7(3)	C(7)-N(2)-Mo(2)	114.2(3)
N(3)-Mo(1)-N(1)	130.7(2)	N(3)-Si(2)-C(27)	112.0(2)	C(7)-N(2)-Si(1)	122.9(3)
N(3)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	126.4(2)	N(3)-Si(2)-C(28)	112.5(2)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	115.0(2)
N(1) <sup>#1</sup> -Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	49.1(1)	N(4)-Si(2)-N(3)	107.5(2)	C(15)-N(3)-Mo(1)	123.0(3)
N(1) <sup>#1</sup> -Mo(2)-Mo(1)	97.9(1)	N(4)-Si(2)-C(27)	108.5(2)	C(15)-N(3)-Si(2)	122.0(3)
N(1) <sup>#1</sup> -Mo(2)-N(2)	96.7(2)	N(4)-Si(2)-C(28)	106.4(2)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	119.1(2)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	99.0(1)	C(27)-Si(2)-C(28)	109.6(3)	C(21)-N(4)-Mo(2)	121.8(3)
N(2)-Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	49.3(1)	Mo(1)-N(1)-Mo(2) <sup>#1</sup>	81.2(2)	C(21)-N(4)-Si(2)	119.0(3)
N(4)-Mo(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	169.3(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	115.8(2)		

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

# Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Li(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>·Tol (**4**)

Identifikationscode	ipds4699	Kristallografische Dichte $\rho$	1.367 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>55</sub> H <sub>78</sub> Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.531 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1185.15 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.242 × 0.108 × 0.080 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.79 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	10819
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5064
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4338
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0606
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	5064 / 123 / 362
	$\beta$	GooF ( $F^2$ )	1.018
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0426
Zellvolumen	1.43956(13) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.1127
Moleküle pro Zelle Z	1	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1.122; -0.569 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Das Toluolmolekül befindet sich auf einem Inversionszentrum.

## Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **4**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Mo(1)	4357(1)	4168(1)	9780(1)	37(1)	C(12)	1470(4)	230(4)	6019(4)	63(1)
Li(1)	5836(6)	2507(6)	8288(6)	51(1)	C(13)	1936(4)	1011(4)	5469(4)	63(1)
Si(1)	5086(1)	5499(1)	12671(1)	42(1)	C(14)	2859(4)	2060(3)	6065(3)	54(1)
N(1)	3998(3)	4414(3)	11509(2)	44(1)	C(15)	6936(3)	3857(3)	10546(3)	46(1)
N(2)	4371(3)	3372(2)	7910(2)	41(1)	C(16)	7958(4)	3242(4)	10920(4)	64(1)
O(1)	5831(2)	3183(2)	10087(2)	42(1)	C(17)	8436(4)	3949(4)	8260(4)	68(1)
O(2)	7168(2)	5000(2)	10686(2)	44(1)	C(18)	9641(5)	3597(6)	8218(7)	106(2)
O(3)	7555(3)	2814(3)	8038(3)	62(1)	C(19)	9371(6)	2300(6)	7453(8)	121(3)
O(4)	5513(3)	706(2)	7809(2)	56(1)	C(20)	8083(6)	1807(5)	7429(7)	106(2)
C(1)	4354(4)	6213(4)	13935(3)	58(1)	C(21)	5613(5)	43(4)	8625(4)	67(1)
C(2)	6402(4)	4820(4)	13264(3)	56(1)	C(22)	4509(6)	-1036(4)	8139(4)	77(1)
C(3)	3141(3)	3477(3)	11612(3)	45(1)	C(23)	4334(5)	-1342(4)	6834(4)	76(1)
C(4)	3223(4)	3116(4)	12616(3)	57(1)	C(24)	4967(5)	-178(4)	6654(4)	66(1)
C(5)	2359(5)	2154(4)	12665(4)	72(1)	C(25)	9494(19)	2893(15)	13856(17)	135(8)
C(6)	1383(5)	1494(4)	11731(5)	73(1)	C(26)	9827(9)	4250(10)	14604(9)	77(2)
C(7)	1266(4)	1827(4)	10734(4)	66(1)	C(27)	9220(20)	4712(14)	15469(18)	104(6)
C(8)	2115(4)	2803(3)	10667(3)	53(1)	C(28)	9529(13)	5931(12)	16121(12)	105(3)
C(9)	3388(3)	2364(3)	7266(3)	43(1)	C(29)	10461(15)	6715(16)	15939(14)	108(4)
C(10)	2896(3)	1555(3)	7819(3)	48(1)	C(30)	11097(13)	6251(12)	15107(13)	110(4)
C(11)	1960(4)	519(3)	7211(4)	56(1)	C(31)	10773(14)	5018(13)	14431(15)	80(4)

## Ausgewählte Atomabstände von **4** in pm:

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	208.45(5)	N(2)-Li(1)	208.1(7)	N(2)-Si(1) <sup>#1</sup>	174.6(3)	C(15)-O(1)	128.8(4)
Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	213.8(2)	O(1)-Li(1)	210.2(7)	C(1)-Si(1)	188.8(4)	C(15)-O(2)	125.7(4)
O(1)-Mo(1)	216.3(2)	O(3)-Li(1)	198.3(7)	C(2)-Si(1)	189.2(4)		
N(1)-Mo(1)	216.1(3)	O(4)-Li(1)	193.9(6)	C(3)-N(1)	138.6(4)		
N(2)-Mo(1)	219.6(3)	N(1)-Si(1)	172.3(3)	C(9)-N(2)	140.0(4)		

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+2

Ausgewählte Bindungswinkel von **4** in °:

N(1)-Mo(1)-N(2)	162.9(1)	O(4)-Li(1)-N(2)	118.6(3)	C(15)-O(1)-Li(1)	102.8(3)
N(1)-Mo(1)-O(1)	92.0(1)	O(4)-Li(1)-O(1)	107.3(3)	Li(1)-O(1)-Mo(1)	92.2(2)
O(1)-Mo(1)-N(2)	85.7(1)	O(4)-Li(1)-O(3)	99.4(3)	C(15)-O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	117.8(2)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(1)	91.8(1)	C(3)-N(1)-Si(1)	124.4(2)	O(2)-C(15)-O(1)	121.9(3)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(2)	89.5(1)	C(3)-N(1)-Mo(1)	116.7(2)	O(2)-C(15)-Li(1)	111.0(3)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	174.4(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	116.3(2)	C(1)-Si(1)-C(2)	107.2(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(1)	97.4(1)	C(9)-N(2)-Si(1) <sup>#1</sup>	122.1(2)	N(1)-Si(1)-C(1)	111.5(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(2)	99.6(1)	C(9)-N(2)-Mo(1)	114.5(2)	N(1)-Si(1)-C(2)	112.9(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	91.5(1)	C(9)-N(2)-Li(1)	102.9(3)	N(1)-Si(1)-N(2) <sup>#1</sup>	103.9(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	92.1(1)	Si(1) <sup>#1</sup> -N(2)-Mo(1)	112.3(2)	N(2) <sup>#1</sup> -Si(1)-C(1)	110.0(2)
N(2)-Li(1)-O(1)	90.2(3)	Si(1) <sup>#1</sup> -N(2)-Li(1)	107.8(2)	N(2) <sup>#1</sup> -Si(1)-C(2)	111.5(2)
O(3)-Li(1)-N(2)	128.9(3)	Li(1)-N(2)-Mo(1)	91.8(2)		
O(3)-Li(1)-O(1)	110.8(3)	C(15)-O(1)-Mo(1)	116.1(2)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+2

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Li(DME)<sub>3</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]·<sup>2</sup>/<sub>3</sub>DME (**5**)

Identifikationscode	i2t1398	Kristallografische Dichte $\rho$	1.246 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>59</sub> LiMo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Si	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.539 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1010.82 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.321 × 0.235 × 0.223 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.91 - 25.00°
Kristallsystem	trigonal	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	$R\bar{3}$	Gemessene Reflexe	27391
Zellmetrik	$a$	Symmetrieunabhängige Reflexe	9389
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5969
	$c$	$R_{\text{int}}$	0.0444
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	9389 / 18 / 541
		GooF ( $F^2$ )	0.845
		$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0361
Zellvolumen	24.24(1) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0905
Moleküle pro Zelle Z	18	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.480; -0.296 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein DME-Molekül befindet sich fehlgeordnet auf der dreizähligen Achse. Dieses wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert und entspricht einem Anteil von  $\frac{2}{3}$  DME-Molekülen pro Metallkomplex.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **5**:

	x	y	z	$U_{eq}$		x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	8094(1)	5079(1)	4384(1)	56(1)	C(16)	7784(2)	4605(2)	6392(2)	97(2)
Mo(2)	8536(1)	5625(1)	3901(1)	56(1)	C(17)	8190(2)	5033(2)	6422(1)	85(1)
Li(1)	11176(3)	6366(3)	3741(4)	109(3)	C(18)	8403(1)	5303(1)	6000(1)	67(1)
Si	8882(1)	5988(1)	5064(1)	51(1)	C(19)	8754(1)	6417(1)	5419(1)	62(1)
O(1)	7590(1)	5310(1)	4405(1)	66(1)	C(20)	8536(2)	6626(2)	5160(2)	89(1)
O(2)	8064(1)	5898(1)	3888(1)	66(1)	C(21)	8417(2)	6936(2)	5393(3)	117(2)
O(3)	7710(1)	4628(1)	3767(1)	71(1)	C(22)	8529(2)	7046(2)	5893(3)	131(2)
O(4)	8185(1)	5211(1)	3253(1)	69(1)	C(23)	8746(2)	6846(2)	6157(2)	112(2)
O(5)	8532(1)	4772(1)	4365(1)	62(1)	C(24)	8856(2)	6540(2)	5924(2)	80(1)
O(6)	9010(1)	5355(1)	3842(1)	62(1)	C(25)	9430(1)	6004(1)	5337(1)	58(1)
O(7)	10575(1)	6337(2)	3974(2)	119(1)	C(26)	9804(1)	6394(2)	5578(2)	80(1)
O(8)	11438(2)	7093(2)	4009(2)	139(1)	C(27)	10206(2)	6389(2)	5735(2)	97(1)
O(9)	11400(2)	6159(2)	4388(2)	160(2)	C(28)	10250(2)	6002(2)	5669(2)	100(2)
N(1)	8408(1)	5422(1)	5083(1)	53(1)	C(29)	9887(2)	5610(2)	5438(2)	102(2)
N(2)	8975(1)	6146(1)	4440(1)	55(1)	C(30)	9487(2)	5619(2)	5279(1)	76(1)
C(1)	7684(2)	5670(2)	4141(1)	71(1)	O(10)	10853(3)	5617(2)	3626(3)	210(3)
C(2)	7323(2)	5830(2)	4124(2)	89(1)	O(11)	11761(3)	6552(2)	3293(2)	208(3)
C(3)	7847(2)	4796(2)	3329(1)	71(1)	O(12)	10989(3)	6494(3)	2947(3)	235(3)
C(4)	7595(2)	4484(2)	2883(2)	93(1)	C(31)	10135(3)	5977(3)	3995(4)	237(5)
C(5)	8896(1)	4973(1)	4086(1)	63(1)	C(32)	10596(3)	6740(4)	4143(5)	237(6)
C(6)	9211(2)	4762(2)	4043(1)	78(1)	C(33)	11069(3)	7149(3)	4239(3)	152(2)
C(7)	9324(1)	6585(1)	4269(1)	61(1)	C(34)	11884(2)	7480(2)	4062(3)	161(3)
C(8)	9625(2)	6966(2)	4574(2)	88(1)	C(35)	11586(6)	6447(6)	4837(5)	329(9)
C(9)	9985(2)	7394(2)	4387(2)	107(2)	C(36)	11180(6)	5699(7)	4496(6)	285(11)
C(10)	10055(2)	7464(2)	3871(2)	101(2)	C(37)	11098(8)	5478(6)	4018(9)	375(17)
C(11)	9748(2)	7110(2)	3563(2)	97(2)	C(38)	10686(6)	5388(4)	3190(4)	277(8)
C(12)	9398(2)	6683(2)	3750(1)	82(1)	C(39)	12132(5)	6491(5)	3385(7)	340(11)
C(13)	8210(1)	5158(1)	5518(1)	56(1)	C(40)	11755(7)	6784(10)	2862(6)	491(18)
C(14)	7791(2)	4719(2)	5502(1)	81(1)	C(41)	11312(7)	6669(8)	2577(5)	429(16)
C(15)	7584(2)	4448(2)	5929(2)	100(2)	C(42)	10543(6)	6346(9)	2780(11)	670(30)

Ausgewählte Atomabstände von **5** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	207.44(4)	Mo(2)-O(4)	212.7(2)	O(8)-Li(1)	219(2)	O(3)-C(3)	126.8(5)
Mo(1)-N(1)	214.1(2)	Mo(2)-O(6)	212.3(2)	O(9)-Li(1)	210(1)	O(4)-C(3)	125.8(5)
Mo(2)-N(2)	212.7(3)	Si-N(1)	171.0(3)	O(10)-Li(1)	214(2)	O(5)-C(5)	126.6(4)
Mo(1)-O(1)	211.3(2)	Si-N(2)	171.5(2)	O(11)-Li(1)	206(2)	O(6)-C(5)	127.8(4)
Mo(1)-O(3)	213.4(2)	Si-C(19)	189.2(4)	O(12)-Li(1)	228(2)	N(1)-C(7)	138.1(4)
Mo(1)-O(5)	210.7(2)	Si-C(25)	189.8(3)	O(1)-C(1)	126.4(5)	N(2)-C(13)	138.8(4)
Mo(2)-O(2)	212.1(2)	O(7)-Li(1)	200.7(9)	O(2)-C(1)	126.8(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **5** in °:

Mo(2)-Mo(1)-O(1)	92.4(1)	O(6)-Mo(2)-N(2)	92.4(1)	O(1)-C(1)-O(2)	123.2(3)
Mo(2)-Mo(1)-O(3)	91.8(1)	C(1)-O(1)-Mo(1)	116.2(2)	O(4)-C(3)-O(3)	122.5(3)
Mo(2)-Mo(1)-O(5)	92.7(1)	C(1)-O(2)-Mo(2)	116.4(2)	O(5)-C(5)-O(6)	122.6(3)
Mo(1)-Mo(2)-O(2)	91.7(1)	C(3)-O(3)-Mo(1)	116.7(3)	O(7)-Li(1)-O(8)	78.1(4)
Mo(1)-Mo(2)-O(4)	92.0(1)	C(3)-O(4)-Mo(2)	117.0(2)	O(7)-Li(1)-O(9)	102.6(4)
Mo(1)-Mo(2)-O(6)	91.6(1)	C(5)-O(5)-Mo(1)	116.5(2)	O(7)-Li(1)-O(10)	94.6(4)
Mo(2)-Mo(1)-N(1)	98.4(1)	C(5)-O(6)-Mo(2)	116.5(2)	O(7)-Li(1)-O(11)	157.7(5)
Mo(1)-Mo(2)-N(2)	99.6(1)	Si-N(1)-Mo(1)	118.1(2)	O(7)-Li(1)-O(12)	87.1(4)
O(1)-Mo(1)-O(3)	88.5(1)	Si-N(2)-Mo(2)	117.6(2)	O(8)-Li(1)-O(12)	95.5(4)
O(5)-Mo(1)-O(3)	87.5(1)	C(13)-N(1)-Mo(1)	116.5(2)	O(9)-Li(1)-O(8)	94.0(5)
O(5)-Mo(1)-O(1)	173.6(1)	C(7)-N(2)-Mo(2)	118.5(2)	O(9)-Li(1)-O(10)	78.7(4)
O(2)-Mo(2)-O(4)	88.8(1)	N(1)-Si-N(2)	106.3(2)	O(9)-Li(1)-O(12)	167.6(6)
O(2)-Mo(2)-O(6)	174.9(1)	N(1)-Si-C(19)	111.5(2)	O(10)-Li(1)-O(8)	168.4(5)
O(6)-Mo(2)-O(4)	87.2(1)	N(1)-Si-C(25)	110.4(2)	O(10)-Li(1)-O(12)	93.0(5)
O(1)-Mo(1)-N(1)	92.6(1)	N(2)-Si-C(19)	109.3(2)	O(11)-Li(1)-O(8)	93.8(4)
O(3)-Mo(1)-N(1)	169.8(1)	N(2)-Si-C(25)	109.7(2)	O(11)-Li(1)-O(9)	98.6(4)
O(5)-Mo(1)-N(1)	90.5(1)	C(19)-Si-C(25)	109.7(2)	O(11)-Li(1)-O(10)	96.2(5)
O(2)-Mo(2)-N(2)	90.9(1)	C(13)-N(1)-Si	125.4(2)	O(11)-Li(1)-O(12)	72.9(4)
O(4)-Mo(2)-N(2)	168.4(2)	C(7)-N(2)-Si	123.9(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
*trans*-[Li(DME)<sub>3</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (**6**)

Identifikationscode	i2t1399	Kristallografische Dichte $\rho$	1.388 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>76</sub> LiMo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.496 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1316.28 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.57 × 0.19 × 0.14 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.78 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Gemessene Reflexe	35198
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	11036
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	8010
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0597
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	11036 / 0 / 748
		GooF ( $F^2$ )	0.870
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0283
Zellvolumen	6.2968(3) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0654
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.717; -0.794 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **6**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	10222(1)	571(1)	5367(1)	31(1)	C(21)	10008(1)	1441(3)	7142(1)	49(1)
Mo(2)	5370(1)	9560(1)	5283(1)	27(1)	C(22)	10162(1)	2817(3)	7184(1)	49(1)
Li(1)	7716(2)	3091(4)	7147(2)	44(1)	C(23)	10121(1)	3493(3)	6717(1)	52(1)
Si(1)	9006(1)	-55(1)	5284(1)	33(1)	C(24)	9934(1)	2817(2)	6209(1)	46(1)
Si(2)	5289(1)	9242(1)	4020(1)	30(1)	C(25)	9648(1)	2436(2)	4439(1)	41(1)
O(1)	9960(1)	2499(2)	4946(1)	38(1)	C(26)	9461(1)	3779(3)	4128(1)	60(1)
O(2)	9482(1)	1297(2)	4174(1)	40(1)	C(27)	5701(1)	10304(2)	3744(1)	35(1)
O(3)	5008(1)	7554(2)	5212(1)	34(1)	C(28)	6082(1)	9753(3)	3579(1)	48(1)
O(4)	4234(1)	8475(2)	4601(1)	33(1)	C(29)	6405(1)	10591(3)	3422(1)	61(1)
O(5)	7664(1)	2626(2)	6340(1)	49(1)	C(30)	6351(1)	12022(3)	3418(1)	60(1)
O(6)	8530(1)	3464(2)	7200(1)	51(1)	C(31)	5977(1)	12605(3)	3578(1)	54(1)
O(7)	7485(1)	5249(2)	7029(1)	50(1)	C(32)	5658(1)	11764(3)	3739(1)	43(1)
O(8)	7943(1)	3728(2)	7966(1)	50(1)	C(33)	5093(1)	7517(2)	3641(1)	32(1)
O(9)	6919(1)	2514(2)	6958(1)	56(1)	C(34)	5017(1)	7268(2)	3098(1)	40(1)
O(10)	7817(1)	898(2)	7383(1)	58(1)	C(35)	4843(1)	5984(3)	2844(1)	46(1)
N(1)	9628(1)	699(2)	5651(1)	34(1)	C(36)	4744(1)	4903(3)	3132(1)	48(1)
N(2)	9054(1)	-845(2)	4724(1)	35(1)	C(37)	4822(1)	5105(2)	3670(1)	44(1)
N(3)	5670(1)	8958(2)	4718(1)	30(1)	C(38)	4991(1)	6389(2)	3921(1)	37(1)
N(4)	4732(1)	10182(2)	3982(1)	29(1)	C(39)	6203(1)	8432(2)	4915(1)	32(1)
C(1)	8471(1)	1355(2)	5074(1)	39(1)	C(40)	6339(1)	7263(3)	4689(1)	53(1)
C(2)	8624(1)	2708(3)	4991(1)	50(1)	C(41)	6871(1)	6802(3)	4886(1)	60(1)
C(3)	8247(2)	3768(3)	4772(1)	64(1)	C(42)	7278(1)	7463(3)	5311(1)	52(1)
C(4)	7711(2)	3500(4)	4628(1)	71(1)	C(43)	7153(1)	8597(3)	5548(1)	54(1)
C(5)	7547(1)	2189(4)	4714(1)	64(1)	C(44)	6622(1)	9063(3)	5357(1)	44(1)
C(6)	7927(1)	1139(3)	4937(1)	50(1)	C(45)	4368(1)	10828(2)	3496(1)	31(1)
C(7)	8863(1)	-1421(2)	5714(1)	35(1)	C(46)	4339(1)	10530(2)	2970(1)	37(1)
C(8)	8664(1)	-1121(2)	6102(1)	39(1)	C(47)	3973(1)	11179(3)	2496(1)	44(1)
C(9)	8648(1)	-2112(3)	6470(1)	47(1)	C(48)	3616(1)	12170(3)	2523(1)	45(1)
C(10)	8824(1)	-3451(3)	6455(1)	47(1)	C(49)	3636(1)	12494(3)	3038(1)	44(1)
C(11)	9007(1)	-3798(3)	6066(1)	51(1)	C(50)	4003(1)	11848(2)	3514(1)	37(1)
C(12)	9032(1)	-2797(2)	5701(1)	45(1)	C(51)	4510(1)	7461(2)	4887(1)	35(1)
C(13)	8659(1)	-1762(2)	4363(1)	37(1)	C(52)	4239(1)	6074(3)	4841(1)	53(1)
C(14)	8143(1)	-1906(3)	4345(1)	46(1)	C(53)	9011(1)	3468(4)	7703(1)	70(1)
C(15)	7758(1)	-2804(3)	3982(1)	55(1)	C(54)	8612(1)	2918(3)	6747(1)	48(1)
C(16)	7875(1)	-3617(3)	3625(1)	56(1)	C(55)	8104(1)	3120(3)	6234(1)	46(1)
C(17)	8380(1)	-3518(3)	3637(1)	61(1)	C(56)	7170(1)	2612(4)	5849(1)	64(1)
C(18)	8767(1)	-2616(3)	3998(1)	51(1)	C(57)	8212(2)	95(3)	7304(2)	75(1)
C(19)	9782(1)	1409(2)	6162(1)	34(1)	C(58)	7296(2)	270(3)	7119(2)	73(1)
C(20)	9827(1)	743(2)	6642(1)	40(1)	C(59)	6898(2)	1179(3)	7188(2)	73(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **6** (Fortsetzung):

	x	y	z	$U_{eq}$		x	y	z	$U_{eq}$
C(60)	6459(1)	3340(4)	6876(2)	80(1)	C(63)	7774(2)	5123(3)	7992(1)	66(1)
C(61)	7427(2)	6047(3)	6558(1)	64(1)	C(64)	8004(2)	2955(3)	8443(1)	68(1)
C(62)	7808(2)	5925(3)	7531(1)	66(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **6** in pm:

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	211.65(4)	Mo(2)-N(4) <sup>#2</sup>	210.3(2)	Si(2)-N(3)	172.3(2)	O(6)-Li(1)	219.2(5)
Mo(1)-O(1)	212.2(2)	O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	212.4(2)	Si(2)-N(4)	173.1(2)	O(7)-Li(1)	214.5(4)
Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	212.4(2)	O(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	212.8(2)	Si(2)-C(27)	187.8(3)	O(8)-Li(1)	208.9(5)
Mo(1)-N(1)	206.0(2)	N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	210.4(2)	Si(2)-C(33)	189.3(2)	O(9)-Li(1)	208.6(5)
Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	210.4(2)	N(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	210.3(2)	O(1)-C(25)	125.6(3)	O(10)-Li(1)	217.7(4)
Mo(2)-Mo(2) <sup>#2</sup>	211.78(4)	Si(1)-N(1)	172.0(2)	O(2)-C(25)	127.4(3)	N(1)-C(19)	141.5(3)
Mo(2)-O(3)	213.3(2)	Si(1)-N(2)	172.2(2)	O(3)-C(51)	126.6(3)	N(2)-C(13)	140.7(3)
Mo(2)-O(4) <sup>#2</sup>	212.8(2)	Si(1)-C(1)	189.0(3)	O(4)-C(51)	126.8(3)	N(3)-C(39)	141.1(3)
Mo(2)-N(3)	207.5(2)	Si(1)-C(7)	188.3(2)	O(5)-Li(1)	213.8(5)	N(4)-C(45)	139.8(3)

Symmetrieporen: <sup>#1</sup> = -x+2,-y,-z+1; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+2,-z+1Ausgewählte Bindungswinkel von **6** in °:

Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	91.7(1)	C(19)-N(1)-Mo(1)	114.8(2)	N(3)-Si(2)-N(4)	105.1(1)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	91.5(1)	C(19)-N(1)-Si(1)	124.8(2)	N(3)-Si(2)-C(27)	108.6(1)
O(1)-Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	176.8(1)	Si(1)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	117.5(2)	N(3)-Si(2)-C(33)	110.0(1)
N(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	97.9(1)	C(13)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	118.9(2)	N(4)-Si(2)-C(27)	110.4(1)
N(1)-Mo(1)-O(1)	90.0(1)	C(13)-N(2)-Si(1)	123.3(2)	N(4)-Si(2)-C(33)	112.3(1)
N(1)-Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	90.3(1)	Si(2)-N(3)-Mo(2)	119.6(1)	C(27)-Si(2)-C(33)	110.3(2)
N(1)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	162.9(1)	C(39)-N(3)-Mo(2)	119.1(2)	O(5)-Li(1)-O(6)	74.6(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	99.1(1)	C(39)-N(3)-Si(2)	121.0(2)	O(5)-Li(1)-O(7)	99.3(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	87.3(1)	Si(2)-N(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	117.6(1)	O(5)-Li(1)-O(10)	91.0(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	91.4(1)	C(45)-N(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	119.0(2)	O(7)-Li(1)-O(6)	94.5(2)
Mo(2) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(3)	91.7(1)	C(45)-N(4)-Si(2)	123.3(2)	O(7)-Li(1)-O(10)	165.1(3)
Mo(2) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(4) <sup>#2</sup>	91.3(1)	C(25)-O(1)-Mo(1)	116.7(2)	O(8)-Li(1)-O(5)	166.7(3)
O(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(3)	176.7(1)	C(25)-O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	116.3(2)	O(8)-Li(1)-O(6)	92.2(2)
N(3)-Mo(2)-Mo(2) <sup>#2</sup>	98.2(1)	C(51)-O(3)-Mo(2)	116.5(2)	O(8)-Li(1)-O(7)	79.1(2)
N(3)-Mo(2)-O(3)	89.7(1)	C(51)-O(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	117.0(2)	O(8)-Li(1)-O(10)	92.1(2)
N(3)-Mo(2)-O(4) <sup>#2</sup>	91.1(1)	N(1)-Si(1)-N(2)	105.1(1)	O(9)-Li(1)-O(5)	94.6(2)
N(3)-Mo(2)-N(4) <sup>#2</sup>	162.7(1)	N(1)-Si(1)-C(1)	108.6(2)	O(9)-Li(1)-O(6)	168.7(2)
N(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-Mo(2) <sup>#2</sup>	98.9(1)	N(1)-Si(1)-C(7)	110.7(1)	O(9)-Li(1)-O(7)	90.5(2)
N(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(3)	87.2(1)	N(2)-Si(1)-C(1)	112.9(1)	O(9)-Li(1)-O(8)	98.6(2)
N(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(4) <sup>#2</sup>	91.1(1)	N(2)-Si(1)-C(7)	109.3(1)	O(9)-Li(1)-O(10)	78.8(2)
Si(1)-N(1)-Mo(1)	120.4(1)	C(7)-Si(1)-C(1)	110.2(2)	O(10)-Li(1)-O(6)	97.9(2)

Symmetrieporen: <sup>#1</sup> = -x+2,-y,-z+1; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+2,-z+1Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von*trans*-[Li<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>6</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}] (**7**)

Identifikationscode	i2t1395	Kristallografische Dichte $\rho$	1.344 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>94</sub> ClLi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.460 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1520.94 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.41 × 0.32 × 0.09 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.80 - 25.13°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	C2/c	Gemessene Reflexe	20341



Zellmetrik	<i>a</i>	2966.33(13) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	6594
	<i>b</i>	944.79(2) pm	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5440
	<i>c</i>	3276.51(14) pm	$R_{\text{int}}$	0.0708
			verwendete Daten / Restraints / Parameter	6594 / 0 / 438
	$\beta$	125.078(3)°	GooF ( $F^2$ )	1.035
			$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0333
Zellvolumen		7.5148(5) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0908
Moleküle pro Zelle Z	4		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.626; -0.522 e.Å <sup>-3</sup>

#### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>) von **7**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mo	115(1)	4537(1)	4779(1)	27(1)	C(15)	1509(1)	7691(3)	5763(1)	35(1)
Cl	5000	7017(3)	7500	123(1)	C(16)	1137(1)	8763(3)	5475(1)	41(1)
Li	4082(3)	6978(6)	6929(2)	69(2)	C(17)	1304(1)	10061(3)	5410(1)	51(1)
Si	1218(1)	5929(1)	5783(1)	29(1)	C(18)	1858(1)	10319(3)	5635(1)	55(1)
O(1)	-23(1)	6460(2)	4393(1)	34(1)	C(19)	2236(1)	9289(3)	5928(1)	54(1)
O(2)	-265(1)	7440(2)	4859(1)	34(1)	C(20)	2068(1)	7992(3)	5993(1)	45(1)
O(3)	3832(1)	7890(3)	6298(1)	89(1)	C(21)	1771(1)	4880(3)	6338(1)	34(1)
O(4)	3818(1)	5040(3)	6785(1)	73(1)	C(22)	1792(1)	3414(3)	6297(1)	42(1)
O(5)	3701(1)	7889(3)	7176(1)	80(1)	C(23)	2165(1)	2586(3)	6700(1)	53(1)
N(1)	965(1)	4954(2)	5247(1)	31(1)	C(24)	2528(1)	3204(4)	7160(1)	55(1)
N(2)	660(1)	6169(2)	5811(1)	31(1)	C(25)	2512(1)	4639(3)	7217(1)	52(1)
C(1)	1284(1)	4424(3)	5094(1)	33(1)	C(26)	2143(1)	5470(3)	6809(1)	42(1)
C(2)	1081(1)	3328(3)	4742(1)	40(1)	C(27)	4192(2)	8224(7)	6146(2)	120(2)
C(3)	1372(1)	2828(3)	4559(1)	50(1)	C(28)	4038(2)	7194(6)	5743(2)	99(2)
C(4)	1878(1)	3379(4)	4724(1)	55(1)	C(29)	3475(2)	6807(5)	5532(2)	89(1)
C(5)	2093(1)	4416(4)	5080(1)	57(1)	C(30)	3331(2)	7525(6)	5844(2)	87(1)
C(6)	1807(1)	4928(3)	5265(1)	47(1)	C(31)	3312(2)	4436(5)	6658(2)	91(1)
C(7)	666(1)	6876(3)	6191(1)	32(1)	C(32)	3323(2)	2940(5)	6561(2)	106(2)
C(8)	1020(1)	7988(3)	6470(1)	38(1)	C(33)	3896(2)	2606(4)	6730(2)	73(1)
C(9)	972(1)	8724(3)	6808(1)	46(1)	C(34)	4142(2)	3989(4)	6746(2)	77(1)
C(10)	575(1)	8390(3)	6885(1)	53(1)	C(35)	3713(3)	9376(4)	7202(2)	108(2)
C(11)	233(1)	7261(4)	6627(1)	56(1)	C(36)	3597(2)	9780(4)	7557(2)	88(1)
C(12)	280(1)	6497(3)	6292(1)	44(1)	C(37)	3821(2)	8574(4)	7918(2)	87(1)
C(13)	-200(1)	7502(3)	4507(1)	37(1)	C(38)	3757(3)	7371(4)	7611(2)	100(2)
C(14)	-338(1)	8849(3)	4222(1)	55(1)					

#### Ausgewählte Atomabstände von **7** in pm:

Mo-Mo <sup>#1</sup>	211.15(4)	O(2)-Mo <sup>#1</sup>	211.9(2)	N(2)-C(7)	140.4(3)	O(3)-Li	194.9(6)
Mo-O(1)	211.6(2)	O(1)-C(13)	126.8(3)	Si-N(1)	172.7(2)	O(4)-Li	194.0(7)
Mo-O(2) <sup>#1</sup>	211.9(2)	O(2)-C(13)	127.4(3)	Si-N(2)	172.5(2)	O(5)-Li	193.1(7)
Mo-N(1)	210.2(2)	N(1)-C(1)	139.5(3)	Si-C(15)	189.4(3)	Cl-Li	224.9(7)
Mo-N(2) <sup>#1</sup>	208.7(2)	N(2)-Mo <sup>#1</sup>	208.8(2)	Si-C(21)	188.3(2)	Cl-Li <sup>#2</sup>	224.9(7)

Symmetrieporen: <sup>#1</sup> = -x,-y+1,-z+1; <sup>#2</sup> = -x+1,y,-z+3/2

#### Ausgewählte Bindungswinkel von **7** in °:

Mo <sup>#1</sup> -Mo-O(1)	91.5(1)	C(13)-O(2)-Mo <sup>#1</sup>	117.0(2)	N(2)-Si-C(21)	110.4(1)
Mo <sup>#1</sup> -Mo-O(2) <sup>#1</sup>	91.6(1)	Si-N(1)-Mo	118.7(1)	C(21)-Si-C(15)	109.6(2)
O(1)-Mo-O(2) <sup>#1</sup>	176.9(1)	C(1)-N(1)-Mo	116.6(2)	Li-Cl-Li <sup>#2</sup>	178.1(3)
N(1)-Mo-Mo <sup>#1</sup>	98.4(1)	C(1)-N(1)-Si	124.7(2)	O(3)-Li-Cl	114.6(3)
N(1)-Mo-O(1)	90.8(1)	Si-N(2)-Mo <sup>#1</sup>	119.3(1)	O(4)-Li-Cl	110.2(3)
N(1)-Mo-O(2) <sup>#1</sup>	88.8(1)	C(7)-N(2)-Mo <sup>#1</sup>	114.8(2)	O(4)-Li-O(3)	107.7(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-Mo <sup>#1</sup>	98.6(1)	C(7)-N(2)-Si	125.9(2)	O(5)-Li-Cl	111.4(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-O(1)	89.4(1)	N(1)-Si-C(15)	111.9(1)	O(5)-Li-O(3)	106.8(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-O(2) <sup>#1</sup>	90.1(1)	N(1)-Si-C(21)	109.3(1)	O(5)-Li-O(4)	105.7(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-N(1)	163.0(1)	N(2)-Si-N(1)	104.7(1)		
C(13)-O(1)-Mo	117.4(2)	N(2)-Si-C(15)	110.9(1)		

Symmetrieporen: <sup>#1</sup> = -x,-y+1,-z+1; <sup>#2</sup> = -x+1,y,-z+3/2

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
*trans*-[Li(DME)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{MeSi(NPh)<sub>2</sub>(NPhPh)}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2DME (**8**)

Identifikationscode	i2t1446	Kristallografische Dichte $\rho$	1.196 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>124</sub> Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>20</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.357 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1679.72 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.494 × 0.265 × 0.143 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.79 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	48347
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	16260
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	7723
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1326
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	16260 / 0 / 955
	$\beta$	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.791
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0571
Zellvolumen	9.3261(6) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1472
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	4	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.692; -0.694 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein DME-Molekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **8**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo(1)	131(1)	9943(1)	4697(1)	62(1)	C(5)	1881(2)	10562(6)	3984(3)	114(2)
Mo(2)	4738(1)	14641(1)	4738(1)	72(1)	C(6)	2081(2)	10372(6)	4421(3)	100(2)
Li(1)	638(5)	6152(10)	7320(4)	110(3)	C(7)	1785(2)	10309(4)	4747(2)	82(2)
Li(2)	2019(5)	5505(12)	4147(5)	131(4)	C(8)	573(2)	10719(4)	6185(2)	64(1)
Si(1)	1121(1)	10236(1)	5519(1)	66(1)	C(9)	116(2)	11080(4)	6316(2)	78(1)
Si(2)	5000(1)	12793(1)	5555(1)	76(1)	C(10)	77(2)	11278(5)	6749(2)	91(2)
N(1)	927(1)	10336(3)	4949(1)	64(1)	C(11)	491(2)	11147(5)	7098(2)	95(2)
N(2)	590(1)	10469(3)	5746(2)	65(1)	C(12)	947(2)	10820(5)	6985(2)	89(2)
N(3)	1610(1)	11193(3)	5736(2)	77(1)	C(13)	991(2)	10617(4)	6545(2)	77(1)
N(4)	4572(2)	13118(3)	5087(2)	76(1)	C(14)	1584(2)	12350(4)	5783(2)	76(1)
N(5)	5262(2)	14061(3)	5764(2)	77(1)	C(15)	1138(2)	12957(5)	5634(2)	98(2)
N(6)	4728(2)	12072(3)	5958(2)	77(1)	C(16)	1126(3)	14111(5)	5683(3)	121(3)
O(1)	274(1)	8174(3)	4789(1)	73(1)	C(17)	1556(3)	14705(6)	5880(3)	129(3)
O(2)	-6(1)	8293(3)	5442(1)	70(1)	C(18)	2000(3)	14124(6)	6023(3)	117(2)
O(3)	4110(1)	15443(3)	4966(1)	80(1)	C(19)	2017(2)	12978(5)	5981(2)	98(2)
O(4)	4666(1)	16200(3)	5519(1)	79(1)	C(20)	164(2)	7731(4)	5134(2)	72(1)
O(5)	2765(2)	10281(5)	5796(3)	160(3)	C(21)	229(2)	6478(4)	5199(2)	99(2)
O(6)	2787(4)	8002(14)	5838(7)	328(8)	C(22)	5495(2)	11770(5)	5441(2)	91(2)
O(7)	-36(2)	9533(3)	8771(2)	101(1)	C(23)	4199(2)	12409(4)	4843(2)	77(2)
O(8)	-626(3)	9560(6)	7881(3)	168(2)	C(24)	4134(2)	11264(5)	4968(2)	87(2)
O(9)	-61(2)	6846(4)	6970(2)	124(2)	C(25)	3761(3)	10584(5)	4705(3)	98(2)
O(10)	899(2)	7381(4)	6915(2)	125(2)	C(26)	3443(2)	10974(6)	4326(3)	103(2)
O(11)	746(2)	7346(5)	7888(2)	124(2)	C(27)	3495(2)	12098(5)	4202(3)	103(2)
O(12)	299(2)	5304(5)	7800(2)	120(2)	C(28)	3859(2)	12778(5)	4460(2)	91(2)
O(13)	1391(2)	5400(5)	7531(3)	138(2)	C(29)	5563(2)	14235(5)	6173(2)	78(2)
O(14)	664(3)	4774(5)	6857(2)	139(2)	C(30)	5789(2)	13364(5)	6475(2)	89(2)
O(15)	1439(4)	6513(9)	3666(4)	230(4)	C(31)	6091(3)	13603(7)	6879(3)	108(2)
O(16)	1720(4)	6655(6)	4487(3)	188(3)	C(32)	6201(3)	14701(7)	7025(3)	115(2)
O(17)	1467(3)	4186(6)	4176(3)	157(2)	C(33)	5989(2)	15567(6)	6745(2)	99(2)
O(18)	2350(2)	4378(5)	4694(2)	145(2)	C(34)	5680(2)	15345(5)	6353(2)	88(2)
O(19)	2343(5)	4622(17)	3671(4)	314(9)	C(35)	4306(2)	12362(4)	6151(2)	74(1)
O(20)	2721(3)	6501(8)	4220(5)	265(6)	C(36)	4187(2)	11705(5)	6498(2)	83(2)
C(1)	1436(2)	8851(4)	5685(2)	84(2)	C(37)	3767(2)	11993(6)	6688(2)	98(2)
C(2)	1244(2)	10418(4)	4640(2)	71(1)	C(38)	3466(2)	12924(6)	6541(3)	101(2)
C(3)	1047(2)	10618(5)	4184(2)	82(2)	C(39)	3588(2)	13551(5)	6199(2)	93(2)
C(4)	1352(2)	10691(6)	3862(2)	101(2)	C(40)	4004(2)	13298(5)	6000(2)	83(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **8** (Fortsetzung):

	x	y	z	$U_{eq}$		x	y	z	$U_{eq}$
C(41)	4214(2)	16052(5)	5304(2)	76(1)	C(58)	186(3)	4151(7)	7804(3)	143(3)
C(42)	3782(2)	16567(5)	5490(2)	100(2)	C(59)	1798(3)	5727(9)	7884(3)	161(4)
C(43)	2949(3)	11125(10)	5524(3)	162(4)	C(60)	1488(5)	4496(11)	7280(4)	176(4)
C(44)	3132(4)	9473(13)	5934(7)	253(9)	C(61)	1072(4)	4054(8)	6968(5)	158(4)
C(45)	2912(12)	8530(30)	6354(14)	550(30)	C(62)	254(4)	4395(7)	6534(4)	151(3)
C(46)	2605(6)	6983(15)	6034(8)	336(14)	C(63)	1348(10)	6523(18)	3200(7)	369(15)
C(47)	213(4)	8983(7)	9151(3)	144(3)	C(64)	1338(7)	7445(13)	3854(8)	270(12)
C(48)	-532(3)	9167(7)	8645(3)	130(3)	C(65)	1391(5)	7408(14)	4301(8)	226(10)
C(49)	-800(4)	9873(10)	8268(4)	161(4)	C(66)	1818(9)	6633(13)	5003(7)	320(11)
C(50)	-785(6)	10337(12)	7543(5)	226(6)	C(67)	913(5)	4350(13)	4054(7)	293(10)
C(51)	-499(3)	6925(7)	7157(3)	144(3)	C(68)	1542(9)	3590(15)	4556(6)	277(10)
C(52)	26(4)	7826(6)	6704(3)	142(3)	C(69)	2078(5)	3384(8)	4713(5)	187(5)
C(53)	517(5)	7606(7)	6553(3)	148(3)	C(70)	2847(4)	4284(9)	4951(4)	177(4)
C(54)	1388(4)	7414(9)	6813(4)	178(4)	C(71)	2070(12)	3700(30)	3409(8)	450(30)
C(55)	758(4)	8564(7)	7847(3)	164(4)	C(72)	2808(11)	4977(17)	3669(14)	540(30)
C(56)	482(4)	6976(9)	8220(3)	147(3)	C(73)	3068(5)	6080(30)	3959(9)	390(20)
C(57)	499(3)	5746(9)	8242(3)	136(3)	C(74)	2802(6)	7641(15)	4412(7)	316(12)

Ausgewählte Atomabstände von **8** in pm:

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	207.9(1)	N(1)-Mo(1)	216.4(3)	C(20)-O(1)	124.8(6)	O(11)-Li(1)	220(2)
Mo(1)-O(1)	213.3(3)	N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	217.9(4)	C(20)-O(2)	129.4(6)	O(12)-Li(1)	210(2)
Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	214.0(3)	N(4)-Mo(2)	217.2(4)	C(22)-Si(2)	186.7(5)	O(13)-Li(1)	218(2)
Mo(2)-N(5) <sup>#2</sup>	215.6(5)	N(5)-Mo(2) <sup>#2</sup>	215.6(5)	C(23)-N(4)	139.8(6)	O(14)-Li(1)	216(2)
Mo(2)-Mo(2) <sup>#2</sup>	208.1(1)	N(1)-Si(1)	170.3(4)	C(29)-N(5)	135.5(7)	O(15)-Li(2)	225(2)
Mo(2)-O(3)	214.5(4)	N(2)-Si(1)	170.7(4)	C(35)-N(6)	140.3(6)	O(16)-Li(2)	196(2)
Mo(2)-O(4) <sup>#2</sup>	213.7(4)	N(3)-Si(1)	175.4(4)	C(41)-O(3)	123.6(6)	O(17)-Li(2)	215(2)
O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	214.0(3)	N(4)-Si(2)	168.3(5)	C(41)-O(4)	126.7(6)	O(18)-Li(2)	218(2)
O(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	213.7(3)	N(5)-Si(2)	172.2(4)	O(9)-Li(1)	212(2)	O(19)-Li(2)	209(2)
Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	217.9(4)	N(6)-Si(2)	175.1(4)	O(10)-Li(1)	210(2)	O(20)-Li(2)	219(2)

Symmetrieoperatoren: <sup>#1</sup> = -x,-y+2,-z+1; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+3,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **8** in °:

Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(1)	98.4(2)	Si(1)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	114.6(2)	O(10)-Li(1)-O(11)	90.1(5)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	98.8(2)	C(23)-N(4)-Mo(2)	115.5(4)	O(10)-Li(1)-O(12)	164.7(7)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	91.8(2)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	115.4(2)	O(10)-Li(1)-O(13)	93.7(5)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	92.6(1)	C(29)-N(5)-Mo(2) <sup>#2</sup>	117.1(3)	O(10)-Li(1)-O(14)	95.1(5)
N(1)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	162.8(2)	Si(2)-N(5)-Mo(2) <sup>#2</sup>	114.5(3)	O(12)-Li(1)-O(9)	94.5(5)
O(1)-Mo(1)-N(1)	91.5(2)	N(1)-Si(1)-C(1)	111.6(2)	O(12)-Li(1)-O(11)	77.1(5)
O(1)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	88.6(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	106.2(2)	O(12)-Li(1)-O(13)	95.4(5)
O(1)-Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	175.7(2)	N(1)-Si(1)-N(3)	113.4(2)	O(12)-Li(1)-O(14)	99.1(5)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(1)	88.0(2)	N(2)-Si(1)-C(1)	113.3(2)	O(13)-Li(1)-O(11)	93.2(5)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	90.6(2)	N(2)-Si(1)-N(3)	110.9(2)	O(14)-Li(1)-O(11)	167.3(6)
N(5) <sup>#2</sup> -Mo(2)-N(4)	163.1(2)	N(3)-Si(1)-C(1)	101.6(2)	O(14)-Li(1)-O(13)	75.0(5)
Mo(2) <sup>#2</sup> -Mo(2)-N(4)	97.9(2)	N(4)-Si(2)-C(22)	112.5(3)	O(16)-Li(2)-O(15)	71.0(6)
Mo(2) <sup>#2</sup> -Mo(2)-N(5) <sup>#2</sup>	99.0(2)	N(4)-Si(2)-N(5)	105.8(2)	O(16)-Li(2)-O(17)	97.7(6)
Mo(2) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(3)	91.5(2)	N(4)-Si(2)-N(6)	113.1(2)	O(16)-Li(2)-O(18)	99.9(8)
Mo(2) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(4) <sup>#2</sup>	91.7(2)	N(5)-Si(2)-C(22)	112.3(2)	O(16)-Li(2)-O(19)	165(2)
O(3)-Mo(2)-N(4)	88.2(2)	N(5)-Si(2)-N(6)	111.1(2)	O(16)-Li(2)-O(20)	89.9(7)
O(3)-Mo(2)-N(5) <sup>#2</sup>	90.8(2)	N(6)-Si(2)-C(22)	102.2(2)	O(17)-Li(2)-O(15)	91.1(6)
O(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-N(4)	91.4(2)	C(2)-N(1)-Si(1)	125.6(3)	O(17)-Li(2)-O(18)	73.1(6)
O(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-N(5) <sup>#2</sup>	88.7(2)	C(8)-N(2)-Si(1)	127.4(3)	O(17)-Li(2)-O(20)	164.3(8)
O(4) <sup>#2</sup> -Mo(2)-O(3)	176.8(2)	C(14)-N(3)-Si(1)	129.1(3)	O(18)-Li(2)-O(15)	160.8(8)
C(20)-O(1)-Mo(1)	117.1(3)	C(23)-N(4)-Si(2)	127.3(4)	O(18)-Li(2)-O(20)	92.1(6)
C(20)-O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	114.9(3)	C(29)-N(5)-Si(2)	126.5(4)	O(19)-Li(2)-O(15)	98.2(8)
C(41)-O(3)-Mo(2)	117.0(3)	C(35)-N(6)-Si(2)	129.7(4)	O(19)-Li(2)-O(17)	92.3(8)
C(41)-O(4)-Mo(2) <sup>#2</sup>	116.5(4)	O(9)-Li(1)-O(11)	96.5(5)	O(19)-Li(2)-O(18)	93.3(6)
C(2)-N(1)-Mo(1)	117.5(3)	O(9)-Li(1)-O(13)	167.4(7)	O(19)-Li(2)-O(20)	83.2(8)
Si(1)-N(1)-Mo(1)	115.5(2)	O(9)-Li(1)-O(14)	95.8(6)	O(20)-Li(2)-O(15)	104.4(7)
C(8)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	117.3(3)	O(10)-Li(1)-O(9)	78.3(4)		

Symmetrieoperatoren: <sup>#1</sup> = -x,-y+2,-z+1; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+3,-z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
*trans*-[Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{PhSi(NPh)<sub>2</sub>(NHPPh)}<sub>2</sub>]·2THF (**9**)

Identifikationscode	i2t1422	Kristallografische Dichte $\rho$	1.151 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>80</sub> LiMo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.398 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1364.38 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.285 × 0.196 × 0.174 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.83 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	30192
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	13701
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	6838
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1078
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	13701 / 316 / 784
	$\beta$	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.842
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0723
Zellvolumen	3.9352(3) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.2034
Moleküle pro Zelle Z	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1.500; -1.703 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Die Restelektronendichtedifferenz resultiert aus einer Fehlordnung der -Ph und der -NHPH-Gruppen.  
Ein THF-Molekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **9**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo(1)	6625(1)	4243(1)	7455(1)	54(1)	C(16)	1435(12)	4274(12)	9180(6)	166(6)
Mo(2)	6486(1)	5695(1)	7646(1)	52(1)	C(17)	2153(10)	4309(16)	8729(6)	201(8)
Li(1)	1066(19)	8731(14)	7387(8)	125(6)	C(18)	3281(9)	4214(14)	8743(5)	185(8)
Si(1)	5778(2)	4198(1)	8798(1)	70(1)	C(19)	7098(9)	3699(7)	9218(4)	102(3)
Si(2)	7248(2)	5742(2)	6292(1)	78(1)	C(20)	7928(8)	2990(9)	9110(4)	121(4)
N(1)	6021(5)	3516(4)	8258(2)	59(1)	C(21)	8854(8)	2602(8)	9360(4)	105(3)
N(2)	5837(5)	5394(4)	8506(2)	59(1)	C(22)	8975(10)	2910(13)	9792(6)	158(6)
N(3)	4743(7)	3995(6)	9324(3)	104(2)	C(23)	8217(11)	3922(11)	9884(6)	145(5)
N(4)	7264(5)	4522(4)	6609(2)	61(1)	C(24)	7282(10)	4231(8)	9587(5)	117(3)
N(5)	7077(4)	6411(4)	6835(2)	56(1)	C(25)	7536(7)	3680(5)	6341(3)	67(2)
N(6)	8360(6)	5877(5)	5779(3)	86(2)	C(26)	8652(8)	3274(6)	6139(3)	87(2)
O(1)	8280(4)	3812(3)	7644(2)	65(1)	C(27)	8932(10)	2384(6)	5899(4)	106(3)
O(2)	8141(4)	5350(3)	7832(2)	63(1)	C(28)	8071(13)	1941(7)	5857(4)	115(4)
O(3)	4958(4)	4596(4)	7271(2)	68(1)	C(29)	6984(12)	2316(7)	6044(3)	108(3)
O(4)	4809(4)	6130(3)	7472(2)	67(1)	C(30)	6717(8)	3207(6)	6283(3)	80(2)
O(5)	2509(9)	8732(9)	7459(4)	184(4)	C(31)	7218(6)	7391(5)	6764(3)	60(2)
O(6)	625(12)	7610(9)	7925(5)	207(4)	C(32)	7277(7)	7818(5)	7230(3)	75(2)
O(7)	909(7)	8727(6)	6612(4)	136(3)	C(33)	7363(8)	8811(6)	7177(4)	90(2)
O(8)	155(11)	9927(9)	7632(7)	254(6)	C(34)	7405(8)	9418(6)	6673(4)	89(2)
C(1)	5923(6)	2529(5)	8316(3)	64(2)	C(35)	7375(8)	9045(6)	6214(4)	93(2)
C(2)	5845(8)	1869(5)	8811(4)	92(3)	C(36)	7298(8)	8028(5)	6250(3)	84(2)
C(3)	5804(10)	879(6)	8827(5)	116(4)	C(37)	9492(6)	5746(5)	5821(4)	75(2)
C(4)	5836(10)	496(6)	8350(5)	117(4)	C(38)	10294(8)	5876(6)	5365(4)	85(2)
C(5)	5897(10)	1117(6)	7863(4)	110(3)	C(39)	11373(8)	5766(6)	5393(4)	89(2)
C(6)	5900(8)	2126(5)	7839(3)	89(3)	C(40)	11754(7)	5488(7)	5889(5)	95(3)
C(7)	5606(7)	6214(5)	8788(3)	78(2)	C(41)	11015(8)	5352(8)	6374(4)	106(3)
C(8)	4508(8)	6491(7)	9121(4)	116(3)	C(42)	9840(7)	5485(7)	6341(4)	101(3)
C(9)	4209(11)	7332(7)	9384(5)	143(4)	C(43)	5953(8)	6235(7)	5882(3)	84(2)
C(10)	5022(11)	7956(8)	9320(5)	142(4)	C(44)	5120(8)	6915(7)	6041(4)	97(3)
C(11)	6001(11)	7713(7)	9010(5)	143(4)	C(45)	4165(9)	7238(9)	5788(4)	128(4)
C(12)	6325(10)	6850(6)	8735(4)	119(3)	C(46)	4094(8)	6901(8)	5308(4)	94(3)
C(13)	3676(10)	4117(9)	9192(6)	140(5)	C(47)	4952(11)	6246(10)	5109(5)	134(4)
C(14)	2839(10)	3701(9)	9739(4)	116(3)	C(48)	5929(10)	5869(9)	5410(6)	134(4)
C(15)	1693(12)	3799(12)	9659(6)	149(5)	C(49)	8693(6)	4469(6)	7792(3)	66(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **9** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
C(50)	9853(7)	4168(7)	7942(4)	98(3)	C(60)	1050(20)	7310(20)	8434(8)	291(8)
C(51)	4407(6)	5488(6)	7323(3)	71(2)	C(61)	590(11)	7991(9)	6397(6)	137(4)
C(52)	3230(6)	5751(8)	7186(4)	101(3)	C(62)	633(13)	8445(16)	5740(7)	179(7)
C(53)	3440(14)	8949(15)	7031(7)	201(6)	C(63)	906(19)	9394(13)	5638(7)	189(8)
C(54)	4247(15)	9174(17)	7314(8)	225(7)	C(64)	929(18)	9563(10)	6159(8)	200(8)
C(55)	4057(16)	8762(18)	7891(7)	240(7)	C(65)	-733(18)	10607(16)	7502(12)	295(8)
C(56)	3042(17)	8385(19)	8000(8)	249(7)	C(66)	-1066(18)	11289(18)	7789(13)	309(9)
C(57)	-115(15)	7048(12)	7925(7)	188(6)	C(67)	-310(20)	11239(17)	8075(12)	305(9)
C(58)	-630(20)	6838(18)	8505(8)	261(8)	C(68)	487(17)	10648(16)	7819(12)	298(8)
C(59)	60(20)	7120(20)	8841(8)	292(9)					

Ausgewählte Atomabstände von **9** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	211.69(7)	Mo(2)-N(5)	210.5(5)	C(43)-Si(2)	197.2(9)	C(49)-O(2)	127.0(8)
Mo(1)-O(1)	210.6(5)	Si(1)-N(1)	171.3(5)	C(1)-N(1)	137.7(8)	C(51)-O(3)	128.7(8)
Mo(1)-O(3)	211.8(5)	Si(1)-N(2)	168.4(5)	N(2)-C(7)	139.2(8)	C(51)-O(4)	125.2(9)
Mo(1)-N(1)	209.8(5)	Si(1)-N(3)	165.0(8)	C(13)-N(3)	138(2)	Li(1)-O(6)	193(2)
Mo(1)-N(4)	205.5(5)	Si(2)-N(4)	171.6(5)	C(25)-N(4)	139.4(8)	Li(1)-O(8)	191(2)
Mo(2)-O(2)	210.4(4)	Si(2)-N(5)	171.7(5)	C(31)-N(5)	138.3(8)	Li(1)-O(5)	182(2)
Mo(2)-O(4)	211.9(5)	Si(2)-N(6)	168.1(7)	C(37)-N(6)	138.6(9)	O(7)-Li(1)	194(2)
Mo(2)-N(2)	209.1(5)	C(19)-Si(1)	201(2)	C(49)-O(1)	127.7(8)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **9** in °:

Mo(2)-Mo(1)-O(3)	91.7(2)	C(49)-O(1)-Mo(1)	117.5(4)	N(5)-Si(2)-C(43)	109.1(3)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	91.2(2)	C(49)-O(2)-Mo(2)	117.0(4)	N(6)-Si(2)-C(43)	102.7(4)
O(1)-Mo(1)-O(3)	177.0(2)	C(51)-O(3)-Mo(1)	116.2(5)	N(6)-Si(2)-N(4)	113.1(3)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	99.6(2)	C(51)-O(4)-Mo(2)	117.0(5)	N(6)-Si(2)-N(5)	116.1(3)
N(1)-Mo(1)-O(1)	89.5(2)	C(1)-N(1)-Mo(1)	118.5(4)	O(2)-C(49)-O(1)	122.4(6)
N(1)-Mo(1)-O(3)	89.1(2)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	115.7(3)	O(4)-C(51)-O(3)	123.5(7)
N(4)-Mo(1)-Mo(2)	98.2(2)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	118.2(3)	C(1)-N(1)-Si(1)	125.6(4)
N(4)-Mo(1)-O(1)	90.0(2)	C(7)-N(2)-Mo(2)	114.6(4)	C(7)-N(2)-Si(1)	126.8(4)
N(4)-Mo(1)-O(3)	90.5(2)	C(25)-N(4)-Mo(1)	114.3(4)	C(13)-N(3)-Si(1)	117.4(9)
N(4)-Mo(1)-N(1)	162.2(2)	Si(2)-N(4)-Mo(1)	118.4(3)	C(25)-N(4)-Si(2)	126.8(4)
Mo(1)-Mo(2)-O(4)	91.6(2)	C(31)-N(5)-Mo(2)	119.2(4)	C(31)-N(5)-Si(2)	124.5(4)
O(2)-Mo(2)-Mo(1)	91.9(2)	Si(2)-N(5)-Mo(2)	116.1(3)	C(37)-N(6)-Si(2)	129.3(6)
O(2)-Mo(2)-O(4)	176.5(2)	N(1)-Si(1)-C(19)	106.6(3)	C(61)-O(7)-Li(1)	128(1)
O(2)-Mo(2)-N(5)	89.8(2)	N(2)-Si(1)-C(19)	106.3(4)	C(64)-O(7)-Li(1)	126(1)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	97.6(2)	N(2)-Si(1)-N(1)	107.5(3)	O(6)-Li(1)-O(7)	115(1)
N(2)-Mo(2)-O(2)	90.4(2)	N(3)-Si(1)-C(19)	99.2(4)	O(8)-Li(1)-O(7)	109(1)
N(2)-Mo(2)-O(4)	89.0(2)	N(3)-Si(1)-N(1)	117.8(4)	O(8)-Li(1)-O(6)	107(2)
N(2)-Mo(2)-N(5)	163.6(2)	N(3)-Si(1)-N(2)	117.8(3)	O(5)-Li(1)-O(7)	113(2)
N(5)-Mo(2)-Mo(1)	98.8(2)	N(4)-Si(2)-C(43)	110.2(3)	O(5)-Li(1)-O(6)	106(2)
N(5)-Mo(2)-O(4)	89.8(2)	N(4)-Si(2)-N(5)	105.5(2)	O(5)-Li(1)-O(8)	107(2)

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

*trans*-[Li(THF)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{MesSi(NPh)<sub>2</sub>(NPh)}<sub>2</sub>] (**10**)

Identifikationscode	i2t1502	Kristallografische Dichte $\rho$	1.325 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>90</sub> H <sub>124</sub> Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.377 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1743.88 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.457 × 0.313 × 0.148 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	Θ-Intervall	3.78 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	C2/c	Gemessene Reflexe	28564

Zellmetrik	<i>a</i>	2437.80(13) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	7637
	<i>b</i>	1517.28(9) pm	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4655
	<i>c</i>	2364.09(13) pm	$R_{\text{int}}$	0.1061
	$\beta$	90.634(4)°	verwendete Daten / Restraints / Parameter	7637 / 61 / 553
			GooF ( $F^2$ )	0.879
			$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0578
Zellvolumen		8.7438(8) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.1469
Moleküle pro Zelle Z	4		Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.561; -1.454 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein THF-Molekül ist fehlgeordnet und wurde gesplittet verfeinert.

#### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **10**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Mo	5416(1)	5157(1)	4985(1)	55(1)	C(20)	4549(3)	7821(5)	3432(3)	115(2)
Li	2219(6)	6683(13)	2459(6)	146(5)	C(21)	4625(2)	7943(3)	5598(2)	62(1)
Si	4716(1)	6980(1)	5084(1)	57(1)	C(22)	4719(2)	7777(3)	6176(2)	69(1)
O(1)	5530(1)	4919(2)	5867(1)	65(1)	C(23)	4660(2)	8448(4)	6580(2)	78(1)
O(2)	4638(1)	4581(2)	5900(1)	65(1)	C(24)	4519(2)	9291(4)	6432(3)	84(2)
O(3)	2894(3)	6799(6)	1985(3)	162(2)	C(25)	4437(2)	9458(4)	5868(3)	78(1)
O(4)	2375(3)	6048(5)	3170(3)	153(2)	C(26)	4484(2)	8821(3)	5452(2)	72(1)
O(5)	1693(2)	6038(4)	2027(2)	124(2)	C(27)	4897(3)	6870(4)	6388(2)	85(2)
O(6)	1918(3)	7855(5)	2574(3)	171(2)	C(28)	4462(3)	10016(5)	6865(3)	112(2)
N(1)	5359(1)	6553(2)	5157(2)	60(1)	C(29)	4368(3)	9112(4)	4848(3)	96(2)
N(2)	4264(1)	6143(3)	5203(2)	62(1)	C(30)	3470(8)	6369(9)	1878(8)	254(8)
N(3)	4704(2)	7319(3)	4388(2)	83(1)	C(31)	3610(10)	6925(10)	1389(10)	286(14)
C(1)	5100(2)	4683(3)	6135(2)	70(1)	C(32)	3395(11)	7530(30)	1298(14)	450(30)
C(2)	5153(3)	4538(5)	6765(2)	96(2)	C(33)	2875(6)	7253(16)	1521(6)	360(16)
C(3)	5837(2)	7040(3)	5210(2)	65(1)	C(34)	1937(4)	5789(10)	3510(5)	199(6)
C(4)	6329(2)	6631(3)	5413(2)	73(1)	C(35)	2101(5)	5384(8)	4041(5)	172(4)
C(5)	6820(2)	7091(4)	5437(3)	94(2)	C(36)	2723(5)	5441(9)	4011(6)	186(5)
C(6)	6848(2)	7960(4)	5288(3)	95(2)	C(37)	2816(6)	5771(17)	3469(9)	333(13)
C(7)	6379(2)	8379(4)	5117(3)	86(2)	C(38)	1798(3)	5175(6)	1849(4)	134(3)
C(8)	5887(2)	7931(3)	5078(2)	74(1)	C(39)	1463(3)	5035(5)	1315(4)	120(2)
C(9)	3714(2)	6199(3)	5356(2)	60(1)	C(40)	969(3)	5557(5)	1430(3)	111(2)
C(10)	3411(2)	5436(4)	5463(3)	82(2)	C(41)	1194(3)	6343(6)	1723(4)	128(3)
C(11)	2862(2)	5451(4)	5588(3)	100(2)	C(42)	1977(12)	8526(16)	2231(12)	181(7)
C(12)	2578(2)	6242(4)	5616(3)	95(2)	C(43)	1816(12)	9280(18)	2533(14)	210(8)
C(13)	2866(2)	7001(4)	5518(3)	89(2)	C(45)	1502(11)	8038(16)	2976(10)	138(6)
C(14)	3417(2)	6993(3)	5392(2)	74(1)	C(44)	1167(13)	8530(20)	2592(15)	184(8)
C(15)	4381(3)	7465(4)	3936(3)	88(2)	C(42A)	1906(18)	8310(30)	3010(16)	340(30)
C(16)	3831(3)	7335(5)	3975(3)	115(2)	C(43A)	1475(10)	8640(20)	2138(9)	187(11)
C(17)	3480(4)	7529(7)	3517(4)	141(3)	C(44A)	1508(12)	8830(30)	3048(9)	201(15)
C(18)	3671(5)	7856(7)	3015(4)	150(3)	C(45B)	1220(12)	9008(14)	2635(19)	179(13)
C(19)	4235(5)	8024(6)	2977(4)	147(3)					

#### Ausgewählte Atomabstände von **10** in pm:

Mo-Mo <sup>#1</sup>	208.62(8)	N(1)-Si	170.4(4)	C(1)-O(2)	126.0(6)	O(4)-Li	197(2)
O(1)-Mo	213.1(3)	N(2)-Si	170.6(4)	C(3)-N(1)	138.4(6)	O(5)-Li	190(2)
O(2)-Mo <sup>#1</sup>	213.2(3)	N(3)-Si	172.4(5)	C(9)-N(2)	139.4(5)	O(6)-Li	194(2)
N(1)-Mo	216.2(4)	C(21)-Si	191.4(5)	C(15)-N(3)	133.8(7)		
N(2)-Mo <sup>#1</sup>	216.8(4)	C(1)-O(1)	128.1(6)	O(3)-Li	201(2)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **10** in °:

Mo <sup>#1</sup> -Mo-O(1)	92.5(1)	Si-N(1)-Mo	114.5(2)	N(2)-Si-C(21)	112.6(2)
Mo <sup>#1</sup> -Mo-O(2) <sup>#1</sup>	91.5(1)	Si-N(2)-Mo <sup>#1</sup>	114.2(2)	N(2)-Si-N(3)	112.1(2)
Mo <sup>#1</sup> -Mo-N(1)	98.8(1)	C(3)-N(1)-Mo	118.9(3)	N(3)-Si-C(21)	112.2(2)
Mo <sup>#1</sup> -Mo-N(2) <sup>#1</sup>	98.7(1)	C(9)-N(2)-Mo <sup>#1</sup>	117.2(3)	O(4)-Li-O(3)	111.5(8)
O(1)-Mo-O(2) <sup>#1</sup>	176.0(2)	C(3)-N(1)-Si	125.4(3)	O(5)-Li-O(3)	107.3(7)
O(1)-Mo-N(1)	89.5(2)	C(9)-N(2)-Si	128.4(3)	O(5)-Li-O(4)	109.2(9)
O(1)-Mo-N(2) <sup>#1</sup>	90.2(2)	C(15)-N(3)-Si	144.5(5)	O(5)-Li-O(6)	107.0(8)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo-N(1)	89.9(2)	N(1)-Si-C(21)	109.8(2)	O(6)-Li-O(3)	108.1(9)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo-N(2) <sup>#1</sup>	89.2(2)	N(1)-Si-N(2)	107.2(2)	O(6)-Li-O(4)	113.4(8)
N(1)-Mo-N(2) <sup>#1</sup>	162.5(2)	N(1)-Si-N(3)	102.4(2)		

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (**11**)

Identifikationscode	i2t1392	Kristallografische Dichte $\rho$	1.475 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.833 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1001.18 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.26 × 0.22 × 0.18 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	4.02 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.8500; 0.9003
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	10256
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	3933
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	3422
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0295
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	3933 / 0 / 244
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.989
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0244
Zellvolumen	2.25381(19) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0654
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.711; -0.463 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **11**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo(1)	9076(1)	208(1)	16(1)	19(1)	C(8)	6763(2)	-1150(2)	1873(2)	32(1)
Si(1)	10081(1)	966(1)	-1960(1)	22(1)	C(9)	6523(3)	-239(2)	-1804(2)	47(1)
S(1)	7648(1)	-839(1)	-949(1)	26(1)	C(10)	8439(2)	1893(1)	-960(2)	24(1)
S(2)	9228(1)	1528(1)	1038(1)	28(1)	C(11)	7800(2)	2415(2)	-1730(2)	34(1)
O(1)	7304(5)	-4370(3)	808(3)	136(2)	C(12)	7261(3)	3157(2)	-1497(2)	42(1)
N(1)	8972(2)	1131(1)	-1157(1)	23(1)	C(13)	7324(3)	3437(2)	-493(2)	44(1)
N(2)	8602(2)	-583(1)	1202(1)	23(1)	C(14)	7933(2)	2941(2)	275(2)	35(1)
C(1)	9515(2)	164(2)	-2946(2)	34(1)	C(15)	8454(2)	2184(1)	47(2)	25(1)
C(2)	10415(2)	1954(2)	-2652(2)	35(1)	C(16)	8008(3)	1392(2)	1835(2)	52(1)
C(3)	7422(2)	-935(1)	1065(2)	24(1)	C(18)	8034(9)	-3279(4)	-202(5)	144(3)
C(4)	6790(2)	-1082(1)	74(2)	27(1)	C(19)	9023(7)	-3934(5)	126(9)	207(5)
C(5)	5617(2)	-1449(2)	-103(2)	37(1)	C(20)	8538(6)	-4384(5)	941(5)	137(3)
C(6)	5007(3)	-1667(2)	712(2)	44(1)	C(22)	7075(7)	-3541(4)	379(3)	123(2)
C(7)	5590(2)	-1512(2)	1697(2)	41(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **11** in pm:

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	210.99(4)	N(2)-Mo(1)	213.0(2)	C(2)-Si(1)	188.0(2)	C(16)-S(2)	181.4(3)
S(1)-Mo(1)	249.64(6)	Si(1)-N(1)	173.1(2)	C(3)-N(2)	138.2(3)	C(4)-S(1)	178.8(2)
S(2)-Mo(1)	249.30(6)	Si(1)-N(2) <sup>#1</sup>	173.1(2)	C(10)-N(1)	138.5(3)	C(9)-S(1)	181.1(3)
N(1)-Mo(1)	212.9(2)	C(1)-Si(1)	186.5(2)	C(15)-S(2)	178.8(2)		

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = -x+2,-y,-zAusgewählte Bindungswinkel von **11** in °:

Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(2)	99.0(1)	S(2)-Mo(1)-S(1)	146.0(2)	C(1)-Si(1)-C(2)	107.5(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-N(1)	98.9(1)	C(3)-N(2)-Mo(1)	117.2(2)	N(2) <sup>#1</sup> -Si(1)-C(2)	112.2(1)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(1)	107.3(1)	C(10)-N(1)-Mo(1)	116.7(2)	N(2) <sup>#1</sup> -Si(1)-C(1)	108.9(1)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2)	106.6(1)	Si(1) <sup>#1</sup> -N(2)-Mo(1)	111.8(1)	N(2) <sup>#1</sup> -Si(1)-N(1)	106.4(1)
N(2)-Mo(1)-S(1)	77.6(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	111.9(1)	N(1)-Si(1)-C(2)	111.7(1)
N(2)-Mo(1)-S(2)	95.9(1)	C(4)-S(1)-Mo(1)	96.2(1)	N(1)-Si(1)-C(1)	110.2(1)
N(1)-Mo(1)-N(2)	162.1(1)	C(9)-S(1)-Mo(1)	106.2(1)	C(3)-N(2)-Si(1) <sup>#1</sup>	127.0(2)
N(1)-Mo(1)-S(1)	97.1(1)	C(15)-S(2)-Mo(1)	96.2(1)	C(10)-N(1)-Si(1)	126.2(2)
N(1)-Mo(1)-S(2)	78.7(1)	C(16)-S(2)-Mo(1)	102.5(2)		

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = -x+2,-y,-zKristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von[Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>·2THF (**12**)

Identifikationscode	i2t1521	Kristallografische Dichte $\rho$	1.272 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>56</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.548 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1353.50 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.166 × 0.105 × 0.072 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\theta$ -Intervall	3.91 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	15749
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6169
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3069
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1418
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	6169 / 0 / 379
	$\beta$	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.710
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0542
Zellvolumen	1.7666(3) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1137
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	1	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.857; -1.114 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet und wurden mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **12**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo	4970(1)	5618(1)	5602(1)	28(1)	C(6)	2791(6)	7134(5)	5433(4)	35(1)
Si	4982(2)	6482(1)	3481(1)	31(1)	C(7)	2180(6)	5819(4)	6732(5)	35(1)
N(1)	4622(4)	6759(3)	4674(4)	30(1)	C(8)	885(7)	5455(5)	6755(5)	47(2)
N(2)	4683(5)	5139(4)	3111(3)	34(1)	C(9)	527(8)	5522(6)	7693(6)	56(2)
S(1)	2583(1)	5765(1)	5506(1)	35(1)	C(10)	1453(8)	5912(6)	8617(6)	58(2)
S(2)	2681(1)	3570(1)	3434(1)	34(1)	C(11)	2739(7)	6293(6)	8604(5)	52(2)
C(1)	3800(5)	7447(5)	4958(4)	31(1)	C(12)	3099(6)	6238(5)	7660(5)	43(2)
C(2)	3923(6)	8459(5)	4818(5)	41(2)	C(13)	3841(5)	4578(4)	2168(4)	31(1)
C(3)	3106(8)	9132(5)	5183(5)	55(2)	C(14)	3919(6)	4793(5)	1191(4)	40(2)
C(4)	2160(7)	8768(6)	5663(5)	55(2)	C(15)	3070(7)	4204(5)	293(5)	48(2)
C(5)	1994(7)	7778(6)	5785(5)	55(2)	C(16)	2093(7)	3428(6)	327(5)	52(2)



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **12** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(17)	1978(7)	3207(5)	1268(5)	46(2)	C(27)	1681(7)	7145(6)	1557(5)	57(2)
C(18)	2826(6)	3789(5)	2180(5)	36(1)	C(28)	2196(7)	7802(6)	999(5)	53(2)
C(19)	2529(6)	2182(5)	3209(5)	39(2)	C(29)	3541(8)	8120(6)	1193(5)	56(2)
C(20)	3549(7)	1688(5)	3037(5)	43(2)	C(30)	4368(7)	7745(5)	1930(5)	44(2)
C(21)	3365(8)	623(5)	2861(5)	57(2)	C(31)	6731(6)	7016(5)	3517(4)	34(1)
C(22)	2169(9)	58(6)	2854(6)	63(2)	C(32)	7392(6)	7974(5)	4207(5)	41(2)
C(23)	1155(8)	544(6)	3024(6)	64(2)	C(33)	8664(7)	8387(6)	4163(6)	54(2)
C(24)	1318(7)	1608(5)	3194(5)	52(2)	C(34)	9286(7)	7968(6)	3480(6)	54(2)
C(25)	3900(6)	7065(4)	2514(4)	33(1)	C(35)	8648(7)	7013(6)	2793(6)	54(2)
C(26)	2521(6)	6775(6)	2289(5)	47(2)	C(36)	7401(6)	6581(5)	2831(5)	42(2)

Ausgewählte Atomabstände von **12** in pm:

Mo-Mo <sup>#1</sup>	211.3(2)	S(2)-Mo <sup>#1</sup>	252.2(2)	C(31)-Si	186.1(6)	C(13)-N(2)	140.1(7)
N(1)-Mo	213.8(5)	N(1)-Si	170.9(5)	C(1)-N(1)	139.8(7)	C(18)-S(2)	178.6(6)
N(2)-Mo <sup>#1</sup>	213.1(5)	N(2)-Si	173.4(5)	C(6)-S(1)	182.3(6)	C(19)-S(2)	179.7(6)
S(1)-Mo	251.3(2)	C(25)-Si	187.7(6)	C(7)-S(1)	177.1(6)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **12** in °:

Mo#1-Mo-S(1)	108.2(1)	C(6)-S(1)-Mo	95.3(2)	C(31)-Si-C(25)	106.9(3)
Mo#1-Mo-S(2) <sup>#1</sup>	108.5(1)	C(7)-S(1)-Mo	112.4(2)	N(1)-Si-C(25)	110.3(2)
Mo#1-Mo-N(1)	98.2(2)	C(18)-S(2)-Mo <sup>#1</sup>	96.7(2)	N(1)-Si-C(31)	112.5(2)
Mo#1-Mo-N(2) <sup>#1</sup>	99.1(2)	C(19)-S(2)-Mo <sup>#1</sup>	109.0(2)	N(1)-Si-N(2)	106.1(2)
S(1)-Mo-S(2) <sup>#1</sup>	143.3(1)	C(1)-N(1)-Mo	116.7(3)	N(2)-Si-C(25)	110.8(2)
N(1)-Mo-S(1)	76.0(2)	C(13)-N(2)-Mo <sup>#1</sup>	118.3(4)	N(2)-Si-C(31)	110.4(3)
N(1)-Mo-S(2) <sup>#1</sup>	97.3(2)	Si-N(1)-Mo	114.3(2)	C(7)-S(1)-C(6)	100.9(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-S(1)	99.0(2)	Si-N(2)-Mo <sup>#1</sup>	113.2(2)	C(18)-S(2)-C(19)	100.2(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-S(2) <sup>#1</sup>	76.7(2)	C(1)-N(1)-Si	126.1(4)		
N(2) <sup>#1</sup> -Mo-N(1)	162.8(2)	C(13)-N(2)-Si	124.3(4)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·THF (**13**)

Identifikationscode	i2t1440	Kristallografische Dichte $\rho$	1.497 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.730 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1177.34 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.430 × 0.056 × 0.048 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.78 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.7792; 0.9672
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	27557
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	9142
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	4745
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0637
$\beta$	99.138(3)°	verwendete Daten / Restraints / Parameter	9142 / 0 / 622
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.662
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0292
Zellvolumen	5.2246(4) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0417
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	4	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.427; -0.547 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **13**:

	x	y	z	$U_{eq}$		x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	6194(1)	6231(1)	2519(1)	27(1)	C(23)	3852(4)	3983(1)	1847(2)	53(1)
Mo(2)	4558(1)	6257(1)	3123(1)	27(1)	C(24)	3477(4)	3964(1)	2453(2)	55(1)
S(1)	5250(1)	6885(1)	1675(1)	34(1)	C(25)	4093(4)	4300(1)	2926(2)	56(1)
S(2)	8116(1)	6505(1)	3391(1)	33(1)	C(26)	5053(4)	4655(1)	2781(2)	44(1)
S(3)	5557(1)	5656(1)	4020(1)	33(1)	C(27)	5942(3)	6648(1)	4472(2)	29(1)
S(4)	2775(1)	5925(1)	2230(1)	33(1)	C(28)	6465(3)	7005(1)	4956(2)	35(1)
Si(1)	6582(1)	5230(1)	1991(1)	30(1)	C(29)	7314(4)	6849(1)	5514(2)	40(1)
Si(2)	4345(1)	7302(1)	3496(1)	30(1)	C(30)	7665(4)	6334(1)	5617(2)	41(1)
O(1)	1287(3)	6203(1)	5686(2)	81(1)	C(31)	7141(4)	5974(1)	5164(2)	39(1)
N(1)	5705(3)	5772(1)	1692(1)	31(1)	C(32)	6263(3)	6129(1)	4598(2)	30(1)
N(2)	7300(3)	5546(1)	2685(1)	30(1)	C(33)	3983(4)	5479(1)	4325(2)	50(1)
N(3)	5132(3)	6774(1)	3889(1)	31(1)	C(34)	2363(3)	6970(1)	2379(2)	29(1)
N(4)	3376(3)	6922(1)	2921(1)	29(1)	C(35)	1667(3)	7429(1)	2186(2)	37(1)
C(1)	4903(3)	5924(1)	1121(2)	31(1)	C(36)	697(4)	7451(2)	1628(2)	44(1)
C(2)	4379(4)	5598(1)	607(2)	39(1)	C(37)	390(4)	7026(2)	1247(2)	45(1)
C(3)	3535(4)	5781(2)	62(2)	45(1)	C(38)	1009(3)	6565(1)	1432(2)	40(1)
C(4)	3194(4)	6298(2)	1(2)	46(1)	C(39)	1975(3)	6530(1)	1997(2)	30(1)
C(5)	3704(4)	6633(1)	496(2)	40(1)	C(40)	1434(4)	5589(1)	2578(2)	43(1)
C(6)	4558(3)	6452(1)	1044(2)	32(1)	C(41)	5606(3)	7726(1)	3149(2)	31(1)
C(7)	6850(4)	7063(2)	1404(2)	52(1)	C(42)	5200(4)	8012(1)	2586(2)	42(1)
C(8)	8337(3)	5464(1)	3203(2)	27(1)	C(43)	6113(4)	8318(1)	2317(2)	46(1)
C(9)	8963(3)	4992(1)	3363(2)	34(1)	C(44)	7491(4)	8344(1)	2606(2)	45(1)
C(10)	9953(3)	4932(1)	3914(2)	42(1)	C(45)	7918(4)	8072(1)	3166(2)	48(1)
C(11)	10359(4)	5339(2)	4316(2)	45(1)	C(46)	6993(4)	7770(1)	3430(2)	39(1)
C(12)	9787(3)	5820(2)	4161(2)	40(1)	C(47)	3342(3)	7724(1)	3981(2)	30(1)
C(13)	8804(3)	5882(1)	3609(2)	32(1)	C(48)	3953(4)	8160(1)	4307(2)	38(1)
C(14)	9410(4)	6737(1)	2927(2)	41(1)	C(49)	3238(4)	8464(1)	4687(2)	44(1)
C(15)	7921(4)	5007(1)	1514(2)	33(1)	C(50)	1897(4)	8350(2)	4757(2)	46(1)
C(16)	8492(4)	5335(1)	1093(2)	44(1)	C(51)	1271(4)	7924(2)	4441(2)	49(1)
C(17)	9640(4)	5202(2)	819(2)	54(1)	C(52)	1990(4)	7619(1)	4065(2)	42(1)
C(18)	10273(4)	4735(2)	977(2)	60(1)	C(53)	2640(5)	5986(2)	5865(2)	66(1)
C(19)	9745(4)	4401(2)	1375(2)	57(1)	C(54)	3675(5)	6386(2)	5773(2)	78(2)
C(20)	8592(4)	4531(1)	1639(2)	43(1)	C(55)	2876(6)	6783(2)	5367(3)	97(2)
C(21)	5429(3)	4689(1)	2166(2)	33(1)	C(56)	1414(5)	6716(2)	5479(3)	84(2)
C(22)	4805(4)	4338(1)	1704(2)	43(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **13** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	218.62(4)	N(4)-Mo(2)	208.4(3)	C(8)-N(2)	137.5(4)	C(34)-N(4)	138.4(4)
Mo(1)-S(1)	251.6(1)	Si(1)-N(1)	171.4(3)	C(13)-S(2)	178.4(3)	C(39)-S(4)	178.9(3)
Mo(1)-S(2)	250.0(1)	Si(1)-N(2)	171.4(3)	C(14)-S(2)	181.1(4)	C(40)-S(4)	181.7(4)
Mo(2)-S(3)	251.4(1)	Si(2)-N(3)	171.7(3)	C(15)-Si(1)	185.6(4)	C(41)-Si(2)	188.0(4)
Mo(2)-S(4)	249.2(1)	Si(2)-N(4)	171.7(3)	C(21)-Si(1)	187.2(4)	C(47)-Si(2)	187.1(4)
N(1)-Mo(1)	208.9(3)	C(1)-N(1)	137.6(4)	C(27)-N(3)	138.1(4)		
N(2)-Mo(1)	208.3(3)	C(6)-S(1)	178.1(3)	C(32)-S(3)	178.1(3)		
N(3)-Mo(2)	209.6(3)	C(7)-S(1)	180.2(4)	C(33)-S(3)	181.3(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **13** in °:

N(1)-Mo(1)-Mo(2)	113.7(1)	S(4)-Mo(2)-S(3)	119.0(1)	C(15)-Si(1)-C(21)	111.4(2)
N(2)-Mo(1)-Mo(2)	109.7(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	97.7(2)	C(47)-Si(2)-C(41)	107.2(2)
N(3)-Mo(2)-Mo(1)	109.2(1)	Si(1)-N(2)-Mo(1)	97.9(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	91.6(2)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	109.9(1)	Si(2)-N(3)-Mo(2)	95.9(2)	N(4)-Si(2)-N(3)	91.7(2)
Mo(2)-Mo(1)-S(1)	99.4(1)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	96.3(2)	N(1)-Si(1)-C(15)	114.5(2)
Mo(2)-Mo(1)-S(2)	95.9(1)	C(1)-N(1)-Mo(1)	125.2(2)	N(1)-Si(1)-C(21)	114.0(2)
Mo(1)-Mo(2)-S(3)	100.3(1)	C(8)-N(2)-Mo(1)	124.1(2)	N(2)-Si(1)-C(15)	112.0(2)
Mo(1)-Mo(2)-S(4)	92.6(1)	C(27)-N(3)-Mo(2)	124.5(2)	N(2)-Si(1)-C(21)	111.8(2)
N(1)-Mo(1)-S(1)	78.3(1)	C(34)-N(4)-Mo(2)	122.7(2)	N(3)-Si(2)-C(41)	112.5(2)
N(1)-Mo(1)-S(2)	144.1(1)	C(6)-S(1)-Mo(1)	98.3(2)	N(3)-Si(2)-C(47)	116.3(2)
N(2)-Mo(1)-N(1)	72.2(1)	C(7)-S(1)-Mo(1)	98.8(2)	N(4)-Si(2)-C(41)	112.9(2)
N(2)-Mo(1)-S(1)	144.8(1)	C(13)-S(2)-Mo(1)	97.8(2)	N(4)-Si(2)-C(47)	116.0(2)
N(2)-Mo(1)-S(2)	79.3(1)	C(14)-S(2)-Mo(1)	102.2(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	137.2(2)
S(2)-Mo(1)-S(1)	117.8(1)	C(32)-S(3)-C(33)	101.3(2)	C(8)-N(2)-Si(1)	137.9(2)
N(3)-Mo(2)-S(3)	78.7(1)	C(32)-S(3)-Mo(2)	98.0(2)	C(27)-N(3)-Si(2)	139.5(2)
N(3)-Mo(2)-S(4)	149.6(1)	C(33)-S(3)-Mo(2)	99.8(2)	C(34)-N(4)-Si(2)	139.6(2)
N(4)-Mo(2)-N(3)	72.2(1)	C(39)-S(4)-C(40)	102.7(2)	C(6)-S(1)-C(7)	100.1(2)
N(4)-Mo(2)-S(3)	143.4(1)	C(39)-S(4)-Mo(2)	97.0(2)	C(13)-S(2)-C(14)	99.9(2)
N(4)-Mo(2)-S(4)	80.7(1)	C(40)-S(4)-Mo(2)	109.2(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
*cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (**14**)

Identifikationscode	i2t1406	Kristallografische Dichte $\rho$	1.479 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.702 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1223.33 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.150 × 0.089 × 0.076 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\theta$ -Intervall	3.84 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	19070
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	9560
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4436
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0571
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	9560 / 0 / 649
	$\beta$	GooF ( $F^2$ )	0.526
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0329
Zellvolumen	2.7466(3) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0516
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.496; -0.417 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **14**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	4497(1)	7869(1)	2013(1)	33(1)	C(21)	5463(5)	4002(3)	2279(3)	49(1)
Mo(2)	3933(1)	6860(1)	2674(1)	35(1)	C(22)	5717(7)	4366(4)	3013(3)	88(2)
S(1)	5528(1)	8921(1)	1026(1)	40(1)	C(23)	6596(7)	4070(4)	3555(3)	90(2)
S(2)	4382(2)	4398(1)	1561(1)	56(1)	C(24)	7269(5)	3414(3)	3357(3)	59(1)
S(3)	5404(2)	10234(1)	3575(1)	99(1)	C(25)	7050(5)	3061(3)	2628(3)	69(2)
S(4)	3685(1)	5933(1)	3892(1)	53(1)	C(26)	6141(5)	3339(3)	2085(3)	59(1)
Si(1)	2441(1)	6239(1)	923(1)	40(1)	C(27)	7528(5)	6084(3)	1882(3)	60(1)
Si(2)	2141(2)	8380(1)	2927(1)	66(1)	C(28)	6392(4)	6560(3)	2059(2)	38(1)
N(1)	3259(4)	7305(2)	996(2)	34(1)	C(29)	2250(8)	9140(4)	3802(3)	118(3)
N(2)	2863(3)	5979(2)	1824(2)	38(1)	C(30)	421(6)	8366(4)	2284(3)	101(2)
N(3)	3443(4)	8711(2)	2443(2)	48(1)	C(31)	3557(5)	9543(3)	2217(3)	47(1)
N(4)	2425(4)	7371(2)	3130(2)	46(1)	C(32)	4409(6)	10282(3)	2667(3)	62(2)
O(1)	6091(3)	7140(2)	1695(2)	42(1)	C(33)	4475(7)	11054(3)	2399(3)	72(2)
O(2)	5776(3)	6338(2)	2581(2)	40(1)	C(34)	3748(6)	11126(3)	1713(3)	65(2)
O(3)	6334(3)	8437(2)	2839(2)	48(1)	C(35)	2912(6)	10405(3)	1263(3)	56(1)
O(4)	5528(4)	7626(2)	3622(2)	51(1)	C(36)	2806(5)	9628(3)	1521(2)	48(1)
C(1)	3077(5)	5531(3)	219(2)	56(1)	C(37)	7115(10)	10695(4)	3502(4)	117(3)
C(2)	491(5)	6087(3)	675(3)	57(1)	C(38)	7937(14)	11252(5)	4128(5)	186(7)
C(3)	3190(5)	7704(3)	348(2)	33(1)	C(39)	9270(20)	11544(9)	4113(9)	239(12)
C(4)	4113(4)	8433(3)	281(2)	33(1)	C(40)	9874(14)	11313(8)	3498(8)	201(8)
C(5)	3948(5)	8804(3)	-372(2)	43(1)	C(41)	9058(9)	10756(5)	2875(5)	146(4)
C(6)	2908(6)	8473(3)	-978(3)	50(1)	C(42)	7689(8)	10451(4)	2895(4)	104(3)
C(7)	1999(5)	7759(3)	-931(3)	54(1)	C(43)	1633(6)	6937(3)	3581(3)	51(1)
C(8)	2104(5)	7374(3)	-303(2)	46(1)	C(44)	2078(5)	6290(3)	3963(3)	52(1)
C(9)	6961(5)	8651(3)	648(3)	47(1)	C(45)	1258(6)	5864(3)	4394(3)	65(2)
C(10)	8137(6)	9299(4)	782(3)	83(2)	C(46)	-30(6)	6079(4)	4458(3)	80(2)
C(11)	9284(8)	9136(7)	494(6)	142(5)	C(47)	-499(6)	6697(4)	4082(3)	76(2)
C(12)	9272(11)	8378(9)	69(6)	150(6)	C(48)	299(6)	7125(3)	3655(3)	69(2)
C(13)	8114(9)	7735(6)	-74(4)	115(3)	C(49)	4849(6)	6460(3)	4734(3)	50(1)
C(14)	6930(6)	7866(4)	225(3)	68(2)	C(50)	5933(6)	6073(3)	5020(3)	69(2)
C(15)	2254(5)	5181(3)	2002(2)	43(1)	C(51)	6865(7)	6446(4)	5683(4)	80(2)
C(16)	2841(5)	4430(3)	1928(2)	46(1)	C(52)	6721(7)	7204(4)	6040(3)	77(2)
C(17)	2175(6)	3693(3)	2139(3)	60(1)	C(53)	5671(7)	7630(4)	5762(3)	79(2)
C(18)	981(6)	3680(3)	2422(3)	66(2)	C(54)	4733(7)	7254(4)	5098(3)	70(2)
C(19)	376(5)	4408(3)	2484(3)	63(2)	C(55)	7570(6)	8673(3)	4109(3)	66(2)
C(20)	1005(5)	5144(3)	2271(3)	54(1)	C(56)	6389(5)	8215(3)	3488(2)	45(1)

Ausgewählte Atomabstände von **14** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	219.85(5)	Mo(1)-S(1)	283.4(2)	C(29)-Si(2)	184.8(6)	C(32)-S(3)	178.4(5)
N(1)-Mo(1)	203.9(4)	Mo(2)-S(4)	285.2(2)	N(1)-Si(1)	174.5(4)	C(37)-S(3)	177(1)
N(2)-Mo(2)	197.1(4)	C(28)-O(1)	124.4(5)	N(2)-Si(1)	174.2(3)	C(44)-S(4)	177.9(5)
N(3)-Mo(1)	197.7(4)	C(28)-O(2)	127.9(5)	N(3)-Si(2)	174.3(4)	C(49)-S(4)	176.7(5)
N(4)-Mo(2)	204.5(4)	C(56)-O(3)	127.3(4)	N(4)-Si(2)	174.3(4)	C(3)-N(1)	141.0(5)
O(1)-Mo(1)	219.9(3)	C(56)-O(4)	124.9(5)	C(4)-S(1)	176.6(4)	C(15)-N(2)	142.5(5)
O(2)-Mo(2)	213.0(3)	C(2)-Si(1)	186.6(5)	C(9)-S(1)	176.3(5)	C(31)-N(3)	143.1(5)
O(3)-Mo(1)	213.3(3)	C(1)-Si(1)	185.0(5)	C(16)-S(2)	177.2(5)	C(43)-N(4)	141.1(5)
O(4)-Mo(2)	220.3(3)	C(30)-Si(2)	187.5(6)	C(21)-S(2)	177.7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **14** in °:

N(1)-Mo(1)-Mo(2)	98.4(1)	N(4)-Mo(2)-O(4)	89.0(2)	N(2)-Si(1)-N(1)	105.5(2)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	97.6(1)	O(1)-Mo(1)-S(1)	81.2(1)	N(4)-Si(2)-N(3)	102.0(2)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	96.6(1)	O(3)-Mo(1)-S(1)	87.7(1)	N(2)-Si(1)-C(1)	111.8(2)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	98.9(1)	O(2)-Mo(2)-S(4)	87.7(1)	N(2)-Si(1)-C(2)	106.4(2)
Mo(2)-Mo(1)-O(1)	87.3(1)	O(4)-Mo(2)-S(4)	76.4(1)	N(1)-Si(1)-C(1)	110.3(2)
O(2)-Mo(2)-Mo(1)	92.0(1)	O(3)-Mo(1)-O(1)	76.6(2)	N(1)-Si(1)-C(2)	113.5(2)
O(3)-Mo(1)-Mo(2)	92.5(1)	O(2)-Mo(2)-O(4)	76.2(2)	N(3)-Si(2)-C(29)	111.8(3)
Mo(1)-Mo(2)-O(4)	86.8(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	117.0(2)	N(3)-Si(2)-C(30)	106.6(2)
Mo(2)-Mo(1)-S(1)	168.2(1)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	120.5(2)	N(4)-Si(2)-C(29)	110.9(2)
Mo(1)-Mo(2)-S(4)	162.8(1)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	120.3(2)	N(4)-Si(2)-C(30)	114.3(3)
N(1)-Mo(1)-S(1)	78.3(1)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	116.7(2)	C(1)-Si(1)-C(2)	109.4(2)
N(2)-Mo(2)-S(4)	99.6(1)	C(3)-N(1)-Mo(1)	122.5(3)	C(29)-Si(2)-C(30)	108.2(3)
N(3)-Mo(1)-S(1)	95.2(1)	C(15)-N(2)-Mo(2)	117.2(3)	C(15)-N(2)-Si(1)	121.5(3)
N(4)-Mo(2)-S(4)	77.4(1)	C(31)-N(3)-Mo(1)	118.6(3)	C(3)-N(1)-Si(1)	120.0(3)
N(3)-Mo(1)-N(1)	105.0(2)	C(43)-N(4)-Mo(2)	122.6(3)	C(31)-N(3)-Si(2)	119.9(3)
N(2)-Mo(2)-N(4)	104.1(2)	C(28)-O(1)-Mo(1)	118.1(3)	C(43)-N(4)-Si(2)	120.8(3)
N(1)-Mo(1)-O(1)	86.9(2)	C(28)-O(2)-Mo(2)	115.8(3)	C(9)-S(1)-C(4)	101.1(2)
N(1)-Mo(1)-O(3)	159.8(2)	C(56)-O(3)-Mo(1)	115.8(3)	C(16)-S(2)-C(21)	101.8(2)
N(2)-Mo(2)-O(2)	89.6(2)	C(56)-O(4)-Mo(2)	118.6(3)	C(37)-S(3)-C(32)	101.9(3)
N(2)-Mo(2)-O(4)	165.3(2)	C(4)-S(1)-Mo(1)	91.2(2)	C(49)-S(4)-C(44)	104.1(2)
N(3)-Mo(1)-O(1)	166.8(2)	C(9)-S(1)-Mo(1)	117.6(2)	O(1)-C(28)-O(2)	123.6(4)
N(3)-Mo(1)-O(3)	90.6(2)	C(44)-S(4)-Mo(2)	90.1(2)	O(4)-C(56)-O(3)	123.3(4)
N(4)-Mo(2)-O(2)	161.2(2)	C(49)-S(4)-Mo(2)	111.4(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

*cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·4THF (**14a**)

Identifikationscode	i2t1415	Kristallografische Dichte $\rho$	1.407 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>86</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.559 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1511.74 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.237 × 0.222 × 0.198 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.86 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	29030
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	12501
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	7914
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0561
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	12501 / 0 / 829
	$\beta$	Goof ( $F^2$ )	0.814
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0334
Zellvolumen	3.5694(3) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0719
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.464; -0.470 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **14a**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mo(1)	5377(1)	3020(1)	2778(1)	29(1)	C(27)	6448(3)	4743(2)	2365(2)	33(1)
Mo(2)	5831(1)	1786(1)	2243(1)	29(1)	C(28)	7344(3)	5150(2)	2112(2)	42(1)
Si(1)	7033(1)	1270(1)	3609(1)	34(1)	C(29)	7451(3)	6011(3)	2260(2)	47(1)
Si(2)	7167(1)	3418(1)	1520(1)	36(1)	C(30)	6651(3)	6511(2)	2661(2)	47(1)
S(1)	4532(1)	2064(1)	4900(1)	44(1)	C(31)	5775(3)	6132(2)	2923(2)	43(1)
S(2)	6079(1)	-14(1)	1828(1)	38(1)	C(32)	5659(3)	5267(2)	2781(2)	35(1)
S(3)	4498(1)	4837(1)	3184(1)	39(1)	C(33)	3453(3)	5657(2)	2737(2)	41(1)
S(4)	5759(1)	2913(1)	107(1)	48(1)	C(34)	2538(3)	6041(3)	3112(2)	54(1)
O(1)	3939(2)	2590(2)	3270(1)	36(1)	C(35)	1701(4)	6672(3)	2787(3)	75(1)
O(2)	4544(2)	1198(2)	2908(1)	38(1)	C(36)	1791(4)	6918(3)	2095(3)	71(1)
O(3)	4201(2)	3702(2)	2030(1)	39(1)	C(37)	2711(4)	6531(3)	1721(2)	58(1)
O(4)	4493(2)	2320(2)	1658(1)	37(1)	C(38)	3545(3)	5896(3)	2036(2)	50(1)
O(6)	11137(8)	3565(7)	2613(5)	264(5)	C(39)	7266(3)	1813(2)	976(2)	32(1)
O(5)	9898(5)	-857(3)	4368(3)	130(2)	C(40)	8173(3)	1076(2)	1112(2)	41(1)
O(7)	9486(6)	-3189(5)	1157(3)	171(2)	C(41)	8655(3)	489(3)	644(2)	49(1)
O(8)	11236(8)	724(6)	1308(3)	221(4)	C(42)	8256(3)	617(3)	33(2)	53(1)
N(1)	6134(2)	2378(2)	3589(1)	33(1)	C(43)	7375(3)	1352(3)	-115(2)	49(1)
N(2)	6888(2)	884(2)	2875(1)	32(1)	C(44)	6866(3)	1955(2)	337(2)	40(1)
N(3)	6374(2)	3852(2)	2212(1)	33(1)	C(45)	4851(3)	2298(2)	-103(2)	42(1)
N(4)	6764(2)	2366(2)	1480(1)	32(1)	C(46)	4708(3)	1409(3)	251(2)	54(1)
C(1)	6722(4)	387(3)	4377(2)	57(1)	C(47)	3946(3)	991(3)	99(2)	55(1)
C(2)	8396(3)	1504(3)	3613(2)	55(1)	C(48)	3308(4)	1457(3)	-410(2)	60(1)
C(3)	6103(3)	2944(2)	4092(2)	32(1)	C(49)	3444(4)	2350(3)	-760(2)	72(1)
C(4)	6777(3)	3600(2)	3975(2)	38(1)	C(50)	4221(4)	2763(3)	-621(2)	59(1)
C(5)	6780(3)	4175(2)	4439(2)	45(1)	C(51)	6956(4)	4344(3)	732(2)	58(1)
C(6)	6112(3)	4105(3)	5032(2)	48(1)	C(52)	8628(3)	3039(3)	1639(2)	58(1)
C(7)	5433(3)	3470(2)	5160(2)	45(1)	C(53)	3894(3)	1717(3)	3269(2)	39(1)
C(8)	5416(3)	2888(2)	4699(2)	37(1)	C(54)	3022(3)	1316(3)	3725(2)	56(1)
C(9)	3291(3)	2857(2)	5111(2)	43(1)	C(55)	4017(3)	3197(2)	1657(2)	38(1)
C(10)	2795(3)	3571(3)	4617(2)	58(1)	C(56)	3190(3)	3644(3)	1164(2)	54(1)
C(11)	1834(3)	4173(3)	4777(2)	63(1)	C(57)	10994(7)	-954(6)	4362(4)	130(3)
C(12)	1347(3)	4076(3)	5421(2)	60(1)	C(58)	11502(6)	-1951(6)	4460(4)	125(2)
C(13)	1827(4)	3378(3)	5919(2)	66(1)	C(59)	10646(5)	-2462(5)	4784(4)	114(2)
C(14)	2789(3)	2763(3)	5762(2)	58(1)	C(60)	9679(5)	-1672(6)	4836(4)	116(2)
C(15)	7485(3)	-24(2)	2744(2)	32(1)	C(61)	10395(10)	3313(8)	3182(7)	220(6)
C(16)	8412(3)	-506(2)	3069(2)	41(1)	C(62)	9730(8)	4146(8)	3348(6)	187(5)
C(17)	9034(3)	-1365(3)	2928(2)	48(1)	C(63)	10224(7)	4850(5)	3067(5)	160(4)
C(18)	8773(3)	-1810(2)	2452(2)	45(1)	C(64)	11118(13)	4438(9)	2642(7)	298(10)
C(19)	7867(3)	-1373(2)	2134(2)	39(1)	C(65)	9813(7)	-2439(6)	693(4)	135(3)
C(20)	7223(3)	-504(2)	2276(2)	32(1)	C(66)	10158(13)	-2718(8)	149(6)	281(10)
C(21)	5153(3)	-719(2)	2275(2)	41(1)	C(67)	9788(15)	-3620(10)	164(7)	315(11)
C(22)	5006(3)	-929(2)	2978(2)	48(1)	C(68)	9675(11)	-4022(6)	786(5)	203(6)
C(23)	4247(4)	-1458(3)	3293(3)	65(1)	C(69)	11741(9)	1387(9)	1468(7)	186(5)
C(24)	3654(4)	-1769(3)	2912(4)	83(2)	C(70)	11983(14)	1129(9)	2078(9)	224(8)
C(25)	3805(4)	-1563(3)	2217(3)	78(2)	C(71)	11358(10)	492(9)	2440(4)	173(5)
C(26)	4560(3)	-1045(3)	1896(2)	57(1)	C(72)	11007(7)	107(6)	1879(6)	150(3)

Ausgewählte Atomabstände von **14a** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	220.28(4)	S(3)-Mo(1)	284.81	C(52)-Si(2)	186.8(4)	C(32)-S(3)	177.6(3)
N(1)-Mo(1)	197.9(3)	S(2)-Mo(2)	284.2(1)	C(3)-N(1)	143.2(4)	C(33)-S(3)	178.3(4)
N(2)-Mo(2)	203.9(3)	N(1)-Si(1)	173.4(3)	C(15)-N(2)	141.2(4)	C(44)-S(4)	177.4(4)
N(3)-Mo(1)	203.1(2)	N(2)-Si(1)	174.9(3)	C(27)-N(3)	141.8(4)	C(45)-S(4)	177.7(4)
N(4)-Mo(2)	197.6(2)	N(3)-Si(2)	174.4(3)	C(39)-N(4)	141.7(4)	C(53)-O(1)	127.9(4)
O(1)-Mo(1)	213.1(2)	N(4)-Si(2)	174.5(3)	C(8)-S(1)	178.6(3)	C(53)-O(2)	124.6(4)
O(2)-Mo(2)	219.2(2)	C(1)-Si(1)	185.1(4)	C(9)-S(1)	178.2(4)	C(55)-O(3)	124.2(4)
O(3)-Mo(1)	221.4(2)	C(2)-Si(1)	186.8(4)	C(20)-S(2)	176.9(3)	C(55)-O(4)	126.9(4)
O(4)-Mo(2)	213.6(2)	C(51)-Si(2)	186.2(4)	C(21)-S(2)	177.4(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **14a** in °:

N(1)-Mo(1)-Mo(2)	97.1(1)	N(4)-Mo(2)-S(2)	97.2(1)	O(3)-Mo(1)-S(3)	78.8(1)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	98.6(1)	N(1)-Mo(1)-N(3)	103.7(2)	O(4)-Mo(2)-S(2)	87.5(1)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	98.9(1)	N(4)-Mo(2)-N(2)	103.9(2)	O(1)-Mo(1)-O(3)	76.9(1)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	97.3(1)	N(1)-Mo(1)-O(1)	90.7(1)	O(4)-Mo(2)-O(2)	77.3(1)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	92.4(1)	N(1)-Mo(1)-O(3)	167.1(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	121.0(2)
O(2)-Mo(2)-Mo(1)	87.0(1)	N(2)-Mo(2)-O(2)	87.8(1)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	117.4(2)
Mo(2)-Mo(1)-O(3)	87.0(1)	N(2)-Mo(2)-O(4)	161.0(1)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	117.0(2)
O(4)-Mo(2)-Mo(1)	92.5(1)	N(3)-Mo(1)-O(1)	160.4(1)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	120.0(2)
Mo(1)-Mo(2)-S(2)	165.5(1)	N(3)-Mo(1)-O(3)	87.7(1)	C(20)-S(2)-Mo(2)	90.5(2)
Mo(2)-Mo(1)-S(3)	165.6(1)	N(4)-Mo(2)-O(2)	166.7(1)	C(21)-S(2)-Mo(2)	114.1(2)
N(1)-Mo(1)-S(3)	97.3(1)	N(4)-Mo(2)-O(4)	90.0(1)	C(32)-S(3)-Mo(1)	90.3(2)
N(2)-Mo(2)-S(2)	78.0(1)	O(1)-Mo(1)-S(3)	86.9(1)	C(33)-S(3)-Mo(1)	118.3(2)
N(3)-Mo(1)-S(3)	78.3(1)	O(2)-Mo(2)-S(2)	78.9(1)	C(3)-N(1)-Mo(1)	117.5(2)

Ausgewählte Bindungswinkel von **14a** in ° (Fortsetzung):

C(15)-N(2)-Mo(2)	122.7(2)	C(39)-N(4)-Si(2)	120.4(2)	N(4)-Si(2)-C(52)	105.9(2)
C(27)-N(3)-Mo(1)	122.6(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	105.0(2)	C(1)-Si(1)-C(2)	109.8(2)
C(39)-N(4)-Mo(2)	118.4(2)	N(3)-Si(2)-N(4)	105.5(2)	C(51)-Si(2)-C(52)	110.1(2)
C(53)-O(1)-Mo(1)	115.8(2)	N(1)-Si(1)-C(1)	111.3(2)	C(9)-S(1)-C(8)	100.6(2)
C(53)-O(2)-Mo(2)	119.3(2)	N(1)-Si(1)-C(2)	106.5(2)	C(20)-S(2)-C(21)	102.3(2)
C(55)-O(3)-Mo(1)	118.3(2)	N(2)-Si(1)-C(1)	110.8(2)	C(32)-S(3)-C(33)	102.3(2)
C(55)-O(4)-Mo(2)	115.9(2)	N(2)-Si(1)-C(2)	113.2(2)	C(44)-S(4)-C(45)	102.5(2)
C(3)-N(1)-Si(1)	120.0(2)	N(3)-Si(2)-C(51)	110.2(2)	O(2)-C(53)-O(1)	122.8(3)
C(15)-N(2)-Si(1)	119.9(2)	N(3)-Si(2)-C(52)	113.2(2)	O(3)-C(55)-O(4)	124.0(3)
C(27)-N(3)-Si(2)	120.4(2)	N(4)-Si(2)-C(51)	111.8(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

*cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (**15**)

Identifikationscode	ipds4853	Kristallografische Dichte $\rho$	1.432 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>62</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.578 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1471.59 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.170 × 0.069 × 0.065 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.75 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	C2/c	Gemessene Reflexe	21542
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6004
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4533
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0462
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	6004 / 0 / 415
		Goof ( $F^2$ )	0.951
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0318
Zellvolumen	6.8246(5) nm <sup>3</sup>	w $R_2$ (alle Daten)	0.0790
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.491; -0.281 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **15**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	5316(1)	3706(1)	2966(1)	37(1)	C(16)	2266(2)	2429(3)	883(2)	66(1)
S(1)	5522(1)	1129(1)	3795(1)	58(1)	C(17)	2415(2)	1970(3)	1441(2)	63(1)
S(2)	3733(1)	4068(1)	945(1)	57(1)	C(18)	2982(2)	2111(2)	1856(2)	53(1)
Si(1)	4075(1)	2552(1)	2949(1)	40(1)	C(19)	3460(2)	5231(3)	1112(2)	68(1)
N(1)	4816(1)	2882(2)	3352(1)	40(1)	C(20)	3789(2)	6037(4)	1012(3)	108(2)
N(2)	3993(1)	2883(2)	2185(1)	39(1)	C(21)	3635(4)	6959(5)	1178(4)	150(3)
O(1)	4892(1)	4942(2)	3250(1)	49(1)	C(22)	3173(4)	7076(5)	1438(4)	154(4)
O(2)	4232(1)	4957(2)	2325(1)	49(1)	C(23)	2844(3)	6291(4)	1526(3)	110(2)
C(1)	5012(1)	2811(2)	4011(1)	44(1)	C(24)	2988(2)	5361(3)	1367(2)	73(1)
C(2)	5352(1)	2007(2)	4292(1)	48(1)	C(25)	3984(1)	1199(2)	3039(1)	46(1)
C(3)	5554(2)	1953(3)	4927(1)	59(1)	C(26)	4166(2)	560(2)	2647(2)	65(1)
C(4)	5421(2)	2694(3)	5279(1)	65(1)	C(27)	4115(2)	-438(3)	2697(2)	82(1)
C(5)	5093(2)	3497(3)	5010(2)	61(1)	C(28)	3891(2)	-823(3)	3148(2)	82(1)
C(6)	4885(2)	3551(2)	4376(1)	50(1)	C(29)	3719(2)	-221(3)	3548(2)	79(1)
C(7)	5964(2)	259(2)	4308(1)	52(1)	C(30)	3762(2)	782(2)	3488(2)	61(1)
C(8)	6588(2)	355(3)	4504(2)	57(1)	C(31)	3504(1)	3261(2)	3242(1)	46(1)
C(9)	6930(2)	-357(3)	4881(2)	66(1)	C(32)	3457(2)	3185(2)	3838(2)	56(1)
C(10)	6650(2)	-1140(3)	5050(2)	72(1)	C(33)	3054(2)	3752(3)	4046(2)	71(1)
C(11)	6024(2)	-1229(3)	4856(2)	85(1)	C(34)	2674(2)	4395(3)	3657(2)	80(1)
C(12)	5681(2)	-535(3)	4483(2)	71(1)	C(35)	2705(2)	4492(3)	3066(2)	70(1)
C(13)	3422(1)	2739(2)	1743(1)	42(1)	C(36)	3122(2)	3940(2)	2864(2)	56(1)
C(14)	3252(1)	3219(2)	1171(1)	48(1)	C(37)	4437(2)	5295(2)	2857(1)	50(1)
C(15)	2685(2)	3044(3)	754(2)	61(1)	C(38)	4132(2)	6168(3)	3040(2)	80(1)

Ausgewählte Atomabstände von **15** in pm:

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	221.14(5)	Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	219.3(2)	C(1)-N(1)	144.5(3)	C(19)-S(2)	179.1(4)
N(1)-Mo(1)	197.4(2)	N(1)-Si(1)	174.3(2)	C(2)-S(1)	176.4(3)	C(37)-O(1)	126.4(4)
N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	203.8(2)	N(2)-Si(1)	175.6(2)	C(7)-S(1)	177.5(3)	C(37)-O(2)	126.0(4)
S(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	284.9(1)	C(25)-Si(1)	188.4(3)	C(13)-N(2)	142.2(4)		
Mo(1)-O(1)	213.6(2)	C(31)-Si(1)	188.4(3)	C(14)-S(2)	176.7(3)		

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+1/2Ausgewählte Bindungswinkel von **15** in °:

N(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	97.1(1)	O(1)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	84.1(1)	C(1)-N(1)-Si(1)	120.5(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	99.6(1)	O(1)-Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	76.0(1)	C(13)-N(2)-Si(1)	119.5(2)
O(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	93.5(1)	O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	79.6(1)	N(1)-Si(1)-C(25)	108.5(2)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	86.9(1)	C(1)-N(1)-Mo(1)	116.7(2)	N(1)-Si(1)-C(31)	109.9(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	166.5(1)	C(13)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	123.7(2)	N(2)-Si(1)-C(25)	112.1(2)
N(1)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	108.9(1)	C(14)-S(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	90.9(2)	N(2)-Si(1)-C(31)	108.7(2)
N(1)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	96.0(1)	C(19)-S(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	101.3(2)	C(2)-S(1)-C(7)	102.9(2)
N(1)-Mo(1)-O(1)	87.5(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	120.5(2)	C(25)-Si(1)-C(31)	111.3(2)
N(1)-Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	163.2(1)	Si(1)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	115.7(2)	C(14)-S(2)-C(19)	104.2(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	78.9(1)	C(37)-O(1)-Mo(1)	116.1(2)	O(2)-C(37)-O(1)	123.6(3)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	157.4(1)	C(37)-O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	119.8(2)		
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	86.4(1)	N(1)-Si(1)-N(2)	106.2(2)		

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+1/2

### Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S'Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (**16**)

Identifikationscode	ipds4938	Kristallografische Dichte $\rho$	1.386 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>94</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.541 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1535.85 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.181 × 0.094 × 0.088 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.73 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	22242
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6475
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5224
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0692
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	6475 / 0 / 424
	$\beta$	Goof ( $F^2$ )	0.989
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0323
Zellvolumen	1.83961(15) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0741
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	1	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.499; -0.297 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **16**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo(1)	9921(1)	4164(1)	9990(1)	19(1)	C(6)	10613(3)	3732(2)	6897(2)	32(1)
S(1)	6288(1)	2089(1)	8133(1)	35(1)	C(7)	6766(3)	3553(2)	6420(2)	30(1)
S(2)	9493(1)	7868(1)	9776(1)	30(1)	C(8)	5958(3)	3955(3)	6891(3)	40(1)
Si(1)	8491(1)	3805(1)	7397(1)	22(1)	C(9)	4741(3)	3957(3)	6237(4)	57(1)
O(1)	11612(2)	4090(2)	9784(2)	28(1)	C(10)	4294(4)	3539(3)	5086(4)	66(1)
O(2)	11720(2)	5744(1)	9730(2)	25(1)	C(11)	5042(4)	3109(4)	4595(4)	69(1)
O(3)	13327(4)	6215(3)	7957(3)	87(1)	C(12)	6275(3)	3122(3)	5252(3)	49(1)
N(1)	8747(2)	3224(2)	8321(2)	21(1)	C(13)	8410(3)	1991(2)	7805(2)	24(1)
N(2)	9134(2)	5278(2)	8275(2)	22(1)	C(14)	9278(3)	1430(2)	7520(2)	30(1)
C(1)	9365(3)	3153(2)	6550(2)	27(1)	C(15)	9005(3)	248(2)	6996(2)	35(1)
C(2)	8879(3)	2042(2)	5641(2)	35(1)	C(16)	7864(3)	-391(2)	6757(3)	38(1)
C(3)	9609(4)	1525(3)	5129(3)	44(1)	C(17)	7015(3)	142(2)	7066(3)	38(1)
C(4)	10844(4)	2111(3)	5510(3)	48(1)	C(18)	7269(3)	1342(2)	7602(2)	28(1)
C(5)	11341(3)	3216(3)	6382(3)	43(1)	C(19)	4613(3)	1215(2)	7268(3)	38(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **16** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(20)	4337(4)	256(3)	7531(4)	56(1)	C(30)	6837(3)	6952(3)	8516(3)	47(1)
C(21)	4188(4)	765(3)	6007(3)	55(1)	C(31)	7693(4)	8967(3)	9010(3)	56(1)
C(22)	3919(3)	2092(3)	7675(4)	53(1)	C(32)	7747(4)	8491(3)	10529(3)	51(1)
C(23)	9184(2)	6007(2)	7796(2)	25(1)	C(33)	12162(3)	4907(2)	9726(2)	27(1)
C(24)	9015(3)	5586(2)	6678(2)	32(1)	C(34)	13395(3)	4868(3)	9667(3)	39(1)
C(25)	9203(3)	6291(3)	6235(3)	39(1)	C(35)	13225(9)	7171(5)	8783(6)	126(3)
C(26)	9562(3)	7470(3)	6899(3)	41(1)	C(36)	13298(6)	8119(4)	8525(5)	90(2)
C(27)	9666(3)	7915(2)	7978(3)	39(1)	C(37)	13058(6)	7555(4)	7321(5)	84(2)
C(28)	9449(3)	7212(2)	8424(2)	29(1)	C(38)	12786(6)	6318(4)	6974(4)	83(1)
C(29)	7839(3)	8069(2)	9421(3)	38(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **16** in pm:

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	220.55(4)	Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	295.4(1)	O(1)-C(33)	127.6(3)	N(2)-C(23)	141.4(3)
N(1)-Mo(1)	200.7(2)	N(1)-Si(1)	174.7(2)	O(2)-C(33)	125.9(3)	S(2)-C(28)	176.8(3)
N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	207.7(2)	Si(1)-N(2)	174.3(2)	N(1)-C(13)	144.4(3)	S(2)-C(29)	188.1(3)
Mo(1)-O(1)	212.8(2)	Si(1)-C(1)	188.4(3)	S(1)-C(18)	177.0(3)		
Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	212.3(2)	Si(1)-C(7)	188.0(3)	S(1)-C(19)	184.2(3)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+2,-y+1,-z+2

Ausgewählte Bindungswinkel von **16** in °:

N(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	96.1(1)	N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	74.4(1)	N(1)-Si(1)-C(7)	115.2(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	99.3(1)	O(1)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	77.0(1)	N(2)-Si(1)-N(1)	105.1(1)
O(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	88.7(1)	O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	177.5(1)	N(2)-Si(1)-C(1)	113.0(2)
O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	92.0(1)	O(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	102.1(1)	N(2)-Si(1)-C(7)	107.4(2)
Mo(1) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	163.7(1)	C(13)-N(1)-Mo(1)	119.8(2)	C(7)-Si(1)-C(1)	110.3(2)
N(1)-Mo(1)-O(1)	93.9(1)	C(23)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	122.7(2)	C(18)-S(1)-C(19)	109.8(2)
N(1)-Mo(1)-N(2) <sup>#1</sup>	162.7(1)	C(33)-O(1)-Mo(1)	119.3(2)	C(28)-S(2)-C(29)	102.0(2)
N(1)-Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	88.4(1)	C(33)-O(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	116.5(2)	C(2)-C(1)-Si(1)	122.7(2)
N(1)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	92.6(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	121.3(1)	C(6)-C(1)-Si(1)	120.1(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(1)	94.1(1)	Si(1)-N(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	116.6(2)	C(13)-N(1)-Si(1)	116.3(2)
N(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-O(2) <sup>#1</sup>	83.4(1)	N(1)-Si(1)-C(1)	105.8(2)	C(23)-N(2)-Si(1)	119.9(2)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+2,-y+1,-z+2

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

*cis*-[Mo<sub>2</sub>{OAc}{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>{SPh}]]·3THF (**17**)

Identifikationscode	i2t1396	Kristallografische Dichte $\rho$	1.402 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>80</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.589 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1489.76 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.152 × 0.066 × 0.064 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\theta$ -Intervall	3.80 - 26.77°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	Gemessene Reflexe	22085
Zellmetrik	<i>a</i> 1129.86(11) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	7689
	<i>b</i> 1702.2(2) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	2046
	<i>c</i> 1835.26(13) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1169
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	7689 / 298 / 515
	$\beta$ 90.803(7)°	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.553
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0440
Zellvolumen	3.5294(6) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0685
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.727; -0.701 e.Å <sup>-3</sup>



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **17**:

	x	y	z	$U_{eq}$		x	y	z	$U_{eq}$
Mo	6730(1)	6857(1)	3120(1)	55(1)	C(19)	4046(5)	4820(4)	2393(3)	64(2)
S(1)	6996(1)	5229(1)	3432(1)	68(1)	C(20)	4336(4)	5585(4)	2484(3)	56(2)
S(2)	7104(1)	5888(1)	1163(1)	67(1)	C(21)	7504(5)	5159(4)	521(3)	55(2)
S(3)	7572(2)	7500	4292(1)	155(2)	C(22)	8554(5)	4759(5)	606(4)	94(2)
Si(2)	4990(2)	7500	1847(1)	56(1)	C(23)	8889(6)	4209(5)	107(5)	114(3)
Si(1)	9234(2)	7500	2600(1)	63(1)	C(24)	8189(8)	4076(5)	-504(5)	100(3)
O(1)	5154(3)	6850(3)	3773(2)	62(1)	C(25)	7195(7)	4478(4)	-586(4)	88(2)
O(3)	7907(18)	6994(13)	-1500(10)	327(11)	C(26)	6853(5)	5029(4)	-95(3)	70(2)
O(4)	10784(18)	7747(16)	6452(11)	385(14)	C(27)	3379(6)	7500	2079(4)	70(3)
O(2)	14162(9)	7370(30)	8306(6)	151(9)	C(28)	5079(6)	7500	851(4)	65(2)
N(1)	8401(3)	6666(3)	2803(2)	58(2)	C(29)	6624(14)	7478(14)	5101(8)	182(7)
N(2)	5691(3)	6696(3)	2253(2)	45(1)	C(30)	6405(19)	8144(14)	5479(10)	256(10)
C(1)	8925(5)	5919(5)	2760(3)	58(2)	C(31)	5940(20)	8195(14)	6148(11)	212(9)
C(2)	8417(5)	5242(5)	3003(3)	67(2)	C(32)	5496(14)	7508(14)	6375(9)	198(6)
C(3)	8938(6)	4505(5)	2921(4)	87(2)	C(33)	5719(13)	6837(12)	6052(8)	110(5)
C(4)	10030(7)	4421(5)	2578(4)	94(3)	C(34)	6297(12)	6775(13)	5419(8)	119(5)
C(5)	10523(6)	5079(6)	2329(3)	82(2)	C(35)	4712(7)	7500	3957(4)	61(3)
C(6)	10039(5)	5808(4)	2403(3)	71(2)	C(36)	3622(6)	7500	4410(5)	85(3)
C(7)	7348(5)	5077(4)	4352(3)	55(2)	C(37)	13697(14)	7440(50)	9029(8)	163(7)
C(8)	8384(5)	5300(5)	4683(4)	93(2)	C(38)	12460(16)	7688(17)	8922(9)	171(9)
C(9)	8585(5)	5179(5)	5428(4)	99(2)	C(39)	12039(13)	7272(13)	8252(9)	154(8)
C(10)	7742(6)	4812(4)	5836(3)	90(2)	C(40)	13133(12)	7272(15)	7838(8)	143(9)
C(11)	6703(7)	4610(4)	5519(4)	91(2)	C(41)	7550(20)	7150(20)	-772(14)	335(13)
C(12)	6488(5)	4729(4)	4764(4)	81(2)	C(42)	8110(20)	7740(20)	-590(12)	310(12)
C(13)	10588(6)	7500	3228(4)	86(3)	C(43)	8690(20)	8025(14)	-1062(12)	282(12)
C(14)	9515(6)	7500	1590(4)	75(3)	C(44)	8500(20)	7705(18)	-1665(12)	292(11)
C(15)	5304(4)	5915(4)	2112(3)	47(2)	C(45)	9470(20)	7652(19)	6230(14)	352(13)
C(16)	5898(4)	5422(4)	1612(3)	55(2)	C(46)	9490(20)	7131(13)	5493(14)	349(14)
C(17)	5594(5)	4640(4)	1546(3)	66(2)	C(47)	10936(18)	7026(16)	5325(14)	347(14)
C(18)	4665(5)	4335(4)	1922(3)	68(2)	C(48)	11600(20)	7660(30)	5834(14)	353(13)

Ausgewählte Atomabstände von **17** in pm:

Mo-Mo <sup>#1</sup>	218.89(13)	Mo-S(3)	258.2(3)	S(3)-C(29)	184(2)	Si(1)-C(13)	190.3(8)
Mo-O(1)	215.9(3)	S(1)-C(2)	179.8(6)	Si(2)-N(2)	174.3(4)	Si(1)-C(14)	188.4(8)
Mo-N(1)	201.1(4)	S(1)-C(7)	175.0(6)	Si(2)-C(27)	187.5(7)	O(1)-C(35)	126.2(5)
Mo-N(2)	198.4(4)	S(2)-C(16)	178.8(6)	Si(2)-C(28)	183.1(7)	N(1)-C(1)	140.5(8)
Mo-S(1)	284.5(2)	S(2)-C(21)	177.3(6)	Si(1)-N(1)	174.7(5)	N(2)-C(15)	142.2(7)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = x, -y+3/2, z

Ausgewählte Bindungswinkel von **17** in °:

Mo <sup>#1</sup> -Mo-S(1)	167.0(1)	N(2)-Mo-S(3)	159.0(2)	N(1)-Si(1)-C(13)	107.6(2)
Mo <sup>#1</sup> -Mo-S(3)	64.9(1)	N(2)-Mo-O(1)	87.8(2)	N(1)-Si(1)-C(14)	108.0(2)
N(1)-Mo-Mo <sup>#1</sup>	99.3(2)	N(2)-Mo-N(1)	107.0(2)	C(14)-Si(1)-C(13)	116.8(3)
N(2)-Mo-Mo <sup>#1</sup>	97.9(2)	C(2)-S(1)-Mo	89.6(3)	N(2)-Si(2)-C(27)	109.9(2)
O(1)-Mo-Mo <sup>#1</sup>	90.3(2)	C(7)-S(1)-Mo	111.1(2)	N(2)-Si(2)-C(28)	113.3(2)
Mo-S(3)-Mo <sup>#1</sup>	50.16(6)	C(29)-S(3)-Mo <sup>#1</sup>	117.9(6)	C(28)-Si(2)-C(27)	107.1(3)
S(3)-Mo-S(1)	102.1(1)	C(29)-S(3)-Mo	116.8(6)	N(1) <sup>#1</sup> -Si(1)-N(1)	108.7(3)
O(1)-Mo-S(1)	88.2(2)	C(35)-O(1)-Mo	118.4(4)	N(2)-Si(2)-N(2) <sup>#1</sup>	103.4(3)
O(1)-Mo-S(3)	80.7(2)	Si(1)-N(1)-Mo	116.2(3)	C(1)-N(1)-Si(1)	119.7(4)
N(1)-Mo-S(1)	78.7(2)	Si(2)-N(2)-Mo	119.7(3)	C(15)-N(2)-Si(2)	121.3(3)
N(1)-Mo-S(3)	88.5(2)	C(1)-N(1)-Mo	124.1(4)	C(7)-S(1)-C(2)	103.4(3)
N(1)-Mo-O(1)	160.9(2)	C(15)-N(2)-Mo	116.8(3)	C(21)-S(2)-C(16)	101.5(3)
N(2)-Mo-S(1)	95.0(2)	N(2) <sup>#1</sup> -Si(2)-C(27)	109.9(2)	O(1) <sup>#1</sup> -C(35)-O(1)	122.5(7)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = x, -y+3/2, z

**Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von**  
**[Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SPh)(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)}<sub>2</sub>{Ph}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (**18**)**

Identifikationscode	i2t1431	Kristallografische Dichte $\rho$	1.380 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.673 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1177.34 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.264 × 0.141 × 0.139 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.92 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	C2/c	Gemessene Reflexe	17480
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	4968
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4099
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0387
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	4968 / 66 / 334
		GooF ( $F^2$ )	0.922
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0248
Zellvolumen	5.6688(4) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0639
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.503; -0.672 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein THF-Molekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-verfahren maskiert.

**Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **18**:**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Mo(1)	5373(1)	1383(1)	6903(1)	25(1)	C(13)	6593(1)	4803(2)	5793(2)	62(1)
S(1)	6306(1)	2643(1)	7047(1)	34(1)	C(14)	6437(1)	4242(2)	6364(2)	50(1)
S(2)	4187(1)	1396(1)	6884(1)	28(1)	C(15)	4549(1)	-245(1)	6475(1)	30(1)
Si(1)	5920(1)	-222(1)	6259(1)	30(1)	C(16)	4444(1)	-1131(2)	6241(1)	36(1)
O(1)	4685(2)	-3270(3)	8098(2)	70(1)	C(17)	3814(1)	-1461(2)	6180(1)	43(1)
N(1)	6242(1)	777(1)	6568(1)	32(1)	C(18)	3286(1)	-932(2)	6348(1)	42(1)
N(2)	5154(1)	160(1)	6510(1)	29(1)	C(19)	3378(1)	-63(2)	6594(1)	36(1)
C(1)	5999(1)	-388(2)	5280(1)	46(1)	C(20)	4010(1)	267(1)	6663(1)	29(1)
C(2)	6183(1)	-1257(2)	6739(1)	43(1)	C(21)	5085(1)	2473(1)	6192(1)	32(1)
C(3)	6864(1)	1028(2)	6756(1)	33(1)	C(22)	5183(1)	2331(2)	5460(1)	41(1)
C(4)	7410(1)	464(2)	6695(1)	42(1)	C(23)	5006(2)	2982(2)	4957(1)	52(1)
C(5)	8017(1)	743(2)	6926(2)	54(1)	C(24)	4733(1)	3776(2)	5167(1)	53(1)
C(6)	8112(1)	1584(2)	7225(2)	58(1)	C(25)	4628(1)	3926(2)	5887(1)	49(1)
C(7)	7591(1)	2164(2)	7271(1)	48(1)	C(26)	4804(1)	3280(2)	6391(1)	41(1)
C(8)	6977(1)	1890(2)	7034(1)	36(1)	C(27)	4943(13)	-2968(3)	7435(9)	58(3)
C(9)	6489(1)	3326(2)	6281(1)	37(1)	C(28)	5038(5)	-3795(6)	6997(4)	68(2)
C(10)	6696(1)	2964(2)	5638(1)	46(1)	C(29)	4946(19)	-4549(3)	7520(9)	66(3)
C(11)	6851(1)	3532(2)	5074(2)	58(1)	C(30)	4955(5)	-4108(5)	8241(5)	70(2)
C(12)	6795(1)	4448(2)	5155(2)	60(1)					

**Ausgewählte Atomabstände von **18** in pm:**

Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	271.68(3)	S(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	241.2(1)	Si(1)-N(2)	174.4(2)	C(15)-N(2)	138.1(3)
N(1)-Mo(1)	210.2(2)	S(2)-Mo(1)	243.6(1)	C(1)-Si(1)	184.5(2)	C(8)-S(1)	177.5(2)
N(2)-Mo(1)	200.8(2)	C(21)-Mo(1)	216.7(2)	C(2)-Si(1)	185.4(2)	C(9)-S(1)	179.2(2)
S(1)-Mo(1)	269.0(1)	Si(1)-N(1)	172.2(2)	C(3)-N(1)	136.9(3)	C(20)-S(2)	176.6(2)

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+3/2

**Ausgewählte Bindungswinkel von **18** in °:**

Mo(1) <sup>#1</sup> -S(2)-Mo(1)	68.2(1)	S(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(2)	111.8(1)	N(2)-Mo(1)-S(2)	77.5(1)
S(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	109.2(1)	S(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-S(1)	69.3(1)	N(2)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	115.1(1)
S(2)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	55.5(1)	S(2)-Mo(1)-S(1)	134.9(1)	N(2)-Mo(1)-N(1)	72.0(1)
S(2) <sup>#1</sup> -Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	56.3(1)	N(1)-Mo(1)-S(1)	73.9(1)	C(21)-Mo(1)-S(1)	74.1(1)
N(1)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	137.3(1)	N(1)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	88.5(1)	C(21)-Mo(1)-S(2) <sup>#1</sup>	131.0(1)
N(2)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	99.8(1)	N(1)-Mo(1)-S(2)	148.5(1)	C(21)-Mo(1)-S(2)	73.9(1)
C(21)-Mo(1)-Mo(1) <sup>#1</sup>	110.2(1)	N(2)-Mo(1)-S(1)	145.3(1)	N(1)-Mo(1)-C(21)	111.4(1)

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+3/2

Ausgewählte Bindungswinkel von **18** in ° (Fortsetzung):

N(2)-Mo(1)-C(21)	113.6(1)	C(20)-S(2)-Mo(1) <sup>#1</sup>	106.3(1)	N(2)-Si(1)-C(1)	113.7(1)
Si(1)-N(1)-Mo(1)	98.4(1)	C(3)-N(1)-Mo(1)	126.9(2)	N(2)-Si(1)-C(2)	113.5(1)
Si(1)-N(2)-Mo(1)	101.3(1)	C(15)-N(2)-Mo(1)	127.5(2)	C(1)-Si(1)-C(2)	109.4(2)
C(8)-S(1)-Mo(1)	96.3(1)	N(1)-Si(1)-N(2)	88.4(1)	C(3)-N(1)-Si(1)	132.2(2)
C(9)-S(1)-Mo(1)	118.3(1)	N(1)-Si(1)-C(1)	113.8(1)	C(15)-N(2)-Si(1)	131.2(2)
C(20)-S(2)-Mo(1)	101.3(1)	N(1)-Si(1)-C(2)	116.9(1)	C(8)-S(1)-C(9)	100.0(1)

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+3/2Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von[Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]·2THF (**19**)

Identifikationscode	ipds4950	Kristallografische Dichte $\rho$	1.225 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>76</sub> LiMo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.513 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1412.56 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.198 × 0.094 × 0.092 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.73 - 25.00°
Kristallsystem	Trigonal	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>3</sub> <sub>1</sub>	Gemessene Reflexe	44934
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	13474
	2062.88(7) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	9535
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0878
	1559.04(5) pm	verwendete Daten / Restraints / Parameter	13474 / 331 / 775
		Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.935
Zellvolumen	5.7456(4) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0489
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	3	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1117
Flack-Parameter	0.001(56)	Max. Restelektrendichtedifferenzen	0.554; -0.289 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein THF-Molekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **19**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Mo(1)	5139(1)	4814(1)	4282(1)	40(1)	C(12)	6328(6)	4866(6)	6670(6)	55(3)
Mo(2)	4815(1)	5139(1)	5729(1)	39(1)	C(13)	4073(5)	3016(5)	5971(6)	46(2)
Li(1)	6141(14)	6072(12)	-10(14)	82(6)	C(14)	3363(7)	2585(8)	5610(9)	77(4)
S(1)	4850(2)	4623(2)	2753(2)	54(1)	C(15)	2736(8)	2183(10)	6097(13)	115(6)
S(2)	6431(1)	5496(2)	4204(2)	51(1)	C(16)	2800(9)	2193(9)	6995(12)	98(5)
S(3)	5497(2)	6436(1)	5810(2)	51(1)	C(17)	3458(10)	2596(8)	7338(10)	89(5)
S(4)	4619(2)	4843(2)	7253(2)	52(1)	C(18)	4116(6)	3018(6)	6859(7)	58(3)
Si(1)	4906(2)	3575(2)	5295(2)	44(1)	C(19)	5557(5)	3204(5)	5343(6)	47(2)
Si(2)	3576(2)	4906(2)	4717(2)	43(1)	C(20)	5468(6)	2627(5)	5848(6)	49(2)
N(1)	4694(4)	3708(5)	4266(5)	47(2)	C(21)	5925(6)	2349(6)	5862(7)	55(3)
N(2)	5374(4)	4547(4)	5540(5)	42(2)	C(22)	6557(7)	2666(6)	5360(7)	63(3)
N(3)	4537(5)	5366(4)	4464(5)	45(2)	C(23)	6694(6)	3280(6)	4825(9)	67(4)
N(4)	3712(5)	4692(4)	5739(5)	50(2)	C(24)	6220(6)	3544(6)	4821(7)	54(3)
O(1)	5116(7)	5973(8)	155(6)	126(4)	C(25)	4934(5)	6127(5)	4170(6)	43(2)
O(2)	5964(9)	5120(7)	-133(7)	136(5)	C(26)	5419(6)	6678(6)	4738(6)	52(2)
O(3)	6668(7)	6525(6)	1006(7)	111(3)	C(27)	5803(6)	7416(6)	4475(7)	62(3)
O(4)	6519(7)	6677(7)	-994(6)	124(4)	C(28)	5725(8)	7616(7)	3631(8)	79(4)
O(5)	7764(17)	7840(20)	5510(20)	338(15)	C(29)	5248(7)	7066(7)	3078(7)	68(3)
C(1)	4432(6)	3283(6)	3520(6)	51(2)	C(30)	4856(6)	6318(6)	3349(6)	53(2)
C(2)	4451(5)	3651(5)	2733(6)	47(2)	C(31)	3281(5)	4426(5)	6490(6)	47(2)
C(3)	4170(6)	3224(7)	2025(7)	61(3)	C(32)	3647(6)	4447(5)	7258(6)	50(2)
C(4)	3862(7)	2437(7)	2036(7)	67(3)	C(33)	3208(7)	4155(6)	8020(7)	62(3)
C(5)	3860(8)	2088(7)	2754(9)	78(4)	C(34)	2483(7)	3878(7)	8016(8)	70(3)
C(6)	4166(6)	2512(6)	3513(7)	62(3)	C(35)	2109(7)	3883(8)	7245(8)	75(3)
C(7)	6128(5)	4927(5)	5841(5)	41(2)	C(36)	2524(6)	4164(7)	6478(7)	60(3)
C(8)	6698(6)	5440(6)	5273(7)	51(3)	C(37)	3008(6)	4071(5)	4033(6)	49(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **19** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(9)	7431(6)	5811(7)	5534(8)	67(3)	C(52)	4776(11)	5879(16)	996(10)	167(8)
C(10)	7612(7)	5715(9)	6394(8)	86(4)	C(53)	5327(17)	4619(12)	-570(18)	213(10)
C(11)	7067(6)	5255(7)	6919(7)	64(3)	C(54)	5359(15)	3978(11)	-753(13)	168(9)
C(38)	2585(7)	3370(7)	4401(9)	79(4)	C(55)	5646(12)	3884(9)	31(12)	134(6)
C(39)	2178(10)	2726(8)	3930(11)	109(6)	C(56)	6064(12)	4635(8)	369(12)	135(7)
C(40)	2209(8)	2788(9)	3055(12)	104(5)	C(57)	6329(14)	6526(19)	1739(13)	218(11)
C(41)	2631(8)	3508(9)	2642(9)	85(4)	C(58)	6854(15)	6920(20)	2427(13)	215(11)
C(42)	3003(6)	4111(6)	3148(7)	58(3)	C(59)	7396(15)	6710(20)	2180(13)	222(11)
C(43)	3202(5)	5566(5)	4664(6)	44(2)	C(60)	7337(13)	6780(20)	1233(13)	228(12)
C(44)	2613(5)	5440(6)	4146(6)	50(2)	C(61)	7234(16)	7427(16)	-1031(15)	233(13)
C(45)	2346(6)	5934(6)	4147(7)	61(3)	C(62)	7406(16)	7670(20)	-1882(15)	270(16)
C(46)	2685(7)	6574(6)	4656(8)	65(3)	C(63)	6800(14)	7212(19)	-2351(13)	238(13)
C(47)	3264(7)	6716(7)	5167(9)	71(4)	C(64)	6227(14)	6928(17)	-1761(15)	217(11)
C(48)	3520(6)	6194(6)	5180(7)	55(3)	C(65)	8490(20)	8480(30)	5700(30)	351(19)
C(49)	4627(9)	6083(12)	-377(11)	126(6)	C(66)	8670(20)	8730(30)	4920(30)	380(20)
C(50)	3848(10)	5599(12)	5(10)	135(6)	C(67)	8400(30)	8180(30)	4360(30)	370(20)
C(51)	3976(9)	5295(12)	831(10)	130(6)	C(68)	7760(30)	7630(30)	4600(30)	360(20)

Ausgewählte Atomabstände von **19** in pm:

Mo(1)-Mo(2)	253.8(1)	Mo(2)-N(2)	207.9(8)	Si(1)-C(13)	185(1)	N(2)-C(7)	143(2)
Mo(1)-S(1)	244.0(3)	Mo(2)-N(3)	217.0(7)	Si(2)-C(43)	187(1)	N(3)-C(25)	144(2)
Mo(1)-S(2)	231.3(3)	Mo(2)-N(4)	198.1(9)	Si(2)-C(37)	186(1)	N(4)-C(31)	140(2)
Mo(2)-S(3)	232.0(3)	Si(1)-N(1)	172.1(8)	S(1)-C(2)	175(1)	Li(1)-O(1)	203(3)
Mo(2)-S(4)	243.6(2)	Si(1)-N(2)	177.9(8)	S(2)-C(8)	178(1)	Li(1)-O(2)	182(2)
Mo(1)-N(1)	199.0(8)	Si(2)-N(3)	176.2(8)	S(3)-C(26)	177(1)	Li(1)-O(3)	188(2)
Mo(1)-N(2)	215.7(7)	Si(2)-N(4)	171.4(8)	S(4)-C(32)	175(2)	Li(1)-O(4)	188(2)
Mo(1)-N(3)	208.2(8)	Si(1)-C(19)	185(1)	N(1)-C(1)	139(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **19** in °:

Mo(2)-N(2)-Mo(1)	73.6(2)	N(4)-Mo(2)-S(3)	115.5(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	93.3(4)
Mo(1)-N(3)-Mo(2)	73.3(2)	N(4)-Mo(2)-S(4)	82.4(2)	N(4)-Si(2)-N(3)	93.5(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	146.7(1)	N(1)-Mo(1)-N(2)	75.6(3)	N(1)-Si(1)-C(13)	113.5(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	105.2(1)	N(1)-Mo(1)-N(3)	124.7(3)	N(1)-Si(1)-C(19)	113.5(4)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	105.4(1)	N(2)-Mo(2)-N(3)	106.3(3)	N(2)-Si(1)-C(13)	113.1(4)
S(4)-Mo(2)-Mo(1)	146.5(1)	N(3)-Mo(1)-N(2)	106.7(3)	N(2)-Si(1)-C(19)	111.2(4)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	106.4(2)	N(4)-Mo(2)-N(2)	124.9(3)	N(3)-Si(2)-C(37)	112.8(4)
N(2)-Mo(1)-Mo(2)	51.8(2)	N(4)-Mo(2)-N(3)	75.0(3)	N(3)-Si(2)-C(43)	111.1(4)
N(3)-Mo(1)-Mo(2)	55.0(2)	C(2)-S(1)-Mo(1)	98.0(3)	N(4)-Si(2)-C(37)	113.7(4)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.6(2)	C(8)-S(2)-Mo(1)	102.2(4)	N(4)-Si(2)-C(43)	114.2(4)
N(3)-Mo(2)-Mo(1)	51.8(2)	C(26)-S(3)-Mo(2)	100.6(3)	C(13)-Si(1)-C(19)	111.2(4)
N(4)-Mo(2)-Mo(1)	106.1(2)	C(32)-S(4)-Mo(2)	97.5(3)	C(37)-Si(2)-C(43)	110.5(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	99.3(1)	Si(1)-N(1)-Mo(1)	99.4(4)	C(1)-N(1)-Si(1)	136.8(7)
S(3)-Mo(2)-S(4)	99.5(1)	Si(1)-N(2)-Mo(1)	91.7(3)	C(7)-N(2)-Si(1)	121.2(6)
N(1)-Mo(1)-S(1)	82.4(2)	Si(1)-N(2)-Mo(2)	123.1(4)	C(25)-N(3)-Si(2)	122.2(6)
N(1)-Mo(1)-S(2)	115.3(2)	Si(2)-N(3)-Mo(1)	123.7(4)	C(31)-N(4)-Si(2)	136.1(7)
N(2)-Mo(1)-S(1)	156.2(2)	Si(2)-N(3)-Mo(2)	91.6(3)	O(2)-Li(1)-O(1)	106(2)
N(2)-Mo(1)-S(2)	82.2(2)	Si(2)-N(4)-Mo(2)	99.9(4)	O(2)-Li(1)-O(3)	112(2)
N(2)-Mo(2)-S(3)	119.3(2)	C(1)-N(1)-Mo(1)	122.9(6)	O(2)-Li(1)-O(4)	115(2)
N(2)-Mo(2)-S(4)	93.6(2)	C(7)-N(2)-Mo(1)	118.8(6)	O(3)-Li(1)-O(1)	105(2)
N(3)-Mo(1)-S(1)	93.2(2)	C(7)-N(2)-Mo(2)	113.8(5)	O(3)-Li(1)-O(4)	114(2)
N(3)-Mo(1)-S(2)	119.8(2)	C(25)-N(3)-Mo(1)	112.6(6)	O(4)-Li(1)-O(1)	104(2)
N(3)-Mo(2)-S(3)	82.8(2)	C(25)-N(3)-Mo(2)	117.2(6)		
N(3)-Mo(2)-S(4)	155.8(2)	C(31)-N(4)-Mo(2)	123.0(6)		

# Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

## [Li<sub>16</sub>{THF}<sub>12</sub>{NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>·4THF (**20**)

Identifikationscode	i2t1452	Kristallografische Dichte $\rho$	1.179 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>132</sub> H <sub>171</sub> Li <sub>16</sub> N <sub>12</sub> O <sub>15</sub> S <sub>12</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.234 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	2661.56 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.444 × 0.424 × 0.308 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	1.30 - 25.00°
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	keine
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	Gemessene Reflexe	78598
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	26094
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	14069
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0950
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	26094 / 488 / 1774
		GooF ( $F^2$ )	0.905
Zellvolumen	14.9978(9) nm <sup>3</sup>	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0496
Moleküle pro Zelle Z	4	$wR_2$ (alle Daten)	0.1164
Flack-Parameter	0.03(4)	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.200; -0.216 e·Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein THF-Molekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **20**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
S(1)	2826(1)	7012(1)	3115(1)	59(1)	O(6)	5510(3)	1979(3)	3780(2)	110(2)
S(2)	2706(1)	5337(1)	2236(1)	66(1)	O(7)	3300(4)	5047(5)	6631(2)	161(4)
S(3)	2881(1)	5860(1)	4303(1)	51(1)	O(8)	4640(3)	4874(3)	6233(2)	90(2)
S(4)	2555(1)	3286(1)	2932(1)	57(1)	O(9)	3743(4)	3826(3)	6231(2)	132(3)
S(5)	4329(1)	3152(1)	3650(1)	69(1)	O(10)	-31(2)	6780(2)	4876(2)	82(2)
S(6)	2071(1)	5124(1)	3479(1)	50(1)	O(11)	931(3)	7828(3)	4826(2)	94(2)
S(7)	4911(1)	5080(1)	4497(1)	61(1)	O(12)	19(3)	7742(3)	4075(2)	105(2)
S(8)	3654(1)	4921(1)	3383(1)	51(1)	O(13)	261(13)	2384(11)	1602(8)	358(14)
S(9)	3420(1)	5004(1)	5491(1)	63(1)	O(14)	3986(19)	9012(14)	2783(11)	496(15)
S(10)	1363(1)	4856(1)	4964(1)	60(1)	O(15)	2439(10)	9643(8)	4283(6)	271(8)
S(11)	3054(1)	4226(1)	4319(1)	51(1)	N(1)	1549(2)	6473(3)	2952(2)	61(2)
S(12)	1162(1)	6569(1)	4132(1)	68(1)	N(2)	2880(3)	6380(2)	2835(2)	58(1)
Li(1)	2991(5)	5814(5)	3453(4)	60(3)	N(3)	2658(2)	6688(2)	3570(2)	52(1)
Li(2)	2806(5)	4161(5)	3553(3)	54(3)	N(4)	3674(3)	3897(3)	2501(2)	66(2)
Li(3)	3729(5)	5168(5)	4224(4)	58(3)	N(5)	3111(3)	3268(2)	3274(2)	59(2)
Li(4)	2117(5)	4993(6)	4255(4)	62(3)	N(6)	2427(2)	4029(2)	2968(2)	51(1)
Li(5)	1800(5)	6270(5)	3557(4)	58(3)	N(7)	4460(3)	3767(3)	4766(2)	70(2)
Li(6)	2158(6)	5861(5)	2786(4)	65(3)	N(8)	4551(2)	4833(3)	4071(2)	54(1)
Li(7)	3101(5)	4576(5)	2715(4)	64(3)	N(9)	4327(2)	5155(2)	4805(2)	57(1)
Li(8)	3839(5)	3765(5)	3121(4)	60(3)	N(10)	2070(3)	6032(3)	5247(2)	65(2)
Li(9)	4165(5)	3934(5)	4171(4)	58(3)	N(11)	2062(2)	4669(2)	4870(2)	53(1)
Li(10)	3867(5)	4408(5)	4944(4)	67(3)	N(12)	1302(2)	5385(3)	4598(2)	57(1)
Li(11)	2643(5)	5378(5)	5029(4)	57(3)	C(1)	1618(4)	7087(4)	2867(2)	67(2)
Li(12)	1826(5)	6121(6)	4651(4)	66(3)	C(2)	2175(3)	7390(3)	2924(2)	60(2)
Li(13)	2375(9)	5621(8)	1548(6)	116(6)	C(3)	2243(4)	8015(4)	2849(3)	81(2)
Li(14)	5025(6)	2413(6)	3371(5)	83(4)	C(4)	1753(5)	8378(4)	2721(3)	98(3)
Li(15)	3776(7)	4710(8)	6175(5)	95(5)	C(5)	1204(5)	8109(5)	2673(3)	94(3)
Li(16)	461(6)	7256(7)	4484(4)	79(4)	C(6)	1137(4)	7476(4)	2729(3)	76(2)
O(1)	1514(4)	5597(5)	1548(3)	151(3)	C(7)	3372(3)	6315(3)	2551(2)	62(2)
O(2)	2654(5)	5035(7)	1125(3)	182(4)	C(8)	3343(3)	5819(3)	2260(2)	64(2)
O(3A)	2468(10)	6514(12)	1453(7)	117(6)	C(9)	3829(4)	5709(4)	1997(3)	77(2)
O(3B)	2748(17)	6380(20)	1316(11)	142(14)	C(10)	4332(4)	6087(5)	1997(3)	94(3)
O(4)	4591(3)	1833(2)	3011(2)	88(2)	C(11)	4357(4)	6566(5)	2276(3)	84(2)
O(5A)	5561(14)	2926(16)	2930(10)	150(10)	C(12)	3897(3)	6691(4)	2551(3)	73(2)
O(5B)	5582(10)	2911(10)	3100(8)	112(7)	C(13)	2764(3)	7020(3)	3943(2)	51(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **20** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(12)	3897(3)	6691(4)	2551(3)	73(2)	C(77)	2800(10)	4349(12)	1270(7)	241(9)
C(13)	2764(3)	7020(3)	3943(2)	51(2)	C(78)	2270(12)	4052(14)	1083(9)	329(12)
C(14)	2872(3)	6683(3)	4318(2)	52(2)	C(79)	2139(10)	4420(13)	696(8)	291(11)
C(15)	2991(3)	6990(3)	4697(2)	58(2)	C(80)	2514(11)	4987(14)	686(7)	295(12)
C(16)	2989(3)	7638(3)	4718(3)	67(2)	C(81A)	2299(17)	6930(15)	1748(15)	198(13)
C(17)	2867(3)	7965(3)	4351(3)	70(2)	C(82A)	2710(14)	7561(15)	1734(12)	217(13)
C(18)	2759(3)	7668(3)	3964(2)	64(2)	C(83A)	3272(18)	7210(15)	1489(11)	175(11)
C(19)	3407(4)	3436(3)	2279(2)	66(2)	C(84A)	3037(19)	6710(18)	1165(14)	250(30)
C(20)	2879(3)	3128(3)	2434(2)	63(2)	C(81B)	2680(30)	7030(30)	1660(19)	290(30)
C(21)	2608(4)	2664(4)	2200(3)	86(3)	C(82B)	3200(30)	7420(30)	1400(20)	300(30)
C(22)	2801(6)	2466(5)	1812(3)	116(4)	C(83B)	3530(30)	6860(20)	1135(15)	280(30)
C(23)	3307(6)	2755(5)	1656(3)	114(4)	C(84B)	2960(40)	6420(30)	1000(20)	300(30)
C(24)	3606(4)	3211(4)	1877(3)	94(3)	C(85)	4217(6)	2074(5)	2682(4)	123(4)
C(25)	3151(3)	2751(3)	3541(2)	62(2)	C(86)	3798(9)	1552(7)	2572(7)	227(10)
C(26)	3705(3)	2666(3)	3753(2)	66(2)	C(87)	3887(8)	1090(8)	2842(6)	208(9)
C(27)	3764(4)	2178(4)	4046(3)	89(3)	C(88)	4339(5)	1262(5)	3168(4)	114(3)
C(28)	3291(6)	1778(4)	4122(4)	108(3)	C(89A)	5394(12)	3455(13)	2737(11)	159(9)
C(29)	2753(5)	1867(4)	3916(3)	105(3)	C(90A)	5928(11)	3684(12)	2582(9)	142(8)
C(30)	2678(4)	2343(4)	3630(3)	82(2)	C(91A)	6351(14)	3516(18)	2903(11)	172(12)
C(31)	1828(3)	4219(3)	2886(2)	54(2)	C(92A)	6048(18)	3070(20)	3154(14)	204(12)
C(32)	1617(3)	4739(3)	3107(2)	51(2)	C(89B)	5681(14)	3571(11)	3209(15)	205(12)
C(33)	1014(3)	4926(3)	3043(2)	61(2)	C(90B)	6304(14)	3743(13)	3129(13)	204(13)
C(34)	640(3)	4623(4)	2771(3)	76(2)	C(91B)	6440(18)	3361(13)	2751(13)	206(13)
C(35)	848(4)	4110(4)	2550(3)	82(2)	C(92B)	6113(12)	2787(9)	2852(11)	142(9)
C(36)	1440(4)	3917(3)	2596(2)	70(2)	C(93)	5673(7)	2235(8)	4172(5)	213(9)
C(37)	5057(4)	3873(4)	4815(3)	79(2)	C(94)	6240(5)	2015(6)	4293(4)	135(4)
C(38)	5320(3)	4454(4)	4700(2)	70(2)	C(95)	6391(4)	1485(5)	4005(4)	103(3)
C(39)	5944(4)	4554(5)	4737(3)	89(3)	C(96)	5897(4)	1477(4)	3690(3)	101(3)
C(40)	6323(5)	4103(6)	4876(4)	122(4)	C(97)	2707(9)	5300(16)	6565(5)	362(16)
C(41)	6082(6)	3542(6)	4987(4)	131(5)	C(98)	2410(9)	5387(15)	6937(5)	313(12)
C(42)	5473(5)	3420(4)	4970(3)	104(3)	C(99)	2772(10)	5154(14)	7238(6)	303(11)
C(43)	4818(3)	4953(3)	3677(2)	57(2)	C(100)	3304(9)	5053(14)	7015(6)	298(13)
C(44)	4445(3)	4993(3)	3323(2)	51(2)	C(101)	4905(5)	5432(5)	6398(4)	118(4)
C(45)	4680(3)	5121(3)	2924(2)	62(2)	C(102)	5353(7)	5635(7)	6082(5)	149(5)
C(46)	5298(3)	5227(4)	2872(3)	74(2)	C(103)	5552(5)	5067(8)	5875(4)	142(5)
C(47)	5661(4)	5190(4)	3219(3)	82(2)	C(104)	5016(5)	4657(5)	5889(3)	104(3)
C(48)	5439(3)	5036(4)	3609(3)	73(2)	C(105)	4006(8)	3483(6)	6545(5)	178(7)
C(49)	4294(3)	5682(3)	5067(2)	59(2)	C(106)	4140(13)	2890(9)	6393(7)	294(10)
C(50)	3857(3)	5675(3)	5400(2)	58(2)	C(107)	3803(13)	2835(9)	5998(7)	321(12)
C(51)	3784(4)	6208(4)	5645(2)	75(2)	C(108)	3566(11)	3420(7)	5897(5)	252(10)
C(52)	4111(4)	6735(4)	5582(3)	84(3)	C(109)	-637(4)	6633(6)	4780(4)	122(4)
C(53)	4539(4)	6734(4)	5266(3)	85(3)	C(110)	-831(6)	6154(8)	5066(6)	189(8)
C(54)	4633(4)	6227(4)	5016(3)	75(2)	C(111)	-291(5)	5869(5)	5241(4)	114(3)
C(55)	1679(3)	5804(4)	5536(2)	66(2)	C(112)	190(4)	6355(4)	5184(3)	90(3)
C(56)	1332(3)	5255(4)	5451(2)	67(2)	C(113)	1216(7)	7658(6)	5213(5)	150(5)
C(57)	940(4)	5029(5)	5756(3)	86(2)	C(114)	1584(7)	8173(7)	5361(5)	152(5)
C(58)	861(5)	5307(6)	6141(3)	104(3)	C(115)	1550(6)	8653(7)	5034(5)	146(5)
C(59)	1187(6)	5848(6)	6227(3)	114(3)	C(116)	1260(5)	8325(6)	4649(4)	121(4)
C(60)	1586(4)	6071(5)	5945(3)	86(3)	C(117)	-607(4)	7884(4)	4041(3)	91(3)
C(61)	2230(3)	4057(3)	4969(2)	56(2)	C(118)	-637(4)	8359(5)	3711(3)	108(3)
C(62)	2705(3)	3792(3)	4725(2)	54(2)	C(119)	-86(4)	8249(6)	3439(4)	117(4)
C(63)	2859(4)	3185(3)	4799(2)	64(2)	C(120)	314(5)	7962(7)	3705(4)	172(6)
C(64)	2576(4)	2817(4)	5103(3)	78(2)	C(121)	903(10)	2583(11)	1691(6)	198(7)
C(65)	2130(4)	3081(4)	5342(3)	80(2)	C(122)	1014(10)	3094(11)	1486(7)	235(9)
C(66)	1966(3)	3695(4)	5287(2)	69(2)	C(123)	542(14)	3364(11)	1356(8)	257(10)
C(67)	773(3)	5385(3)	4347(2)	60(2)	C(124)	106(13)	2992(17)	1400(12)	332(16)
C(68)	670(3)	5927(4)	4103(2)	66(2)	C(125)	3900(20)	9340(14)	2447(13)	452(16)
C(69)	169(4)	5940(5)	3839(3)	86(3)	C(126)	3822(18)	8845(14)	2131(10)	407(15)
C(70)	-221(4)	5449(6)	3813(3)	108(3)	C(127)	4221(17)	8362(11)	2297(11)	393(14)
C(71)	-134(4)	4931(5)	4050(3)	95(3)	C(128)	4332(19)	8536(14)	2743(12)	411(15)
C(72)	363(3)	4898(4)	4323(3)	78(2)	C(129)	3017(13)	9915(13)	4143(10)	283(12)
C(73)	1152(11)	5990(13)	1473(11)	407(15)	C(130)	3032(11)	9940(15)	3724(9)	295(12)
C(74)	582(10)	5862(14)	1556(11)	418(15)	C(131)	2508(11)	9790(15)	3551(8)	305(12)
C(75)	585(7)	5337(12)	1757(8)	308(12)	C(132)	2159(9)	9678(16)	3898(9)	298(14)
C(76)	1169(7)	5201(11)	1798(9)	298(12)					

Ausgewählte Atomabstände von **20** in pm:

S(1)-N(2)	162.2(6)	S(6)-Li(5)	255(2)	N(3)-Li(1)	205(2)	O(4)-Li(14)	194(2)
S(1)-N(3)	163.1(5)	S(6)-Li(6)	270(2)	N(3)-Li(5)	211(2)	O(5A)-Li(14)	213(4)
S(4)-N(5)	163.7(6)	S(7)-Li(3)	277(2)	N(4)-Li(7)	205(2)	O(5B)-Li(14)	185(3)
S(4)-N(6)	162.7(5)	S(8)-Li(1)	243(2)	N(4)-Li(8)	200(2)	O(6)-Li(14)	192(2)
S(7)-N(8)	164.5(5)	S(8)-Li(2)	255(2)	N(5)-Li(2)	222(2)	O(7)-Li(15)	192(2)
S(7)-N(9)	162.7(6)	S(8)-Li(3)	270(2)	N(5)-Li(8)	200(2)	O(8)-Li(15)	196(2)
S(10)-N(11)	163.2(5)	S(8)-Li(7)	254(2)	N(6)-Li(2)	204(2)	O(9)-Li(15)	191(2)
S(10)-N(12)	162.2(6)	S(8)-Li(8)	265(2)	N(6)-Li(7)	206(2)	O(10)-Li(16)	194(2)
S(1)-Li(1)	281(2)	S(9)-Li(10)	236(2)	N(7)-Li(9)	201(2)	O(11)-Li(16)	194(2)
S(2)-Li(6)	239(2)	S(9)-Li(11)	240(2)	N(7)-Li(10)	199(2)	O(12)-Li(16)	193(2)
S(2)-Li(7)	239(2)	S(9)-Li(15)	237(2)	N(8)-Li(3)	202(2)	S(1)-C(2)	176.5(7)
S(2)-Li(13)	236(2)	S(10)-Li(4)	280(2)	N(8)-Li(9)	214(2)	S(2)-C(8)	175.8(8)
S(3)-Li(1)	268(2)	S(11)-Li(2)	247(2)	N(9)-Li(3)	226(2)	S(3)-C(14)	177.1(6)
S(3)-Li(3)	242(2)	S(11)-Li(3)	254(2)	N(9)-Li(10)	196(2)	S(4)-C(20)	175.1(7)
S(3)-Li(4)	253(2)	S(11)-Li(4)	266(2)	N(10)-Li(11)	202(2)	S(5)-C(26)	176.7(8)
S(3)-Li(11)	256(2)	S(11)-Li(9)	259(2)	N(10)-Li(12)	196(2)	S(6)-C(32)	175.2(6)
S(3)-Li(12)	265(2)	S(11)-Li(10)	270(2)	N(11)-Li(4)	206(2)	S(7)-C(38)	174.4(8)
S(4)-Li(2)	277(1)	S(12)-Li(5)	238(2)	N(11)-Li(11)	206(2)	S(8)-C(44)	177.6(6)
S(5)-Li(8)	238(2)	S(12)-Li(12)	240(2)	N(12)-Li(4)	227(2)	S(9)-C(50)	176.3(7)
S(5)-Li(9)	237(2)	S(12)-Li(16)	241(2)	N(12)-Li(12)	197(2)	S(10)-C(56)	175.6(8)
S(5)-Li(14)	238(2)	N(1)-Li(5)	203(2)	O(1)-Li(13)	191(2)	S(11)-C(62)	176.0(7)
S(6)-Li(1)	253(2)	N(1)-Li(6)	196(2)	O(2)-Li(13)	193(2)	S(12)-C(68)	176.3(8)
S(6)-Li(2)	265(2)	N(2)-Li(1)	230(2)	O(3A)-Li(13)	196(3)		
S(6)-Li(4)	245(2)	N(2)-Li(6)	196(2)	O(3B)-Li(13)	197(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **20** in °:

N(2)-S(1)-N(3)	97.7(3)	Li(2)-S(6)-Li(6)	119.1(4)	S(6)-Li(1)-S(3)	85.2(4)
N(6)-S(4)-N(5)	96.2(3)	Li(4)-S(6)-Li(1)	93.8(4)	S(8)-Li(1)-S(1)	140.3(5)
N(9)-S(7)-N(8)	97.2(3)	Li(4)-S(6)-Li(2)	78.3(4)	S(8)-Li(1)-S(3)	100.1(4)
N(12)-S(10)-N(11)	97.2(3)	Li(4)-S(6)-Li(5)	91.5(4)	S(8)-Li(1)-S(6)	91.7(4)
N(2)-S(1)-Li(1)	55.1(3)	Li(4)-S(6)-Li(6)	149.9(4)	S(6)-Li(2)-S(4)	110.2(4)
N(3)-S(1)-Li(1)	46.2(3)	Li(5)-S(6)-Li(2)	153.3(3)	S(8)-Li(2)-S(4)	115.9(4)
N(5)-S(4)-Li(2)	53.2(3)	Li(5)-S(6)-Li(6)	61.7(4)	S(8)-Li(2)-S(6)	86.3(3)
N(6)-S(4)-Li(2)	46.9(3)	Li(1)-S(8)-Li(2)	92.3(4)	S(11)-Li(2)-S(4)	140.3(5)
N(8)-S(7)-Li(3)	46.3(3)	Li(1)-S(8)-Li(3)	78.0(4)	S(11)-Li(2)-S(6)	100.3(4)
N(9)-S(7)-Li(3)	54.5(3)	Li(1)-S(8)-Li(7)	90.7(4)	S(11)-Li(2)-S(8)	90.1(3)
N(11)-S(10)-Li(4)	46.6(3)	Li(1)-S(8)-Li(8)	149.7(4)	S(3)-Li(3)-S(7)	138.7(4)
N(12)-S(10)-Li(4)	54.1(3)	Li(2)-S(8)-Li(3)	88.1(3)	S(3)-Li(3)-S(8)	100.0(4)
S(1)-N(2)-Li(1)	89.7(4)	Li(2)-S(8)-Li(8)	65.0(3)	S(3)-Li(3)-S(11)	91.1(4)
S(1)-N(2)-Li(6)	117.4(5)	Li(7)-S(8)-Li(2)	68.2(4)	S(8)-Li(3)-S(7)	110.4(4)
S(1)-N(3)-Li(1)	98.8(4)	Li(7)-S(8)-Li(3)	153.5(4)	S(11)-Li(3)-S(7)	118.0(4)
S(1)-N(3)-Li(5)	111.9(4)	Li(7)-S(8)-Li(8)	63.0(4)	S(11)-Li(3)-S(8)	85.5(3)
S(4)-N(5)-Li(2)	90.5(4)	Li(8)-S(8)-Li(3)	118.6(4)	S(3)-Li(4)-S(10)	115.6(4)
S(4)-N(5)-Li(8)	116.2(5)	Li(10)-S(9)-Li(11)	92.6(4)	S(3)-Li(4)-S(11)	85.8(4)
S(4)-N(6)-Li(2)	97.4(4)	Li(10)-S(9)-Li(15)	111.9(5)	S(6)-Li(4)-S(3)	90.1(4)
S(4)-N(6)-Li(7)	113.9(4)	Li(15)-S(9)-Li(11)	151.4(5)	S(6)-Li(4)-S(10)	140.8(5)
S(7)-N(8)-Li(3)	97.6(4)	Li(2)-S(11)-Li(3)	93.6(4)	S(6)-Li(4)-S(11)	100.3(4)
S(7)-N(8)-Li(9)	111.6(4)	Li(2)-S(11)-Li(4)	77.7(4)	S(11)-Li(4)-S(10)	110.1(4)
S(7)-N(9)-Li(3)	89.5(4)	Li(2)-S(11)-Li(9)	91.4(4)	S(12)-Li(5)-S(6)	118.3(4)
S(7)-N(9)-Li(10)	117.9(5)	Li(2)-S(11)-Li(10)	150.0(4)	S(2)-Li(6)-S(6)	109.9(4)
S(10)-N(11)-Li(4)	98.1(4)	Li(3)-S(11)-Li(4)	87.6(4)	S(2)-Li(7)-S(8)	119.7(5)
S(10)-N(11)-Li(11)	111.8(4)	Li(3)-S(11)-Li(9)	67.0(4)	S(5)-Li(8)-S(8)	112.0(5)
S(10)-N(12)-Li(4)	90.5(4)	Li(3)-S(11)-Li(10)	64.8(3)	S(5)-Li(9)-S(11)	116.2(4)
S(10)-N(12)-Li(12)	116.9(5)	Li(4)-S(11)-Li(10)	119.3(4)	S(9)-Li(10)-S(11)	109.0(4)
Li(7)-S(2)-Li(6)	93.2(4)	Li(9)-S(11)-Li(4)	151.9(4)	S(9)-Li(11)-S(3)	121.8(4)
Li(13)-S(2)-Li(6)	112.2(6)	Li(9)-S(11)-Li(10)	61.8(4)	S(12)-Li(12)-S(3)	110.5(5)
Li(3)-S(3)-Li(1)	78.7(3)	Li(5)-S(12)-Li(12)	92.2(4)	N(2)-Li(1)-S(1)	35.3(2)
Li(3)-S(3)-Li(4)	93.6(4)	Li(5)-S(12)-Li(16)	153.5(4)	N(2)-Li(1)-S(3)	143.9(5)
Li(3)-S(3)-Li(11)	90.1(4)	Li(12)-S(12)-Li(16)	109.5(4)	N(2)-Li(1)-S(6)	104.5(5)
Li(3)-S(3)-Li(12)	149.8(4)	Li(6)-N(1)-Li(5)	85.1(5)	N(2)-Li(1)-S(8)	114.0(5)
Li(4)-S(3)-Li(1)	88.5(4)	Li(6)-N(2)-Li(1)	81.5(5)	N(3)-Li(1)-S(1)	35.0(2)
Li(4)-S(3)-Li(11)	67.3(4)	Li(1)-N(3)-Li(5)	86.1(5)	N(3)-Li(1)-S(3)	75.9(4)
Li(4)-S(3)-Li(12)	65.6(4)	Li(8)-N(4)-Li(7)	84.1(5)	N(3)-Li(1)-S(6)	103.9(4)
Li(11)-S(3)-Li(1)	152.8(4)	Li(8)-N(5)-Li(2)	83.0(5)	N(3)-Li(1)-S(8)	163.4(6)
Li(11)-S(3)-Li(12)	62.3(4)	Li(2)-N(6)-Li(7)	88.1(5)	N(5)-Li(2)-S(4)	36.3(2)
Li(12)-S(3)-Li(1)	120.0(4)	Li(10)-N(7)-Li(9)	85.4(5)	N(5)-Li(2)-S(6)	146.2(5)
Li(8)-S(5)-Li(14)	114.3(5)	Li(3)-N(8)-Li(9)	85.7(5)	N(5)-Li(2)-S(8)	104.3(4)
Li(9)-S(5)-Li(8)	91.0(4)	Li(10)-N(9)-Li(3)	83.3(5)	N(5)-Li(2)-S(11)	111.4(5)
Li(9)-S(5)-Li(14)	145.6(5)	Li(12)-N(10)-Li(11)	85.3(5)	N(6)-Li(2)-S(4)	35.7(2)
Li(1)-S(6)-Li(2)	87.9(3)	Li(4)-N(11)-Li(11)	86.5(5)	N(6)-Li(2)-S(6)	77.0(4)
Li(1)-S(6)-Li(5)	68.1(3)	Li(12)-N(12)-Li(4)	82.4(5)	N(6)-Li(2)-S(8)	101.9(5)
Li(1)-S(6)-Li(6)	64.6(4)	S(3)-Li(1)-S(1)	109.2(4)	N(6)-Li(2)-S(11)	167.4(6)
		S(6)-Li(1)-S(1)	116.4(4)	N(8)-Li(3)-S(3)	161.8(6)

### Ausgewählte Bindungswinkel von **20** in ° (Fortsetzung):

N(8)-Li(3)-S(7)	36.1(2)	N(5)-Li(8)-S(8)	107.6(5)	O(2)-Li(13)-S(2)	111.1(9)
N(8)-Li(3)-S(8)	75.8(4)	N(7)-Li(9)-S(5)	117.5(5)	O(3A)-Li(13)-S(2)	111(2)
N(8)-Li(3)-S(11)	106.1(5)	N(7)-Li(9)-S(11)	100.9(5)	O(3B)-Li(13)-S(2)	115(2)
N(9)-Li(3)-S(3)	112.6(5)	N(8)-Li(9)-S(5)	118.6(5)	O(4)-Li(14)-S(5)	108.7(6)
N(9)-Li(3)-S(7)	36.0(2)	N(8)-Li(9)-S(11)	100.9(4)	O(5A)-Li(14)-S(5)	105(1)
N(9)-Li(3)-S(8)	145.6(5)	N(7)-Li(10)-S(9)	149.3(7)	O(6)-Li(14)-S(5)	116.4(7)
N(9)-Li(3)-S(11)	104.0(4)	N(7)-Li(10)-S(11)	98.0(5)	O(5B)-Li(14)-S(5)	102.5(8)
N(11)-Li(4)-S(3)	103.5(5)	N(9)-Li(10)-S(9)	86.3(5)	O(7)-Li(15)-S(9)	112.9(8)
N(11)-Li(4)-S(6)	165.6(6)	N(9)-Li(10)-S(11)	107.8(5)	O(8)-Li(15)-S(9)	111.2(7)
N(11)-Li(4)-S(10)	35.2(2)	N(10)-Li(11)-S(3)	98.6(5)	O(9)-Li(15)-S(9)	109.6(8)
N(11)-Li(4)-S(11)	76.5(4)	N(10)-Li(11)-S(9)	118.9(6)	O(10)-Li(16)-S(12)	109.3(6)
N(12)-Li(4)-S(3)	103.5(5)	N(11)-Li(11)-S(3)	102.4(5)	O(11)-Li(16)-S(12)	107.2(6)
N(12)-Li(4)-S(6)	113.2(5)	N(11)-Li(11)-S(9)	110.5(5)	O(12)-Li(16)-S(12)	111.0(6)
N(12)-Li(4)-S(10)	35.4(2)	N(10)-Li(12)-S(3)	97.4(5)	O(1)-Li(13)-O(2)	108(1)
N(12)-Li(4)-S(11)	144.9(5)	N(10)-Li(12)-S(12)	149.1(6)	O(1)-Li(13)-O(3A)	98(2)
N(1)-Li(5)-S(6)	100.6(5)	N(12)-Li(12)-S(3)	108.6(5)	O(1)-Li(13)-O(3B)	116(2)
N(1)-Li(5)-S(12)	119.1(5)	N(12)-Li(12)-S(12)	84.3(5)	O(2)-Li(13)-O(3A)	120(2)
N(3)-Li(5)-S(6)	101.6(4)	N(3)-Li(1)-N(2)	68.1(4)	O(2)-Li(13)-O(3B)	99(2)
N(3)-Li(5)-S(12)	114.1(5)	N(6)-Li(2)-N(5)	69.5(4)	O(4)-Li(14)-O(5A)	103(2)
N(1)-Li(6)-S(2)	149.3(6)	N(8)-Li(3)-N(9)	69.8(4)	O(6)-Li(14)-O(4)	110.8(7)
N(1)-Li(6)-S(6)	97.5(5)	N(11)-Li(4)-N(12)	68.5(4)	O(6)-Li(14)-O(5A)	112(1)
N(2)-Li(6)-S(2)	84.8(5)	N(1)-Li(5)-N(3)	100.1(5)	O(5B)-Li(14)-O(4)	116(1)
N(2)-Li(6)-S(6)	109.2(5)	N(1)-Li(6)-N(2)	99.3(6)	O(5B)-Li(14)-O(6)	102(1)
N(4)-Li(7)-S(2)	120.7(6)	N(4)-Li(7)-N(6)	99.9(5)	O(7)-Li(15)-O(8)	113.8(9)
N(4)-Li(7)-S(8)	100.2(5)	N(5)-Li(8)-N(4)	99.3(6)	O(9)-Li(15)-O(7)	106.6(8)
N(6)-Li(7)-S(2)	111.5(5)	N(7)-Li(9)-N(8)	99.6(5)	O(9)-Li(15)-O(8)	102.1(8)
N(6)-Li(7)-S(8)	101.5(5)	N(9)-Li(10)-N(7)	99.2(6)	O(10)-Li(16)-O(11)	106.8(7)
N(4)-Li(8)-S(5)	147.1(6)	N(10)-Li(11)-N(11)	101.7(5)	O(12)-Li(16)-O(10)	114.9(7)
N(4)-Li(8)-S(8)	98.0(5)	N(10)-Li(12)-N(12)	99.6(6)	O(12)-Li(16)-O(11)	107.4(8)
N(5)-Li(8)-S(5)	84.7(5)	O(1)-Li(13)-S(2)	107.8(9)		

### Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Cu<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**21**)

Identifikationscode	i2t1464	Kristallografische Dichte $\rho$	1.366 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>72</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.815 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1424.51 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.184 × 0.166 × 0.163 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	3.99 - 25.00°
Kristallsystem	tetragonal	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>I</i> 4 <sub>1</sub>	Gemessene Reflexe	42750
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	11864
	<i>c</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	6708
		$R_{\text{int}}$	0.0863
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	11864 / 313 / 968
		GooF ( $F^2$ )	0.796
		$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0356
Zellvolumen	13.85(1) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0937
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1.095; -1.029 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Die 2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppen sind um ein Inversionszentrum herum fehlgeordnet und die Einkristalle sind meroedrisch verzwillingt. Die maximale Restelextronendichte ist um das fehlgeordnete Schwefelatom lokalisiert. Das Zwillingsgesetz lautet (1 0 0, 0 1 0, 0 0 -1).



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **21**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Cu(1)	900(1)	5102(1)	6236(1)	38(1)	C(42)	1277(5)	2810(4)	6039(3)	50(2)
Cu(2)	5036(1)	4074(1)	3706(1)	36(1)	C(43)	2093(5)	4056(5)	5831(3)	41(3)
S(1)	0	5000	5797(2)	134(4)	C(44)	2748(5)	3811(5)	5843(3)	55(3)
S(2)	0	5000	6677(1)	79(2)	C(45)	3130(6)	3773(5)	5516(4)	63(3)
S(3)	5000	5000	3284(1)	70(2)	C(46)	2864(6)	3971(6)	5167(4)	63(3)
S(4)	5000	5000	4145(1)	119(3)	C(47)	2214(5)	4206(5)	5151(3)	53(3)
P(1)	1409(1)	6145(1)	6225(1)	38(1)	C(48)	1830(5)	4239(4)	5484(3)	47(2)
P(2)	1569(1)	4143(1)	6254(1)	41(1)	C(49)	5000	5000	2788(4)	38(3)
P(3)	4032(1)	3482(1)	3716(1)	39(1)	C(50)	4819(15)	4541(15)	2533(6)	40(6)
P(4)	6035(1)	3479(1)	3693(1)	34(1)	C(51)	4885(15)	4651(13)	2140(6)	61(7)
N(1)	-909(9)	4365(9)	5178(5)	46(4)	C(52)	5139(15)	5249(11)	2009(6)	56(5)
N(2)	1041(10)	4653(13)	7289(6)	62(6)	C(53)	5338(10)	5756(10)	2251(5)	53(5)
N(3)	4556(11)	3958(10)	2672(6)	67(7)	C(54)	5287(16)	5662(16)	2644(6)	41(7)
N(4)	4359(9)	5995(8)	4738(5)	52(4)	C(55)	5000	5000	4639(4)	41(4)
C(1)	94(14)	4980(20)	5306(5)	35(6)	C(56)	4734(19)	5450(18)	4882(7)	38(7)
C(2)	-379(10)	4732(11)	5051(5)	39(5)	C(57)	4839(11)	5433(11)	5280(6)	47(6)
C(3)	-315(12)	4883(13)	4664(5)	57(6)	C(58)	5181(12)	4884(10)	5429(6)	57(6)
C(4)	211(13)	5277(16)	4529(6)	72(8)	C(59)	5409(12)	4376(12)	5195(6)	56(6)
C(5)	692(11)	5530(12)	4781(5)	71(6)	C(60)	5320(20)	4390(20)	4800(7)	44(8)
C(6)	608(13)	5393(14)	5164(6)	49(6)	C(61)	3941(5)	2964(5)	4137(3)	44(3)
C(7)	-86(14)	5040(20)	7168(5)	42(5)	C(62)	4211(5)	3212(5)	4478(3)	48(2)
C(8)	436(11)	4895(12)	7424(5)	47(5)	C(63)	4192(5)	2844(6)	4810(3)	57(3)
C(9)	342(13)	4979(13)	7817(6)	62(6)	C(64)	3898(7)	2219(7)	4815(4)	70(4)
C(10)	-275(12)	5201(15)	7953(6)	69(6)	C(65)	3606(6)	1968(6)	4489(4)	71(3)
C(11)	-802(10)	5348(11)	7703(5)	62(5)	C(66)	3639(5)	2333(5)	4149(3)	55(3)
C(12)	-711(12)	5255(12)	7315(6)	43(5)	C(67)	3241(3)	3958(3)	3711(4)	42(2)
C(13)	1180(5)	6716(5)	5835(3)	38(2)	C(68)	2711(4)	3827(5)	3954(3)	53(3)
C(14)	514(5)	6837(5)	5768(3)	60(3)	C(69)	2099(5)	4158(6)	3914(4)	70(3)
C(15)	313(6)	7266(6)	5483(3)	68(3)	C(70)	2017(5)	4620(5)	3623(4)	73(4)
C(16)	779(5)	7567(5)	5256(3)	56(3)	C(71)	2538(5)	4754(5)	3380(4)	63(3)
C(17)	1444(5)	7462(5)	5315(3)	48(2)	C(72)	3150(5)	4432(5)	3421(3)	52(3)
C(18)	1659(4)	7032(4)	5607(3)	41(2)	C(73)	3873(5)	2889(5)	3321(3)	42(3)
C(19)	2322(4)	6097(3)	6190(4)	39(2)	C(74)	3242(5)	2793(5)	3165(3)	53(3)
C(20)	2585(4)	5704(4)	5892(3)	43(2)	C(75)	3149(5)	2376(5)	2856(3)	61(3)
C(21)	3266(5)	5583(5)	5861(3)	53(3)	C(76)	3675(6)	2054(6)	2700(3)	62(3)
C(22)	3704(5)	5865(5)	6129(3)	58(3)	C(77)	4297(6)	2106(6)	2861(4)	81(4)
C(23)	3447(4)	6260(5)	6418(3)	52(2)	C(78)	4396(5)	2550(6)	3166(3)	65(3)
C(24)	2759(4)	6374(4)	6451(3)	44(2)	C(79)	6608(5)	3656(5)	4085(3)	41(2)
C(25)	1291(4)	6680(5)	6649(3)	36(2)	C(80)	6739(7)	4320(5)	4165(4)	88(4)
C(26)	1093(4)	6378(5)	6988(3)	43(2)	C(81)	7137(8)	4499(6)	4477(4)	98(5)
C(27)	1007(5)	6759(5)	7311(3)	48(2)	C(82)	7425(6)	4014(7)	4697(3)	68(4)
C(28)	1106(6)	7444(6)	7301(3)	52(3)	C(83)	7311(5)	3364(6)	4617(3)	54(3)
C(29)	1287(5)	7748(5)	6966(3)	51(3)	C(84)	6905(4)	3171(5)	4308(3)	44(2)
C(30)	1381(4)	7370(4)	6640(3)	41(2)	C(85)	5938(3)	2564(3)	3715(4)	34(2)
C(31)	2181(5)	4069(5)	6644(3)	44(3)	C(86)	5556(5)	2298(4)	4010(3)	44(2)
C(32)	2497(5)	4656(4)	6760(3)	52(2)	C(87)	5433(5)	1618(4)	4033(3)	49(2)
C(33)	3002(5)	4628(5)	7039(3)	62(3)	C(88)	5689(4)	1192(4)	3755(4)	54(2)
C(34)	3165(5)	4026(6)	7203(3)	57(3)	C(89)	6075(5)	1436(4)	3468(3)	48(2)
C(35)	2849(5)	3454(6)	7091(3)	60(3)	C(90)	6204(4)	2116(4)	3443(2)	40(2)
C(36)	2356(4)	3459(5)	6817(3)	50(2)	C(91)	6574(5)	3614(5)	3282(3)	36(2)
C(37)	1148(4)	3327(4)	6284(3)	43(2)	C(92)	7243(5)	3433(4)	3269(3)	49(2)
C(38)	699(5)	3224(5)	6585(3)	50(2)	C(93)	7635(5)	3563(5)	2944(3)	52(3)
C(39)	396(5)	2603(6)	6629(4)	64(3)	C(94)	7356(6)	3889(5)	2636(3)	48(3)
C(40)	526(5)	2083(5)	6392(3)	61(3)	C(95)	6691(5)	4074(5)	2644(3)	49(2)
C(41)	972(5)	2175(5)	6093(3)	56(3)	C(96)	6296(5)	3932(4)	2962(3)	41(2)

Ausgewählte Atomabstände von **21** in pm:

Cu(1)-S(1)	236.8(4)	P(1)-C(19)	182(1)	Cu(2)-S(3)	236.3(3)	P(3)-C(67)	183(1)
Cu(1)-S(2)	237.3(3)	P(1)-C(25)	184(2)	Cu(2)-S(4)	239.9(4)	P(3)-C(73)	185(2)
Cu(1)-P(1)	230.5(2)	P(2)-C(31)	184(2)	Cu(2)-P(3)	231.6(2)	P(4)-C(79)	182(2)
Cu(1)-P(2)	232.5(2)	P(2)-C(37)	183(1)	Cu(2)-P(4)	231.0(2)	P(4)-C(85)	183(1)
S(1)-C(1)	174(2)	P(2)-C(43)	182(2)	S(3)-C(49)	174(2)	P(4)-C(91)	182(2)
S(2)-C(7)	174(2)	N(1)-C(2)	136(2)	S(4)-C(55)	173(2)	N(3)-C(50)	136(3)
P(1)-C(13)	184(2)	N(2)-C(8)	138(3)	P(3)-C(61)	181(2)	N(4)-C(56)	141(3)

Ausgewählte Bindungswinkel von **21** in °:

S(1)-Cu(1)-S(2)	81.3(1)	C(1)-S(1)-Cu(1)	124.6(9)	C(37)-P(2)-C(31)	100.9(5)
P(1)-Cu(1)-S(1)	113.4(1)	C(1)-S(1)-Cu(1) <sup>#1</sup>	136.6(8)	C(43)-P(2)-Cu(1)	112.5(4)
P(1)-Cu(1)-S(2)	114.7(1)	C(7)-S(2)-Cu(1) <sup>#1</sup>	125.3(9)	C(43)-P(2)-C(31)	103.0(4)
P(1)-Cu(1)-P(2)	119.0(1)	C(7)-S(2)-Cu(1)	136(1)	C(43)-P(2)-C(37)	103.0(5)
P(2)-Cu(1)-S(1)	112.3(1)	C(49)-S(3)-Cu(2) <sup>#2</sup>	128.9(1)	C(61)-P(3)-Cu(2)	112.7(4)
P(2)-Cu(1)-S(2)	110.1(1)	C(49)-S(3)-Cu(2)	128.9(1)	C(61)-P(3)-C(67)	102.4(5)
S(3)-Cu(2)-S(4)	78.8(1)	C(55)-S(4)-Cu(2)	129.9(1)	C(61)-P(3)-C(73)	103.5(4)
P(3)-Cu(2)-S(3)	112.2(1)	C(55)-S(4)-Cu(2) <sup>#2</sup>	129.9(1)	C(67)-P(3)-Cu(2)	118.4(2)
P(3)-Cu(2)-S(4)	110.8(1)	C(13)-P(1)-Cu(1)	117.3(4)	C(67)-P(3)-C(73)	100.1(5)
P(4)-Cu(2)-S(3)	114.3(1)	C(13)-P(1)-C(25)	102.3(3)	C(73)-P(3)-Cu(2)	117.5(4)
P(4)-Cu(2)-S(4)	115.5(1)	C(19)-P(1)-Cu(1)	113.1(2)	C(79)-P(4)-Cu(2)	115.0(4)
P(4)-Cu(2)-P(3)	118.7(1)	C(19)-P(1)-C(13)	103.2(5)	C(79)-P(4)-C(85)	103.0(5)
Cu(1) <sup>#1</sup> -S(1)-Cu(1)	98.8(2)	C(19)-P(1)-C(25)	102.3(5)	C(85)-P(4)-Cu(2)	114.6(2)
Cu(2) <sup>#2</sup> -S(3)-Cu(2)	102.3(2)	C(25)-P(1)-Cu(1)	116.6(3)	C(91)-P(4)-Cu(2)	116.6(3)
Cu(1)-S(2)-Cu(1) <sup>#1</sup>	98.5(2)	C(31)-P(2)-Cu(1)	117.6(4)	C(91)-P(4)-C(79)	101.7(4)
Cu(2)-S(4)-Cu(2) <sup>#2</sup>	100.2(2)	C(37)-P(2)-Cu(1)	117.8(3)	C(91)-P(4)-C(85)	104.1(5)

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x,-y+1,z; <sup>#2</sup> = -x+1,-y+1,z

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Cu<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·2Tol (**22**)

Identifikationscode	ipds4785	Kristallografische Dichte $\rho$	1.219 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>73</sub> H <sub>65</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.794 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1254.38 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.235 × 0.201 × 0.147 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.56 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	24033
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	11774
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	9799
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0326
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	11774 / 4 / 755
	$\beta$	GooF ( $F^2$ )	1.031
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0340
Zellvolumen	3.4180(2) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0969
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.653; -0.268 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein Toluolmolekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **22**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	7951(1)	2530(1)	1906(1)	42(1)	C(8)	10496(2)	4454(2)	2699(1)	58(1)
Cu(2)	6710(1)	3749(1)	2492(1)	36(1)	C(9)	11330(2)	5092(3)	2513(2)	76(1)
S(1)	6219(1)	1962(1)	1998(1)	38(1)	C(10)	11229(3)	5868(3)	2218(2)	92(1)
S(2)	8465(1)	3816(1)	2853(1)	44(1)	C(11)	10287(3)	6075(3)	2098(2)	92(1)
P(1)	8704(1)	1684(1)	1132(1)	39(1)	C(12)	9420(2)	5444(2)	2293(2)	65(1)
P(2)	6181(1)	4328(1)	1516(1)	34(1)	C(13)	9523(2)	1043(2)	1578(1)	47(1)
P(3)	5935(1)	4237(1)	3496(1)	37(1)	C(14)	10468(2)	960(2)	1384(2)	61(1)
N(1)	6054(2)	-243(2)	1676(2)	68(1)	C(15)	11043(2)	454(3)	1754(2)	78(1)
N(2)	10615(2)	3644(3)	2982(2)	93(1)	C(16)	10668(3)	32(3)	2308(2)	86(1)
C(1)	6528(2)	1246(2)	2631(1)	41(1)	C(17)	9724(3)	110(3)	2506(2)	86(1)
C(2)	6431(2)	211(2)	2391(1)	50(1)	C(18)	9169(2)	628(3)	2149(2)	66(1)
C(3)	6675(2)	-349(2)	2888(2)	68(1)	C(19)	9495(2)	2372(2)	559(1)	41(1)
C(4)	7026(3)	82(3)	3590(2)	80(1)	C(20)	9888(2)	3400(2)	799(1)	44(1)
C(5)	7134(3)	1095(2)	3833(2)	73(1)	C(21)	10456(2)	3965(2)	370(1)	54(1)
C(6)	6885(2)	1673(2)	3350(1)	53(1)	C(22)	10637(2)	3512(2)	-292(2)	60(1)
C(7)	9514(2)	4636(2)	2591(1)	46(1)	C(23)	10248(2)	2494(2)	-538(2)	64(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **22** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(24)	9677(2)	1921(2)	-112(1)	54(1)	C(49)	5764(2)	5514(2)	3609(1)	46(1)
C(25)	7824(2)	671(2)	476(1)	41(1)	C(50)	6301(2)	6294(2)	4152(2)	62(1)
C(26)	6945(2)	883(2)	175(1)	48(1)	C(51)	6146(3)	7253(2)	4187(2)	86(1)
C(27)	6258(2)	171(2)	-346(1)	60(1)	C(52)	5464(3)	7436(2)	3686(2)	83(1)
C(28)	6431(2)	-766(2)	-565(2)	64(1)	C(53)	4912(3)	6657(3)	3146(2)	77(1)
C(29)	7294(2)	-986(2)	-263(1)	59(1)	C(54)	5059(2)	5705(2)	3104(1)	64(1)
C(30)	7989(2)	-272(2)	255(1)	49(1)	C(55)	4641(2)	3508(2)	3547(1)	41(1)
C(31)	6392(2)	3718(2)	625(1)	37(1)	C(56)	3921(2)	3940(2)	3878(1)	53(1)
C(32)	5598(2)	3177(2)	92(1)	47(1)	C(57)	2943(2)	3374(2)	3889(2)	62(1)
C(33)	5806(2)	2766(2)	-578(1)	57(1)	C(58)	2669(2)	2378(2)	3581(2)	63(1)
C(34)	6798(2)	2885(2)	-726(1)	56(1)	C(59)	3373(2)	1922(2)	3266(2)	62(1)
C(35)	7601(2)	3412(2)	-195(1)	49(1)	C(60)	4354(2)	2490(2)	3251(1)	50(1)
C(36)	7399(2)	3814(2)	477(1)	42(1)	C(61)	6655(2)	4201(2)	4344(1)	43(1)
C(37)	4788(2)	4139(2)	1431(1)	37(1)	C(62)	6231(2)	3630(2)	4827(1)	55(1)
C(38)	4267(2)	4779(2)	1169(1)	49(1)	C(63)	6832(3)	3571(3)	5439(1)	73(1)
C(39)	3214(2)	4587(2)	1146(1)	58(1)	C(64)	7850(3)	4089(3)	5578(1)	76(1)
C(40)	2669(2)	3773(2)	1393(1)	53(1)	C(65)	8278(2)	4655(3)	5106(2)	68(1)
C(41)	3181(2)	3140(2)	1659(1)	48(1)	C(66)	7692(2)	4704(2)	4483(1)	53(1)
C(42)	4238(2)	3321(2)	1675(1)	41(1)	C(67)	8801(4)	9417(4)	5367(3)	126(2)
C(43)	6671(2)	5652(2)	1486(1)	38(1)	C(68)	9178(3)	8536(3)	4995(2)	81(1)
C(44)	7089(2)	6329(2)	2128(1)	49(1)	C(69)	8923(4)	8176(5)	4289(3)	126(2)
C(45)	7488(2)	7328(2)	2125(2)	62(1)	C(70)	9226(4)	7361(5)	3931(4)	144(2)
C(46)	7471(2)	7674(2)	1486(2)	63(1)	C(71)	9836(4)	6917(5)	4346(4)	147(2)
C(47)	7052(2)	7011(2)	847(2)	60(1)	C(72)	10111(4)	7277(4)	5053(4)	129(2)
C(48)	6658(2)	6005(2)	845(1)	50(1)	C(73)	9787(4)	8108(5)	5398(3)	123(2)

Ausgewählte Atomabstände von **22** in pm:

S(1)-Cu(1)	232.6(1)	Cu(2)-P(2)	227.5(1)	C(8)-N(2)	137.2(5)	C(37)-P(2)	183.2(2)
S(1)-Cu(2)	242.6(1)	Cu(2)-P(3)	232.9(1)	C(13)-P(1)	182.3(2)	C(43)-P(2)	182.9(2)
S(2)-Cu(1)	224.6(1)	C(1)-S(1)	177.6(2)	C(19)-P(1)	182.6(2)	C(49)-P(3)	183.2(2)
S(2)-Cu(2)	239.4(1)	C(7)-S(2)	177.2(2)	C(25)-P(1)	182.6(2)	C(55)-P(3)	183.0(2)
Cu(1)-P(1)	219.2(1)	C(2)-N(1)	139.3(4)	C(31)-P(2)	183.5(2)	C(61)-P(3)	182.6(2)

Ausgewählte Bindungswinkel von **22** in °:

Cu(1)-S(1)-Cu(2)	72.8(1)	P(3)-Cu(2)-S(2)	110.0(1)	C(31)-P(2)-Cu(2)	117.9(1)	C(37)-P(2)-C(31)	103.0(1)
Cu(1)-S(2)-Cu(2)	74.8(1)	P(2)-Cu(2)-P(3)	112.4(1)	C(37)-P(2)-Cu(2)	109.4(1)	C(43)-P(2)-C(31)	101.2(1)
S(2)-Cu(1)-S(1)	102.2(1)	C(1)-S(1)-Cu(1)	89.7(1)	C(43)-P(2)-Cu(2)	119.1(1)	C(43)-P(2)-C(37)	104.3(1)
S(2)-Cu(2)-S(1)	95.2(1)	C(1)-S(1)-Cu(2)	112.4(1)	C(49)-P(3)-Cu(2)	114.7(1)	C(55)-P(3)-C(49)	101.7(1)
P(1)-Cu(1)-S(1)	121.1(1)	C(7)-S(2)-Cu(1)	104.4(1)	C(55)-P(3)-Cu(2)	117.5(1)	C(61)-P(3)-C(49)	104.9(1)
P(1)-Cu(1)-S(2)	136.0(1)	C(7)-S(2)-Cu(2)	123.9(1)	C(61)-P(3)-Cu(2)	113.0(1)	C(61)-P(3)-C(55)	103.5(1)
P(2)-Cu(2)-S(1)	99.8(1)	C(13)-P(1)-Cu(1)	111.6(1)	C(13)-P(1)-C(19)	105.8(1)		
P(2)-Cu(2)-S(2)	123.3(1)	C(19)-P(1)-Cu(1)	117.8(1)	C(13)-P(1)-C(25)	103.5(1)		
P(3)-Cu(2)-S(1)	114.5(1)	C(25)-P(1)-Cu(1)	114.3(1)	C(25)-P(1)-C(19)	102.5(1)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

**[Cu<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (23)**

Identifikationscode	ipds4814	Kristallografische Dichte $\rho$	1.444 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>102</sub> H <sub>90</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	1.194 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1878.05 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.142 × 0.061 × 0.044 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\theta$ -Intervall	1.56 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.8724; 0.9584
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	17995

Zellmetrik	<i>a</i>	1340.24(8) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	7596
	<i>b</i>	1384.45(8) pm	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4872
	<i>c</i>	1376.83(8) pm	$R_{\text{int}}$	0.0798
	$\alpha$	71.503(4)°	verwendete Daten / Restraints / Parameter	7596 / 4 / 548
	$\beta$	81.422(5)°	GooF ( $F^2$ )	0.949
	$\gamma$	63.082(4)°	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0444
Zellvolumen		2.1602(2) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0942
Moleküle pro Zelle Z	1		Max. Restelektronendichtedifferenzen	1.118; -0.356 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>) von **23**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Cu(1)	5045(1)	8808(1)	5798(1)	31(1)	C(23)	4238(4)	5912(4)	8483(4)	38(1)
Cu(2)	6579(1)	8654(1)	7104(1)	28(1)	C(24)	4482(3)	6608(4)	7606(3)	32(1)
S(1)	4683(1)	9506(1)	7257(1)	26(1)	C(25)	7689(3)	8957(3)	4659(3)	25(1)
S(2)	6448(1)	9542(1)	5366(1)	24(1)	C(26)	8510(3)	9355(4)	4541(3)	31(1)
P(1)	5206(1)	7193(1)	5604(1)	25(1)	C(27)	9490(3)	8870(4)	3999(3)	37(1)
P(2)	7945(1)	7370(1)	8188(1)	27(1)	C(28)	9645(4)	8045(4)	3566(4)	43(1)
N(1)	2560(3)	9158(3)	7687(3)	38(1)	C(29)	8823(4)	7678(4)	3651(3)	38(1)
N(2)	8385(4)	10163(4)	4995(4)	45(1)	C(30)	7854(3)	8138(3)	4191(3)	31(1)
C(1)	4218(3)	8873(3)	8459(3)	27(1)	C(31)	9339(3)	7316(3)	7881(3)	29(1)
C(2)	3181(3)	8818(3)	8548(3)	27(1)	C(32)	9635(4)	7612(4)	6859(3)	41(1)
C(3)	2836(4)	8352(4)	9510(3)	34(1)	C(33)	10689(4)	7575(4)	6593(4)	48(1)
C(4)	3453(4)	7998(4)	10370(4)	41(1)	C(34)	11449(4)	7247(5)	7333(4)	48(1)
C(5)	4454(4)	8080(4)	10290(3)	42(1)	C(35)	11170(4)	6930(5)	8356(4)	51(1)
C(6)	4825(3)	8512(4)	9341(3)	34(1)	C(36)	10123(4)	6965(4)	8631(4)	41(1)
C(7)	4245(3)	7470(3)	4627(3)	28(1)	C(37)	7729(3)	7471(3)	9507(3)	30(1)
C(8)	4303(4)	8188(4)	3661(3)	35(1)	C(38)	7444(4)	8508(4)	9652(4)	49(1)
C(9)	3555(4)	8489(4)	2902(4)	44(1)	C(39)	7223(4)	8649(6)	10621(5)	65(2)
C(10)	2750(4)	8088(4)	3099(4)	46(1)	C(40)	7269(5)	7773(7)	11457(5)	66(2)
C(11)	2691(4)	7371(4)	4047(4)	42(1)	C(41)	7568(5)	6736(6)	11321(4)	62(2)
C(12)	3431(3)	7068(4)	4801(3)	34(1)	C(42)	7807(4)	6573(4)	10359(4)	44(1)
C(13)	6559(3)	6217(3)	5212(3)	26(1)	C(43)	8151(3)	5935(4)	8347(3)	29(1)
C(14)	6712(4)	5808(4)	4375(3)	35(1)	C(44)	9188(4)	5042(4)	8308(4)	37(1)
C(15)	7763(4)	5046(4)	4147(4)	42(1)	C(45)	9283(4)	3977(4)	8457(4)	45(1)
C(16)	8667(4)	4694(4)	4740(4)	46(1)	C(46)	8342(4)	3775(4)	8642(4)	45(1)
C(17)	8538(4)	5091(4)	5572(4)	46(1)	C(47)	7318(4)	4648(4)	8680(4)	44(1)
C(18)	7487(4)	5859(4)	5801(4)	38(1)	C(48)	7203(4)	5723(4)	8533(4)	38(1)
C(19)	4899(3)	6244(3)	6735(3)	26(1)	C(49)	-119(5)	10127(6)	8995(5)	67(2)
C(20)	5070(4)	5164(4)	6767(3)	34(1)	C(50)	294(5)	10736(5)	9257(5)	66(2)
C(21)	4811(4)	4484(4)	7632(4)	38(1)	C(51)	415(5)	10627(6)	10245(6)	67(2)
C(22)	4383(4)	4862(4)	8493(3)	38(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **23** in pm:

Cu(1)-S(1)	239.2(2)	Cu(1)-P(1)	224.6(2)	P(1)-C(13)	183.2(4)	N(1)-C(2)	138.0(6)
Cu(1)-S(2)	243.6(2)	Cu(2)-P(2)	221.9(2)	P(1)-C(19)	182.2(4)	N(2)-C(26)	138.3(6)
Cu(1)-S(2) <sup>#1</sup>	250.7(2)	S(1)-C(1)	177.8(4)	P(2)-C(31)	182.5(4)		
Cu(2)-S(1)	227.4(2)	S(2)-C(25)	178.1(4)	P(2)-C(37)	183.6(4)		
Cu(2)-S(2)	230.9(2)	P(1)-C(7)	183.2(4)	P(2)-C(43)	182.2(4)		

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+2,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **23** in °:

S(1)-Cu(1)-S(2)	84.6(1)	Cu(1)-S(2)-Cu(1) <sup>#1</sup>	83.6(1)	C(19)-P(1)-Cu(1)	116.0(2)
S(1)-Cu(1)-S(2) <sup>#1</sup>	99.0(1)	Cu(2)-S(2)-Cu(1) <sup>#1</sup>	135.1(1)	C(31)-P(2)-Cu(2)	117.4(2)
S(2)-Cu(1)-S(2) <sup>#1</sup>	96.4(1)	Cu(2)-S(2)-Cu(1)	73.0(1)	C(37)-P(2)-Cu(2)	115.5(2)
S(1)-Cu(2)-S(2)	90.3(1)	C(1)-S(1)-Cu(1)	123.4(2)	C(43)-P(2)-Cu(2)	112.6(2)
P(1)-Cu(1)-S(1)	132.7(1)	C(1)-S(1)-Cu(2)	111.6(2)	C(7)-P(1)-C(13)	103.4(2)
P(1)-Cu(1)-S(2) <sup>#1</sup>	109.7(1)	C(25)-S(2)-Cu(1)	123.3(2)	C(19)-P(1)-C(7)	104.6(2)
P(1)-Cu(1)-S(2)	126.7(1)	C(25)-S(2)-Cu(1) <sup>#1</sup>	110.5(2)	C(19)-P(1)-C(13)	100.8(2)
P(2)-Cu(2)-S(1)	133.6(1)	C(25)-S(2)-Cu(2)	114.4(2)	C(31)-P(2)-C(37)	102.5(2)
P(2)-Cu(2)-S(2)	135.9(1)	C(7)-P(1)-Cu(1)	111.3(2)	C(43)-P(2)-C(31)	104.2(2)
Cu(2)-S(1)-Cu(1)	74.4(1)	C(13)-P(1)-Cu(1)	119.0(2)	C(43)-P(2)-C(37)	103.0(2)

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+2,-z+1

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-SSnPh}_3)_2$ (**24**)

Identifikationscode	ipds4799	Kristallografische Dichte $\rho$	1.442 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SiSn <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	1.230 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1004.48 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.407 × 0.130 × 0.115 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.55 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.6299; 0.8979
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Gemessene Reflexe	22654
Zellmetrik	$a$	Symmetrieunabhängige Reflexe	8129
	$b$	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	7450
	$c$	$R_{\text{int}}$	0.0532
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	8129 / 2 / 522
	$\beta$	GooF ( $F^2$ )	1.041
	$\gamma$	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0231
Zellvolumen	2.3141(6) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0646
Moleküle pro Zelle Z	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.665; -0.383 e.Å <sup>-3</sup>

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **24**:

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$		$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Sn(1)	1253(1)	2544(1)	3872(1)	43(1)	C(23)	-2103(4)	6319(3)	4476(1)	66(1)
Sn(2)	6474(1)	7859(1)	843(1)	34(1)	C(24)	-3490(3)	6243(3)	4388(1)	67(1)
S(1)	3180(1)	3357(1)	4136(1)	53(1)	C(25)	-3540(3)	5136(3)	4148(1)	62(1)
S(2)	8006(1)	5813(1)	1408(1)	40(1)	C(26)	-2221(3)	4107(3)	3997(1)	51(1)
Si	3824(1)	5412(1)	2473(1)	44(1)	C(27)	6415(2)	6253(2)	2336(1)	40(1)
N(1)	4100(2)	4519(2)	3087(1)	44(1)	C(28)	6205(3)	6724(3)	2813(1)	54(1)
N(2)	5488(2)	5577(2)	2187(1)	48(1)	C(29)	7118(3)	7393(3)	2961(1)	62(1)
C(1)	3241(3)	4402(3)	2051(1)	60(1)	C(30)	8283(3)	7590(3)	2644(1)	62(1)
C(2)	2369(3)	7188(3)	2555(1)	69(1)	C(31)	8531(2)	7109(3)	2177(1)	50(1)
C(3)	5064(2)	3159(2)	3270(1)	42(1)	C(32)	7608(2)	6458(2)	2012(1)	37(1)
C(4)	6391(3)	2449(3)	2998(1)	51(1)	C(33)	6801(2)	9773(2)	988(1)	40(1)
C(5)	7371(3)	1113(3)	3185(1)	64(1)	C(34)	6540(3)	10210(3)	1469(1)	51(1)
C(6)	7065(3)	419(3)	3649(1)	69(1)	C(35)	6813(3)	11439(3)	1551(1)	66(1)
C(7)	5774(3)	1090(3)	3925(1)	60(1)	C(36)	7307(3)	12242(3)	1153(1)	70(1)
C(8)	4771(3)	2450(3)	3746(1)	45(1)	C(37)	7553(3)	11829(3)	677(1)	61(1)
C(9)	1620(3)	394(3)	4243(1)	47(1)	C(38)	7318(2)	10592(2)	593(1)	46(1)
C(10)	1369(4)	-591(3)	3979(1)	69(1)	C(39)	7321(2)	7294(2)	109(1)	37(1)
C(11)	1606(4)	-2001(4)	4202(1)	79(1)	C(40)	8840(3)	6959(3)	-47(1)	52(1)
C(12)	2084(4)	-2435(3)	4690(1)	69(1)	C(41)	9332(3)	6572(3)	-527(1)	57(1)
C(13)	2340(4)	-1478(4)	4951(1)	79(1)	C(42)	8331(3)	6535(2)	-860(1)	50(1)
C(14)	2100(4)	-69(3)	4731(1)	66(1)	C(43)	6823(3)	6873(3)	-716(1)	55(1)
C(15)	1432(3)	2286(2)	3088(1)	44(1)	C(44)	6324(2)	7234(3)	-233(1)	48(1)
C(16)	202(3)	3006(3)	2780(1)	51(1)	C(45)	4153(2)	8020(2)	914(1)	37(1)
C(17)	201(4)	2636(3)	2300(1)	63(1)	C(46)	3744(2)	6857(3)	843(1)	53(1)
C(18)	1432(4)	1565(3)	2122(1)	69(1)	C(47)	2227(3)	6994(3)	854(1)	63(1)
C(19)	2670(4)	872(3)	2416(1)	67(1)	C(48)	1123(3)	8272(3)	941(1)	59(1)
C(20)	2673(3)	1223(3)	2899(1)	54(1)	C(49)	1507(3)	9436(3)	1004(1)	60(1)
C(21)	-807(3)	4163(2)	4083(1)	44(1)	C(50)	3022(2)	9315(3)	991(1)	49(1)
C(22)	-770(3)	5285(3)	4325(1)	55(1)					

### Ausgewählte Atomabstände von **24** in pm:

Sn(1)-S(1)	243.4(1)	Sn(2)-S(2)	242.1(1)	Si-N(1)	173.2(2)	S(1)-C(8)	178.8(2)
Sn(1)-C(9)	213.7(2)	Sn(2)-C(33)	213.7(2)	Si-N(2)	173.1(2)	S(2)-C(32)	178.6(2)
Sn(1)-C(15)	213.0(2)	Sn(2)-C(39)	212.7(2)	Si-C(1)	185.6(3)	N(1)-C(3)	137.9(3)
Sn(1)-C(21)	213.4(2)	Sn(2)-C(45)	213.1(2)	Si-C(2)	184.7(3)	N(2)-C(27)	139.5(3)

Ausgewählte Bindungswinkel von **24** in °:

C(9)-Sn(1)-S(1)	108.3(1)	C(33)-Sn(2)-S(2)	109.1(1)	C(8)-S(1)-Sn(1)	100.6(1)	N(2)-Si-C(2)
C(15)-Sn(1)-S(1)	114.2(1)	C(39)-Sn(2)-S(2)	103.1(1)	C(32)-S(2)-Sn(2)	103.0(1)	C(2)-Si-C(1)
C(15)-Sn(1)-C(9)	102.7(1)	C(39)-Sn(2)-C(33)	112.7(1)	N(1)-Si-C(1)	112.3(2)	C(3)-N(1)-Si
C(15)-Sn(1)-C(21)	113.6(1)	C(39)-Sn(2)-C(45)	107.8(1)	N(1)-Si-C(2)	103.6(2)	C(27)-N(2)-Si
C(21)-Sn(1)-S(1)	102.5(1)	C(45)-Sn(2)-S(2)	110.8(1)	N(2)-Si-N(1)	111.6(1)	
C(21)-Sn(1)-C(9)	116.0(1)	C(45)-Sn(2)-C(33)	112.9(1)	N(2)-Si-C(1)	104.4(2)	

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Tol (**25**)

Identifikationscode	ipds4817	Kristallografische Dichte $\rho$	1.386 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>67</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SiSn <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.987 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1220.74 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.241 × 0.152 × 0.037 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\theta$ -Intervall	1.32 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.7612; 0.9678
Raumgruppe	Cc	Gemessene Reflexe	27023
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	9850
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	9165
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0417
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	9850 / 4 / 676
Zellvolumen	5.8491(5) nm <sup>3</sup>	GoF ( $F^2$ )	1.020
Moleküle pro Zelle Z	4	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0236
Flack-Parameter	0.000(11)	$wR_2$ (alle Daten)	0.0542
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.367; -0.181 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Die Kristalle sind verzwillingt, das Zwillingsgesetz lautet (-1 0 0, 0 1 0, 0 0 -1).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **25**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Sn(1)	5461(1)	4034(1)	3361(1)	46(1)	C(21)	8949(5)	5132(4)	3606(2)	74(2)
Sn(2)	3857(1)	3748(1)	6837(1)	47(1)	C(22)	9079(5)	5487(4)	3220(2)	69(2)
S(1)	6025(1)	3150(1)	3981(1)	58(1)	C(23)	8198(5)	5437(4)	2875(2)	67(1)
S(2)	3199(1)	2998(1)	6176(1)	58(1)	C(24)	7180(4)	5031(3)	2911(2)	57(1)
Si	4510(1)	4498(1)	5077(1)	55(1)	C(25)	5004(4)	3253(3)	5714(2)	52(1)
N(1)	4742(5)	3910(3)	4644(2)	59(1)	C(26)	4593(4)	2783(3)	6033(2)	52(1)
N(2)	4361(5)	3916(3)	5519(2)	60(1)	C(27)	5258(5)	2137(3)	6231(2)	62(1)
C(1)	4115(5)	3306(3)	4401(2)	57(1)	C(28)	6309(6)	1936(4)	6110(2)	72(2)
C(2)	4588(5)	2902(3)	4072(2)	55(1)	C(29)	6706(5)	2390(4)	5789(2)	74(2)
C(3)	3946(6)	2310(3)	3818(2)	70(2)	C(30)	6067(5)	3035(3)	5597(2)	66(1)
C(4)	2846(7)	2123(4)	3885(2)	88(2)	C(31)	4424(4)	2903(3)	7348(2)	50(1)
C(5)	2366(6)	2504(4)	4201(3)	88(2)	C(32)	5561(5)	2891(3)	7561(2)	64(1)
C(6)	2989(6)	3088(4)	4461(2)	75(2)	C(33)	5902(6)	2348(4)	7898(2)	76(2)
C(7)	4176(4)	4894(3)	3485(2)	49(1)	C(34)	5118(7)	1829(4)	8031(2)	83(2)
C(8)	3114(4)	4650(3)	3585(2)	62(1)	C(35)	3991(6)	1829(4)	7826(2)	82(2)
C(9)	2316(5)	5231(5)	3668(2)	83(2)	C(36)	3645(5)	2358(3)	7482(2)	66(1)
C(10)	2571(8)	6058(5)	3638(2)	95(2)	C(37)	5238(4)	4562(3)	6757(2)	48(1)
C(11)	3608(8)	6295(4)	3541(3)	89(2)	C(38)	5065(5)	5404(3)	6789(2)	57(1)
C(12)	4424(5)	5731(3)	3465(2)	65(1)	C(39)	5980(6)	5941(3)	6775(2)	67(2)
C(13)	4800(4)	3256(3)	2827(2)	46(1)	C(40)	7066(5)	5652(4)	6735(2)	65(1)
C(14)	5416(5)	2603(3)	2708(2)	57(1)	C(41)	7245(4)	4829(3)	6692(2)	60(1)
C(15)	4978(6)	2129(3)	2350(2)	70(2)	C(42)	6335(4)	4286(3)	6703(2)	53(1)
C(16)	3910(5)	2298(4)	2119(2)	72(2)	C(43)	2348(4)	4404(3)	6953(2)	49(1)
C(17)	3263(5)	2944(4)	2238(2)	70(1)	C(44)	1510(5)	4657(3)	6615(2)	61(1)
C(18)	3702(4)	3418(3)	2588(2)	57(1)	C(45)	548(5)	5092(4)	6691(2)	70(2)
C(19)	7035(4)	4662(3)	3294(2)	50(1)	C(46)	417(5)	5297(3)	7103(2)	66(1)
C(20)	7923(5)	4727(4)	3645(2)	65(1)	C(47)	1232(5)	5049(3)	7446(2)	65(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **25** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(48)	2199(4)	4599(3)	7373(2)	56(1)	C(58)	1146(8)	6123(5)	4840(3)	96(2)
C(49)	5859(5)	5140(3)	5157(2)	58(1)	C(59)	1116(7)	5382(5)	5005(4)	119(3)
C(50)	6385(5)	5401(4)	5570(2)	71(2)	C(60)	2087(6)	4881(4)	5076(3)	98(2)
C(51)	7374(7)	5866(4)	5637(2)	83(2)	C(61)	9378(16)	3216(18)	4573(9)	302(17)
C(52)	7901(7)	6103(4)	5297(3)	82(2)	C(62)	9541(13)	3168(11)	4995(8)	199(9)
C(53)	7416(6)	5853(4)	4887(2)	80(2)	C(63)	10184(9)	2631(7)	5246(6)	148(5)
C(54)	6422(6)	5387(4)	4818(2)	73(2)	C(64)	10212(14)	2683(12)	5669(7)	199(8)
C(55)	3150(5)	5127(3)	4984(2)	62(1)	C(65)	9700(15)	3189(13)	5883(10)	235(12)
C(56)	3174(7)	5897(4)	4807(2)	86(2)	C(66)	9040(20)	3749(16)	5623(15)	310(30)
C(57)	2178(8)	6389(5)	4738(3)	100(3)	C(67)	8884(14)	3743(11)	5173(12)	242(17)

Ausgewählte Atomabstände von **25** in pm:

Sn(1)-S(1)	241.7(2)	Sn(1)-C(19)	213.9(5)	S(1)-C(2)	178.9(6)	Si-C(49)	187.0(6)
Sn(2)-S(2)	241.5(2)	Sn(2)-C(31)	213.0(5)	S(2)-C(26)	178.7(5)	Si-C(55)	186.8(6)
Sn(1)-C(7)	213.1(5)	Sn(2)-C(37)	213.0(5)	Si-N(1)	171.7(5)	N(1)-C(1)	137.7(7)
Sn(1)-C(13)	213.7(5)	Sn(2)-C(43)	213.8(5)	Si-N(2)	170.7(5)	N(2)-C(25)	139.6(7)

Ausgewählte Bindungswinkel von **25** in °:

C(7)-Sn(1)-S(1)	110.7(2)	C(13)-Sn(1)-C(19)	114.4(2)	N(1)-Si-C(55)	114.9(3)
C(13)-Sn(1)-S(1)	106.8(2)	C(31)-Sn(2)-C(37)	110.1(2)	N(2)-Si-C(49)	113.4(3)
C(19)-Sn(1)-S(1)	103.8(2)	C(31)-Sn(2)-C(43)	111.0(2)	N(2)-Si-C(55)	103.6(3)
C(31)-Sn(2)-S(2)	109.2(2)	C(37)-Sn(2)-C(43)	111.5(2)	C(55)-Si-C(49)	112.7(3)
C(37)-Sn(2)-S(2)	110.8(2)	C(2)-S(1)-Sn(1)	97.1(2)	C(1)-N(1)-Si	134.1(5)
C(43)-Sn(2)-S(2)	104.1(2)	C(26)-S(2)-Sn(2)	98.0(2)	C(25)-N(2)-Si	131.6(4)
C(7)-Sn(1)-C(13)	111.0(2)	N(2)-Si-N(1)	112.2(2)		
C(7)-Sn(1)-C(19)	109.9(2)	N(1)-Si-C(49)	100.4(3)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})$  (**26**)

Identifikationscode	i2t1592	Kristallografische Dichte $\rho$	1.275 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NSSi	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.407 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	181.33 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.650 × 0.106 × 0.094 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	1.70 - 25.00°
Kristallsystem	trigonal	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 3c1	Gemessene Reflexe	21542
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	4932
	<i>c</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3201
		$R_{\text{int}}$	0.0967
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	4932 / 1 / 305
		GooF ( $F^2$ )	0.908
Zellvolumen	4.2506(4) nm <sup>3</sup>	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0519
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	18	$wR_2$ (alle Daten)	0.1221
Flack-Parameter	-0.25(11)	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.756; -0.261 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Es handelt sich um meroedrisch verzwilligte Kristalle. Das Zwillingsgesetz lautet (-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 1).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **26**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
S(1)	3522(1)	4148(1)	7307(3)	44(1)	C(9)	5043(5)	3060(5)	2578(11)	36(2)
S(2)	3938(1)	3124(1)	2765(3)	42(1)	C(10)	4675(5)	3306(5)	1849(12)	37(2)
S(3)	2511(1)	2713(1)	4860(3)	43(1)	C(11)	4889(5)	3666(5)	536(13)	47(3)
Si(1)	3971(2)	4779(1)	5334(3)	42(1)	C(12)	5480(6)	3814(5)	-190(15)	51(3)
Si(2)	4085(2)	2625(1)	4691(4)	40(1)	C(13)	5837(5)	3587(5)	573(13)	49(3)
Si(3)	1874(1)	2558(1)	6824(4)	35(1)	C(14)	5629(5)	3205(5)	1923(11)	39(3)
N(1)	3962(4)	5427(4)	6239(11)	49(2)	C(15)	4227(6)	3050(7)	6502(12)	63(4)
N(2)	4791(4)	2700(4)	3897(9)	43(2)	C(16)	3436(5)	1775(6)	4895(14)	57(3)
N(3)	1243(5)	1866(5)	5978(10)	47(2)	C(17)	1345(4)	1608(4)	4642(11)	33(2)
C(1)	3597(5)	5312(5)	7546(13)	38(2)	C(18)	1958(5)	1979(5)	3921(11)	34(2)
C(2)	3350(5)	4698(5)	8223(13)	40(2)	C(19)	2116(5)	1758(5)	2574(13)	47(3)
C(3)	2979(5)	4563(6)	9556(14)	47(3)	C(20)	1653(5)	1166(5)	1953(12)	36(2)
C(4)	2848(5)	5002(5)	10214(13)	44(3)	C(21)	1068(5)	817(5)	2619(14)	50(3)
C(5)	3083(5)	5603(5)	9556(14)	48(3)	C(22)	896(5)	1021(5)	3971(11)	43(3)
C(6)	3461(5)	5761(5)	8229(14)	47(3)	C(23)	1674(5)	3210(5)	7023(12)	42(3)
C(7)	3490(7)	4502(6)	3557(14)	60(4)	C(24)	2260(9)	2477(8)	8723(15)	111(8)
C(8)	4793(5)	4934(6)	4969(15)	62(3)					

Ausgewählte Atomabstände von **26** in pm:

S(1)-Si(1)	216.3(4)	S(3)-C(18)	178(2)	Si(1)-C(8)	184(2)	N(1)-C(1)	136(2)
S(2)-Si(2)	216.7(4)	Si(1)-N(1)	174(1)	Si(2)-C(15)	179(2)	N(2)-C(9)	137(2)
S(3)-Si(3)	217.6(4)	Si(2)-N(2)	174(1)	Si(2)-C(16)	185(2)	N(3)-C(17)	138(2)
S(1)-C(2)	175(1)	Si(3)-N(3)	175(1)	Si(3)-C(23)	185(1)		
S(2)-C(10)	177(1)	Si(1)-C(7)	182(2)	Si(3)-C(24)	193(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **26** in °:

C(2)-S(1)-Si(1)	92.7(4)	C(15)-Si(2)-S(2)	112.7(4)	N(3)-Si(3)-C(23)	111.8(5)
C(10)-S(2)-Si(2)	93.4(4)	C(16)-Si(2)-S(2)	113.6(4)	N(3)-Si(3)-C(24)	119.2(6)
C(18)-S(3)-Si(3)	94.1(3)	C(23)-Si(3)-S(3)	112.4(4)	C(7)-Si(1)-C(8)	110.3(6)
N(1)-Si(1)-S(1)	92.9(3)	C(24)-Si(3)-S(3)	110.0(4)	C(15)-Si(2)-C(16)	111.0(6)
N(2)-Si(2)-S(2)	93.5(3)	N(1)-Si(1)-C(7)	114.2(5)	C(23)-Si(3)-C(24)	110.1(6)
N(3)-Si(3)-S(3)	92.3(3)	N(1)-Si(1)-C(8)	112.7(5)	C(1)-N(1)-Si(1)	118.6(7)
C(7)-Si(1)-S(1)	113.4(5)	N(2)-Si(2)-C(15)	112.4(5)	C(9)-N(2)-Si(2)	119.2(7)
C(8)-Si(1)-S(1)	112.5(4)	N(2)-Si(2)-C(16)	112.7(5)	C(17)-N(3)-Si(3)	120.4(7)

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **Ph<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S) (27)**

Identifikationscode	i2t1585	Kristallografische Dichte $\rho$	1.298 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NSSi	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.276 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	305.46 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.245 × 0.242 × 0.056 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\theta$ -Intervall	3.80 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	19206
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5485
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	2244
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0777
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	5485 / 2 / 387
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.579
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0323
Zellvolumen	3.1251(4) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0482
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.163; -0.158 e.Å <sup>-3</sup>



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **27**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
S(1)	2356(1)	7176(1)	1861(1)	43(1)	C(16)	7685(4)	8793(2)	1632(2)	67(1)
S(2)	8200(1)	5891(1)	3855(1)	51(1)	C(17)	8030(3)	8496(2)	2306(2)	60(1)
Si(1)	4490(1)	7189(1)	2501(1)	41(1)	C(18)	7052(3)	8052(2)	2580(2)	49(1)
Si(2)	9744(1)	5829(1)	3131(1)	41(1)	C(19)	9795(3)	7150(2)	3807(2)	40(1)
N(1)	4860(3)	6283(1)	2304(1)	46(1)	C(20)	8721(3)	6818(2)	4125(1)	40(1)
N(2)	10311(3)	6730(1)	3283(1)	45(1)	C(21)	8098(3)	7206(2)	4626(2)	50(1)
C(1)	3862(3)	5882(2)	1826(2)	36(1)	C(22)	8558(3)	7929(2)	4811(2)	57(1)
C(2)	2543(3)	6242(2)	1578(2)	36(1)	C(23)	9637(3)	8252(2)	4502(2)	58(1)
C(3)	1454(3)	5879(2)	1121(1)	43(1)	C(24)	10256(3)	7867(2)	4007(2)	50(1)
C(4)	1664(3)	5158(2)	900(2)	52(1)	C(25)	11186(3)	5137(2)	3410(2)	39(1)
C(5)	2965(4)	4807(2)	1136(2)	54(1)	C(26)	11924(3)	4782(2)	2926(2)	45(1)
C(6)	4071(3)	5159(2)	1599(2)	45(1)	C(27)	13057(3)	4299(2)	3142(2)	56(1)
C(7)	4416(3)	7310(2)	3466(2)	41(1)	C(28)	13518(3)	4160(2)	3858(2)	61(1)
C(8)	4545(3)	8004(2)	3803(2)	50(1)	C(29)	12850(3)	4517(2)	4362(2)	62(1)
C(9)	4384(3)	8080(2)	4514(2)	59(1)	C(30)	11694(3)	4988(2)	4138(2)	50(1)
C(10)	4105(3)	7460(2)	4900(2)	60(1)	C(31)	8820(3)	5669(2)	2204(2)	38(1)
C(11)	3963(3)	6776(2)	4580(2)	55(1)	C(32)	8192(3)	6253(2)	1778(2)	46(1)
C(12)	4119(3)	6701(2)	3871(2)	48(1)	C(33)	7422(3)	6142(2)	1097(2)	58(1)
C(13)	5699(3)	7878(2)	2174(2)	40(1)	C(34)	7272(3)	5427(2)	826(2)	60(1)
C(14)	5372(3)	8182(2)	1486(2)	58(1)	C(35)	7865(3)	4834(2)	1226(2)	57(1)
C(15)	6360(4)	8641(2)	1219(2)	72(1)	C(36)	8612(3)	4956(2)	1907(2)	49(1)

Ausgewählte Atomabstände von **27** in pm:

S(1)-Si(1)	215.2(2)	S(2)-C(20)	177.9(3)	Si(1)-C(7)	185.2(3)	Si(2)-C(31)	184.0(3)
S(2)-Si(2)	216.0(1)	Si(1)-N(1)	171.2(3)	Si(1)-C(13)	185.2(3)	N(1)-C(1)	138.5(3)
S(1)-C(2)	177.4(3)	Si(2)-N(2)	170.7(2)	Si(2)-C(25)	184.1(3)	N(2)-C(19)	139.5(3)

Ausgewählte Bindungswinkel von **27** in °:

N(1)-Si(1)-S(1)	94.1(1)	N(2)-Si(2)-C(25)	113.3(2)	C(25)-Si(2)-S(2)	113.1(1)
N(2)-Si(2)-S(2)	93.9(1)	N(2)-Si(2)-C(31)	112.9(2)	C(31)-Si(2)-S(2)	110.9(1)
C(7)-Si(1)-S(1)	111.5(1)	C(31)-Si(2)-C(25)	111.7(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	119.6(2)
C(13)-Si(1)-S(1)	112.4(1)	C(13)-Si(1)-C(7)	112.4(2)	C(19)-N(2)-Si(2)	119.5(2)
N(1)-Si(1)-C(7)	111.6(2)	C(2)-S(1)-Si(1)	92.8(1)		
N(1)-Si(1)-C(13)	113.6(2)	C(20)-S(2)-Si(2)	92.8(1)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

**Me<sub>2</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NH)·<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Tol (**28**)**

Identifikationscode	ipds4931	Kristallografische Dichte $\rho$	1.137 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>9.75</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Si	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.172 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	187.32 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.396 × 0.314 × 0.201 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\theta$ -Intervall	1.90 - 25.00°
Kristallsystem	tetragonal	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>I</i> <sub>4</sub> /a	Gemessene Reflexe	6752
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	1924
	1816.59(9) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	1396
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0408
	1326.77(9) pm	verwendete Daten / Restraints / Parameter	1924 / 123 / 166
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.017
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0387
Zellvolumen	4.3783(5) nm <sup>3</sup>	w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0974
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	16	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.181; -0.127 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Das Toluolmolekül befindet sich auf der vierzähligen Achse und ist fehlgeordnet.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **28**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Si	3634(1)	4198(1)	5321(1)	52(1)	C(7)	2756(1)	4128(1)	6020(2)	73(1)
N(1)	3790(1)	3478(1)	4490(1)	51(1)	C(8)	4393(1)	4356(1)	6221(2)	68(1)
N(2)	3636(1)	4814(1)	4331(1)	59(1)	C(9)	6223(8)	2321(13)	8403(16)	145(7)
C(1)	3843(1)	4493(1)	3426(2)	50(1)	C(10)	5427(7)	2399(8)	8548(11)	103(5)
C(2)	3966(1)	4827(1)	2511(2)	64(1)	C(11)	5051(8)	3043(10)	8516(19)	112(6)
C(3)	4174(1)	4408(1)	1684(2)	70(1)	C(12)	4298(8)	3033(11)	8710(30)	125(7)
C(4)	4258(1)	3656(1)	1773(2)	65(1)	C(13)	3940(11)	2364(10)	8770(20)	132(6)
C(5)	4138(1)	3310(1)	2688(2)	55(1)	C(14)	4324(9)	1724(10)	8820(20)	116(6)
C(6)	3928(1)	3720(1)	3516(1)	47(1)	C(15)	5077(9)	1760(11)	8800(20)	124(7)

Ausgewählte Atomabstände von **28** in pm:

Si-N(1)	173.5(2)	Si-C(8)	184.6(2)
Si-N(2)	172.6(2)	N(1)-C(6)	138.9(2)
Si-C(7)	184.9(2)	N(2)-C(1)	138.8(3)

Ausgewählte Bindungswinkel von **28** in °:

N(2)-Si-N(1)	90.3(1)	N(2)-Si-C(7)	115.3(1)	C(6)-N(1)-Si	112.5(2)
N(1)-Si-C(7)	114.1(1)	N(2)-Si-C(8)	113.0(1)	C(1)-N(2)-Si	112.7(2)
N(1)-Si-C(8)	113.9(1)	C(8)-Si-C(7)	109.3(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})$  (**29**)

Identifikationscode	ipds4955	Kristallografische Dichte $\rho$	1.273 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Si	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.150 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	288.42 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.472 × 0.299 × 0.211 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.46 - 26.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	13970
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5837
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5151
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0340
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	5837 / 0 / 379
	$\beta$	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.036
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0352
Zellvolumen	1.50511(14) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0975
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	4	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.416; -0.231 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **29**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Si(1)	5510(1)	2659(1)	1211(1)	26(1)	C(11)	2066(2)	-240(2)	-940(1)	38(1)
Si(2)	7714(1)	8900(1)	5518(1)	28(1)	C(12)	3386(2)	751(2)	-416(1)	33(1)
N(1)	6718(1)	2624(1)	527(1)	31(1)	C(13)	6040(1)	2750(2)	2434(1)	29(1)
N(2)	5674(1)	4300(1)	1184(1)	29(1)	C(14)	6686(2)	4088(2)	3207(1)	34(1)
N(3)	6043(1)	8667(1)	5235(1)	32(1)	C(15)	7226(2)	4193(2)	4099(1)	41(1)
N(4)	7784(1)	8392(1)	4324(1)	32(1)	C(16)	7158(2)	2965(2)	4232(1)	41(1)
C(1)	7170(1)	3792(1)	240(1)	26(1)	C(17)	6519(2)	1627(2)	3482(1)	39(1)
C(2)	6547(1)	4739(1)	603(1)	25(1)	C(18)	5952(2)	1521(2)	2596(1)	34(1)
C(3)	6828(1)	5927(2)	359(1)	30(1)	C(19)	5578(1)	8294(1)	4258(1)	28(1)
C(4)	7756(2)	6201(2)	-223(1)	36(1)	C(20)	6568(1)	8110(1)	3732(1)	28(1)
C(5)	8393(2)	5298(2)	-552(1)	37(1)	C(21)	6275(2)	7705(2)	2752(1)	34(1)
C(6)	8100(1)	4082(2)	-323(1)	32(1)	C(22)	4997(2)	7488(2)	2289(1)	39(1)
C(7)	3764(1)	1165(1)	574(1)	29(1)	C(23)	4042(2)	7701(2)	2808(1)	38(1)
C(8)	2761(2)	528(2)	1019(1)	37(1)	C(24)	4332(1)	8109(2)	3797(1)	33(1)
C(9)	1445(2)	-476(2)	495(1)	42(1)	C(25)	7912(2)	7727(2)	6126(1)	34(1)
C(10)	1095(2)	-853(2)	-483(1)	41(1)	C(26)	9197(2)	7780(2)	6431(1)	41(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **29** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(27)	9314(2)	6839(2)	6834(1)	51(1)	C(32)	9122(1)	11861(2)	5848(1)	33(1)
C(28)	8148(2)	5847(2)	6961(1)	55(1)	C(33)	9862(2)	13330(2)	6398(1)	42(1)
C(29)	6879(2)	5785(2)	6679(1)	54(1)	C(34)	10386(2)	13801(2)	7365(1)	44(1)
C(30)	6756(2)	6708(2)	6257(1)	43(1)	C(35)	10182(2)	12814(2)	7790(1)	43(1)
C(31)	8899(1)	10832(2)	6259(1)	29(1)	C(36)	9450(2)	11341(2)	7238(1)	36(1)

Ausgewählte Atomabstände von **29** in pm:

Si(1)-N(1)	172.7(2)	Si(2)-N(4)	172.8(2)	Si(2)-C(25)	186.0(2)	N(2)-C(2)	139.8(2)
Si(1)-N(2)	172.9(2)	Si(1)-C(7)	186.7(2)	Si(2)-C(31)	186.4(2)	N(3)-C(19)	139.8(2)
Si(2)-N(3)	172.1(2)	Si(1)-C(13)	186.1(2)	N(1)-C(1)	139.7(2)	N(4)-C(20)	140.1(2)

Ausgewählte Bindungswinkel von **29** in °:

N(1)-Si(1)-N(2)	90.8(1)	N(3)-Si(2)-C(25)	113.6(1)	C(1)-N(1)-Si(1)	112.7(1)
N(3)-Si(2)-N(4)	91.0(1)	N(3)-Si(2)-C(31)	111.7(1)	C(2)-N(2)-Si(1)	112.3(1)
N(1)-Si(1)-C(7)	112.5(1)	N(4)-Si(2)-C(25)	116.8(1)	C(19)-N(3)-Si(2)	112.6(1)
N(1)-Si(1)-C(13)	113.9(1)	N(4)-Si(2)-C(31)	113.2(1)	C(20)-N(4)-Si(2)	112.3(1)
N(2)-Si(1)-C(7)	112.5(1)	C(13)-Si(1)-C(7)	111.8(1)		
N(2)-Si(1)-C(13)	113.8(1)	C(25)-Si(2)-C(31)	109.6(1)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von[Li<sub>2</sub>(THF)<sub>6</sub>(Me<sub>2</sub>SiNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>] (**30**)

Identifikationscode	i2t1579	Kristallografische Dichte $\rho$	1.201 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.217 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	807.14 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.702 × 0.136 × 0.129 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	4.00 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	13686
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5837
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2506
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0700
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	3921 / 0 / 246
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.849
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0387
Zellvolumen	2.2328(2) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0973
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.294; -0.231 e·Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **30**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
S	4703(1)	4512(1)	2441(1)	42(1)	C(8)	2503(2)	4424(1)	467(2)	46(1)
Si	4426(1)	4436(1)	490(1)	35(1)	C(9)	1439(3)	6907(2)	2474(2)	62(1)
Li	2768(4)	5259(2)	2902(3)	48(1)	C(10)	771(3)	7266(2)	1533(2)	66(1)
O(1)	2384(2)	6303(1)	2254(1)	55(1)	C(11)	1820(3)	7110(2)	892(2)	78(1)
O(2)	2730(2)	5540(1)	4244(1)	56(1)	C(12)	2979(3)	6638(2)	1497(2)	54(1)
O(3)	1009(2)	4646(1)	2592(1)	47(1)	C(13)	1522(3)	5432(2)	4669(2)	62(1)
N	5450(2)	5309(1)	732(1)	35(1)	C(14)	1533(5)	6079(3)	5368(3)	117(2)
C(1)	6035(2)	5682(1)	1587(1)	35(1)	C(15)	2685(3)	6616(2)	5314(2)	86(1)
C(2)	5785(2)	5371(1)	2473(1)	37(1)	C(16)	3609(3)	6141(2)	4782(2)	62(1)
C(3)	6383(2)	5759(1)	3317(2)	45(1)	C(17)	988(3)	3777(1)	2651(2)	55(1)
C(4)	7209(2)	6448(1)	3333(2)	49(1)	C(18)	-204(3)	3504(2)	1895(3)	81(1)
C(5)	7440(2)	6767(1)	2475(2)	46(1)	C(19)	-1194(3)	4193(2)	1792(3)	83(1)
C(6)	6859(2)	6387(1)	1621(2)	41(1)	C(20)	-310(3)	4926(2)	2073(2)	62(1)
C(7)	5205(2)	3386(1)	673(2)	44(1)					

Ausgewählte Atomabstände von **30** in pm:

Si-N	174.4(2)	S-Li	244.1(4)	Si-C(8)	187.1(2)	O(2)-Li	196.9(4)
Si-N <sup>#1</sup>	181.2(2)	S-C(2)	175.5(2)	N-C(1)	138.5(3)	O(3)-Li	196.7(4)
S-Si	273.6(1)	Si-C(7)	187.9(2)	O(1)-Li	194.6(4)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z

Ausgewählte Bindungswinkel von **30** in °:

N-Si-N <sup>#1</sup>	82.0(1)	N <sup>#1</sup> -Si-C(8)	103.4(1)	O(1)-Li-S	113.9(2)
Si-N-Si <sup>#1</sup>	98.0(1)	C(7)-Si-S	86.6(1)	O(2)-Li-S	122.2(2)
Li-S-Si	111.1(1)	C(8)-Si-S	85.8(1)	O(3)-Li-S	111.7(2)
N-Si-S	79.6(1)	C(8)-Si-C(7)	111.9(2)	O(1)-Li-O(2)	102.5(2)
N <sup>#1</sup> -Si-S	161.5(1)	C(1)-N-Si	131.5(2)	O(1)-Li-O(3)	105.1(2)
N-Si-C(7)	121.5(1)	C(1)-N-Si <sup>#1</sup>	130.5(2)	O(3)-Li-O(2)	99.3(2)
N-Si-C(8)	123.2(1)	C(2)-S-Si	90.5(1)		
N <sup>#1</sup> -Si-C(7)	104.2(1)	C(2)-S-Li	94.7(2)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Li<sub>2</sub>(THF)<sub>6</sub>(Ph<sub>2</sub>SiNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>] (**31**)

Identifikationscode	i2t1594	Kristallografische Dichte $\rho$	1.225 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>76</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.186 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1055.40 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.681 × 0.592 × 0.452 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	2.33 - 25.00°
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	Gemessene Reflexe	22483
Zellmetrik	<i>a</i> 1632.69(5) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	5025
	<i>b</i> 2034.79(5) pm	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4246
	<i>c</i> 1722.78(6) pm	$R_{\text{int}}$	0.0299
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints /	5025 / 138 / 379
	$\beta$	Parameter	
	$\gamma$	GooF ( $F^2$ )	1.099
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0392
Zellvolumen	5.7234(3) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.1160
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.347; -0.360 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Ein THF-Molekül ist fehlgeordnet und wurde gesplittet verfeinert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **31**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
S	4591(1)	4039(1)	6629(1)	34(1)	C(7)	4519(1)	5508(1)	6494(1)	26(1)
Si	4481(1)	4947(1)	5612(1)	22(1)	C(8)	4005(1)	5409(1)	7133(1)	33(1)
Li	3579(2)	3509(2)	7462(2)	44(1)	C(9)	4071(1)	5780(1)	7798(1)	42(1)
O(1)	2635(1)	4036(1)	7679(1)	43(1)	C(10)	4652(1)	6269(1)	7847(1)	46(1)
O(2)	3199(1)	2689(1)	7054(1)	78(1)	C(11)	5156(1)	6390(1)	7224(1)	45(1)
O(3A)	4086(4)	3315(4)	8429(5)	88(2)	C(12)	5085(1)	6014(1)	6554(1)	35(1)
O(3B)	4090(10)	3475(9)	8515(12)	48(3)	C(13)	5572(1)	3883(1)	5392(1)	24(1)
N	5268(1)	4491(1)	5176(1)	24(1)	C(14)	6148(1)	3533(1)	4957(1)	30(1)
C(1)	3401(1)	4675(1)	5372(1)	29(1)	C(15)	6458(1)	2934(1)	5206(1)	37(1)
C(2)	3283(1)	4047(1)	5057(1)	41(1)	C(16)	6201(1)	2662(1)	5898(1)	37(1)
C(3)	2526(2)	3833(1)	4816(1)	56(1)	C(17)	5620(1)	2991(1)	6335(1)	32(1)
C(4)	1851(2)	4237(1)	4889(1)	60(1)	C(18)	5296(1)	3590(1)	6095(1)	26(1)
C(5)	1942(1)	4850(1)	5212(1)	56(1)	C(19)	1932(1)	4121(1)	7202(1)	51(1)
C(6)	2712(1)	5067(1)	5450(1)	40(1)	C(20)	1608(2)	4795(1)	7402(1)	59(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **31** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(21)	1849(2)	4889(1)	8236(1)	55(1)	C(27B)	3836(11)	3118(10)	9183(10)	84(5)
C(22)	2456(2)	4349(1)	8406(1)	52(1)	C(28A)	4601(3)	2752(3)	9483(4)	90(2)
C(23)	3455(2)	2421(1)	6336(2)	59(1)	C(28B)	4411(11)	3058(11)	9619(10)	124(6)
C(24)	3120(2)	1738(1)	6311(2)	67(1)	C(29A)	5289(3)	3104(3)	9064(3)	99(2)
C(25)	2483(3)	1744(2)	6919(2)	134(2)	C(29B)	4923(8)	3402(8)	9444(7)	81(3)
C(26)	2473(2)	2343(2)	7277(3)	139(2)	C(30A)	4817(4)	3676(3)	8672(4)	96(2)
C(27A)	3848(4)	2847(3)	8989(3)	72(2)	C(30B)	4962(10)	3438(12)	8678(10)	95(6)

Ausgewählte Atomabstände von **31** in pm:

Si-N	175.2(2)	S-Li	243.9(3)	Si-C(1)	189.4(2)	O(2)-Li	191.5(4)
Si-N <sup>#1</sup>	182.2(2)	S-C(18)	173.3(2)	N-C(13)	138.5(2)	Li-O(3A)	190(1)
Si-S	255.3(1)	Si-C(7)	190.1(2)	O(1)-Li	191.5(4)	Li-O(3B)	200(2)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **31** in °:

N-Si-N <sup>#1</sup>	81.2(1)	C(1)-Si-S	90.2(1)	O(3A)-Li-S	108.3(2)
Si-N-Si <sup>#1</sup>	98.8(1)	C(7)-Si-S	83.3(1)	O(3B)-Li-S	105.5(5)
Li-S-Si	132.5(1)	C(1)-Si-C(7)	112.4(1)	O(1)-Li-O(3B)	100.3(5)
N-Si-S	81.9(1)	C(13)-N-Si	128.4(2)	O(2)-Li-O(1)	107.4(2)
N <sup>#1</sup> -Si-S	161.8(1)	C(13)-N-Si <sup>#1</sup>	132.8(2)	O(2)-Li-O(3B)	116.1(5)
N-Si-C(1)	115.7(1)	C(18)-S-Si	93.6(1)	O(3A)-Li-O(1)	107.2(3)
N-Si-C(7)	129.5(1)	C(18)-S-Li	121.9(1)	O(3A)-Li-O(2)	106.4(3)
N <sup>#1</sup> -Si-C(1)	103.3(1)	O(1)-Li-S	114.3(2)		
N <sup>#1</sup> -Si-C(7)	102.2(1)	O(2)-Li-S	112.9(2)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Li<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>{(Me<sub>2</sub>SiNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-N)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**32**)

Identifikationscode	ipds5048	Kristallografische Dichte $\rho$	1.138 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.166 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	612.89 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.235 × 0.221 × 0.049 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.14 - 25.00°
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Gemessene Reflexe	64757
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	18906
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	4336
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.2594
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	18906 / 37 / 1153
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.857
Zellvolumen	10.7296(12) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0737
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	12	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.2187
Flack-Parameter	-0.01(17)	Max. ResteElektronendichtedifferenzen	0.396; -0.335 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **32**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Si(1)	4976(5)	6938(2)	-1405(2)	79(2)	Li(1)	5100(20)	6749(13)	1203(11)	78(8)
Si(2)	5703(4)	6753(3)	-508(2)	76(2)	Li(2)	5020(30)	5547(12)	1232(12)	78(7)
Si(3)	5948(4)	6112(3)	364(2)	76(2)	Li(3)	5739(18)	6562(16)	4722(10)	76(11)
Si(4)	4037(4)	6124(3)	2073(2)	70(2)	Li(4)	4460(20)	5841(17)	4468(8)	75(10)
Si(5)	4186(4)	6791(3)	2948(2)	79(2)	Li(5)	4210(20)	6350(12)	7688(8)	68(10)
Si(6)	4969(5)	7034(2)	3832(2)	72(1)	Li(6)	5510(20)	5800(20)	7972(10)	95(12)
Si(7)	5300(4)	5139(3)	5261(2)	76(2)	O(1)	5082(11)	7611(5)	1200(6)	98(4)
Si(8)	5012(4)	4830(2)	6202(2)	66(1)	O(2)	5880(9)	4904(6)	1363(4)	90(4)
Si(9)	4676(4)	5101(3)	7143(2)	74(2)	O(3)	4123(9)	4894(7)	1100(4)	89(4)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **32** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
O(4)	5684(9)	7216(6)	5114(4)	94(4)	C(37)	3019(11)	6517(10)	1928(6)	90(7)
O(5)	6999(10)	6441(8)	4699(5)	110(5)	C(38)	3779(13)	5283(9)	2205(6)	85(7)
O(6)	3359(10)	5520(7)	4296(5)	114(5)	C(39)	4198(13)	7668(8)	2902(6)	93(7)
O(7)	4185(9)	7134(6)	7328(4)	88(4)	C(40)	3033(12)	6483(10)	2999(6)	87(7)
O(8)	2898(9)	6279(7)	7758(5)	95(4)	C(41)	5042(13)	5970(8)	3476(6)	70(5)
O(9)	6614(10)	5480(8)	8142(5)	115(6)	C(42)	5312(12)	5906(9)	3900(6)	68(5)
N(1)	4687(10)	6330(7)	-1705(5)	75(5)	C(43)	5612(13)	5318(9)	4021(6)	80(6)
N(2)	5110(9)	6526(7)	-940(4)	66(4)	C(44)	5622(13)	4805(9)	3743(7)	94(7)
N(3)	5349(10)	6443(7)	-41(4)	68(5)	C(45)	5340(12)	4881(9)	3340(7)	84(6)
N(4)	5174(10)	6168(7)	737(4)	70(4)	C(46)	5050(14)	5467(8)	3211(6)	81(6)
N(5)	4856(9)	6189(7)	1718(4)	71(4)	C(47)	5853(17)	7617(9)	3740(7)	122(9)
N(6)	4581(9)	6482(7)	2493(4)	59(4)	C(48)	4007(14)	7470(10)	4016(7)	109(8)
N(7)	4782(9)	6578(7)	3385(4)	63(4)	C(49)	5640(20)	7197(12)	5571(7)	161(13)
N(8)	5257(10)	6440(7)	4152(4)	64(4)	C(50)	5910(20)	7785(13)	5722(8)	173(14)
N(9)	4910(10)	5806(7)	5034(4)	76(4)	C(51)	6260(19)	8154(12)	5371(9)	167(13)
N(10)	4903(10)	5289(6)	5765(4)	63(4)	C(52)	5891(13)	7824(10)	4999(6)	88(6)
N(11)	5080(10)	5276(6)	6649(4)	62(4)	C(53)	7687(19)	6569(12)	4985(8)	123(9)
N(12)	5067(11)	5759(6)	7389(4)	75(4)	C(54)	8555(18)	6494(13)	4785(11)	148(12)
C(1)	4640(12)	5791(9)	-1452(6)	72(6)	C(55)	8332(17)	6328(17)	4358(12)	189(16)
C(2)	4894(12)	5884(9)	-1024(6)	67(5)	C(56)	7422(15)	6285(14)	4330(9)	136(10)
C(3)	4889(13)	5391(9)	-765(6)	80(6)	C(57)	2725(17)	5333(12)	4579(8)	132(10)
C(4)	4672(13)	4792(10)	-895(7)	92(7)	C(58)	2472(18)	4675(12)	4555(8)	146(10)
C(5)	4413(13)	4697(9)	-1298(8)	92(7)	C(59)	2790(20)	4502(13)	4138(8)	163(10)
C(6)	4413(12)	5198(9)	-1565(6)	79(6)	C(60)	3169(18)	5063(14)	3947(8)	159(10)
C(7)	6009(14)	7348(9)	-1579(6)	103(8)	C(61)	4316(13)	6072(10)	5315(6)	73(6)
C(8)	4127(15)	7559(9)	-1367(7)	121(9)	C(62)	4318(12)	5805(9)	5713(6)	69(5)
C(9)	6846(11)	6506(11)	-578(6)	98(8)	C(63)	3782(12)	6021(9)	6019(6)	69(5)
C(10)	5608(14)	7621(8)	-472(6)	100(7)	C(64)	3217(14)	6523(10)	5928(7)	82(6)
C(11)	4503(12)	6536(9)	116(7)	70(6)	C(65)	3189(13)	6782(10)	5540(7)	81(7)
C(12)	4424(14)	6370(9)	537(6)	69(6)	C(66)	3743(15)	6558(10)	5232(7)	86(7)
C(13)	3610(15)	6470(10)	723(7)	83(7)	C(67)	4857(16)	4383(8)	5064(6)	113(8)
C(14)	2917(14)	6671(10)	503(8)	87(7)	C(68)	6479(12)	5100(11)	5236(6)	109(8)
C(15)	2995(15)	6802(10)	88(7)	89(6)	C(69)	4067(12)	4305(10)	6251(6)	88(7)
C(16)	3782(14)	6735(9)	-102(6)	79(6)	C(70)	5998(12)	4342(9)	6139(6)	88(6)
C(17)	6236(14)	5286(9)	248(6)	104(8)	C(71)	5639(12)	5801(9)	6699(6)	65(5)
C(18)	6946(11)	6551(11)	502(6)	104(8)	C(72)	5633(12)	6042(9)	7113(6)	65(5)
C(19)	4525(17)	7956(11)	1489(8)	117(8)	C(73)	6182(14)	6527(10)	7198(7)	88(7)
C(20)	3717(14)	8064(11)	1217(8)	122(8)	C(74)	6720(16)	6777(11)	6914(8)	93(7)
C(21)	4109(16)	8134(10)	772(7)	114(8)	C(75)	6729(13)	6556(10)	6521(8)	92(7)
C(22)	5090(17)	7942(12)	808(8)	122(8)	C(76)	6187(12)	6061(9)	6406(6)	77(6)
C(23)	6816(12)	4952(11)	1381(6)	91(6)	C(77)	3499(12)	5035(9)	7157(6)	90(7)
C(24)	7033(15)	4880(12)	1831(7)	104(7)	C(78)	5127(16)	4327(8)	7326(6)	113(8)
C(25)	6281(15)	4544(13)	2012(8)	125(9)	C(79)	3974(17)	7024(10)	6888(7)	114(8)
C(26)	5675(16)	4412(11)	1647(9)	124(9)	C(80)	4370(20)	7532(13)	6656(8)	191(17)
C(27)	3200(13)	4940(11)	1069(6)	94(7)	C(81)	4640(20)	8020(11)	6935(7)	177(15)
C(28)	2967(16)	4886(12)	611(6)	105(7)	C(82)	4499(14)	7759(9)	7367(6)	97(7)
C(29)	3757(18)	4581(14)	423(8)	142(11)	C(83)	2570(20)	6160(20)	8135(9)	220(20)
C(30)	4364(17)	4462(10)	782(9)	121(9)	C(84)	1700(20)	6364(15)	8180(9)	163(12)
C(31)	5584(12)	6388(9)	1924(6)	64(5)	C(85)	1387(16)	6478(14)	7749(10)	154(11)
C(32)	5445(12)	6564(8)	2354(5)	62(5)	C(86)	2197(17)	6456(12)	7479(8)	120(8)
C(33)	6138(12)	6756(8)	2582(6)	70(5)	C(87)	7290(19)	5344(14)	7885(8)	132(10)
C(34)	6950(14)	6811(10)	2409(8)	92(7)	C(88)	7492(19)	4682(13)	7890(8)	126(10)
C(35)	7062(14)	6688(10)	2011(8)	85(7)	C(89)	7248(19)	4533(12)	8329(9)	129(9)
C(36)	6392(13)	6466(10)	1772(6)	77(6)	C(90)	6807(18)	5091(16)	8503(9)	166(13)

Ausgewählte Atomabstände von **32** in pm:

Si(1)-N(1)	168(2)	Si(9)-N(11)	176(2)	Si(8)-C(69)	186(2)	N(1)-C(1)	141(2)
Si(1)-N(2)	175(2)	Si(9)-N(12)	173(2)	Si(8)-C(70)	187(2)	N(2)-C(2)	144(2)
Si(2)-N(2)	174(2)	Si(1)-C(7)	191(2)	Si(9)-C(77)	184(2)	N(3)-C(11)	142(2)
Si(2)-N(3)	174(2)	Si(1)-C(8)	187(2)	Si(9)-C(78)	189(2)	N(4)-C(12)	140(2)
Si(3)-N(3)	176(2)	Si(2)-C(9)	187(2)	N(1)-Li(5) <sup>#1</sup>	210(3)	N(5)-C(31)	138(2)
Si(3)-N(4)	171(2)	Si(2)-C(10)	186(2)	N(1)-Li(6) <sup>#1</sup>	201(4)	N(6)-C(32)	143(2)
Si(4)-N(5)	172(2)	Si(3)-C(17)	186(2)	N(4)-Li(1)	195(3)	N(7)-C(41)	139(2)
Si(4)-N(6)	177(2)	Si(3)-C(18)	187(2)	N(4)-Li(2)	209(4)	N(8)-C(42)	140(2)
Si(5)-N(6)	173(2)	Si(4)-C(37)	185(2)	N(5)-Li(1)	209(4)	N(9)-C(61)	141(2)
Si(5)-N(7)	175(2)	Si(4)-C(38)	189(2)	N(5)-Li(2)	210(4)	N(10)-C(62)	144(2)
Si(6)-N(7)	176(2)	Si(5)-C(39)	188(2)	N(8)-Li(3)	201(3)	N(11)-C(71)	143(2)
Si(6)-N(8)	170(2)	Si(5)-C(40)	192(2)	N(8)-Li(4)	205(3)	N(12)-C(72)	139(2)
Si(7)-N(9)	171(2)	Si(6)-C(47)	188(2)	N(9)-Li(3)	230(4)	O(1)-Li(1)	184(3)
Si(7)-N(10)	177(2)	Si(6)-C(48)	186(2)	N(9)-Li(4)	196(3)	O(2)-Li(2)	196(3)
Si(8)-N(10)	173(2)	Si(7)-C(67)	187(2)	N(12)-Li(5)	207(4)	O(3)-Li(2)	202(4)
Si(8)-N(11)	174(2)	Si(7)-C(68)	184(2)	N(12)-Li(6)	201(4)	O(4)-Li(3)	189(3)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = x,y,z-1

Ausgewählte Atomabstände von **32** in pm (Fortsetzung):

O(5)-Li(3)	198(3)	O(8)-Li(5)	207(4)
O(6)-Li(4)	192(3)	O(9)-Li(6)	192(4)
O(7)-Li(5)	204(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **32** in °:

N(4)-Li(1)-N(5)	105(2)	O(5)-Li(3)-N(9)	119(2)	N(7)-Si(5)-C(39)	109(1)
N(4)-Li(2)-N(5)	100(2)	O(6)-Li(4)-N(8)	128(2)	N(7)-Si(5)-C(40)	110(1)
N(8)-Li(3)-N(9)	96(2)	O(6)-Li(4)-N(9)	125(2)	N(7)-Si(6)-C(47)	111(1)
N(9)-Li(4)-N(8)	106(2)	O(7)-Li(5)-N(1) <sup>#2</sup>	124(2)	N(7)-Si(6)-C(48)	114(1)
N(12)-Li(5)-N(1) <sup>#2</sup>	102(2)	O(7)-Li(5)-N(12)	104(2)	N(8)-Si(6)-C(47)	113(1)
N(1) <sup>#2</sup> -Li(6)-N(12)	107(2)	O(8)-Li(5)-N(1) <sup>#2</sup>	104(2)	N(8)-Si(6)-C(48)	113(1)
Li(6) <sup>#1</sup> -N(1)-Li(5) <sup>#1</sup>	75(2)	O(8)-Li(5)-N(12)	130(2)	N(9)-Si(7)-C(67)	116(1)
Li(1)-N(4)-Li(2)	79(2)	O(9)-Li(6)-N(1) <sup>#2</sup>	129(2)	N(9)-Si(7)-C(68)	112(1)
Li(1)-N(5)-Li(2)	76(2)	O(9)-Li(6)-N(12)	124(2)	N(10)-Si(7)-C(67)	110(1)
Li(3)-N(8)-Li(4)	81(2)	O(2)-Li(2)-O(3)	92(2)	N(10)-Si(7)-C(68)	113(1)
Li(4)-N(9)-Li(3)	77(2)	O(4)-Li(3)-O(5)	100(2)	N(10)-Si(8)-C(69)	110(1)
Li(6)-N(12)-Li(5)	76(2)	O(7)-Li(5)-O(8)	96(2)	N(10)-Si(8)-C(70)	108(1)
Si(1)-N(1)-Li(5) <sup>#1</sup>	128(2)	Si(2)-N(2)-Si(1)	128(1)	N(11)-Si(8)-C(69)	108(1)
Si(1)-N(1)-Li(6) <sup>#1</sup>	124(2)	Si(2)-N(3)-Si(3)	129(1)	N(11)-Si(8)-C(70)	110(1)
Si(3)-N(4)-Li(1)	129(2)	Si(5)-N(6)-Si(4)	130(2)	N(11)-Si(9)-C(77)	113(1)
Si(3)-N(4)-Li(2)	125(2)	Si(5)-N(7)-Si(6)	127(1)	N(11)-Si(9)-C(78)	110(1)
Si(4)-N(5)-Li(1)	136(2)	Si(8)-N(10)-Si(7)	128(1)	N(12)-Si(9)-C(77)	114(1)
Si(4)-N(5)-Li(2)	123(2)	Si(8)-N(11)-Si(9)	128(1)	N(12)-Si(9)-C(78)	116(1)
Si(6)-N(8)-Li(3)	124(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	98(1)	C(8)-Si(1)-C(7)	107(1)
Si(6)-N(8)-Li(4)	127(2)	N(3)-Si(2)-N(2)	115(1)	C(10)-Si(2)-C(9)	111(1)
Si(7)-N(9)-Li(3)	125(2)	N(4)-Si(3)-N(3)	97(1)	C(17)-Si(3)-C(18)	109(2)
Si(7)-N(9)-Li(4)	124(2)	N(5)-Si(4)-N(6)	97(1)	C(37)-Si(4)-C(38)	108(1)
Si(9)-N(12)-Li(5)	119(2)	N(6)-Si(5)-N(7)	114(1)	C(39)-Si(5)-C(40)	111(1)
Si(9)-N(12)-Li(6)	126(2)	N(8)-Si(6)-N(7)	97(1)	C(48)-Si(6)-C(47)	108(1)
C(1)-N(1)-Li(5) <sup>#1</sup>	123(2)	N(9)-Si(7)-N(10)	97(1)	C(68)-Si(7)-C(67)	108(2)
C(1)-N(1)-Li(6) <sup>#1</sup>	83(2)	N(10)-Si(8)-N(11)	112(1)	C(69)-Si(8)-C(70)	109(1)
C(12)-N(4)-Li(1)	96(2)	N(12)-Si(9)-N(11)	97(1)	C(77)-Si(9)-C(78)	107(2)
C(12)-N(4)-Li(2)	117(2)	N(1)-Si(1)-C(7)	114(1)	C(1)-N(1)-Si(1)	108(2)
C(31)-N(5)-Li(1)	93(2)	N(1)-Si(1)-C(8)	113(1)	C(2)-N(2)-Si(1)	107(2)
C(31)-N(5)-Li(2)	118(2)	N(2)-Si(1)-C(7)	112(1)	C(2)-N(2)-Si(2)	123(2)
C(42)-N(8)-Li(3)	128(2)	N(2)-Si(1)-C(8)	113(1)	C(11)-N(3)-Si(2)	123(2)
C(42)-N(8)-Li(4)	80(2)	N(2)-Si(2)-C(9)	109(1)	C(11)-N(3)-Si(3)	106(2)
C(61)-N(9)-Li(3)	112(2)	N(2)-Si(2)-C(10)	107(1)	C(12)-N(4)-Si(3)	106(2)
C(61)-N(9)-Li(4)	111(2)	N(3)-Si(2)-C(9)	107(1)	C(31)-N(5)-Si(4)	108(2)
C(72)-N(12)-Li(5)	116(2)	N(3)-Si(2)-C(10)	107(1)	C(32)-N(6)-Si(4)	105(2)
C(72)-N(12)-Li(6)	111(2)	N(3)-Si(3)-C(17)	111(1)	C(32)-N(6)-Si(5)	124(2)
O(1)-Li(1)-N(4)	129(2)	N(3)-Si(3)-C(18)	115(1)	C(41)-N(7)-Si(5)	125(2)
O(1)-Li(1)-N(5)	125(2)	N(4)-Si(3)-C(17)	112(1)	C(41)-N(7)-Si(6)	107(2)
O(2)-Li(2)-N(4)	122(2)	N(4)-Si(3)-C(18)	113(1)	C(42)-N(8)-Si(6)	106(2)
O(2)-Li(2)-N(5)	112(2)	N(5)-Si(4)-C(37)	115(1)	C(61)-N(9)-Si(7)	107(2)
O(3)-Li(2)-N(4)	111(2)	N(5)-Si(4)-C(38)	113(1)	C(62)-N(10)-Si(7)	105(2)
O(3)-Li(2)-N(5)	122(2)	N(6)-Si(4)-C(37)	114(1)	C(62)-N(10)-Si(8)	126(2)
O(4)-Li(3)-N(8)	134(2)	N(6)-Si(4)-C(38)	110(1)	C(71)-N(11)-Si(8)	124(2)
O(4)-Li(3)-N(9)	102(2)	N(6)-Si(5)-C(39)	108(1)	C(71)-N(11)-Si(9)	107(2)
O(5)-Li(3)-N(8)	109(2)	N(6)-Si(5)-C(40)	106(1)	C(72)-N(12)-Si(9)	106(2)

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = x,y,z-1; <sup>#2</sup> = x,y,z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Li<sub>12</sub>{THF}<sub>11</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·½THF·Hep (**33a**)

Identifikationscode	i2t1567	Kristallografische Dichte $\rho$	1.110 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>78</sub> H <sub>132</sub> Li <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>15.5</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.195 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1697.75 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.345 × 0.116 × 0.084 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	1.91 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	C2/c	Gemessene Reflexe	57263

Zellmetrik	<i>a</i>	4795.9(4) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	17791
	<i>b</i>	1514.23(8) pm	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4064
	<i>c</i>	2967.8(2) pm	$R_{\text{int}}$	0.2264
			verwendete Daten / Restraints / Parameter	17791 / 264 / 1089
	$\beta$	109.433(7)°	GooF ( $F^2$ )	0.651
			$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0640
Zellvolumen		20.33(1) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.1643
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8		Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.253; -0.274 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Das nicht koordinierende THF-Molekül befindet sich auf einem Symmetrieelement und gehört nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit. Das *n*-Heptanmolekül ist fehlgeordnet und wurde mit dem Squeeze-Verfahren maskiert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>) von **33a**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
S(1)	3577(1)	1506(1)	2957(1)	71(1)	C(13)	2618(1)	-259(3)	3426(2)	76(2)
S(2)	3319(1)	1552(1)	5019(1)	78(1)	C(14)	3158(1)	-1426(3)	3684(2)	82(2)
S(3)	3670(1)	3505(1)	5272(1)	68(1)	C(15)	3978(1)	5039(3)	5304(2)	53(2)
S(4)	3783(1)	3619(1)	3149(1)	65(1)	C(16)	3843(1)	4475(3)	5554(2)	55(2)
Si(1)	3029(1)	-241(1)	3664(1)	63(1)	C(17)	3866(1)	4677(4)	6019(2)	73(2)
Si(2)	4107(1)	5471(1)	4500(1)	58(1)	C(18)	3999(1)	5437(4)	6251(2)	72(2)
Si(3)	3104(1)	3489(1)	3771(1)	60(1)	C(19)	4131(1)	5997(4)	6019(2)	77(2)
Si(4)	4064(1)	1799(1)	4473(1)	61(1)	C(20)	4118(1)	5799(3)	5543(2)	67(2)
Li(1)	3118(2)	1705(6)	3197(4)	76(3)	C(21)	4081(1)	5127(3)	3571(2)	55(2)
Li(2)	3622(2)	584(6)	3668(3)	71(3)	C(22)	3985(1)	4600(3)	3151(2)	62(2)
Li(3)	3207(3)	1595(6)	4164(4)	96(4)	C(23)	4039(1)	4865(4)	2744(2)	78(2)
Li(4)	3587(2)	588(6)	4612(4)	77(3)	C(24)	4198(2)	5646(4)	2731(2)	81(2)
Li(5)	3591(3)	2411(6)	3817(4)	92(4)	C(25)	4291(1)	6139(4)	3129(2)	73(2)
Li(6)	4107(2)	3493(5)	5019(3)	66(3)	C(26)	4240(1)	5909(4)	3542(2)	72(2)
Li(7)	3480(2)	4597(5)	4602(3)	66(3)	C(27)	3932(1)	6599(3)	4409(2)	74(2)
Li(8)	4171(2)	3513(5)	3932(4)	75(3)	C(28)	4514(1)	5631(3)	4774(2)	75(2)
Li(9)	3542(2)	4715(6)	3532(4)	69(3)	C(29)	2881(1)	3914(3)	3162(2)	87(2)
Li(10)	3794(2)	3959(5)	4270(3)	63(3)	C(30)	2864(1)	3568(3)	4161(2)	86(2)
Li(11)	3759(3)	2556(6)	2525(4)	84(4)	C(31)	4347(1)	1414(3)	4211(2)	87(2)
Li(12)	3423(2)	2573(6)	5661(4)	73(3)	C(32)	4209(1)	1540(4)	5126(2)	88(2)
O(1)	3193(1)	2469(2)	3733(1)	57(1)	C(33)	2508(2)	1585(6)	2513(3)	128(3)
O(2)	3392(1)	4109(2)	3985(1)	51(1)	C(34)	2378(2)	1531(5)	2000(3)	132(3)
O(3)	3750(1)	1301(2)	4226(1)	57(1)	C(35)	2602(2)	1831(6)	1805(3)	127(3)
O(4)	4020(1)	2863(2)	4382(1)	57(1)	C(36)	2822(2)	2336(4)	2198(3)	88(2)
O(5)	2792(1)	1999(2)	2629(1)	78(1)	C(37)	4057(2)	-923(4)	4066(3)	104(3)
O(6)	3871(1)	-444(3)	3680(2)	83(1)	C(38)	4308(2)	-1255(5)	3897(3)	123(3)
O(7)	3798(1)	-335(3)	5097(2)	83(1)	C(39)	4162(2)	-1309(7)	3378(4)	161(4)
O(8)	3535(1)	3027(3)	1878(1)	103(2)	C(40)	3889(2)	-821(5)	3251(3)	121(3)
O(9)	4100(1)	2085(2)	2391(1)	88(1)	C(41)	3868(2)	-141(4)	5600(2)	98(2)
O(10)	3086(1)	3073(3)	5811(2)	87(1)	C(42)	3817(2)	-966(5)	5834(3)	145(4)
O(11)	3679(1)	2204(3)	6294(2)	114(2)	C(43)	3694(2)	-1574(5)	5476(3)	162(4)
O(12)	4506(1)	3508(2)	5453(2)	79(1)	C(44)	3723(2)	-1243(4)	5024(2)	99(2)
O(13)	4566(1)	3409(3)	3896(2)	81(1)	C(45)	3320(2)	3731(4)	1746(3)	96(2)
O(14)	3270(1)	5616(3)	4656(2)	94(2)	C(46)	3105(2)	3500(5)	1275(3)	127(3)
O(15)	3358(1)	5673(2)	3097(1)	70(1)	C(47)	3176(2)	2581(5)	1183(3)	139(4)
O(16)	4970(6)	4100(6)	2483(17)	143(4)	C(48)	3474(2)	2497(5)	1445(3)	134(4)
N(1)	3182(1)	373(2)	3325(2)	58(1)	C(49)	4269(2)	2530(4)	2149(3)	114(3)
N(2)	3152(1)	259(2)	4214(2)	59(1)	C(50)	4500(2)	1930(5)	2124(3)	153(3)
N(3)	3963(1)	4827(2)	4845(2)	55(1)	C(51)	4475(2)	1147(6)	2381(4)	194(4)
N(4)	4016(1)	4867(2)	3974(2)	57(1)	C(52)	4210(2)	1218(4)	2506(3)	110(3)
C(1)	3165(1)	164(3)	2865(2)	62(2)	C(53)	2823(2)	2680(5)	5773(4)	163(4)
C(2)	3347(1)	638(3)	2640(2)	66(2)	C(54)	2599(2)	3371(6)	5715(4)	188(5)
C(3)	3339(2)	434(4)	2170(2)	82(2)	C(55)	2731(2)	4133(5)	5589(4)	182(5)
C(4)	3154(2)	-224(5)	1909(2)	94(2)	C(56)	3023(2)	3996(4)	5739(3)	123(3)
C(5)	2982(2)	-669(4)	2113(3)	89(2)	C(57)	3991(2)	2094(8)	6417(4)	214(5)
C(6)	2986(1)	-518(4)	2577(3)	83(2)	C(58)	4099(3)	1622(11)	6841(4)	320(7)
C(7)	3054(1)	19(3)	4591(2)	63(2)	C(59)	3870(3)	1628(10)	7025(4)	300(7)
C(8)	3122(1)	554(3)	5001(2)	63(2)	C(60)	3617(2)	2022(8)	6691(3)	230(5)
C(9)	3038(1)	329(4)	5388(2)	79(2)	C(61)	4777(2)	3304(5)	5372(3)	106(2)
C(10)	2886(2)	-453(4)	5394(2)	80(2)	C(62)	4975(2)	2840(5)	5813(4)	131(3)
C(11)	2813(1)	-988(4)	5003(3)	77(2)	C(63)	4878(2)	3260(7)	6175(4)	192(5)
C(12)	2899(1)	-777(3)	4616(2)	73(2)	C(64)	4587(2)	3627(5)	5958(3)	134(3)



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **33a**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(65)	4585(2)	3038(5)	3458(2)	111(2)	C(73)	3449(1)	6566(4)	3143(2)	81(2)
C(66)	4881(2)	3164(6)	3469(3)	164(4)	C(74)	3360(2)	6975(4)	2669(3)	124(3)
C(67)	5005(2)	3839(6)	3822(3)	199(5)	C(75)	3308(2)	6240(5)	2335(2)	120(3)
C(68)	4806(2)	3959(5)	4080(3)	123(3)	C(76)	3250(2)	5452(4)	2597(2)	90(2)
C(69)	3264(2)	6044(4)	5081(2)	100(2)	C(77)	5247(4)	4519(10)	2769(9)	117(6)
C(70)	2994(2)	6507(6)	4971(3)	176(5)	C(78)	5185(5)	5488(9)	2794(7)	130(6)
C(71)	2851(2)	6491(5)	4444(3)	114(3)	C(79)	4886(5)	5688(9)	2487(10)	161(10)
C(72)	3063(2)	6062(5)	4267(3)	112(3)	C(80)	4755(6)	4794(12)	2294(12)	194(11)

Ausgewählte Atomabstände von **33a** in pm:

S(1)-Li(1)	255(2)	N(3)-Li(7)	221(2)	O(4)-Li(10)	195.0(9)	Si(2)-N(3)	171.6(4)
S(1)-Li(2)	248.0(9)	N(3)-Li(10)	209(1)	O(5)-Li(1)	193(2)	Si(2)-N(4)	173.5(4)
S(1)-Li(5)	288(2)	N(4)-Li(8)	219.9(9)	O(6)-Li(2)	195(2)	Si(3)-O(1)	161.7(3)
S(1)-Li(11)	238(1)	N(4)-Li(9)	222(2)	O(7)-Li(4)	202(2)	Si(3)-O(2)	161.5(3)
S(2)-Li(3)	241(2)	N(4)-Li(10)	210.2(9)	O(8)-Li(11)	200(2)	Si(4)-O(3)	162.4(4)
S(2)-Li(4)	250(1)	O(1)-Li(1)	190(1)	O(10)-Li(12)	196(1)	Si(4)-O(4)	163.5(3)
S(2)-Li(12)	238(1)	O(1)-Li(3)	183(1)	O(12)-Li(6)	192(2)	Si(1)-C(13)	185.8(6)
S(3)-Li(6)	245(1)	O(1)-Li(5)	184(2)	O(14)-Li(7)	187.8(9)	Si(1)-C(14)	189.3(5)
S(3)-Li(7)	251.1(9)	O(2)-Li(7)	189(1)	O(15)-Li(9)	195(1)	Si(2)-C(27)	188.3(5)
S(3)-Li(12)	237.6(9)	O(2)-Li(9)	195(1)	Li(11)-O(9)	194(2)	Si(2)-C(28)	186.5(6)
S(4)-Li(8)	245(2)	O(2)-Li(10)	184(2)	Li(12)-O(11)	195(2)	Si(3)-C(29)	188.0(5)
S(4)-Li(9)	250.3(9)	O(3)-Li(2)	190.1(9)	Li(8)-O(13)	194(1)	Si(3)-C(30)	188.7(5)
S(4)-Li(11)	242.6(9)	O(3)-Li(3)	259(2)	S(1)-C(2)	177.3(6)	Si(4)-C(31)	186.8(5)
N(1)-Li(1)	206(1)	O(3)-Li(4)	192(9)	S(2)-C(8)	177.4(5)	Si(4)-C(32)	186.9(5)
N(1)-Li(2)	204(2)	O(3)-Li(5)	207(1)	S(3)-C(16)	175.9(5)	N(1)-C(1)	137.8(6)
N(2)-Li(3)	205(1)	O(4)-Li(5)	228(2)	S(4)-C(22)	177.1(5)	N(2)-C(7)	139.7(6)
N(2)-Li(4)	209(2)	O(4)-Li(6)	204(1)	Si(1)-N(1)	170.4(4)	N(3)-C(15)	137.6(6)
N(3)-Li(6)	214.2(9)	O(4)-Li(8)	197.9(9)	Si(1)-N(2)	171.7(4)	N(4)-C(21)	139.1(6)

Ausgewählte Bindungswinkel von **33a** in °:

Li(2)-S(1)-Li(1)	70.5(3)	Li(5)-O(3)-Li(3)	69.7(4)	C(1)-N(1)-Li(1)	95.0(4)
Li(2)-S(1)-Li(5)	62.8(3)	Li(6)-O(4)-Li(5)	132.7(4)	C(1)-N(1)-Li(2)	103.8(4)
Li(1)-S(1)-Li(5)	57.5(3)	Li(8)-O(4)-Li(6)	112.7(4)	C(7)-N(2)-Li(3)	113.6(4)
Li(11)-S(1)-Li(2)	152.9(4)	Li(8)-O(4)-Li(5)	95.5(5)	C(7)-N(2)-Li(4)	98.6(4)
Li(11)-S(1)-Li(1)	125.2(3)	Li(10)-O(4)-Li(6)	71.9(4)	C(15)-N(3)-Li(6)	94.3(4)
Li(11)-S(1)-Li(5)	104.7(3)	Li(10)-O(4)-Li(8)	76.7(4)	C(15)-N(3)-Li(7)	93.8(4)
Li(12)-S(2)-Li(4)	139.7(4)	Li(10)-O(4)-Li(5)	79.4(4)	C(15)-N(3)-Li(10)	146.3(4)
Li(12)-S(2)-Li(3)	137.8(3)	Li(2)-N(1)-Li(1)	90.3(4)	C(21)-N(4)-Li(8)	92.1(4)
Li(3)-S(2)-Li(4)	58.7(4)	Li(3)-N(2)-Li(4)	71.2(5)	C(21)-N(4)-Li(9)	90.0(4)
Li(6)-S(3)-Li(7)	83.3(3)	Li(6)-N(3)-Li(7)	98.6(4)	C(21)-N(4)-Li(10)	146.5(4)
Li(12)-S(3)-Li(6)	139.5(3)	Li(10)-N(3)-Li(6)	67.1(4)	N(1)-Si(1)-N(2)	103.9(2)
Li(12)-S(3)-Li(7)	132.0(4)	Li(10)-N(3)-Li(7)	63.6(4)	N(3)-Si(2)-N(4)	101.9(2)
Li(8)-S(4)-Li(9)	86.1(3)	Li(8)-N(4)-Li(9)	99.7(4)	O(2)-Si(3)-O(1)	111.8(2)
Li(11)-S(4)-Li(8)	120.5(3)	Li(10)-N(4)-Li(8)	69.0(4)	O(3)-Si(4)-O(4)	109.5(2)
Li(11)-S(4)-Li(9)	151.0(4)	Li(10)-N(4)-Li(9)	67.6(4)	C(13)-Si(1)-C(14)	107.1(2)
C(2)-S(1)-Li(1)	78.0(3)	Si(1)-N(1)-Li(1)	125.3(4)	C(28)-Si(2)-C(27)	107.3(2)
C(2)-S(1)-Li(2)	84.1(3)	Si(1)-N(1)-Li(2)	111.6(3)	C(29)-Si(3)-C(30)	107.4(3)
C(2)-S(1)-Li(5)	130.6(3)	Si(1)-N(2)-Li(3)	112.2(4)	C(31)-Si(4)-C(32)	107.0(3)
C(2)-S(1)-Li(11)	119.0(3)	Si(1)-N(2)-Li(4)	127.3(4)	C(1)-N(1)-Si(1)	124.4(4)
C(8)-S(2)-Li(3)	93.6(3)	Si(2)-N(3)-Li(6)	121.2(3)	C(7)-N(2)-Si(1)	123.0(4)
C(8)-S(2)-Li(4)	81.0(3)	Si(2)-N(3)-Li(7)	118.7(3)	C(15)-N(3)-Si(2)	123.9(4)
C(8)-S(2)-Li(12)	123.0(3)	Si(2)-N(3)-Li(10)	89.7(3)	C(21)-N(4)-Si(2)	124.4(3)
C(16)-S(3)-Li(6)	80.5(3)	Si(2)-N(4)-Li(8)	123.7(4)	N(1)-Si(1)-C(14)	109.6(2)
C(16)-S(3)-Li(7)	79.4(3)	Si(2)-N(4)-Li(9)	119.1(3)	N(1)-Si(1)-C(13)	113.2(3)
C(16)-S(3)-Li(12)	119.9(3)	Si(2)-N(4)-Li(10)	88.9(3)	N(2)-Si(1)-C(14)	112.5(2)
C(22)-S(4)-Li(8)	79.1(3)	Si(3)-O(1)-Li(1)	131.2(4)	N(2)-Si(1)-C(13)	110.7(2)
C(22)-S(4)-Li(9)	77.0(3)	Si(3)-O(1)-Li(3)	126.4(4)	N(3)-Si(2)-C(28)	112.6(2)
C(22)-S(4)-Li(11)	116.5(3)	Si(3)-O(1)-Li(5)	108.7(3)	N(3)-Si(2)-C(27)	110.6(2)
Li(3)-O(1)-Li(1)	95.6(4)	Si(3)-O(2)-Li(7)	119.7(3)	N(4)-Si(2)-C(28)	112.0(2)
Li(3)-O(1)-Li(5)	94.4(5)	Si(3)-O(2)-Li(9)	117.8(4)	N(4)-Si(2)-C(27)	112.4(2)
Li(5)-O(1)-Li(1)	89.0(5)	Si(3)-O(2)-Li(10)	137.3(3)	O(1)-Si(3)-C(29)	109.8(2)
Li(7)-O(2)-Li(9)	118.0(4)	Si(4)-O(3)-Li(2)	129.8(4)	O(1)-Si(3)-C(30)	109.3(2)
Li(10)-O(2)-Li(7)	74.9(4)	Si(4)-O(3)-Li(3)	135.3(3)	O(2)-Si(3)-C(29)	108.5(2)
Li(10)-O(2)-Li(9)	78.8(4)	Si(4)-O(3)-Li(4)	119.4(4)	O(2)-Si(3)-C(30)	109.8(2)
Li(2)-O(3)-Li(4)	97.0(4)	Si(4)-O(3)-Li(5)	89.6(3)	O(4)-Si(4)-C(32)	111.3(2)
Li(2)-O(3)-Li(3)	90.7(4)	Si(4)-O(4)-Li(5)	82.0(3)	O(4)-Si(4)-C(31)	108.0(2)
Li(2)-O(3)-Li(5)	90.3(4)	Si(4)-O(4)-Li(6)	109.4(3)	O(3)-Si(4)-C(32)	110.0(2)
Li(4)-O(3)-Li(3)	62.6(4)	Si(4)-O(4)-Li(8)	123.2(3)	O(3)-Si(4)-C(31)	111.0(2)
Li(4)-O(3)-Li(5)	131.7(5)	Si(4)-O(4)-Li(10)	154.1(3)		

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{ZrCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\text{Py})_3]$ (**36**)

Identifikationscode	i2t1707	Kristallografische Dichte $\rho$	1.579 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> SZr	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.854 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	522.59 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.558 × 0.048 × 0.035 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	2.50 - 25.00°
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.7535; 0.9658
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	Gemessene Reflexe	13886
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	2054
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1438
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0941
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	2054 / 0 / 154
		GooF ( $F^2$ )	0.651
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0296
Zellvolumen	2.19794(19) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.0688
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.503; -0.399 e.Å <sup>-3</sup>

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **36**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Zr	6511(1)	2500	5247(1)	38(1)	C(5)	5867(3)	2500	1415(3)	68(1)
Cl	6579(1)	5170(1)	5417(1)	51(1)	C(6)	6546(3)	2500	1981(3)	57(1)
S	7258(1)	2500	3709(1)	47(1)	C(7)	4877(2)	3720(4)	6316(2)	71(1)
N(1)	5588(2)	2500	4242(2)	45(1)	C(8)	4191(2)	3757(4)	6866(2)	71(1)
N(2)	5237(2)	2500	6054(2)	43(1)	C(9)	3853(3)	2500	7148(3)	52(1)
N(3)	6754(2)	2500	6969(2)	38(1)	C(10)	6813(2)	3735(3)	7448(2)	48(1)
N(4)	8007(2)	2500	5498(2)	42(1)	C(11)	6940(2)	3768(4)	8384(2)	53(1)
C(1)	6440(3)	2500	2930(2)	47(1)	C(12)	7015(3)	2500	8856(3)	52(1)
C(2)	5641(3)	2500	3299(2)	46(1)	C(13)	8437(2)	3729(4)	5560(2)	54(1)
C(3)	4968(3)	2500	2714(2)	55(1)	C(14)	9268(2)	3774(4)	5690(2)	66(1)
C(4)	5083(3)	2500	1777(3)	65(1)	C(15)	9698(3)	2500	5761(3)	66(2)

### Ausgewählte Atomabstände von **36** in pm:

Zr-Cl	248.1(1)	Zr-N(2)	238.5(3)	S-C(1)	175.1(4)	N(3)-C(10)	134.2(3)
Zr-S	255.7(1)	Zr-N(3)	255.0(3)	N(1)-C(2)	138.2(4)	N(4)-C(13)	133.7(3)
Zr-N(1)	210.1(3)	Zr-N(4)	246.2(3)	N(2)-C(7)	132.7(4)		

### Ausgewählte Bindungswinkel von **36** in °:

Cl <sup>#1</sup> -Zr-Cl	167.4(1)	N(1)-Zr-N(4)	144.2(2)	N(4)-Zr-Cl <sup>#1</sup>	86.6(1)
Cl <sup>#1</sup> -Zr-S	93.8(1)	N(2)-Zr-Cl <sup>#1</sup>	89.39(1)	N(4)-Zr-Cl	86.6(1)
Cl-Zr-N(3)	83.9(1)	N(2)-Zr-Cl	89.39(1)	N(4)-Zr-S	70.2(1)
N(1)-Zr-Cl	95.9(1)	N(2)-Zr-S	148.0(1)	N(4)-Zr-N(3)	72.5(1)
N(1)-Zr-S	74.0(1)	N(2)-Zr-N(3)	69.3(1)	C(1)-S-Zr	102.2(2)
N(1)-Zr-N(2)	74.1(2)	N(2)-Zr-N(4)	141.8(1)	C(2)-N(1)-Zr	130.8(3)
N(1)-Zr-N(3)	143.3(2)	N(3)-Zr-S	142.7(1)		

Symmetriepoperator: <sup>#1</sup> = x,-y+1/2,z

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

### [ZrCl<sub>2</sub>(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)(Py)<sub>3</sub>]·Py (36a)

Identifikationscode	ipds5038_tw	Kristallografische Dichte $\rho$	1.468 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> SZr	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.701 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	601.69 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.303 × 0.135 × 0.105 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\Theta$ -Intervall	1.57 - 25.02°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.8430; 0.9409
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	9507
Zellmetrik	<i>a</i> 999.99(5) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	9507
	<i>b</i> 1701.19(9) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	7493
	<i>c</i> 1638.95(9) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	Gemischt (0.0449)
	$\alpha$ 102.358(4)°	verwendete Daten / Restraints / Parameter	9507 / 178 / 632
	$\beta$ 90.146(4)°	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.046
	$\gamma$ 91.531(4)°	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0433
Zellvolumen	2.7225(3) nm <sup>3</sup>	w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1161
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	4	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1.084; -0.598 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Es handelt sich um einen Verwachsungszwilling mit zwei Domänen. Die Integration wurde über beide Domänen durchgeführt. Der angegebene *R*<sub>int</sub> bezieht sich auf die Domäne 1.

#### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von 36a:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Zr(1)	6240(1)	7897(1)	4650(1)	33(1)	C(18)	5076(6)	6134(3)	6356(3)	65(1)
Zr(2)	9065(1)	8014(1)	9644(1)	34(1)	C(19)	5807(6)	5463(4)	6083(4)	75(2)
S(1)	3999(1)	7146(1)	4241(1)	42(1)	C(20)	6620(6)	5436(3)	5406(4)	73(2)
S(2)	11233(1)	7263(1)	9253(1)	42(1)	C(21)	6699(5)	6094(3)	5039(3)	56(1)
Cl(1)	5615(1)	8748(1)	6011(1)	47(1)	C(22)	12051(4)	7844(2)	8629(2)	39(1)
Cl(2)	7496(1)	7055(1)	3498(1)	41(1)	C(23)	11385(4)	8527(2)	8526(2)	40(1)
Cl(3)	9768(1)	8902(1)	10995(1)	46(1)	C(24)	11994(4)	9020(3)	8036(2)	45(1)
Cl(4)	7714(1)	7144(1)	8509(1)	42(1)	C(25)	13223(5)	8842(3)	7684(3)	55(1)
N(1)	5196(3)	8569(2)	3931(2)	40(1)	C(26)	13882(4)	8172(3)	7796(3)	52(1)
N(2)	7710(3)	9011(2)	4448(2)	38(1)	C(27)	13291(4)	7670(3)	8269(3)	47(1)
N(3)	8375(3)	7791(2)	5437(2)	39(1)	C(28)	7352(4)	9710(3)	9983(3)	47(1)
N(4)	5988(3)	6755(2)	5296(2)	42(1)	C(29)	6643(5)	10336(3)	9817(3)	65(1)
N(5)	10161(3)	8670(2)	8904(2)	40(1)	C(30)	6210(5)	10318(3)	9011(3)	65(1)
N(6)	7650(3)	9073(2)	9394(2)	38(1)	C(31)	6503(5)	9661(3)	8405(3)	55(1)
N(7)	6939(3)	7915(2)	10445(2)	39(1)	C(32)	7217(4)	9058(3)	8611(2)	46(1)
N(8)	9200(3)	6876(2)	10300(2)	42(1)	C(33)	6966(4)	7893(3)	11262(2)	48(1)
N(9)	11112(7)	5072(4)	6156(4)	111(2)	C(34)	5841(5)	7748(3)	11697(3)	53(1)
N(10)	6063(7)	5013(4)	8938(4)	115(2)	C(35)	4627(4)	7625(3)	11300(3)	51(1)
C(1)	3222(4)	7750(2)	3645(2)	39(1)	C(36)	4568(4)	7651(3)	10468(3)	48(1)
C(2)	3942(4)	8446(2)	3563(2)	38(1)	C(37)	5737(4)	7800(2)	10065(2)	40(1)
C(3)	3376(4)	8965(3)	3105(3)	46(1)	C(38)	8420(5)	6217(3)	10059(3)	56(1)
C(4)	2116(4)	8789(3)	2749(3)	51(1)	C(39)	8451(6)	5565(4)	10419(4)	79(2)
C(5)	1405(4)	8108(3)	2841(3)	52(1)	C(40)	9315(7)	5586(4)	11080(4)	80(2)
C(6)	1959(4)	7589(3)	3290(2)	46(1)	C(41)	10118(6)	6252(3)	11336(3)	67(1)
C(7)	8287(4)	8984(3)	3700(3)	49(1)	C(42)	10059(4)	6884(3)	10942(3)	51(1)
C(8)	8905(5)	9630(3)	3478(3)	58(1)	C(43)	11032(6)	5636(4)	6838(4)	86(2)
C(9)	8940(6)	10355(3)	4044(3)	69(1)	C(44)	10011(6)	5732(4)	7345(4)	78(2)
C(10)	8349(7)	10396(3)	4806(4)	79(2)	C(45)	8962(7)	5234(4)	7198(4)	88(2)
C(11)	7765(5)	9717(3)	4985(3)	56(1)	C(46)	8990(7)	4619(4)	6512(5)	99(2)
C(12)	9559(4)	7685(2)	5051(2)	42(1)	C(47)	10088(9)	4580(4)	6001(5)	107(2)
C(13)	10724(4)	7558(3)	5452(3)	47(1)	C(48)	5065(9)	5516(4)	9049(5)	108(2)
C(14)	10688(4)	7549(3)	6292(3)	51(1)	C(49)	3956(7)	5424(4)	8529(5)	96(2)
C(15)	9497(4)	7657(3)	6691(3)	53(1)	C(50)	3905(7)	4787(4)	7882(4)	86(2)
C(16)	8363(4)	7779(3)	6251(2)	48(1)	C(51)	4910(6)	4284(4)	7771(4)	78(2)
C(17)	5172(4)	6768(3)	5945(3)	51(1)	C(52)	5960(7)	4422(4)	8282(5)	88(2)

Ausgewählte Atomabstände von **36a** in pm:

Zr(1)-S(1)	256.4(1)	Zr(1)-N(4)	241.3(3)	N(2)-C(11)	132.8(5)	N(7)-C(37)	134.2(5)
Zr(2)-S(2)	255.9(1)	Zr(2)-N(5)	210.7(3)	N(3)-C(12)	134.1(5)	N(8)-C(38)	133.5(6)
Zr(1)-Cl(1)	247.7(1)	Zr(2)-N(6)	242.2(3)	N(3)-C(16)	133.9(5)	N(8)-C(42)	135.4(5)
Zr(1)-Cl(2)	247.9(1)	Zr(2)-N(7)	252.3(3)	N(4)-C(17)	133.9(5)	N(9)-C(43)	131.2(8)
Zr(2)-Cl(3)	248.7(1)	Zr(2)-N(8)	241.4(3)	N(4)-C(21)	133.7(6)	N(9)-C(47)	129.5(9)
Zr(2)-Cl(4)	248.5(1)	S(1)-C(1)	175.5(4)	N(5)-C(23)	137.7(5)	N(10)-C(48)	132.0(9)
Zr(1)-N(1)	210.2(3)	S(2)-C(22)	175.6(4)	N(6)-C(28)	132.9(5)	N(10)-C(52)	130.8(8)
Zr(1)-N(2)	244.6(3)	N(1)-C(2)	138.2(5)	N(6)-C(32)	134.8(5)		
Zr(1)-N(3)	252.3(3)	N(2)-C(7)	134.9(5)	N(7)-C(33)	134.7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **36a** in °:

Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	163.4(1)	N(2)-Zr(1)-Cl(1)	87.6(1)	N(1)-Zr(1)-N(4)	142.1(2)
Cl(4)-Zr(2)-Cl(3)	162.9(1)	N(2)-Zr(1)-Cl(2)	86.0(1)	N(2)-Zr(1)-N(3)	73.7(1)
Cl(1)-Zr(1)-S(1)	99.5(1)	N(4)-Zr(1)-Cl(1)	87.3(1)	N(4)-Zr(1)-N(2)	145.9(2)
Cl(2)-Zr(1)-S(1)	94.5(1)	N(4)-Zr(1)-Cl(2)	89.4(1)	N(4)-Zr(1)-N(3)	72.2(2)
Cl(3)-Zr(2)-S(2)	99.8(1)	N(6)-Zr(2)-Cl(3)	88.8(1)	N(5)-Zr(2)-N(6)	72.8(2)
Cl(4)-Zr(2)-S(2)	94.6(1)	N(6)-Zr(2)-Cl(4)	84.3(1)	N(5)-Zr(2)-N(7)	146.1(2)
Cl(1)-Zr(1)-N(3)	82.0(1)	N(8)-Zr(2)-Cl(3)	88.6(1)	N(5)-Zr(2)-N(8)	142.3(2)
Cl(2)-Zr(1)-N(3)	81.5(1)	N(8)-Zr(2)-Cl(4)	88.2(1)	N(6)-Zr(2)-N(7)	73.4(2)
Cl(3)-Zr(2)-N(7)	81.7(1)	N(2)-Zr(1)-S(1)	145.2(1)	N(8)-Zr(2)-N(6)	144.8(2)
Cl(4)-Zr(2)-N(7)	81.4(1)	N(3)-Zr(1)-S(1)	140.9(1)	N(8)-Zr(2)-N(7)	71.5(2)
N(1)-Zr(1)-Cl(1)	94.8(1)	N(4)-Zr(1)-S(1)	68.9(1)	C(1)-S(1)-Zr(1)	102.7(2)
N(1)-Zr(1)-Cl(2)	97.8(1)	N(6)-Zr(2)-S(2)	145.8(1)	C(2)-N(1)-Zr(1)	130.9(3)
N(5)-Zr(2)-Cl(3)	94.8(1)	N(7)-Zr(2)-S(2)	140.4(1)	C(22)-S(2)-Zr(2)	102.9(2)
N(5)-Zr(2)-Cl(4)	98.1(1)	N(8)-Zr(2)-S(2)	69.0(1)	C(23)-N(5)-Zr(2)	130.4(3)
N(1)-Zr(1)-S(1)	73.5(1)	N(1)-Zr(1)-N(2)	72.0(2)		
N(5)-Zr(2)-S(2)	73.5(1)	N(1)-Zr(1)-N(3)	145.6(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Li}_4(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})_2(\text{Py})_4]$  (**42**)

Identifikationscode	ipds4972	Kristallografische Dichte $\rho$	1.182 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>8</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.071 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	556.41 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.303 × 0.269 × 0.234 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\theta$ -Intervall	2.16 - 24.98°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	C2/c	Gemessene Reflexe	9568
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	2744
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2169
	<i>c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0378
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	2744 / 2 / 207
		GooF ( $F^2$ )	1.074
		$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0550
Zellvolumen	3.1272(4) nm <sup>3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0.1468
Moleküle pro Zelle Z	4	Max. ResteElektronendichtedifferenzen	0.456; -0.247 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **42**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Li(1)	5187(2)	7550(3)	2048(2)	41(1)	C(6)	6916(1)	7441(3)	5314(2)	54(1)
Li(2)	4302(2)	5385(3)	1986(2)	44(1)	C(7)	5775(2)	8011(3)	1179(2)	68(1)
N(1)	5948(1)	7427(2)	3519(1)	41(1)	C(8)	6053(2)	8579(5)	815(2)	93(1)
N(2)	5095(1)	5492(2)	3460(1)	43(1)	C(9)	6132(2)	9973(5)	860(2)	104(1)
N(3)	5559(1)	8737(2)	1559(1)	48(1)	C(10)	5918(2)	10799(4)	1229(2)	102(1)
N(4)	3696(1)	3577(2)	1571(1)	51(1)	C(11)	5624(2)	10109(3)	1583(2)	75(1)
C(1)	6227(1)	6976(2)	4405(1)	41(1)	C(12)	3172(2)	3263(3)	1616(2)	63(1)
C(2)	5770(1)	5943(2)	4374(1)	43(1)	C(13)	2799(2)	1998(3)	1334(2)	73(1)
C(3)	6030(2)	5468(3)	5250(2)	58(1)	C(14)	2956(2)	998(3)	976(2)	72(1)
C(4)	6722(2)	5955(3)	6140(2)	72(1)	C(15)	3494(2)	1284(3)	931(2)	68(1)
C(5)	7160(2)	6929(3)	6170(2)	70(1)	C(16)	3847(2)	2579(2)	1234(2)	59(1)

Ausgewählte Atomabstände von **42** in pm:

N(1)-Li(1) <sup>#1</sup>	210.1(4)	Li(1)-N(3)	201.5(4)	N(1)-C(1)	139.2(3)	N(4)-C(12)	133.6(3)
N(1)-Li(1)	204.2(4)	Li(2)-N(2)	204.2(4)	N(2)-C(2)	139.4(3)	N(4)-C(16)	132.7(3)
N(1)-Li(2) <sup>#1</sup>	207.0(4)	Li(2)-N(2) <sup>#1</sup>	211.0(4)	N(3)-C(7)	133.4(3)		
N(2)-Li(1) <sup>#1</sup>	208.5(4)	Li(2)-N(4)	202.6(4)	N(3)-C(11)	131.5(3)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+1/2

Ausgewählte Bindungswinkel von **42** in °:

Li(1)-N(1)-Li(1) <sup>#1</sup>	71.5(2)	N(2) <sup>#1</sup> -Li(1)-N(1) <sup>#1</sup>	79.7(2)	N(4)-Li(2)-N(2)	108.3(2)
Li(1)-N(1)-Li(2) <sup>#1</sup>	73.5(2)	N(3)-Li(1)-N(1) <sup>#1</sup>	127.3(2)	N(4)-Li(2)-N(2) <sup>#1</sup>	112.3(2)
Li(2) <sup>#1</sup> -N(1)-Li(1) <sup>#1</sup>	87.6(2)	N(3)-Li(1)-N(1)	114.4(2)	C(1)-N(1)-Li(1) <sup>#1</sup>	90.7(2)
Li(1) <sup>#1</sup> -N(2)-Li(2) <sup>#1</sup>	87.0(2)	N(3)-Li(1)-N(2) <sup>#1</sup>	114.6(2)	C(1)-N(1)-Li(1)	156.5(2)
Li(2)-N(2)-Li(1) <sup>#1</sup>	73.2(2)	N(1) <sup>#1</sup> -Li(2)-N(2) <sup>#1</sup>	79.8(2)	C(1)-N(1)-Li(2) <sup>#1</sup>	91.0(2)
Li(2)-N(2)-Li(2) <sup>#1</sup>	71.3(2)	N(2)-Li(2)-N(1) <sup>#1</sup>	106.9(2)	C(2)-N(2)-Li(1) <sup>#1</sup>	90.9(2)
N(1)-Li(1)-N(1) <sup>#1</sup>	108.2(2)	N(2)-Li(2)-N(2) <sup>#1</sup>	108.4(2)	C(2)-N(2)-Li(2) <sup>#1</sup>	90.2(2)
N(1)-Li(1)-N(2) <sup>#1</sup>	106.4(2)	N(4)-Li(2)-N(1) <sup>#1</sup>	136.1(2)	C(2)-N(2)-Li(2)	155.9(2)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,y,-z+1/2

**Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Sn<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**43**)**

Identifikationscode	i2t1601	Kristallografische Dichte $\rho$	1.726 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	1.899 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	842.34 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.267 × 0.240 × 0.143 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	2.20 - 25.00°
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.6022; 0.7991
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	Gemessene Reflexe	46902
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	11320
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	9158
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0477
$\beta$		verwendete Daten / Restraints / Parameter	11320 / 1 / 730
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.936
Zellvolumen	6.4832(3) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0227
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0434
Flack-Parameter	-0.006(9)	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.481; -0.467 e.Å <sup>-3</sup>

Anmerkung: Die Kristalle sind verzwillingt, das Zwillingsgesetz lautet (-1 0 0, 0 1 0, 0 0 -1).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **43**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Sn(1)	7060(1)	3389(1)	6051(1)	35(1)	N(3)	5897(3)	4324(3)	5924(1)	35(1)
Sn(2)	6532(1)	5926(1)	6154(1)	44(1)	N(4)	5386(3)	5552(4)	6460(1)	43(1)
Sn(3)	648(1)	6628(1)	3998(1)	37(1)	N(5)	3(3)	5017(3)	3806(1)	39(1)
Sn(4)	1177(1)	4083(1)	3927(1)	45(1)	N(6)	297(4)	6698(4)	3437(1)	42(1)
S(1)	8268(1)	3560(1)	5590(1)	55(1)	N(7)	1829(3)	5714(4)	4113(1)	40(1)
S(2)	6516(1)	1624(1)	6079(1)	49(1)	N(8)	2282(3)	4423(4)	3595(2)	49(1)
S(3)	6529(2)	6333(2)	5490(1)	75(1)	C(1)	7291(5)	5106(6)	7135(2)	62(2)
S(4)	6608(1)	7483(1)	6538(1)	63(1)	C(2)	9143(4)	4302(5)	6828(2)	56(2)
S(5)	-471(1)	6468(1)	4498(1)	55(1)	C(3)	8459(4)	5337(5)	6051(2)	42(2)
S(6)	1177(1)	8399(1)	3933(1)	51(1)	C(4)	8878(4)	6283(5)	6129(2)	54(2)
S(7)	1241(1)	3787(2)	4602(1)	73(1)	C(5)	9579(5)	6673(6)	5895(2)	65(2)
S(8)	1048(1)	2482(1)	3570(1)	65(1)	C(6)	9865(5)	6107(7)	5589(2)	72(2)
Si(1)	7886(1)	4413(1)	6739(1)	41(1)	C(7)	9477(4)	5163(6)	5508(2)	60(2)
Si(2)	4929(1)	4469(1)	6237(1)	39(1)	C(8)	8756(4)	4762(5)	5734(2)	44(2)
Si(3)	-262(1)	5536(1)	3348(1)	42(1)	C(9)	7231(4)	2268(6)	6778(2)	43(2)
Si(4)	2756(1)	5528(1)	3779(1)	43(1)	C(10)	7524(4)	2076(6)	7157(2)	54(2)
N(1)	7688(3)	4991(3)	6279(1)	36(1)	C(11)	7437(5)	1056(7)	7299(2)	73(2)
N(2)	7351(3)	3267(4)	6616(1)	41(1)	C(12)	7057(5)	287(7)	7086(3)	75(3)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **43** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(13)	6779(5)	489(5)	6719(2)	59(2)	C(35)	-1694(4)	4901(6)	4613(2)	64(2)
C(14)	6865(4)	1456(5)	6562(2)	43(2)	C(36)	-995(4)	5260(5)	4369(2)	50(2)
C(15)	4747(5)	3365(5)	6554(2)	56(2)	C(37)	376(4)	7651(5)	3255(2)	39(2)
C(16)	3881(4)	4773(6)	5959(2)	67(2)	C(38)	74(4)	7816(6)	2881(2)	53(2)
C(17)	5729(4)	4335(5)	5518(2)	47(2)	C(39)	137(5)	8791(6)	2712(2)	62(2)
C(18)	5312(5)	3520(6)	5340(2)	59(2)	C(40)	508(5)	9622(6)	2912(2)	62(2)
C(19)	5150(6)	3534(8)	4945(2)	93(3)	C(41)	817(5)	9479(5)	3277(2)	52(2)
C(20)	5432(7)	4381(11)	4732(3)	104(4)	C(42)	764(4)	8498(5)	3454(2)	43(2)
C(21)	5824(6)	5197(9)	4907(3)	90(3)	C(43)	3846(5)	5272(7)	4036(2)	81(3)
C(22)	5990(5)	5213(6)	5300(2)	64(2)	C(44)	2859(5)	6569(5)	3427(2)	70(2)
C(23)	5047(4)	6292(5)	6712(2)	42(2)	C(45)	2055(4)	5764(5)	4515(2)	47(2)
C(24)	4213(4)	6147(5)	6908(2)	46(2)	C(46)	2504(5)	6626(6)	4664(2)	60(2)
C(25)	3879(5)	6908(6)	7148(2)	56(2)	C(47)	2695(5)	6693(8)	5052(2)	79(3)
C(26)	4358(5)	7805(6)	7208(2)	52(2)	C(48)	2419(7)	5902(10)	5283(2)	96(3)
C(27)	5169(5)	7957(5)	7025(2)	49(2)	C(49)	1990(6)	5031(8)	5141(3)	82(3)
C(28)	5539(4)	7222(5)	6769(2)	45(2)	C(50)	1791(5)	4948(6)	4755(2)	59(2)
C(29)	272(5)	4807(5)	2951(2)	62(2)	C(51)	2584(4)	3645(5)	3336(2)	43(2)
C(30)	-1534(4)	5654(5)	3299(2)	60(2)	C(52)	3382(4)	3768(5)	3120(2)	50(2)
C(31)	-745(4)	4673(5)	4051(2)	44(2)	C(53)	3698(5)	3018(5)	2871(2)	55(2)
C(32)	-1188(4)	3730(5)	3982(2)	55(2)	C(54)	3185(5)	2117(6)	2840(2)	58(2)
C(33)	-1870(5)	3383(6)	4228(2)	73(2)	C(55)	2381(4)	1979(5)	3051(2)	51(2)
C(34)	-2120(5)	3963(7)	4539(2)	73(2)	C(56)	2073(4)	2741(5)	3293(2)	44(2)

Ausgewählte Atomabstände von **43** in pm:

Sn(1)-S(1)	238.4(2)	Sn(2)-N(4)	202.5(5)	Si(4)-N(7)	179.0(5)	S(4)-C(28)	177.2(7)
Sn(1)-S(2)	240.4(2)	Sn(3)-N(5)	237.1(5)	Si(4)-N(8)	170.3(5)	S(5)-C(36)	178.5(7)
Sn(2)-S(3)	238.3(2)	Sn(3)-N(6)	203.0(5)	Si(1)-C(1)	185.7(7)	S(6)-C(42)	178.1(7)
Sn(2)-S(4)	241.3(2)	Sn(3)-N(7)	210.7(5)	Si(1)-C(2)	184.3(6)	S(7)-C(50)	177.4(8)
Sn(3)-S(5)	238.8(2)	Sn(4)-N(5)	211.8(5)	Si(2)-C(15)	182.1(6)	S(8)-C(56)	179.8(7)
Sn(3)-S(6)	241.3(2)	Sn(4)-N(7)	238.9(5)	Si(2)-C(16)	183.7(6)	N(1)-C(3)	143.7(7)
Sn(4)-S(7)	239.4(2)	Sn(4)-N(8)	201.8(5)	Si(3)-C(29)	184.4(7)	N(2)-C(9)	141.5(7)
Sn(4)-S(8)	241.5(2)	Si(1)-N(1)	179.5(5)	Si(3)-C(30)	184.7(7)	N(3)-C(17)	144.0(8)
Sn(1)-N(1)	238.8(4)	Si(1)-N(2)	171.8(5)	Si(4)-C(43)	184.0(7)	N(4)-C(23)	138.6(7)
Sn(1)-N(2)	202.7(5)	Si(2)-N(3)	178.2(5)	Si(4)-C(44)	182.5(7)	N(5)-C(31)	144.7(7)
Sn(1)-N(3)	210.9(4)	Si(2)-N(4)	172.8(5)	S(1)-C(8)	177.1(7)	N(6)-C(37)	138.5(7)
Sn(2)-N(1)	210.0(4)	Si(3)-N(5)	177.5(5)	S(2)-C(14)	177.6(7)	N(7)-C(45)	144.4(8)
Sn(2)-N(3)	239.6(5)	Si(3)-N(6)	172.5(5)	S(3)-C(22)	176.7(9)	N(8)-C(51)	141.9(7)

Ausgewählte Bindungswinkel von **43** in °:

S(1)-Sn(1)-S(2)	110.6(1)	N(2)-Sn(1)-N(3)	114.5(2)	C(9)-N(2)-Sn(1)	115.7(4)
S(3)-Sn(2)-S(4)	111.1(1)	N(3)-Sn(1)-N(1)	83.1(2)	C(17)-N(3)-Sn(1)	110.3(3)
S(5)-Sn(3)-S(6)	111.3(1)	N(1)-Sn(2)-N(3)	83.1(2)	C(17)-N(3)-Sn(2)	112.8(4)
S(7)-Sn(4)-S(8)	112.1(1)	N(4)-Sn(2)-N(1)	113.7(2)	C(23)-N(4)-Sn(2)	117.3(4)
Sn(2)-N(1)-Sn(1)	97.2(2)	N(4)-Sn(2)-N(3)	70.2(2)	C(31)-N(5)-Sn(3)	113.0(4)
Sn(1)-N(3)-Sn(2)	96.7(2)	N(6)-Sn(3)-N(5)	70.5(2)	C(31)-N(5)-Sn(4)	107.6(3)
Sn(4)-N(5)-Sn(3)	97.2(2)	N(6)-Sn(3)-N(7)	114.3(2)	C(37)-N(6)-Sn(3)	117.5(4)
Sn(3)-N(7)-Sn(4)	97.0(2)	N(7)-Sn(3)-N(5)	83.2(2)	C(45)-N(7)-Sn(3)	110.0(3)
N(1)-Sn(1)-S(1)	82.5(2)	N(5)-Sn(4)-N(7)	82.6(2)	C(45)-N(7)-Sn(4)	113.1(4)
N(1)-Sn(1)-S(2)	157.8(2)	N(8)-Sn(4)-N(5)	113.1(2)	C(51)-N(8)-Sn(4)	117.2(4)
N(2)-Sn(1)-S(1)	121.1(2)	N(8)-Sn(4)-N(7)	69.9(2)	N(2)-Si(1)-N(1)	93.5(2)
N(2)-Sn(1)-S(2)	87.5(2)	C(8)-S(1)-Sn(1)	100.2(2)	N(4)-Si(2)-N(3)	93.7(2)
N(3)-Sn(1)-S(1)	112.6(2)	C(14)-S(2)-Sn(1)	93.5(2)	N(6)-Si(3)-N(5)	93.7(2)
N(3)-Sn(1)-S(2)	106.8(2)	C(22)-S(3)-Sn(2)	100.8(2)	N(8)-Si(4)-N(7)	93.4(2)
N(3)-Sn(2)-S(3)	82.0(2)	C(28)-S(4)-Sn(2)	93.3(2)	N(1)-Si(1)-C(1)	113.4(3)
N(1)-Sn(2)-S(3)	109.2(2)	C(36)-S(5)-Sn(3)	100.1(2)	N(1)-Si(1)-C(2)	109.8(3)
N(1)-Sn(2)-S(4)	108.9(2)	C(42)-S(6)-Sn(3)	92.9(2)	N(2)-Si(1)-C(1)	113.0(3)
N(3)-Sn(2)-S(4)	156.8(2)	C(50)-S(7)-Sn(4)	100.3(2)	N(2)-Si(1)-C(2)	114.6(3)
N(4)-Sn(2)-S(3)	124.5(2)	C(56)-S(8)-Sn(4)	93.3(2)	N(3)-Si(2)-C(15)	113.9(3)
N(4)-Sn(2)-S(4)	86.6(2)	Si(1)-N(1)-Sn(1)	90.0(2)	N(3)-Si(2)-C(16)	109.9(3)
N(5)-Sn(3)-S(5)	82.4(2)	Si(1)-N(1)-Sn(2)	123.3(2)	N(4)-Si(2)-C(15)	114.1(3)
N(5)-Sn(3)-S(6)	157.4(2)	Si(1)-N(2)-Sn(1)	105.6(2)	N(4)-Si(2)-C(16)	112.4(3)
N(6)-Sn(3)-S(5)	123.0(2)	Si(2)-N(3)-Sn(1)	123.5(2)	N(5)-Si(3)-C(29)	113.4(3)
N(6)-Sn(3)-S(6)	86.9(2)	Si(2)-N(3)-Sn(2)	90.1(2)	N(5)-Si(3)-C(30)	109.2(3)
N(7)-Sn(3)-S(5)	110.9(2)	Si(2)-N(4)-Sn(2)	105.3(2)	N(6)-Si(3)-C(29)	112.4(3)
N(7)-Sn(3)-S(6)	106.9(2)	Si(3)-N(5)-Sn(3)	90.6(2)	N(6)-Si(3)-C(30)	114.1(3)
N(5)-Sn(4)-S(7)	108.6(2)	Si(3)-N(5)-Sn(4)	124.5(2)	N(7)-Si(4)-C(43)	109.9(3)
N(5)-Sn(4)-S(8)	108.6(2)	Si(3)-N(6)-Sn(3)	104.6(3)	N(7)-Si(4)-C(44)	113.8(3)
N(7)-Sn(4)-S(7)	81.7(2)	Si(4)-N(7)-Sn(3)	123.5(3)	N(8)-Si(4)-C(43)	112.2(3)
N(7)-Sn(4)-S(8)	156.9(2)	Si(4)-N(7)-Sn(4)	89.9(2)	N(8)-Si(4)-C(44)	110.0(3)
N(8)-Sn(4)-S(7)	124.9(2)	Si(4)-N(8)-Sn(4)	106.3(3)	C(2)-Si(1)-C(1)	111.4(3)
N(8)-Sn(4)-S(8)	87.1(2)	C(3)-N(1)-Sn(1)	112.1(4)	C(15)-Si(2)-C(16)	111.7(3)
N(2)-Sn(1)-N(1)	70.3(2)	C(3)-N(1)-Sn(2)	108.7(3)	C(29)-Si(3)-C(30)	112.6(3)

### Ausgewählte Bindungswinkel von **43** in ° (Fortsetzung):

C(44)-Si(4)-C(43)	113.1(4)	C(17)-N(3)-Si(2)	118.2(4)	C(37)-N(6)-Si(3)	136.3(4)
C(3)-N(1)-Si(1)	120.2(4)	C(23)-N(4)-Si(2)	135.1(4)	C(45)-N(7)-Si(4)	118.3(4)
C(9)-N(2)-Si(1)	137.3(4)	C(31)-N(5)-Si(3)	119.4(4)	C(51)-N(8)-Si(4)	135.0(4)

### Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

#### [Sn<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2THF (**44**)

Identifikationscode	ipds4969	Kristallografische Dichte $\rho$	1.553 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	1.196 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1234.81 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.150 × 0.057 × 0.025 mm <sup>3</sup>
Temperatur	213 K	$\theta$ -Intervall	2.16 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.8959; 0.9735
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	15619
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	4642
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	2351
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1789
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	4642 / 0 / 316
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.952
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0594
Zellvolumen	2.6399(3) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1281
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.950; -0.861 e.Å <sup>-3</sup>

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **44**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Sn	3996(1)	4193(1)	4503(1)	32(1)	C(12)	2341(7)	3453(10)	6269(6)	44(3)
S(1)	3254(2)	5453(2)	3399(2)	46(1)	C(13)	4554(6)	5679(10)	6958(5)	33(2)
S(2)	3168(2)	2351(3)	4234(2)	50(1)	C(14)	5073(7)	6686(9)	7280(6)	40(2)
Si	3739(2)	5641(2)	5907(1)	30(1)	C(15)	5737(8)	6676(10)	8032(6)	48(3)
O	4570(12)	9473(11)	7227(11)	187(9)	C(16)	5884(7)	5679(13)	8492(6)	55(3)
N(1)	4434(4)	6058(6)	5209(4)	29(2)	C(17)	5385(7)	4705(11)	8215(7)	50(3)
N(2)	3478(5)	4282(8)	5526(4)	37(2)	C(18)	4707(7)	4694(10)	7445(7)	48(3)
C(1)	4098(7)	7013(8)	4663(6)	32(2)	C(19)	2608(6)	6570(9)	5768(6)	34(2)
C(2)	3588(6)	6827(9)	3849(6)	39(2)	C(20)	1760(6)	6296(10)	5177(6)	46(3)
C(3)	3260(7)	7806(11)	3342(6)	46(3)	C(21)	927(8)	6985(12)	5059(7)	62(4)
C(4)	3413(7)	8900(11)	3645(7)	56(3)	C(22)	943(10)	7937(11)	5510(8)	59(3)
C(5)	3899(7)	9077(11)	4470(8)	53(2)	C(23)	1760(8)	8239(10)	6106(7)	54(3)
C(6)	4248(7)	8146(9)	4961(7)	44(3)	C(24)	2595(8)	7555(10)	6220(7)	47(3)
C(7)	2827(6)	3389(9)	5635(6)	37(2)	C(25)	4024(15)	10336(18)	6880(15)	133(8)
C(8)	2652(6)	2449(9)	5091(6)	37(2)	C(26)	4344(16)	11370(19)	7322(16)	141(8)
C(9)	2028(7)	1550(10)	5236(7)	53(3)	C(27)	5128(16)	11020(20)	8046(12)	137(8)
C(10)	1560(8)	1627(12)	5854(8)	62(3)	C(28)	5161(15)	9799(16)	7954(16)	140(9)
C(11)	1713(7)	2552(11)	6352(7)	51(3)					

### Ausgewählte Atomabstände von **44** in pm:

Sn-S(1)	238.9(3)	Sn-N(2)	203.9(7)	Si-N(2)	170.4(9)	N(2)-C(7)	142(2)
Sn-S(2)	241.1(3)	S(1)-C(2)	177(2)	Si-C(13)	185.3(8)		
Sn-N(1)	246.7(7)	S(2)-C(8)	178(1)	Si-C(19)	187.3(9)		
Sn-N(1) <sup>#1</sup>	213.7(6)	Si-N(1)	177.3(8)	N(1)-C(1)	144(2)		

Symmetrieeoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Ausgewählte Bindungswinkel von **44** in °:

Sn <sup>#1</sup> -N(1)-Sn	96.1(3)	N(2)-Sn-N(1)	69.1(3)	N(1)-Si-C(13)	109.2(4)
S(1)-Sn-S(2)	107.5(1)	N(2)-Sn-N(1) <sup>#1</sup>	112.0(3)	N(1)-Si-C(19)	110.1(4)
S(1)-Sn-N(1)	81.4(2)	C(2)-S(1)-Sn	101.4(3)	N(2)-Si-N(1)	95.7(3)
S(2)-Sn-N(1)	155.9(2)	C(8)-S(2)-Sn	93.6(3)	N(2)-Si-C(13)	113.9(4)
N(1) <sup>#1</sup> -Sn-S(1)	118.4(2)	Si-N(1)-Sn	88.5(3)	N(2)-Si-C(19)	113.0(4)
N(1) <sup>#1</sup> -Sn-S(2)	109.6(2)	Si-N(1)-Sn <sup>#1</sup>	120.7(4)	C(13)-Si-C(19)	113.5(4)
N(1) <sup>#1</sup> -Sn-N(1)	83.9(3)	Si-N(2)-Sn	106.3(4)	C(1)-N(1)-Si	119.4(6)
N(2)-Sn-S(1)	117.2(2)	C(1)-N(1)-Sn	111.1(5)	C(7)-N(2)-Sn	116.7(6)
N(2)-Sn-S(2)	87.2(3)	C(1)-N(1)-Sn <sup>#1</sup>	113.5(5)	C(7)-N(2)-Si	134.9(7)

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,-z+1

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

[Li(THF)<sub>4</sub>][Sn<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>O{Li(THF)<sub>2</sub>}]·2THF (**45**)

Identifikationscode	i2t1612	Kristallografische Dichte $\rho$	1.315 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>92</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.792 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	1625.21 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.463 × 0.367 × 0.268 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	1.95 - 25.00°
Kristallsystem	triklin	Absorptionskorrektur; T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	numerisch; 0.7475; 0.8345
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Gemessene Reflexe	51744
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	14437
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	11377
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0804
	$\alpha$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	14437 / 0 / 883
	$\beta$	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.010
	$\gamma$	<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0361
Zellvolumen	4.1035(2) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0995
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	2	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.840; -0.707 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **45**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Sn(1)	4950(1)	7567(1)	3031(1)	31(1)	C(5)	6630(2)	7469(2)	324(2)	51(1)
Sn(2)	2625(1)	7433(1)	2954(1)	34(1)	C(6)	6389(2)	7089(2)	1007(2)	43(1)
Li(1)	3655(4)	5876(3)	3417(3)	44(1)	C(7)	5531(2)	6707(2)	4388(2)	34(1)
Li(2)	7930(6)	11257(6)	2748(6)	100(3)	C(8)	5684(2)	7528(2)	4802(2)	38(1)
S(1)	5095(1)	8581(1)	2054(1)	43(1)	C(9)	5958(2)	7680(2)	5620(2)	47(1)
S(2)	5592(1)	8392(1)	4323(1)	46(1)	C(10)	6091(2)	7051(2)	6029(2)	54(1)
S(3)	1593(1)	6843(1)	3960(1)	50(1)	C(11)	5951(2)	6251(2)	5623(2)	49(1)
S(4)	3431(1)	8957(1)	3448(1)	57(1)	C(12)	5674(2)	6093(2)	4810(2)	40(1)
Si(1)	5857(1)	6321(1)	2812(1)	33(1)	C(13)	7100(2)	6596(2)	3133(2)	37(1)
Si(2)	1747(1)	7014(1)	1337(1)	37(1)	C(14)	7571(2)	7283(2)	3718(2)	54(1)
O(1)	3613(1)	6946(1)	3068(1)	36(1)	C(15)	8508(2)	7499(3)	3928(2)	63(1)
O(2)	3189(2)	5499(2)	4403(1)	48(1)	C(16)	8984(2)	7051(3)	3567(2)	61(1)
O(3)	3076(2)	4934(2)	2573(1)	51(1)	C(17)	8542(2)	6378(3)	2985(2)	56(1)
O(4)	7113(3)	11183(2)	3558(3)	118(2)	C(18)	7616(2)	6154(2)	2773(2)	47(1)
O(5)	7483(3)	11570(3)	1770(3)	115(1)	C(19)	5431(2)	5198(2)	2303(2)	40(1)
O(6)	9076(2)	12145(3)	3197(2)	118(2)	C(20)	5034(2)	4999(2)	1509(2)	47(1)
O(7)	8141(3)	10218(3)	2454(3)	118(1)	C(21)	4753(2)	4162(3)	1124(2)	58(1)
O(8)	1082(5)	-84(6)	874(5)	222(3)	C(22)	4850(3)	3518(3)	1516(3)	63(1)
N(1)	5616(2)	7019(2)	2222(1)	37(1)	C(23)	5229(3)	3690(2)	2297(3)	63(1)
N(2)	5238(2)	6536(2)	3565(1)	32(1)	C(24)	5515(2)	4526(2)	2681(2)	53(1)
N(3)	1574(2)	6496(2)	2172(1)	38(1)	C(25)	890(2)	5884(2)	2475(2)	39(1)
N(4)	2582(2)	7904(2)	1856(1)	37(1)	C(26)	833(2)	5952(2)	3312(2)	44(1)
C(1)	5884(2)	7385(2)	1551(2)	36(1)	C(27)	148(2)	5323(3)	3628(2)	57(1)
C(2)	5656(2)	8101(2)	1381(2)	39(1)	C(28)	-497(3)	4634(3)	3140(3)	68(1)
C(3)	5895(2)	8461(2)	679(2)	50(1)	C(29)	-457(3)	4577(3)	2327(3)	66(1)
C(4)	6382(3)	8148(2)	155(2)	57(1)	C(30)	226(2)	5180(2)	2002(2)	53(1)



Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **45** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(31)	2997(2)	8756(2)	1799(2)	42(1)	C(54)	2341(6)	4325(3)	1304(3)	144(3)
C(32)	3416(2)	9339(2)	2512(2)	45(1)	C(55)	2267(4)	3639(3)	1769(3)	98(2)
C(33)	3824(3)	10207(2)	2463(3)	60(1)	C(56)	2920(3)	4027(2)	2495(2)	56(1)
C(34)	3871(3)	10526(3)	1733(3)	75(1)	C(57)	6378(5)	10471(4)	3649(5)	152(3)
C(35)	3488(3)	9979(3)	1057(3)	76(1)	C(58)	5864(4)	10685(3)	4253(3)	95(2)
C(36)	3053(3)	9106(2)	1084(2)	55(1)	C(59)	6236(6)	11599(4)	4356(6)	178(4)
C(37)	709(2)	7185(2)	906(2)	42(1)	C(60)	6983(5)	11888(4)	3989(6)	188(5)
C(38)	20(2)	7205(2)	1368(2)	54(1)	C(61)	7363(6)	12397(5)	1704(6)	163(3)
C(39)	-746(3)	7346(3)	1064(3)	70(1)	C(62)	6312(7)	12041(7)	1473(6)	165(4)
C(40)	-842(3)	7466(3)	282(3)	79(1)	C(63)	6159(6)	11302(9)	974(5)	197(5)
C(41)	-170(3)	7466(3)	-186(3)	84(1)	C(64)	6784(6)	10953(5)	1245(4)	153(3)
C(42)	590(3)	7313(3)	112(2)	65(1)	C(65)	9385(6)	12288(8)	3969(4)	213(6)
C(43)	2218(2)	6484(2)	540(2)	43(1)	C(66)	10335(7)	12698(10)	4055(6)	254(7)
C(44)	1669(2)	5798(2)	-13(2)	55(1)	C(67)	10642(6)	12724(9)	3316(6)	229(6)
C(45)	2053(3)	5364(3)	-545(2)	71(1)	C(68)	9837(5)	12414(5)	2747(4)	136(3)
C(46)	2997(3)	5616(3)	-535(3)	73(1)	C(69)	8539(9)	10089(6)	1763(6)	237(6)
C(47)	3553(3)	6298(3)	2(2)	65(1)	C(70)	8548(5)	9243(5)	1666(5)	132(3)
C(48)	3169(2)	6729(2)	526(2)	50(1)	C(71)	8361(6)	8899(5)	2389(5)	138(3)
C(49)	2313(3)	4831(3)	4419(2)	62(1)	C(72)	7932(6)	9445(6)	2820(5)	162(3)
C(50)	2103(5)	4912(4)	5250(3)	135(3)	C(73)	1026(8)	755(7)	735(6)	189(4)
C(51)	2660(3)	5717(4)	5641(3)	97(2)	C(74)	1220(7)	1318(5)	1383(6)	182(5)
C(52)	3423(3)	6050(3)	5141(2)	64(1)	C(75)	1586(9)	1027(8)	1931(7)	265(8)
C(53)	2803(3)	5137(3)	1812(2)	72(1)	C(76)	1333(6)	92(7)	1791(5)	157(3)

Ausgewählte Atomabstände von **45** in pm:

Sn(1)-S(1)	244.6(1)	Sn(2)-O(1)	198.7(2)	Si(1)-C(13)	186.8(3)	O(1)-Li(1)	195.7(6)
Sn(1)-S(2)	242.3(1)	S(1)-C(2)	177.1(3)	Si(1)-C(19)	185.9(3)	O(2)-Li(1)	193.4(6)
Sn(2)-S(3)	245.5(1)	S(2)-C(8)	176.8(3)	Si(2)-C(37)	186.2(3)	O(3)-Li(1)	193.9(6)
Sn(2)-S(4)	245.1(1)	S(3)-C(26)	176.9(3)	Si(2)-C(43)	186.5(3)	O(4)-Li(2)	191(1)
Sn(1)-N(1)	209.4(2)	S(4)-C(32)	176.5(4)	N(1)-C(1)	136.2(4)	O(5)-Li(2)	195(2)
Sn(1)-N(2)	218.7(2)	Si(1)-N(1)	172.7(3)	N(2)-C(7)	141.0(4)	O(6)-Li(2)	194(1)
Sn(2)-N(3)	211.0(2)	Si(1)-N(2)	172.9(2)	N(3)-C(25)	136.4(4)	O(7)-Li(2)	190(1)
Sn(2)-N(4)	209.3(2)	Si(2)-N(3)	171.6(3)	N(4)-C(31)	135.9(4)		
Sn(1)-O(1)	199.3(2)	Si(2)-N(4)	171.7(3)	N(2)-Li(1)	232.0(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **45** in °:

Sn(2)-O(1)-Sn(1)	126.6(1)	C(8)-S(2)-Sn(1)	96.6(1)	C(7)-N(2)-Sn(1)	115.9(2)
S(2)-Sn(1)-S(1)	107.8(1)	C(26)-S(3)-Sn(2)	95.8(2)	C(25)-N(3)-Sn(2)	119.8(2)
S(4)-Sn(2)-S(3)	106.0(1)	C(32)-S(4)-Sn(2)	96.3(2)	C(31)-N(4)-Sn(2)	120.6(2)
O(1)-Sn(1)-S(1)	106.9(1)	N(1)-Si(1)-N(2)	93.7(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	139.4(2)
O(1)-Sn(1)-S(2)	108.7(1)	N(3)-Si(2)-N(4)	91.9(2)	C(7)-N(2)-Si(1)	126.1(2)
O(1)-Sn(2)-S(3)	105.1(1)	N(1)-Si(1)-C(13)	114.8(2)	C(25)-N(3)-Si(2)	139.0(2)
O(1)-Sn(2)-S(4)	102.4(1)	N(1)-Si(1)-C(19)	112.0(2)	C(31)-N(4)-Si(2)	139.1(2)
O(1)-Sn(1)-N(1)	117.2(1)	N(2)-Si(1)-C(13)	113.8(2)	Sn(1)-N(2)-Li(1)	83.8(2)
O(1)-Sn(1)-N(2)	89.6(1)	N(2)-Si(1)-C(19)	115.9(2)	Si(1)-N(2)-Li(1)	119.0(2)
O(1)-Sn(2)-N(3)	104.9(1)	C(19)-Si(1)-C(13)	106.6(2)	C(7)-N(2)-Li(1)	107.9(2)
O(1)-Sn(2)-N(4)	111.6(1)	N(3)-Si(2)-C(37)	113.5(2)	O(1)-Li(1)-N(2)	86.7(2)
N(1)-Sn(1)-S(1)	83.2(1)	N(3)-Si(2)-C(43)	113.5(2)	O(2)-Li(1)-O(1)	121.5(3)
N(1)-Sn(1)-S(2)	127.1(1)	N(4)-Si(2)-C(37)	116.0(2)	O(2)-Li(1)-O(3)	107.5(3)
N(2)-Sn(1)-S(1)	154.7(1)	N(4)-Si(2)-C(43)	111.7(2)	O(2)-Li(1)-N(2)	111.8(3)
N(2)-Sn(1)-S(2)	83.9(1)	C(37)-Si(2)-C(43)	109.5(2)	O(3)-Li(1)-O(1)	109.5(3)
N(3)-Sn(2)-S(3)	82.5(1)	Li(1)-O(1)-Sn(1)	99.3(2)	O(3)-Li(1)-N(2)	119.5(3)
N(3)-Sn(2)-S(4)	148.1(1)	Li(1)-O(1)-Sn(2)	133.3(2)	O(4)-Li(2)-O(5)	112.1(5)
N(4)-Sn(2)-S(3)	139.3(1)	Si(1)-N(1)-Sn(1)	98.5(2)	O(4)-Li(2)-O(6)	105.3(5)
N(4)-Sn(2)-S(4)	83.0(1)	Si(1)-N(2)-Sn(1)	95.1(2)	O(6)-Li(2)-O(5)	109.9(5)
N(1)-Sn(1)-N(2)	72.1(1)	Si(2)-N(3)-Sn(2)	97.7(2)	O(7)-Li(2)-O(4)	114.0(5)
N(4)-Sn(2)-N(3)	71.9(1)	Si(2)-N(4)-Sn(2)	98.3(2)	O(7)-Li(2)-O(5)	106.3(5)
C(2)-S(1)-Sn(1)	95.7(2)	C(1)-N(1)-Sn(1)	120.1(2)	O(7)-Li(2)-O(6)	109.2(5)

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

### [Zr{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}{Py}<sub>3</sub>] (46)

Identifikationscode	i2t1636	Kristallografische Dichte $\rho$	1.461 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Zr	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.598 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	631.00 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.612 × 0.123 × 0.099 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	2.24 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Gemessene Reflexe	15173
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5037
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	3691
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0653
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	5037 / 0 / 345
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.923
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0357
Zellvolumen	2.8697(2) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0926
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	4	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.622; -0.839 e.Å <sup>-3</sup>

### Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **46**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Zr	2774(1)	3939(1)	2729(1)	27(1)	C(11)	-2108(3)	3170(1)	35(3)	40(1)
S(1)	4896(1)	4104(1)	4383(1)	34(1)	C(12)	-1339(3)	3221(1)	1156(3)	36(1)
S(2)	1975(1)	4069(1)	426(1)	32(1)	C(13)	-1165(3)	3412(1)	4512(3)	45(1)
Si	602(1)	3308(1)	3781(1)	28(1)	C(14)	881(4)	2670(1)	3744(3)	42(1)
N(1)	2120(2)	3614(1)	4368(2)	29(1)	C(15)	5648(3)	4143(1)	1119(3)	38(1)
N(2)	748(2)	3569(1)	2384(2)	29(1)	C(16)	6788(3)	4358(1)	586(3)	42(1)
N(3)	4723(3)	4365(1)	1810(2)	32(1)	C(17)	6981(3)	4825(1)	745(3)	40(1)
N(4)	4008(2)	3244(1)	2190(2)	30(1)	C(18)	6055(3)	5062(1)	1454(3)	44(1)
N(5)	1696(2)	4662(1)	3221(2)	33(1)	C(19)	4951(3)	4822(1)	1968(3)	40(1)
C(1)	2833(3)	3619(1)	5529(3)	29(1)	C(20)	3568(3)	3007(1)	1177(3)	36(1)
C(2)	4199(3)	3844(1)	5676(3)	31(1)	C(21)	4152(4)	2588(1)	869(3)	41(1)
C(3)	4959(4)	3863(1)	6827(3)	38(1)	C(22)	5242(4)	2394(1)	1623(3)	44(1)
C(4)	4370(4)	3661(1)	7832(3)	42(1)	C(23)	5704(4)	2630(1)	2654(3)	44(1)
C(5)	3026(4)	3440(1)	7688(3)	41(1)	C(24)	5075(3)	3046(1)	2928(3)	36(1)
C(6)	2273(3)	3413(1)	6560(3)	35(1)	C(25)	2165(3)	4923(1)	4170(3)	42(1)
C(7)	-82(3)	3503(1)	1287(3)	29(1)	C(26)	1529(4)	5334(1)	4478(4)	52(1)
C(8)	385(3)	3726(1)	241(3)	28(1)	C(27)	331(4)	5494(1)	3769(4)	52(1)
C(9)	-387(3)	3663(1)	-888(3)	34(1)	C(28)	-173(4)	5235(1)	2794(4)	64(1)
C(10)	-1635(3)	3384(1)	-983(3)	38(1)	C(29)	520(4)	4829(1)	2534(3)	50(1)

### Ausgewählte Atomabstände von **46** in pm:

Zr-S(1)	260.1(1)	S(2)-C(8)	175.3(3)	N(3)-C(19)	134.1(4)
Zr-S(2)	260.7(1)	Si-N(1)	172.6(2)	N(4)-C(20)	134.2(4)
Zr-N(1)	214.7(2)	Si-N(2)	172.1(2)	N(4)-C(24)	134.8(4)
Zr-N(2)	214.2(2)	Si-C(13)	186.9(3)	N(5)-C(25)	133.0(4)
Zr-N(3)	243.2(2)	Si-C(14)	185.6(3)	N(5)-C(29)	135.4(4)
Zr-N(4)	239.1(2)	N(1)-C(1)	138.9(4)		
Zr-N(5)	238.0(3)	N(2)-C(7)	139.0(4)		
S(1)-C(2)	175.9(3)	N(3)-C(15)	133.3(4)		

### Ausgewählte Bindungswinkel von **46** in °:

S(1)-Zr-S(2)	142.5(1)	N(4)-Zr-S(2)	89.2(1)	N(2)-Zr-N(4)	87.3(1)
N(1)-Zr-S(1)	74.4(1)	N(5)-Zr-S(1)	88.9(1)	N(2)-Zr-N(5)	96.4(1)
N(1)-Zr-S(2)	143.0(1)	N(5)-Zr-S(2)	90.1(1)	N(4)-Zr-N(3)	87.3(1)
N(2)-Zr-S(1)	143.5(1)	N(1)-Zr-N(3)	145.0(1)	N(5)-Zr-N(3)	88.6(1)
N(2)-Zr-S(2)	73.8(1)	N(1)-Zr-N(4)	90.2(1)	N(5)-Zr-N(4)	175.9(1)
N(3)-Zr-S(1)	70.7(1)	N(1)-Zr-N(5)	92.9(1)	C(2)-S(1)-Zr	101.1(1)
N(3)-Zr-S(2)	71.9(1)	N(2)-Zr-N(1)	69.3(1)	C(8)-S(2)-Zr	101.8(1)
N(4)-Zr-S(1)	89.2(1)	N(2)-Zr-N(3)	145.3(1)	Si-N(1)-Zr	99.9(2)

Ausgewählte Bindungswinkel von **46** in ° (Fortsetzung):

Si-N(2)-Zr	100.3(2)	N(1)-Si-C(13)	116.7(2)	C(14)-Si-C(13)	107.0(2)
C(1)-N(1)-Zr	128.6(2)	N(1)-Si-C(14)	114.0(2)	C(1)-N(1)-Si	131.2(2)
C(7)-N(2)-Zr	129.2(2)	N(2)-Si-C(13)	115.6(2)	C(7)-N(2)-Si	129.8(2)
N(2)-Si-N(1)	90.0(2)	N(2)-Si-C(14)	113.3(2)		

Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

**[Zr{Ph<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-S)<sub>2</sub>}{Py}<sub>3</sub>]}·Py (**47**)**

Identifikationscode	i2t1639	Kristallografische Dichte $\rho$	1.399 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>43</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> SiZr	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.422 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	913.33 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.227 × 0.218 × 0.181 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	1.90 - 25.00°
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	Gemessene Reflexe	15629
Zellmetrik	<i>a</i> 1852.68(7) pm	Symmetrieunabhängige Reflexe	3730
	<i>b</i> 3271.84(13) pm	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3249
	<i>c</i> 1431.07(5) pm	$R_{\text{int}}$	0.0476
		verwendete Daten / Restraints / Parameter	3730 / 90 / 273
		GooF ( $F^2$ )	1.017
Zellvolumen	8.6747(6) nm <sup>3</sup>	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0356
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8	$wR_2$ (alle Daten)	0.0973
Flack-Parameter	-0.007(17)	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0.537; -0.266 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **47**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Zr	5000	5000	4780(1)	37(1)	C(10)	5549(6)	6172(2)	8578(7)	95(3)
S	6315(1)	4896(1)	4190(1)	48(1)	C(11)	5221(5)	6196(2)	7738(7)	95(3)
Si	5000	5000	6857(2)	42(1)	C(12)	5019(3)	5842(2)	7276(5)	68(2)
N(1)	5646(2)	4931(1)	6015(3)	42(1)	C(13)	5050(4)	4667(3)	2592(6)	92(3)
N(2)	5000	5000	3085(6)	58(2)	C(14)	5037(5)	4663(4)	1621(7)	118(4)
N(3)	5180(2)	5722(1)	4778(4)	49(1)	C(15)	5000	5000	1158(8)	116(7)
N(4)	9598(8)	3249(4)	6791(8)	187(5)	C(16)	5833(3)	5866(2)	5010(4)	62(2)
C(1)	6386(3)	4878(2)	6075(4)	44(1)	C(17)	5942(4)	6276(2)	5191(6)	84(2)
C(2)	6780(3)	4849(2)	5250(4)	47(1)	C(18)	5402(5)	6543(2)	5116(6)	90(2)
C(3)	7539(3)	4792(2)	5280(5)	62(2)	C(19)	4727(4)	6408(2)	4881(6)	84(2)
C(4)	7886(3)	4769(2)	6120(6)	69(2)	C(20)	4638(4)	5983(2)	4728(5)	62(1)
C(5)	7498(3)	4804(2)	6947(5)	68(2)	C(21)	9414(9)	3500(4)	6176(9)	188(7)
C(6)	6767(3)	4851(2)	6933(4)	55(1)	C(22)	8979(12)	3797(5)	6378(11)	239(10)
C(7)	5176(3)	5460(2)	7604(4)	51(1)	C(23)	8747(10)	3842(4)	7225(11)	212(8)
C(8)	5530(4)	5438(2)	8472(4)	67(2)	C(24)	8878(13)	3568(6)	7790(12)	298(11)
C(9)	5716(4)	5803(3)	8934(5)	82(2)	C(25)	9348(13)	3292(5)	7619(10)	277(10)

Ausgewählte Atomabstände von **47** in pm:

Zr-S	260.1(2)	Zr-N(3)	238.6(4)	Si-C(7)	187.4(6)	N(3)-C(16)	134.1(7)
Zr-N(1)	214.6(4)	S-C(2)	175.2(6)	N(1)-C(1)	138.6(7)	N(3)-C(20)	132.0(7)
Zr-N(2)	242.4(8)	Si-N(1)	171.2(4)	N(2)-C(13)	130.3(9)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **47** in °:

S#1-Zr-S	142.1(1)	N(1)-Zr-N(2)	145.5(2)	C(1)-N(1)-Zr	128.0(4)
N(1)-Zr-S <sup>#1</sup>	143.4(2)	N(1)-Zr-N(3) <sup>#1</sup>	88.6(2)	N(1)-Si-N(1) <sup>#1</sup>	90.6(3)
N(1)-Zr-S	74.4(2)	N(1)-Zr-N(3)	91.6(2)	N(1)-Si-C(7) <sup>#1</sup>	114.7(2)
N(2)-Zr-S	71.1(1)	N(3)-Zr-N(2)	89.9(2)	N(1)-Si-C(7)	112.7(2)
N(3)-Zr-S	89.9(2)	N(3) <sup>#1</sup> -Zr-N(3)	179.9(3)	C(7) <sup>#1</sup> -Si-C(7)	110.4(4)
N(3)-Zr-S <sup>#1</sup>	90.0(1)	C(2)-S-Zr	101.0(2)	C(1)-N(1)-Si	131.7(4)
N(1)-Zr-N(1) <sup>#1</sup>	69.1(2)	Si-N(1)-Zr	100.2(2)		

Symmetrieoperator: <sup>#1</sup> = -x+1,-y+1,z

## Kristallografische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von

### Me<sub>2</sub>Si{N(Ph)C(O)N(Ph)C(NPh)O} (**49**)

Identifikationscode	i2t1676	Kristallografische Dichte $\rho$	1.304 g·cm <sup>-3</sup>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si	Absorptionskoeffizient $\mu$	0.142 mm <sup>-1</sup>
Molare Masse	387.51 g·mol <sup>-1</sup>	Kristallgröße	0.450 × 0.297 × 0.231 mm <sup>3</sup>
Temperatur	200 K	$\Theta$ -Intervall	1.94 - 25.00°
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskorrektur	keine
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Gemessene Reflexe	18936
Zellmetrik	<i>a</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6918
	<i>b</i>	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	4599
	<i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0590
	$\beta$	verwendete Daten / Restraints / Parameter	6918 / 0 / 509
		GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.918
		<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0385
Zellvolumen	3.9470(3) nm <sup>3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1030
Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0.232; -0.300 e.Å <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>·10<sup>-1</sup>) von **49**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Si(1)	-489(1)	2817(1)	3558(1)	32(1)	C(20)	1758(1)	6121(2)	4151(1)	40(1)
O(1)	356(1)	3656(1)	3501(1)	41(1)	C(21)	-1316(1)	2998(2)	2873(1)	46(1)
O(2)	1325(1)	509(1)	3755(1)	45(1)	C(22)	-933(1)	3016(2)	4289(1)	49(1)
N(1)	66(1)	1549(1)	3560(1)	33(1)	Si(2)	5509(1)	5046(1)	6416(1)	34(1)
N(2)	1500(1)	2371(1)	3755(1)	32(1)	O(3)	4647(1)	5873(1)	6445(1)	50(1)
N(3)	1800(1)	4246(1)	3759(1)	35(1)	O(4)	3733(1)	2680(1)	6288(1)	37(1)
C(1)	-473(1)	564(2)	3576(1)	37(1)	N(4)	4976(1)	3766(1)	6417(1)	33(1)
C(2)	-588(2)	104(2)	4135(1)	62(1)	N(5)	3526(1)	4536(1)	6272(1)	31(1)
C(3)	-1168(2)	-777(2)	4152(2)	85(1)	N(6)	3189(1)	6393(1)	6224(1)	38(1)
C(4)	-1630(2)	-1186(2)	3620(2)	80(1)	C(23)	5534(1)	2791(1)	6448(1)	32(1)
C(5)	-1507(2)	-734(2)	3068(1)	68(1)	C(24)	5962(1)	2446(2)	7014(1)	40(1)
C(6)	-928(1)	142(2)	3041(1)	50(1)	C(25)	6560(1)	1576(2)	7046(1)	49(1)
C(7)	967(1)	1405(1)	3690(1)	33(1)	C(26)	6715(1)	1041(2)	6514(1)	52(1)
C(8)	2434(1)	2162(1)	3949(1)	31(1)	C(27)	6272(2)	1375(2)	5952(1)	54(1)
C(9)	2740(1)	2052(1)	4573(1)	36(1)	C(28)	5686(1)	2259(2)	5916(1)	43(1)
C(10)	3622(1)	1804(2)	4762(1)	42(1)	C(29)	4075(1)	3594(1)	6325(1)	29(1)
C(11)	4198(1)	1664(2)	4332(1)	44(1)	C(30)	2582(1)	4321(1)	6130(1)	30(1)
C(12)	3884(1)	1772(2)	3711(1)	44(1)	C(31)	2065(1)	4208(2)	6598(1)	36(1)
C(13)	3005(1)	2015(2)	3516(1)	37(1)	C(32)	1171(1)	4005(2)	6452(1)	43(1)
C(14)	1229(1)	3488(1)	3673(1)	31(1)	C(33)	788(1)	3913(2)	5843(1)	42(1)
C(15)	1536(1)	5379(1)	3667(1)	33(1)	C(34)	1311(1)	4015(2)	5380(1)	42(1)
C(16)	1133(1)	5781(2)	3103(1)	38(1)	C(35)	2209(1)	4219(1)	5518(1)	34(1)
C(17)	933(1)	6902(2)	3033(1)	42(1)	C(36)	3780(1)	5661(1)	6310(1)	31(1)
C(18)	1144(1)	7631(2)	3518(1)	43(1)	C(37)	3422(1)	7534(1)	6258(1)	35(1)
C(19)	1554(1)	7232(2)	4078(1)	44(1)	C(38)	3199(1)	8181(2)	5731(1)	45(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **49** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
C(39)	3352(2)	9307(2)	5751(1)	53(1)	C(42)	3793(1)	8045(2)	6799(1)	43(1)
C(40)	3730(2)	9811(2)	6292(1)	49(1)	C(43)	5987(1)	5253(2)	5698(1)	48(1)
C(41)	3950(1)	9177(2)	6812(1)	48(1)	C(44)	6306(1)	5261(2)	7115(1)	47(1)

Ausgewählte Atomabstände von **49** in pm:

Si(1)-O(1)	165.1(2)	Si(2)-C(44)	182.7(2)	N(2)-C(7)	141.3(2)	N(5)-C(29)	140.4(2)
Si(2)-O(3)	165.3(3)	O(1)-C(14)	134.1(2)	N(2)-C(8)	144.3(2)	N(5)-C(30)	144.6(2)
Si(1)-N(1)	174.5(2)	O(2)-C(7)	120.9(2)	N(2)-C(14)	141.2(2)	N(5)-C(36)	140.9(2)
Si(2)-N(4)	174.3(2)	O(3)-C(36)	133.3(2)	N(3)-C(14)	125.6(2)	N(6)-C(36)	125.3(2)
Si(1)-C(21)	182.6(2)	O(4)-C(29)	121.6(2)	N(3)-C(15)	143.0(2)	N(6)-C(37)	142.0(2)
Si(1)-C(22)	182.8(2)	N(1)-C(1)	144.5(2)	N(4)-C(23)	144.5(2)		
Si(2)-C(43)	183.1(2)	N(1)-C(7)	136.8(2)	N(4)-C(29)	137.0(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel von **49** in °:

O(1)-Si(1)-N(1)	99.1(1)	C(36)-O(3)-Si(2)	129.7(2)	C(36)-N(5)-C(30)	116.1(2)
O(3)-Si(2)-N(4)	99.5(1)	C(1)-N(1)-Si(1)	116.5(2)	C(36)-N(6)-C(37)	120.5(2)
O(1)-Si(1)-C(21)	108.6(1)	C(7)-N(1)-Si(1)	125.4(2)	O(2)-C(7)-N(1)	123.9(2)
O(1)-Si(1)-C(22)	111.6(1)	C(23)-N(4)-Si(2)	116.9(2)	O(2)-C(7)-N(2)	118.9(2)
O(3)-Si(2)-C(43)	111.0(1)	C(29)-N(4)-Si(2)	126.0(2)	O(4)-C(29)-N(4)	123.7(2)
O(3)-Si(2)-C(44)	108.6(1)	C(7)-N(1)-C(1)	116.3(2)	O(4)-C(29)-N(5)	119.1(2)
N(1)-Si(1)-C(21)	112.6(1)	C(7)-N(2)-C(8)	114.2(2)	N(1)-C(7)-N(2)	117.2(2)
N(1)-Si(1)-C(22)	110.4(1)	C(14)-N(2)-C(7)	128.4(2)	N(4)-C(29)-N(5)	117.2(2)
N(4)-Si(2)-C(43)	111.1(1)	C(14)-N(2)-C(8)	117.4(2)	O(1)-C(14)-N(2)	116.0(2)
N(4)-Si(2)-C(44)	112.3(1)	C(14)-N(3)-C(15)	120.1(2)	O(3)-C(36)-N(5)	116.8(2)
C(21)-Si(1)-C(22)	113.7(1)	C(29)-N(4)-C(23)	116.7(2)	N(3)-C(14)-O(1)	124.4(2)
C(44)-Si(2)-C(43)	113.5(1)	C(29)-N(5)-C(30)	115.6(2)	N(6)-C(36)-O(3)	124.2(2)
C(14)-O(1)-Si(1)	129.3(2)	C(29)-N(5)-C(36)	128.3(2)	N(3)-C(14)-N(2)	119.5(2)
O(1)-Si(1)-N(1)	99.1(1)	C(36)-O(3)-Si(2)	129.7(2)	N(6)-C(36)-N(5)	119.0(2)

## Danksagung

Hiermit bedanke ich mich ganz herzlich bei allen Personen, die am Erfolg meiner Dissertation Anteil hatten.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler für die Formulierung des erträglichen Promotionsthemas und für die umfassende hilfsbereite Betreuung. Weiterhin für die wissenschaftliche Freiheit eigenen Ideen nachzugehen sowie der vielen anregenden Diskussionen. Letztlich danke ich ihm für einen detaillierten Einblick in das Thema der Röntgeneinkristallstrukturanalyse sowie zur Möglichkeit der selbständigen Probenanalyse.

Herrn Dr. Christoph Wagner danke ich für die ständige Auskunft zu Fragen aller Art und die vielseitige Diskussionsbereitschaft in allen Belangen der Chemie. Außerdem danke ich ihm für die ständige Hilfsbereitschaft bei Problemen sowie der Hilfe bei kristallografischen Besonderheiten.

Ein weiterer Dank gilt allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Prof. Merzweiler. Ich bedanke mich unter anderem bei Herrn Dr. Andreas Hentsch, Herrn Dr. Phil Liebing, Herrn M.Sc. Hans-Christian Kautz, Herrn M.Sc. Christian Heiser und Herrn M.Sc. Jan Halz für die immer offenen Ohren, der allgemeinen Unterstützung und ein stets angenehmes Arbeitsklima.

Außerdem danke ich Frau Maritta Hindemitt, Frau Julia Seiser und Herrn Andreas Kiowski, Frau Kerstin Schwarzer, Herrn Torsten Schurig und Frau Iris Schröder für die stetige Versorgung mit Verbrauchsmaterialien, Glasgeräten und Chemikalien.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. Dieter Ströhl, Frau Ivonne Schiller und Frau Senta Kuring für die Messung aller NMR-Spektren und für das Erfüllen aller Sonderwünsche bei den Analysen. Frau Kerstin Schwarzer und Frau Senta Kuring danke ich ebenfalls für die Messung der Elementaranalysen, Herrn Dr. Roberto Köferstein danke ich für die thermoanalytischen und magnetischen Messungen der Proben, Herrn Dr. Ralph Kluge danke ich für die Anfertigung der massenspektroskopischen Analysen, Herrn M.Sc. Jörg Reichenwallner danke ich für die Anfertigung und Analyse der EPR-Spektren und Herrn Eik Koslowski danke ich für die Messung von Raman-Spektren.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich in allen Lagen stets unterstützt haben und viel Rückhalt gegeben haben. Allen Studenten des Praktikums für anorganische Chemie I, II und III danke ich für die stetige Auffrischung der Kenntnisse aus dem Grundstudium und für eine schöne gemeinsame Zeit.

Dem Leser danke ich für das Interesse an dieser Arbeit.

M.Sc. Uwe Morgenstern

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name: Uwe Morgenstern  
Geburtstag/-ort: 10.10.1989 in Salzwedel

## Schulische Ausbildung

---

1996 – 2000 Grundschole Diesdorf  
2000 – 2002 Orientierungsstufe der Sekundarschule Dähre  
2002 – 2008 Gymnasium Beetzendorf  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur); Note 2,6

## Wehrdienst

---

10/2008 – 6/2009 Grundwehrdienst in Bad-Frankenhausen und in Lüneburg

## Akademische Ausbildung

---

10/2009 – 8/2012 Bachelorstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Bachelorarbeit zum Thema „*Untersuchungen von Übergangsmetallen mit Sulfobenzoaten in nichtwässrigen Lösungsmitteln*“ (Arbeitsgruppe Prof. Merzweiler)  
Abschluss: *Bachelor of Science Chemie*; Note 2,8

10/2012 – 9/2014 Masterstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Vertiefung anorganische Chemie, Masterarbeit zum Thema „*Synthese und Eigenschaften von neuartigen Mesitylsilylamiden des Lithiums und des Kupfers*“ (Arbeitsgruppe Prof. Merzweiler)  
Abschluss: *Master of Science Chemie*; Note 2,4

4/2015 – 06/2018 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachrichtung anorganische Chemie, Dissertation zum Thema „*Koordinationschemische Untersuchungen an Molybdänsilylamiden und neuartigen thiolatfunktionalisierten Silylamidoliganden*“ (Arbeitsgruppe Prof. Merzweiler)  
Abschluss: *Doktor der Naturwissenschaften* (Dr. rer. nat.); Note 1,2; *magna cum laude*



## **Berufliche Tätigkeiten**

---

2006 – 2009	Ferienjobs bei Butting Edelstahlrohre und der Privatbrauerei Wittingen
11/2011 – 02/2012	Tutorium für Organische Chemie II beim SFI Halle
8/2013 – 10/2013	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe Dr. Natalio)
11/2013 – 12/2013	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Merzweiler)
3/2014	Studentische Hilfskraft am Institut für Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Anorganische Chemie, Dr. Harry Schmidt)
4/2015 – 09/2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Merzweiler)

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass ich bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die vorliegende Dissertation in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung keiner anderen Fakultät vorgelegt habe.

Halle, 14.06.2018

M.Sc. Uwe Morgenstern